

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДА ДЛЯ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ (ОБЗОР)

Макалада көмүртектик материалдардын микродеңгээлден нанокөмүзүттөргө чейинки адабий жыйынтыгы жана патенттик изилдөөлөрү берилди.

В работе приведен литературный обзор и патентный поиск по технологии от микроуровня углеродных материалов до нанокөмүзүттө.

Literature view and patent search on technology from mikro level of carbon materials to nanocomposites were taken as examples in this thesis.

Физические и химические свойства углерода и одной из его важнейших модификаций – графита привлекают все возрастающее внимание работников различных отраслей науки и техники. Об этом свидетельствует непрерывное расширение экспериментальных и теоретических исследований, посвященных графиту, бурный рост числа научных публикаций по этой теме [1, 2].

Широко распространенная кристаллическая модификация углерода – графит занимает по ряду физических свойств промежуточное положение между металлами и полупроводниками. Эти промежуточные свойства графита обусловлены его своеобразной энергетической структурой.

В изобретение [3] с целью повышения адсорбционной емкости адсорбента, в качестве углеродного материала используют смесь, содержащую 40-60% об. % активного угля и 40-60 об. % технического углерода с удельной поверхностью 50-100 м/г, которую перемешивают в течение 12-15 ч и насыщают парами бензола и укладки.

Сущность изобретения авторов [4] следующим образом: на под печи укладывают керн из электродных заготовок и крновой пересыпки, формируют слой теплоизоляционной шихты вокруг керна и в шихту между боковыми стенками печи и крном по всей его длине устанавливают деревянные кольца.

Изобретение [5] относится к печам графитации электродной промышленности и может быть использовано в процессах, связанных с термической обработкой материалов, выделяющих вредные отходящие газы, в прокаточных печах, при обжиге электродов и углеродных материалов и позволяет интенсифицировать процесс графитации, защитить окружающую среду от выбросов технологических газов и утилизировать тепло.

Сущность способа [6] заключается в том, что компоненты электродной массы подают в кожух электрода раздельно, а затем спекают, причем в первую очередь подают твердые углеродные материалы с размером кусков, равным 0,05-0,5 диаметра кожуха, а затем при 250-300 °С и давлении 1-4 атм, - связующее. При этом углеродный материал предварительно обжигают при 1200-2000 °С, а связующее нагревают до 250-300 °С и смешивают с углеродным материалом фракции 0,05-1 мм. Механическая прочность электродов составляет 19,7-24,2 кгс/см², теплопроводность 2,95-4,1 Вт/м·°С, удельное электросопротивление 82,6-94,7 10⁻⁶ Ом·м.

Изобретение [7] относится к технологии получения углеродсодержащей массы для изготовления ниппелей графитированных электродов. Углеродсодержащую массу готовят смешением прокатенного кокса различных фракций, каменноугольного пека и сополимера винилхлорида с винилацетатом. Соплимер берут в количестве 0,3 – 2,0 мас. % от веса шихты, содержание 5-20 мас. %.

В способе [8] нефтяной непрокатенный кокс с размером фракции (-0,074 мм), нагретый до 160-180 °С, смешивают при 160-170 °С с расплавленным распыленным

каменноугольным пеком, охлаждают, обрабатывают эмульсией олеиновой кислоты в воде при соотношении вода: олеиновая кислота 20:1 до создания давления водяного пара 0,13-0,3 МПа. Полученную массу продавливают через решетку, после чего термообрабатывают при 600-700 °С, измельчают до величины 0,08-0,09 мм, к полученному наполнителю добавляют 6-8 мас. % рубленых углеродных волокон длиной 5-8 мм, повторно смешивают с пеком и уплотняют под давлением 50-60 МПа, после чего обжигают и графитируют. Плотность получаемого продукта 1,86-1,88 т/м³, предел прочности на сжатие и на изгиб-320-327 МПа 93-97 МПа соответственно брак-15-20 %.

Способ [9] заключается в смешивании огнеупорного заполнителя фракции 3-1 мм с клеящим раствором, введении упрочняющей добавки, затем смешивании с огнеупорным заполнителем фракции 5-3мм и 1-0мм, увлажнении связующим и смешивании с дисперсным огнеупорным заполнителем фракции менее 0,063 мм, углеродистым материалом и при необходимости с антиокислителем. Предлагаемое изобретение направлено на создание углеродсодержащих огнеупоров с более длительным сроком службы. Техническим результатом является повышение стойкости углеродсодержащих огнеупоров.

Способ [10] включает дозирование и перемешивание огнеупорного наполнителя, углеродсодержащего компонента и связующего. Процесс перемешивания включает гомогенизацию массы до консистенции, соответствующей максимальной энергии смешивания, затем происходит изменение свойств массы, а именно увеличение ее подвижности и увеличение насыпной плотности.

Изобретение [11] относится к области получения материалов из углеродистого сырья и может быть использовано для изготовления огнеупорных, электроугольных, электродных изделий. Сущность изобретения: для получения связующего на основании каменноугольного пека путем термической обработки каменноугольной смолы, в каменноугольную смолу перед термической обработкой добавляют тяжелую смолу пиролиза нефтепродуктов в количестве 10-35 мас. %, а термическую обработку осуществляют при 280-260⁰С при одновременной продувке реакционной массы воздухом.

Пековый кокс является продуктом коксования каменноугольного пека при температуре от 500 до 1100 °С [12]. Исходным сырьем служит так называемый высокотемпературный пек с температурой размягчения 120-150⁰С. Процесс коксования ведут в специальных печах или камерах, при этом выход годного кокса из пека составляет до 65%. Для изготовления анодной массы применяют: кокс пековый электродный, ГОСТ 3213-71; кокс пековый прокаленный, ГОСТ 5.2158-74.

В качестве источника углерода используют не только графит, но и легколетучие углесодержащие прекурсоры. Метод получения углеродных материалов (углеродных волокон и покрытий) путем разложения углеводородов был известен еще за 10 лет до открытия нанотрубок [13]. Он основан на крекинге углеводородов в присутствии катализатора, причем конечным продуктом распада является атомарный углерод или малые углеродные кластеры [14]. В случае испаренного графита, организовываются в высокоупорядоченные наноструктуры. Схематически эксперимент по получению нанотрубок этим методом показан на Рис. 1.

В высокотемпературной трубчатой печи, разогретой до 600-1000⁰С, размещают катализатор; в реактор из низкотемпературной печи подается газообразный углеводород, разлагающийся при этих температурах. Осаждение углерода и рост нано трубок происходит на поверхности катализатора.

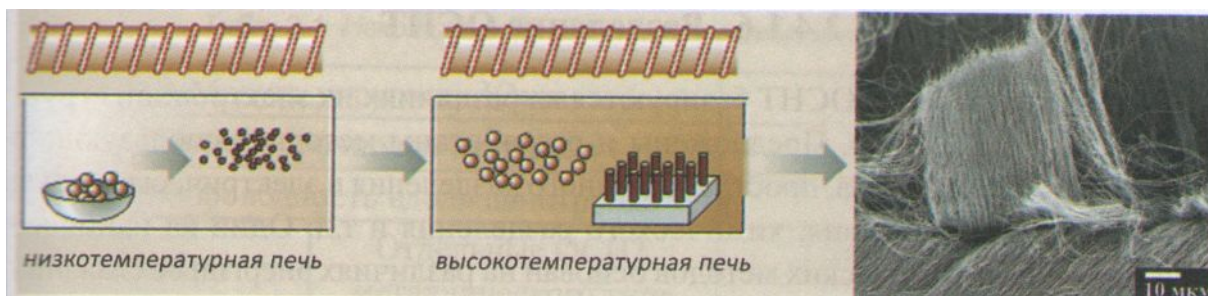


Рис. 1. Схема получения углеродных нанотрубок методом крекинга углеводородов

Основными параметрами, влияющими на структуру и выход нанотрубок, являются состав углеводородного газа, катализатор и температурный режим. В качестве источника углерода обычно используют этилен или ацетилен, а катализатором служат переходные металлы (железо, кобальт, никель), нанесенные на стандартные носители (например, оксид алюминия). Температура роста нанотрубок обычно составляет более 600°C .

Схема установки для синтеза углеродных нанотрубок методом термического распыления в электрической дуге изображена на Рис. 2. Основной проблемой электродугового синтеза является стабильность дуги, которую можно обеспечить, решив чисто инженерные задачи, такие, как эффективный отвод тепла от электродов и сохранение постоянного зазора между ними [15, 16].

В зависимости от давления газа в камере и тока дугового разряда, этот метод позволяет получать как одностенные, так и многостенные углеродные нанотрубки. В отсутствие катализатора дуговой разряд ведет к преимущественному образованию многостенных трубок длиной порядка 10 мкм и достаточно широким распределением по диаметру от 5 до 30 нм . Оптимальное давление буферного инертного газа (гелия) при синтезе МСНТ составляет $\sim 500\text{ Торр}$.

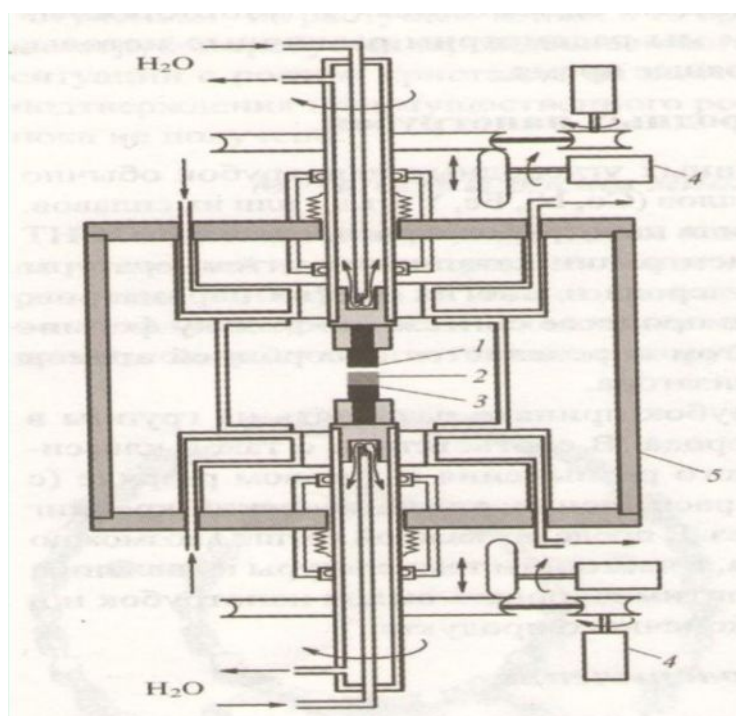


Рис. 2. Схема электродуговой установки для получения нанотрубок: 1- графитовый анод; 2- осадок, содержащий нанотрубки; 3 – графитовый катод; 4- устройства для автоматического поддержания межэлектродного расстояния на заданном уровне; 5- стенка камеры. Стрелками показаны направления прокачивания воды, используемой для охлаждения.

Использование катализаторов на основе наночастиц металлов (Co, Ni, Y и т.д.) позволяет использовать метод термического распыления в дуговом разряде для синтеза одностенных углеродных нанотрубок [17].

Таким образом, получаемый материал не характеризует однозначно свойства отдельных нанотрубок с определенным строением, что ограничивает применение метода в исследовательских целях. К основным преимуществам метода электродугового синтеза следует отнести высокую кристалличность нанотрубок и возможность одновременного получения нанотрубок в заметных количествах.

При добавлении наномодификаторов (в частности, ультрадисперсных углеродных материалов – алмазов или углеродных нанотрубок) увеличивается модуль и предел упругости, однако это увеличение сравнительно невелико [18-20]. В основном армирующие наполнители повышают износостойкость, т.е. могут применяться для улучшения трибологических параметров материалов [21-23].

Вывод:

Проведен литературный обзор и патентный поиск по технологии от микроуровне материалов до нанокompозитов.

Список литературы

1. Грязнов Н.С. Основы теории коксования [текст] / Н.С. Грязнов. - М.: Металлургия, 1976. - 311 с.
2. Гоголева Г.Я., Шустиков В.И. Химия и технология переработки каменноугольной смолы [текст] / Г.Я. Гоголева, В.И. Шустиков. - М.: Металлургия, 1992. - 257 с.
3. SU 1834704 от 15.08.93
4. SU 1834842 от 15.08.93.
5. SU 1803383 от 23.03.93
6. SU 1699912 от 23.12.91.
7. SU 1624917 от 15.01.94.
8. RU 2013416 от 30.05.94.
9. SU 1818299 от 30.05.93.
10. RU 2152915 от 20.07.2000.
11. RU 2008297 от 28.02.94.
12. Грязнов Н.С. Пиролиз углей в процессе коксования [текст] / Н.С. Грязнов. - М.: Металлургия, 1983. - 184 с.
13. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. [текст] / П.Н. Дьячков. - М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. - 293 с.
14. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов [текст] / И.П. Суздалев. - М.: Комкнига, 2006. - 592 с.
15. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных нанореакторов. [текст] / Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев // Успехи химии, 2004. - Т. 73, № 9. - С. 974-998.
16. Гусев А.И. Наноматериалы, структуры, технологии. [текст] / А.И. Гусев. - М.: Физматлит, 2005. - 416 с.
17. Сергеев Г.Б. Нанохимия [текст] / Г.Б. Сергеев. - М.: Изд-во МГУ, 2003. - 288 с.
18. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы [текст] / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. - М.: Академия, 2005. - 186 с.
19. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. [текст] / А.И. Гусев. - М.: Физматлит, 2005. - 416 с.
20. Минько Н.И. Методы получения и свойства нанообъектов [текст] / Н.И. Минько, В.М. Нариев. – Белгород: Изд-во БГТУ им. Шухова, 2005. - 105 с.

21. Пуль Ч. Нанотехнологии [текст]: перевод с англ. под ред. Ю.М.Головина // Ч. Пуль. – М.: Техносфера, 2005. - 336 с.
22. Раткин П. Приоритетные направления и актуальные разработки в микро- и нанотехнологиях. [текст] / На международном форуме «Высотные технологии XXI века» // П. Раткин. - Наноиндустрия, 2007. - №3. - С. 16-21.
23. Раков Э.Г. Состояние производства углеродных нанотрубок и нановолокон. [текст] / Э.Г. Раков. - Российские нанотехнологии, 2008, № 9-1, С. 89.