

УДК 541.136+546.34+541.18.053

Получение нановолокнистого углерода из сфагнового мха с помощью пиролиза и механохимической активации

Д. В. ОНИЩЕНКО, В. П. РЕВА

Дальневосточный федеральный университет,
ул. Суханова, 8, Владивосток 690950 (Россия)

E-mail: ondivl@mail.ru, festurvp@mail.ru

(Поступила 31.05.12; после доработки 08.06.12)

Аннотация

Путем механохимической обработки аморфной модификации углерода, синтезированной из сфагнового мха, проведенной с использованием вариопланетарной мельницы, получен нановолокнистый углерод (многостенные нанотрубки).

Ключевые слова: сфагновый мох, пиролиз, механоактивация, нановолокнистый углерод

ВВЕДЕНИЕ

Новые аллотропные модификации углерода – нанотрубки – находят применение во многих приоритетных областях науки и техники [1, 2]. Углеродные нанотрубки представляют собой стабильные и высокопрочные структуры с высоким модулем упругости. Кроме того, они отличаются высокой теплопроводностью, химической стабильностью, а при скручивании или сгибании приобретают полупроводниковые свойства.

Хотя на сегодняшний день известно множество способов получения углеродных нанотрубок, они по-прежнему остаются одним из самых дорогих материалов. Требуется усовершенствования технология очистки углеродных нанотрубок – отделение качественных трубок от дефектных – и способ введения нанотрубок в другие системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В продолжение наших исследований и работ в области создания функциональных

композитных материалов [3–5] из растительного сырья, с помощью пиролитических и механохимических процессов сформирован нановолокнистый углерод (многостенные нанотрубки) из аморфной модификации углерода.

В качестве исходного материала использовали мох сфагнум бурый (*Sphagnum fuscum*). Сфагновый мох предварительно просушивали, просеивали для удаления избыточной влажности и инородных примесей и подвергали дезинтеграторной обработке для достижения дисперсности 100–150 мкм.

Получение модификации углерода с аморфной структурой выполнялось с помощью разработанной энергосберегающей технологии при температуре 950 °С [6, 7]. Далее углеродная модификация подвергалась циклической механохимической обработке на вариопланетарной мельнице Pulverisette-4 (Fritsch, Германия). Размалывающими телами в вариопланетарной мельнице служили шары из твердого сплава ВК-6 диаметром 16 мм. Механореактор вариопланетарной мельницы представлял собой герметический контейнер из коррозионно-стойкой стали с вставкой из

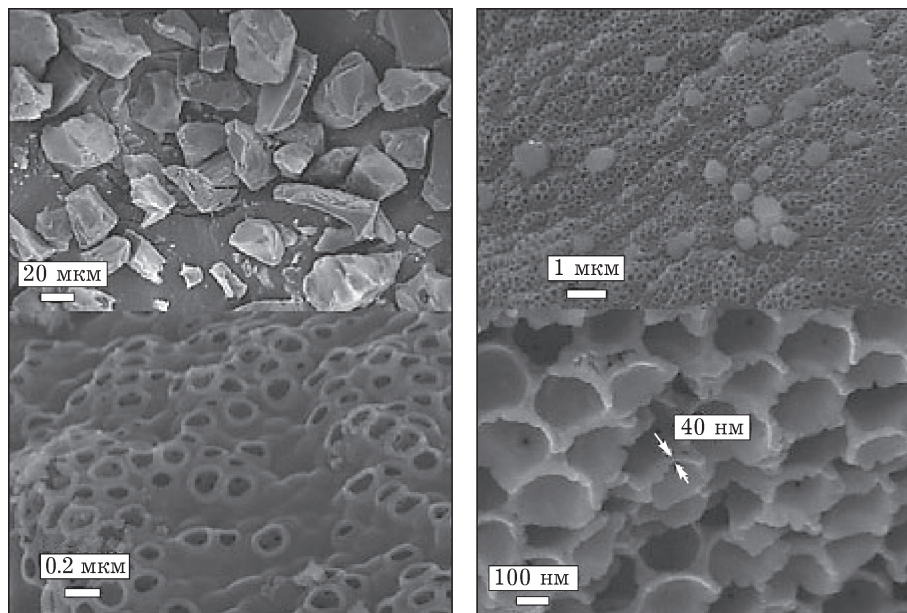


Рис. 1. Морфология аморфной модификации углерода из сфагнового мха. Температура пиролиза 950 °С.

твердого сплава ВК-6. При выполнении экспериментов применялся следующий режим: частота вращения главного диска 400 мин⁻¹, сателлитов – 800 мин⁻¹, отношение массы исходных материалов к массе размалывающих шаров (интенсивность) 1 : 27. В качестве защитной атмосферы использовали аргон.

Исследование удельной поверхности выполняли на анализаторе удельной поверхности серии “Сорбтометр-М” (ЗАО “Катакон”, Новосибирск), удельную поверхность определяли по термодесорбции азота.

Структуру поверхности, форму и размер частиц модификаций углерода, полученных из сфагнома бурого, исследовали с помощью электронно-сканирующего микроскопа EVO-60XVP (Carl Zeiss, Германия). Строение нановолокнистого углерода исследовали на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 с приставкой для просвечивающей микроскопии.

Рентгеновский энергодисперсионный микроанализ выполняли на электронно-сканирующем микроскопе EVO-50XVP (Carl Zeiss, Германия), совмещенном с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350 (Англия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования получена углеродная модификация с аморфной структурой из сфагнома бурого при температуре пиролиза 950 °С.

На рис. 1 представлен продукт пиролиза в виде порошкового материала с размером частиц менее 50 мкм, с размером пор от 100 до 200 нм и удельной поверхностью 220 м²/г (одноточечный метод БЭТ).

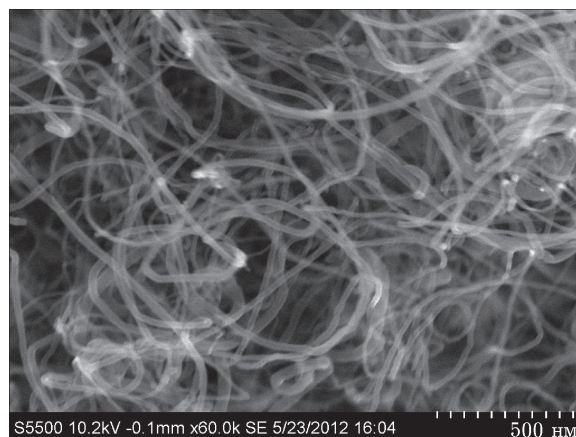


Рис. 2. СЭМ-изображение волокнистого углерода из сфагнового мха.

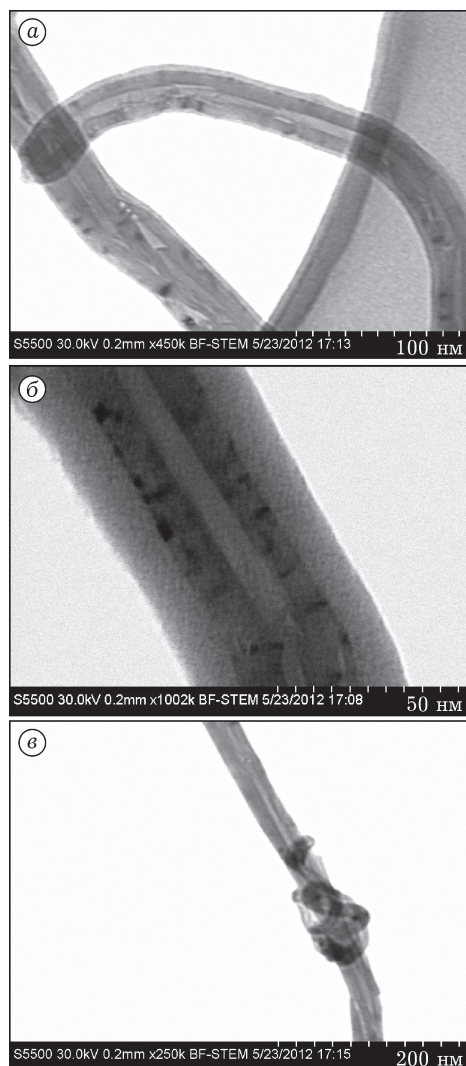


Рис. 3. ПЭМ-изображение нанотрубок со структурами типа “бамбук” (а), “вложенные наноконусы” (б) и различным диаметром (в).

Нановолокнистая модификация углерода диаметром 10–40 нм (рис. 2) получена из аморфной модификации углерода из сфагнового мха в результате длительного процесса механоактивации (время размола ~27 ч).

По мнению авторов, образованию нановолокнистой структуры углеродного материала в процессе механохимической обработки способствовали: фрактальная, нанопористая структура углерода, синтезированного в процессе пиролитического воздействия на сфагновый мох; специфичность механизма измельчения (отсутствие ударного воздействия) в вариопланетарной мельнице; каталитические условия, создаваемые размольными телами

ТАБЛИЦА 1

Содержание химических элементов в нановолокнистом углероде, мас. %

Номер опыта	O	C	W	Ni	Cu	Co	Fe	Ti
1	0.4	98.3	0.23	0.01	0.014	0.27	0.1	0.032
2	0.45	98.5	0.27	0.009	0.017	0.31	0.12	0.019
3	0.5	98.4	0.22	0.012	0.021	0.33	0.09	0.08
4	0.3	98.7	0.15	0.07	0.011	0.30	0.05	0.043

из твердого сплава ВК-6 (табл. 1). Повышенное содержание вольфрама и кобальта обусловлено износом твердосплавных размольных тел и стенок механореактора.

В исходном твердом сплаве ВК-6 содержится 6 мас. % Co и 94 мас. % WC, однако в нановолокнистом углероде их содержание сопоставимо, что связано с эрозией кобальта из карбидной матрицы в процессе механохимической обработки аморфного углерода.

В результате длительной механоактивации пиролитической модификации углерода из сфагнового мха образуются многостенные нанотрубки (рис. 3).

Сформированные нанотрубки имеют дефектную структуру типа “бамбук” и “вложенные наноконусы” (см. рис. 3, а, б). Диаметр нанотрубок преимущественно составляет около 40 нм, встречаются также нанотрубки размером 10 и 60 нм (см. рис. 3, в).

Полученный в ходе механохимической обработки нановолокнистый углерод (нанотрубки) отличается довольно высокой удельной поверхностью ($S_{уд} = 550 \text{ м}^2/\text{г}$) и низкой зольностью (2.7 мас. %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в процессе механохимической обработки аморфной модификации углерода, полученной пиролизом сфагнового мха при температуре 950 °С, сформирована нановолокнистая модификация углерода, состоящая из нанотрубок диаметром от 10 до 60 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Андриевский Р. А. // Рос. хим. журн. 2002. Т. 1, № 5. С. 50–56.

- 2 Елецкий А. В. // Усп. физ. наук. 2002. Т. 172, № 4. С. 403–404.
- 3 Онищенко Д. В., Чаков В. В. // ЖПХ. 2011. Т. 84, № 9. С. 1562.
- 4 Онищенко Д. В., Бойко Ю. Н., Попович А. А. // Вопросы материаловедения. 2010. № 3 (63) С. 86.
- 5 Онищенко Д. В., Рева В. П. // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 2. С. 71–77.
- 6 Пат. 67777 РФ, 2007.
- 7 Пат. 72358 РФ, 2008.