

УДК 541.136+546.34+541.18.053

## МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ИЗ СФАГНОВОГО МХА

Д. В. ОНИЩЕНКО

*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток*

Разработан новый подход к формированию многостенных углеродных нанотрубок диаметром от 10 до 70 nm и низкой зольностью (менее 1 mass.%) с помощью механохимической и пиролизической обработок сфагнового мха (сфагнум бурый).

**Ключевые слова:** *сфагнум бурый, пиролиз, механоактивация, многостенные углеродные нанотрубки.*

Интенсивное развитие современных нанотехнологий в мире обуславливает необходимость в создании углеродных наноматериалов, служащих ключевым сырьем для создания инновационных нанопродуктов. Одним из таких приоритетных материалов являются многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Исключительная прочность углеродных связей обуславливает возможность создания на основе нанотрубок материалов на два порядка легче и практически на порядок прочнее стали. Уникальные электрохимические, сорбционные, каталитические свойства углерода и еще целый ряд преимуществ этого элемента ставит углеродные нанотрубки в ряд наиболее востребованных материалов для современной промышленности, в том числе газовой [1–3].

Сфагновые мхи являются ценным углеродсодержащим, лекарственно-техническим сырьем и в настоящее время достаточно востребованы на зарубежных рынках Юго-Восточной Азии, Европы, США. Этот вид растительных ресурсов в благоприятных природно-климатических условиях Дальнего Востока (Приамурья) и Западной Сибири (Томская область) отличается полной возобновляемостью в течение четырех-пяти лет, при условии соблюдения правил и нормативов добычи. Сфагновые мхи в основном преобладают на хорошо увлажненных, бедных минеральными веществами почвах (болотах). На болотах Приамурья и Томской области выявлено более 30 видов сфагновых мхов. Среди них наиболее распространен сфагнум бурый, обладающий высокой урожайностью, которая достигает до 38...40 t/ha, и обусловлена тем, что этот вид имеет плотную дерновину. Очес этого растения в условиях сфагнового верхового болота может достигать 15...50 см, так как этот вид создает кислую среду (до pH 3,5), что значительно замедляет разложения его нижней части [1–3].

В продолжение систематических исследований и разработок в области создания функциональных материалов из растительного углеродсодержащего сырья [3–5] и учитывая актуальность проблемы рационального и экологически приемлемого освоения растительных ресурсов Дальнего Востока и Западной Сибири, целью работы являлось формирование многостенных углеродных нанотрубок из сфагнома бурого с помощью пиролизических и механохимических процессов.

**Материал и методика.** В качестве исходного материала использовали мох сфагнум бурый (*Sphagnum fuscum*), собранный на болотах нижнего Приамурья. Сфагновый мох предварительно просушивали, просеивали для удаления избыточ-

---

Контактная особа: Д. В. ОНИЩЕНКО, e-mail: Ondivl@mail.ru

ной влажности и инородных примесей, подвергали дезинтеграторной обработке для достижения дисперсности 100...150  $\mu\text{m}$ . Получали модификацию углерода с аморфной структурой с помощью разработанной энергосберегающей технологии при температуре 950°C [6, 7]. Далее углеродную модификацию подвергали циклической механохимической обработке на планетарной мельнице Pulverisette-4 фирмы "Fritsch" (Германия), где размалывающими телами являлись шары из твердого сплава ВК-6 диаметром 16 mm, а механореактор представлял собой герметический контейнер из коррозионно-стойкой стали со вставкой из сплава ВК-6. Выполняли эксперименты при таком режиме: число оборотов главного диска 400  $\text{min}^{-1}$ , число оборотов сателлитов – 800  $\text{min}^{-1}$ , интенсивность (отношение массы исходных материалов к массе размалывающих шаров) 1:27, в качестве защитной атмосферы использовали аргон.

Исследовали удельную поверхность на анализаторе серии Сорбтометр-М, ЗАО "КАТАКОН" (Россия, г. Новосибирск) и автоматизированной системе для анализа площади поверхности ASAP 2020 (США), ее значение устанавливали по термодесорбции азота.

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

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

Зольность МУНТ определяли с помощью анализатора серы и углерода CS 600 фирмы "LECO" (США), а также руководствуясь сводом аналитических методик [8].

**Результаты исследований.** На первом этапе исследования получили углеродную модификацию с аморфной структурой из сфагнома бурого при температуре пиролиза 950°C. На рис. 1 представлен продукт пиролиза в виде порошкового материала с размером частиц менее 50  $\mu\text{m}$ , пор от 100 до 200 nm и удельной поверхностью (одноточечный метод БЭТ) 220  $\text{m}^2/\text{g}$ .

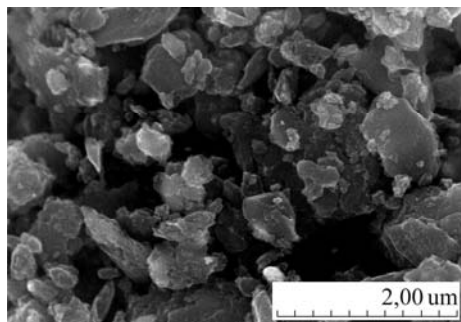


Рис. 1. Fig. 1.

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

Fig. 1. Morphology of amorphous modification of carbon from sphagnum moss. Pyrolysis temperature 950°C.

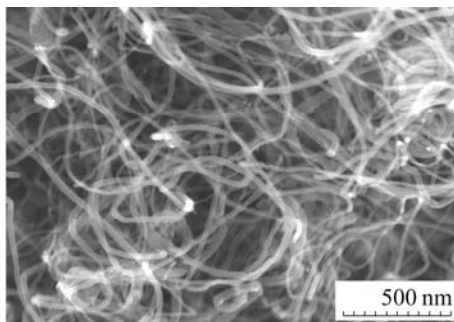


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Изображение сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) нановолокнистого углерода из сфагнового мха.

Fig. 2. Image scanning electron microscopy (SEM) of nano-fiber carbon from sphagnum moss.

Нановолокнистую модификацию углерода диаметром 10...70 nm (рис. 2) получили из аморфной модификации углерода из сфагнового мха в результате длительной механоактивации (время размолта ~27 h).

Образованию нановолокнистой структуры углеродного материала при механохимической обработке способствовали: фрактальная, нанопористая структура углерода, синтезированного в процессе пиролитического воздействия на сфагнум бурый; специфичность механизма измельчения (отсутствие ударного воздействия) в планетарной мельнице; влияние каталитических условий, создаваемых размольными телами из твердого сплава ВК-6. Повышенное содержание вольфрама и кобальта обусловлено износом твердосплавных размольных тел и стенок механореактора (см. таблицу).

В исходном твердом сплаве ВК-6 содержится 6 mass.% Co и 94 mass.% WC, однако в нановолокнистом углероде их содержание находится на сопоставимом уровне. Это связано с эрозией кобальта из карбидной матрицы в процессе механохимической обработки аморфного углерода.

#### Химический состав МУНТ, полученных при 27 (10) h механоактивации

№ спектра	Содержание химических элементов, mass.%								
	O	C	W	Ni	Cu	Co	Fe	Ti	Si
1	0,5 (0,24)	98,7 (99,3)	0,22 (0,12)	0,02 (0,01)	0,02 (0,01)	0,28 (0,12)	0,1 (0,09)	0,04 (0,02)	0,12 (0,09)
2	0,55 (0,26)	98,65 (99,25)	0,23 (0,11)	0,02 (0,01)	0,02 (0,01)	0,29 (0,13)	0,09 (0,08)	0,04 (0,02)	0,11 (0,13)
3	0,5 (0,28)	98,65 (99,25)	0,25 (0,10)	0,02 (0,01)	0,02 (0,01)	0,30 (0,14)	0,1 (0,05)	0,05 (0,03)	0,11 (0,13)

Как видно (рис. 3), после длительной механоактивации пиролитической модификации углерода из сфагнового мха образуются многостенные углеродные нанотрубки.

Сформированные МУНТ имеют дефектную структуру типа “бамбук” и “вложенные наноконусы” (рис. 3a, b). Большинство нанотрубок имеет диаметр в пределах 40 nm, а также присутствуют нанотрубки диаметром 10 и 70 nm (рис. 3c).

Сформированные посредством механохимической обработки МУНТ имеют довольно высокую удельную поверхность ( $S_{\text{спец.}} = 400...510 \text{ m}^2/\text{g}$ ) и низкую зольность (~1,5 mass.%).

Для изучения режимов и механизма образования МУНТ дополнительно исследовали механоактивацию аморфного углерода, ее время снизили с 27 h до 1, 2, 4, 6, 8 и 10 h соответственно.

Образование МУНТ не происходит вплоть до 6 h механохимической обработки, аморфный углерод сохраняет свою округлую и чешуйчатую форму. После 8 h обработки (рис. 4a) начинается формирование нановолокнистой структуры, округлые частицы расслаиваются и вытягиваются в нановолокна (60...70% нановолокон от аморфного углеродного массива). Вероятнее всего это связано со взрывными механизмами [9], которые реализуются в процессе механоактивации. После 10 h (рис. 4b) механоактивации структура на 100% состоит из нановолокон диаметром от 10 до 70 nm, причем просвечивающая микроскопия показывает, что после 10 h механоактивации структура МУНТ менее дефектная, чем после 27 h обработки (рис. 3d).

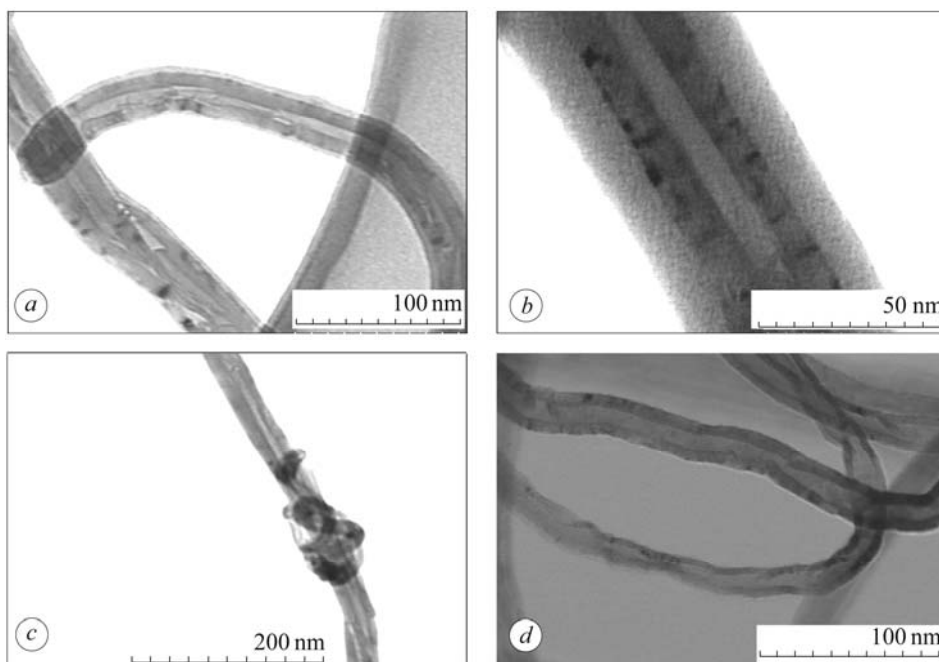


Рис. 3. Изображение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) многослойных углеродных нанотрубок после 27 h (a–c) и 10 h (d) механоактивации.

Fig. 3. Image transmission electron microscopy (TEM) of multi-layer carbon nanotubes after 27 h (a–c) and 10 h (d) of mechano-activation.

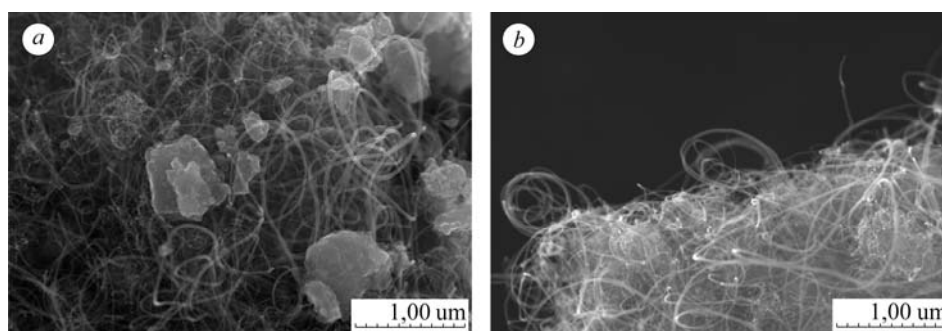


Рис. 4. Изображение СЭМ пиролитической модификации углерода из сфагнома бурого после 8 h (a) и 10 h (b) механоактивации.

Fig. 4. SEM image of pyrolytic modification of carbon from brown sphagnum after 8 h (a) and 10 h (b) of mechano-activation.

При снижении времени механоактивации аморфного углерода с 27 h до 10 h уменьшается зольность до 1 mass.% и содержание кобальта и вольфрама (более чем в два раза) в формируемых многостенных углеродных нанотрубках (см. таблицу).

### ВЫВОДЫ

В процессе механоактивации аморфной модификации углерода, полученной пиролизом сфагнового мха при температуре 950°C, сформирована нановолокнистая модификация углерода, состоящая из многостенных углеродных нанотрубок диаметром от 10 до 70 nm с низкой зольностью (~1 mass.%). Установлено время начала образования нановолокнистой структуры и предполагаемый механизм ее

образования. Сформированные многостенные углеродные нанотрубки могут в дальнейшем применяться, как диссипаторы энергии возбуждения, а следовательно, как фото-, радио- и термостабилизирующие добавки. Учитывая на предпологаемую высокую термомеханическую прочность вместе с уникальными электрофизическими свойствами, можно прогнозировать также высокую эффективность сформированных нанотрубок в качестве модификаторов межфазных границ в композитных материалах, в том числе как центров управления надмолекулярной структурой полимерных связующих и центров кристаллизации в неорганических композитных системах. Синтезированные МУНТ могут также служить перспективным углеродным агентом для синтеза карбидов металлов, энергоемким анодным материалом для литий-полимерных аккумуляторов, применяться в качестве селективных сорбентов.

*РЕЗЮМЕ.* Розроблено новий підхід до формування багатостінних вуглецевих нанотрубок діаметром від 10 до 70 нм та низькою зольністю (менше 1 mass.%) за допомогою механохімічної і піролітичної обробок сфагнового моху (сфагнум бурий).

*SUMMARY.* New approach to formation of multi-walled carbon nanotubes of a diameter from 10 to 70 nm and low ash content (less than 1 mass.%) is developed, using the mechanochemical and pyrolytic treatment of sphagnum moss (sphagnum brown).

1. Чаков В. В., Бердников Н. В., Коновалова Н. С. Органическое вещество жидкой фазы торфа и его гидролизатов из месторождений Среднеамурского бассейна // Тихоокеанская геология. – 2008. – 27, № 6. – С. 100–104.
2. Чаков В. В. Ресурсы верховых болот Нижнего Приамурья и перспективы их освоения. – Хабаровск: Изд-во ДВО РАН, 2009. – 172 с.
3. Онищенко Д. В., Чаков В. В. Возобновляемое растительное сырье как основа для получения функциональных нанокомпозитных материалов универсального назначения // Журн. прикладной химии. – 2011. – 84, № 9. – С. 1562.
4. Онищенко Д. В., Бойко Ю. Н., Попович А. А. Технология формирования анодных нанокомпозитных систем из возобновляемого растительного сырья и нанодисперсных элементов для циклируемых источников тока // Вопр. материаловедения. – 2010. – № 3 (63). – С. 86.
5. Онищенко Д. В., Рева В. П. Получение нанопорошка карбида вольфрама методом механической активации // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 2. – С. 71–77.
6. Патент РФ на полезную модель № 67777. Устройство для изготовления анодного материала / А. А. Попович, Д. В. Онищенко. – Опубл. 27.10.2007.
7. Патент РФ на полезную модель № 72358. Устройство для изготовления анодного материала / А. А. Попович, Д. В. Онищенко. – Опубл. 10.04.2008.
8. Ивков А. Г. Разработка и аттестация методик аналитического контроля на предприятии // Метрологическое обеспечение аналитического контроля на предприятиях основной химической промышленности. – Черкассы, 1987. – С. 25–45. – Деп. в Черкасском отделении НИИТЭХИМа 13.07.88, № 544хп-Д 82.
9. Попович А. А. Механохимический синтез тугоплавких соединений. – Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2003. – 201 с.

Получено 20.12.2012