

К. т. н. В. П. Рева<sup>1</sup> (✉), А. Э. Филатенков<sup>1</sup>, д. т. н. Ю. Н. Мансуров<sup>1</sup>,  
к. х. н. В. Г. Курявый<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВПО «Дальневосточный федеральный университет»,  
г. Владивосток, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения РАН»,  
г. Владивосток, Россия

УДК 544.723:621.926

## ЭТАПЫ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

Представлено исследование этапов формирования многослойных углеродных нанотрубок в процессе механоактивации аморфного углерода, полученного пиролизом из растительного сырья. Показано, что длительная механоактивация углеродной композиции в вариопланетарной мельнице (>36 ч) приводит к образованию агрегатов и потере термической устойчивости нанотрубок.

**Ключевые слова:** пиролиз, аморфный углерод, механоактивация, углеродные нанотрубки (УНТ), вакуумный отжиг, термическая устойчивость.

### ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают рядом уникальных свойств, поэтому создаваемые на их основе материалы находят применение в качестве структурных модификаторов конструкционных материалов, аккумуляторов водорода, элементов радиоэлектроники, добавок в смазочные материалы, лаки и краски, высокоэффективных адсорбентов, газораспределительных слоев топливных элементов и др. Перспективно использование УНТ в тонком химическом синтезе, в биологии и медицине [1, 2]. На данный момент последовательно развивается направление использования УНТ для получения композитов с улучшенными механическими и электрофизическими свойствами. В последнее время появляется все больше разработок по армированию нанотрубками технической керамики и углеродсодержащих огнеупоров, что приводит к повышению упругости, прочности, а также устойчивости к коррозии и термостойкости [3–5].

Ранее были проведены исследования свойств многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), сформированных в процессе механоактивации аморфного углерода, полученного из растительного сырья, в вариопланетарной мельнице в течение 1–27 ч [6–8]. Однако вопрос о максимально возможном выходе МУНТ при фиксированных режимах механоактивации аморфного углерода оставался невыясненным. Цель настоящей рабо-

ты — исследование влияния продолжительности механоактивации аморфного углерода на содержание МУНТ в конечном продукте для дальнейшего их применения в качестве модификаторов углеродсодержащих огнеупоров.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Углеродные нанотрубки были сформированы с применением пиролитической и механохимической технологии [9]. В качестве исходного материала использовали мхи сфагнум бурый (*Sphagnum fuscum*) и сфагнум магелланикум (*Sphagnum magellanicum*), побеги кукурузы сорта Катерина СВ, бамбук колючий (*Bambusa blumeana schultes*), хлопчатник сорта Приозерный-4, а также стебли бамии (*Abelmoschus esculentus*) сорта Зеленый бархат. Растительное сырье предварительно сушили и просеивали для удаления избыточной влажности и инородных примесей, подвергали дезинтеграторной обработке для достижения дисперсности 100–150 мкм. Модификацию углерода с аморфной структурой получали при 950 °С. Для химической отмычки аморфного углерода от минеральных примесей применяли смесь растворов кислот HNO<sub>3</sub> (25 %) и HCl (25 %) при 100 °С. Обработку проводили в аналитическом автоклаве фирмы «Wiegand International GmbH», Германия, в течение 50 мин. Затем аморфный углерод отделяли от смеси растворов кислот на керамическом фильтре фирмы «Keramtech», Чехия, и промывали дистиллированной водой в ультразвуковой мойке «Elmasonic S 30», Германия, в течение 30 мин до достижения нейтрального pH. Далее осуществляли обезвоживание в центрифуге фирмы «Sigma Laborzentrifugen», Германия, и после-



В. П. Рева  
E-mail: festurvp@mail.ru

дующую сушку в течение 60 мин при 125–130 °С в сушильном шкафу «Binder».

Далее углеродную модификацию обрабатывали в вариопланетарной мельнице «Pulverisette-4» фирмы «Fritsch», Германия. Механореактор вариопланетарной мельницы представлял собой герметический контейнер из коррозионно-стойкой стали с вставкой из твердого сплава ВК-6, мелющие тела — шары из твердого сплава ВК-6 диаметром 16 мм. При выполнении экспериментов применяли следующий режим: частота вращения главного диска 400 мин<sup>-1</sup>, сателлитов 800 мин<sup>-1</sup>, интенсивность (отношение массы исходных материалов к массе мелющих шаров) 1:50.

Удельную поверхность нанотрубок исследовали на анализаторе удельной поверхности серии Сорбтометр (ЗАО «КАТАКОН», Россия) по термодесорбции азота. Рентгеновский энергодисперсионный микроанализ выполняли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO-50XVP («Carl Zeiss», Германия), совмещенном с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «INCA Energy-350», Англия. Строение МУНТ исследовали на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения «Hitachi S5500», Япония, с приставкой для просвечивающей микроскопии (ПЭМ). Для подготовки углеродных композитов к вакуумному отжигу (разделение на фракции) применяли каменноугольный толуол по ГОСТ 9880 ОАО «Баглейкокс», Украина. Углеродную массу (0,4 г) смешивали с 50 мл

толуола и отфильтровывали на тонкодисперсном биологическом фильтре, затем сушили при 60 °С в сушильном шкафу «Binder». Для удаления аморфного углерода проводили трехступенчатый вакуумный отжиг при 220–870 °С в лабораторной вакуумной печи с графитовым электродом серии System VII фирмы «Centorr Vacuum Industries», США. Первая ступень — 220 °С, вторая — 550 °С, третья — 870 °С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На начальном этапе исследования из растительного сырья при температуре пиролиза 950 °С были получены углеродные модификации с аморфной структурой (табл. 1). Морфология аморфного углерода во всех случаях представлена оригинальной структурой, характерной для конкретного вида растительного сырья (рис. 1). Для выяснения последовательности формирования УНТ были проведены исследования по механоактивации углеродных модификаций, полученных из растительного сырья.

Таблица 1. Содержание химических элементов\* в аморфном углероде из сфагнома бурого, мас. %

| Номер спектра | O    | C    | W     | Ni    | Cu    | Co    | Fe    | Ti    |
|---------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1             | 0,10 | 99,5 | 0,02  | 0,003 | 0,011 | 0,004 | 0,011 | 0,002 |
| 2             | 0,12 | 99,3 | 0,01  | 0,001 | 0,015 | 0,005 | 0,015 | 0,005 |
| 3             | 0,14 | 99,4 | 0,009 | 0,001 | 0,018 | 0,003 | 0,017 | 0,004 |

\* В анализируемых образцах присутствуют также следы K, Na, Ca, Mg, Zn, Mn и Mo.

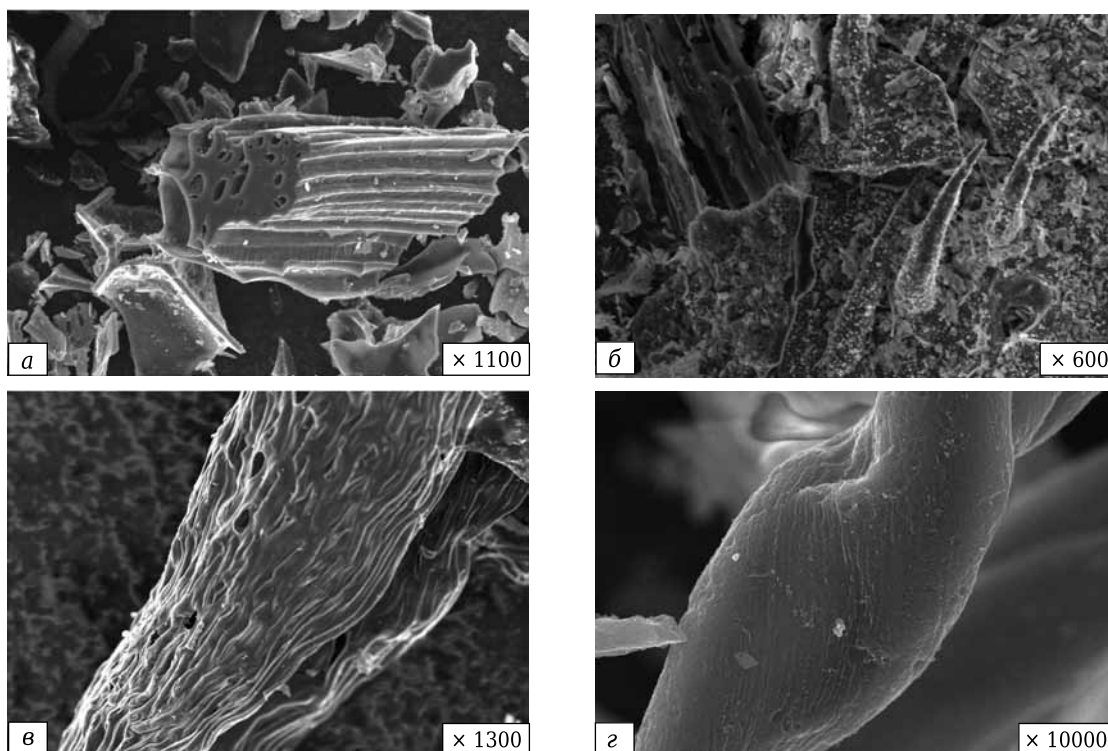
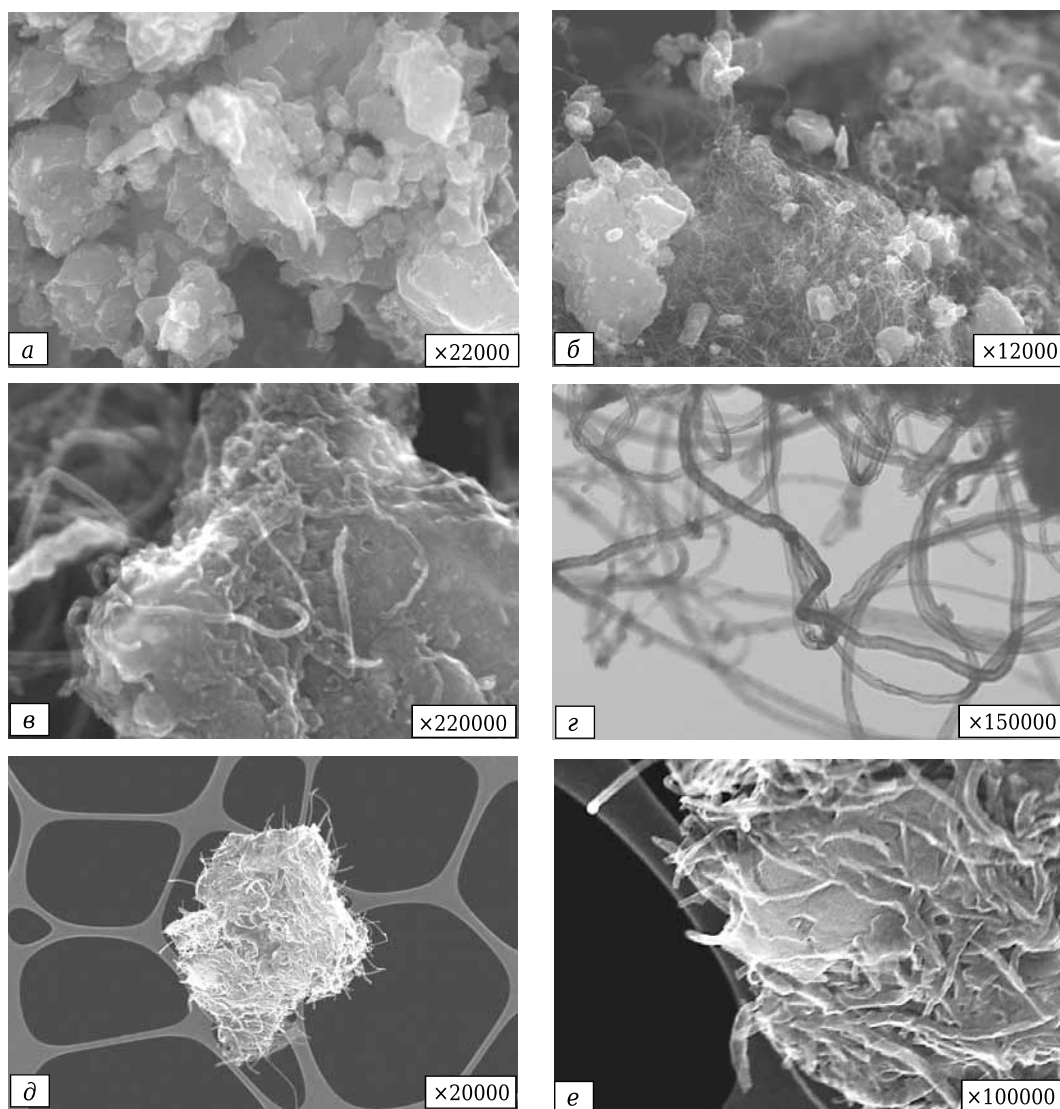


Рис. 1. Морфология аморфного углерода после пиролиза при 950 °С (СЭМ): а — бамбук; б — кукуруза; в — сфагнум бурый; г — хлопчатник



**Рис. 2.** Модификация углерода из сфагнома бурого (а–г) и кукурузы (д, е) после пиролиза при 950 °С и механоактивации в течение, ч: а — 6; б, в — 8; г — 10; д, е — 16; а, б, в, д, е — СЭМ-изображение; г — ПЭМ-изображение

Длительность механообработки составляла от 1 до 46 ч. На рис. 2 показано изменение структуры аморфного углерода, полученного пиролизом из сфагнома бурого, в процессе его механоактивации в планетарной мельнице. Как видно (см. рис. 2, а), в течение 1–6 ч механоактивации образование УНТ методами электронной микроскопии не фиксируется; аморфный углерод сохраняет свою пластинчатую форму. После 8 ч механоактивации (см. рис. 2, б) наблюдается процесс формирования нановолокнистой структуры, который реализуется в массиве углеродной частицы (см. рис. 2, в); при этом образуются углеродные нанотрубки диаметром 10–20 нм. После 10 ч механоактивации весь объем обрабатываемого материала состоит из углеродных нанотрубок диаметром от 10 до 70 нм (см. рис. 2, г).

Следует отметить, что при использовании аморфного углерода, полученного пиролизом из кукурузы и сфагнома магелланикума, отдель-

ные частицы размерами до 3 мкм наблюдаются вплоть до 16 ч обработки (см. рис. 2, д, е), а при использовании аморфного углерода из хлопчатника, бамбука и бамии — до 27 ч обработки. Дальнейшее увеличение продолжительности механоактивации вплоть до 27 ч приводит только к повышению дефектности углеродных нанотрубок с частичным образованием структур типа «бамбук» и «вложенные наноконусы» (рис. 3). УНТ, сформированные посредством механоактивации аморфного углерода, имеют довольно высокую удельную поверхность (400–510 м<sup>2</sup>/г) и низкую зольность (~1,5 мас. %).

Ранее было установлено, что объем нанотрубок, сформированных в процессе механоактивации аморфного углерода, линейно зависит от продолжительности механообработки (1–27 ч) углеродного композита в вариопланетарной мельнице [6]. Для определения содержания нанотрубок в объеме углеродного композита проводили



Рис. 3. Структура нанотрубок после 27 ч механоактивации (ПЭМ): а — «вложенные конусы»; б — «бамбук»

его трехступенчатый вакуумный отжиг, способствующий удалению из него аморфного углерода. Известно, что углеродные нанотрубки обладают термической устойчивостью при высокотемпературном вакуумном отжиге до 1900 °С и выше. При этом после термовакуумной обработки изменения морфологии нанотрубок не происходит, что позволяет эффективно рафинировать УНТ и получать продукт чистотой не менее 99,9 мас. % [11, 12].

Как видно из табл. 2, значительное количество углеродных нанотрубок формируется уже через 4 ч механоактивации аморфного углерода, хотя методами электронной микроскопии они не выявляются вплоть до 8 ч обработки. Это обусловлено формированием УНТ в объеме частиц аморфного углерода. Максимальное количество углеродных нанотрубок наблюдается во всех исследованных модификациях аморфного

углерода при длительности механоактивации 36 ч. При этом наибольшее содержание УНТ выявлено после вакуумного отжига углеродной композиции, полученной в результате механоактивации продуктов пиролиза сфагнома бурого, что в 2 раза превышает значения, полученные при аналогичной обработке другого сфагнового мха — магелланикума.

На рис. 4 показаны результаты сканирующей электронной микроскопии — углеродные нанотрубки, сформированные в результате механоактивации аморфного углерода, полученного из сфагнома бурого после 36 и 46 ч механоактивации. В данном случае углеродные композиции не подвергались вакуумному отжигу. Как видно, нанотрубки, сформированные в результате механоактивации в течение 36 ч, обособлены друг от друга, образования скоплений, агрегатов в массиве углеродного материала не наблюдается (см.

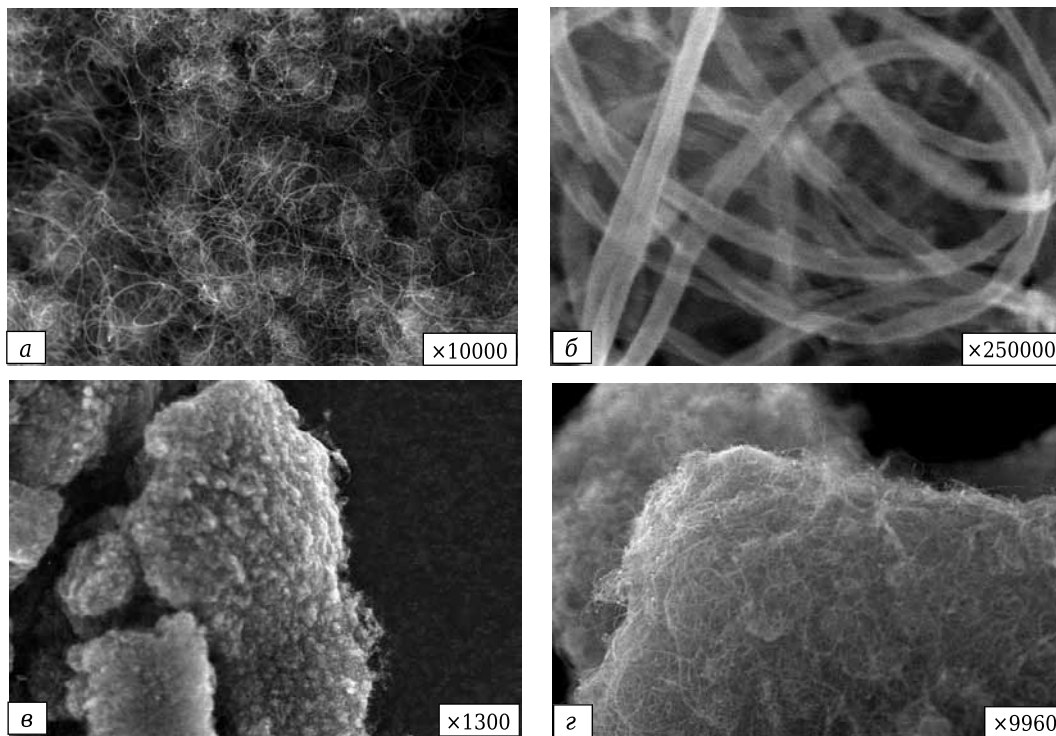


Рис. 4. Структура углеродных нанотрубок (СЭМ). Длительность механоактивации, ч: а, б — 36 ; в, г — 46

Таблица 2. Содержание нанотрубок в углеродном композите после вакуумного отжига в зависимости от длительности механоактивации

| Исходное сырье для формирования углеродных нанотрубок | Содержание нанотрубок, мас. %, после механоактивации в течение, ч |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                                       | 4                                                                 | 7     | 10    | 16    | 27    | 36    | 46    |
| Сфагнум бурый                                         | 8,28                                                              | 18,98 | 43,71 | 52,67 | 74,87 | 79,48 | 11,49 |
| Кукуруза                                              | 6,42                                                              | 11,52 | 24,45 | 34,06 | 42,75 | 50,0  | 8,55  |
| Магелланикум                                          | 13,42                                                             | 23,98 | 25,4  | 27,54 | 33,42 | 37,26 | 8,26  |
| Хлопчатник                                            | 4,14                                                              | 8,45  | 21,84 | 24,25 | 26,55 | 28,72 | 7,12  |
| Бамбук колючий                                        | 1,95                                                              | 4,12  | 8,82  | 12,14 | 15,91 | 18,31 | 5,22  |
| Бамия                                                 | 2,16                                                              | 6,28  | 7,31  | 8,5   | 10,77 | 12,42 | 6,21  |

рис. 4, а, б). Увеличение длительности механоактивации до 46 ч приводит к образованию войлокоподобных агрегатов размерами 20–100 мкм, состоящих из углеродных нанотрубок и аморфного углерода (см. рис. 4, в, г). Агрегаты формируются, очевидно, за счет электростатического взаимодействия УНТ. Если такой углеродный наноккомпозит для удаления аморфного углерода подвергнуть вакуумному отжигу, то наблюдается многократное снижение содержания нанотрубок в продуктах отжига (см. табл. 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Длительная механоактивация аморфного углерода, полученного пиролизом растительного сырья, приводит к образованию наноккомпозитных агрегатов УНТ + аморфный углерод, что в даль-

нейшем при проведении вакуумного отжига способствует потере термической устойчивости углеродных нанотрубок, входящих в состав агрегата. Это обстоятельство следует учитывать при оптимизации технологий производства и рафинирования углеродных нанотрубок, сформированных из продуктов переработки растительного сырья, а также при использовании МУНТ в качестве модификаторов углеродсодержащих огнеупоров.

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по постановлению П 218 договор № 02.G25.31.0035-225 от 12.02.2013 г. между ОАО «Дальневосточный завод «Звезда» и Министерством образования и науки РФ.

## Библиографический список

1. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение / П. Н. Дьячков. — М. : БИНОМ, 2006. — 293 с.
2. Мищенко, С. В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С. В. Мищенко, А. Г. Ткачев. — М. : Машиностроение, 2008. — 320 с.
3. Хорошавин, Л. Б. Углеродизация огнеупоров / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 6. — С. 4–12.
4. Жариков, Е. В. Композиционный материал на основе корунда, армированного углеродными нанотрубками / Е. В. Жариков, К. С. Зараменских, Н. А. Попова [и др.] // Стекло и керамика. — 2011. — № 3. — С. 12–16.
5. Бамборин, М. Ю. Исследование формирования физического взаимодействия на границе структурных фаз углеродная матрица – углеродное волокно электрофизическими методами в углерод-углеродных композиционных материалах с различным уровнем плотности / М. Ю. Бамборин, В. А. Воронцов, С. А. Колесников // Новые огнеупоры. — 2014. — № 2. — С. 22–28.
6. *Bamborin, M.* Study of Physical Interaction Formation at the Boundary of Carbon Matrix – Carbon Fiber Structural Phases by Electrophysical Methods in Carbon-Carbon Composite Materials with a Different Density Level / M. Bamborin, V. Vorontsov, S. Kolesnikov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 55, № 1. — P. 220–223.
7. *Мищенко, Д. В.* Кинетика формирования многослойных нанотрубок из мха / Д. В. Мищенко, В. П. Рева, В. В. Чаков [и др.] // Химия твердого топлива. — 2013. — № 4. — С. 46–51.

7. *Мищенко, Д. В.* Формирование многослойных углеродных нанотрубок из растительного сырья для модифицирования углеродсодержащих огнеупоров / Д. В. Мищенко, В. П. Рева // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 31–34.
8. *Onishchenko, D.* Formation of multilayer carbon nanotubes from plant raw material for modification of carbon-containing refractories / D. Onishchenko, V. Reva // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 220–223.
9. *Мищенко, Д. В.* Сорбционная активность углеродных нанотрубок, сформированных из сфагнума бурого в процессе механоактивации / Д. В. Мищенко, В. П. Рева, Б. А. Воронов // Журнал аналитической химии. — 2014. — Т. 69, № 5. — С. 451–455.
10. Пат. 2509053 РФ, МПК С 01 В 31/02; В 82 В 3/00. Способ получения углеродного материала / Мищенко Д. В., Рева В. П., Чаков В. В. ; опубл. 10.03.2014, Бюл. № 7.
11. *Балаклиенко, Ю. М.* Рафинирование углеродных нанотрубок и нановолокон в вакуумных электропечах сопротивления / Ю. М. Балаклиенко, Э. Н. Мармер, С. А. Новожиллов // Альтернативная энергетика и экология. — 2005. — № 10 (30). — С. 89–92.
12. *Huang, W.* 99,9 % purity multi-walled carbon nanotubes by vacuum high-temperature annealing / W. Huang, Y. Wang // Carbon. — 2003. — Vol. 41, № 13. — P. 2585–2590. ■

Получено 24.02.16

© В. П. Рева, А. Э. Филатенков,  
Ю. Н. Мансуров, В. Г. Курявый, 2016 г.