

УДК 666.762.812

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРОВ

Представлена перспективная технология получения многослойных углеродных нанотрубок из возобновляемого растительного сырья: сфагнового мха и отходов кукурузы сорта «Катерина СВ». Показано, что при механохимической обработке аморфного углерода, синтезированного пиролизом из сфагнома бурого, происходит образование углеродных нанотрубок. Выход нанотрубок от 19 мас. % после 7 ч механоактивации и до 75 мас. % после 27 ч. При обработке аморфного углерода, полученного из отходов кукурузы, выход нанотрубок при той же продолжительности механообработки 11 и 42 мас. %.

Ключевые слова: сфагнум бурый, отходы кукурузы, пиролиз, аморфный углерод, механоактивация, углеродные нанотрубки.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в мире интенсивно используют углеродсодержащие огнеупоры. Вследствие их повышенной термостойкости, износостойчивости и высокой коррозионной устойчивости без снижения стойкости к окислению углеродсодержащие огнеупоры активно применяют в производстве чугуна и стали, для внутренней футеровки передаточных ковшей и конвертерных печей. Углеродсодержащие огнеупоры, как правило, состоят из огнеупорного заполнителя и углеродсодержащей связки. Связка может содержать диспергированные в ней наночастицы металла-катализатора или нановолокнистые структуры — углеродные или металлические нанотрубки. Металл-катализатор выбирают из группы: Ni, Co, Fe, Ti, Zr, Cr, Mn, Cu, Pt, Rh, Pd и их соединения. Перспективный способ получения углеродсодержащих огнеупоров — механическое смешивание (механоактивация) органического связующего, состоящего из фенольной смолы, дегтя, пека или их смеси, с нано- или ультрачастицами или нановолокнами заполнителя с последующим формованием и термообработкой. При термообработке углеродсодержащего огнеупора в углеродсодержащей связке образуются и самоорганизуются активные фазы в виде углеродных нановолокон или наночастиц металлов, благодаря чему повышается прочность, снижается модуль упругости и уменьшается температурный коэффициент линейного расширения углеродсодержащего огнеупора. При добавлении углеродного нановолокна (многослойных углеродных нанотрубок) в качестве заполнителя особенно эффектив-

но происходит повышение прочности, а также устойчивости к коррозии и термостойкости [1–6]. Исходя из вышесказанного, авторы настоящей работы синтезировали многослойные углеродные нанотрубки в условиях механоактивации из дешевого возобновляемого растительного сырья с низкой себестоимостью [7, 8]. Работу проводили с целью изучения механохимического формирования углеродных многослойных нанотрубок из аморфного углерода, полученного пиролизом сфагнома бурого и отходов кукурузы, для дальнейшего применения их в качестве эффективного модификатора углеродсодержащих огнеупоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углеродные нанотрубки были сформированы с применением пиролитической и механохимической технологии. В качестве исходного материала использовали мох сфагнум бурый (*Sphagnum fuscum*), а также стебель и листья кукурузы сорта «Катерина СВ», так как предварительно проведенные нами исследования показали бесперспективность использования в качестве исходного сырья для формирования углеродных нанотрубок отходов овса, пшеницы и гречихи. Растительное сырье предварительно просушивали для удаления избыточной влажности, отсеивали инородные примеси, подвергали дезинтеграторной обработке для достижения дисперсности 100–150 мкм. Модификации углерода с аморфной структурой получали при 950 °С. Для химической отмывки аморфного углерода от минеральных примесей применяли смесь растворов кислот HNO₃ (25 %) и HCl (25 %) при 100 °С.

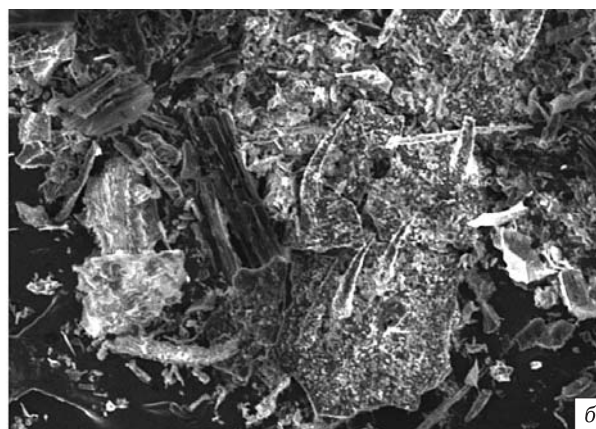
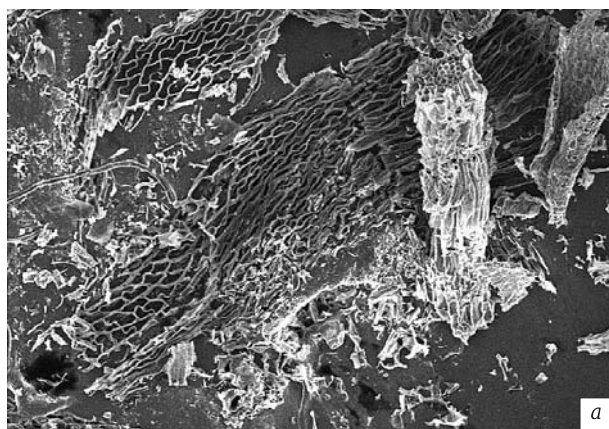


Рис. 1. Микроструктура аморфного углерода после пиролиза при 950 °С: *а* — сфагнум бурый, $\times 200$; *б* — кукуруза сорта «Катерина СВ», $\times 250$ (СЭМ)

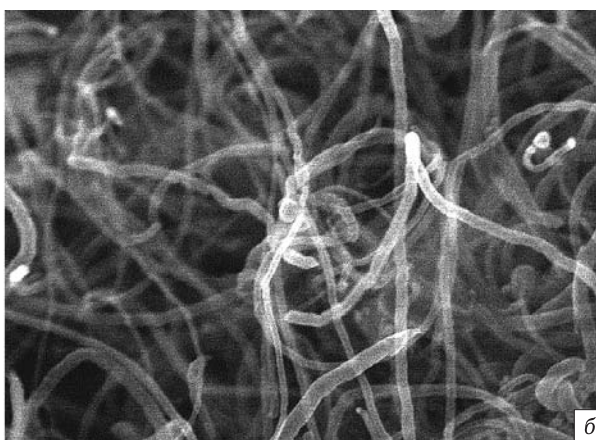
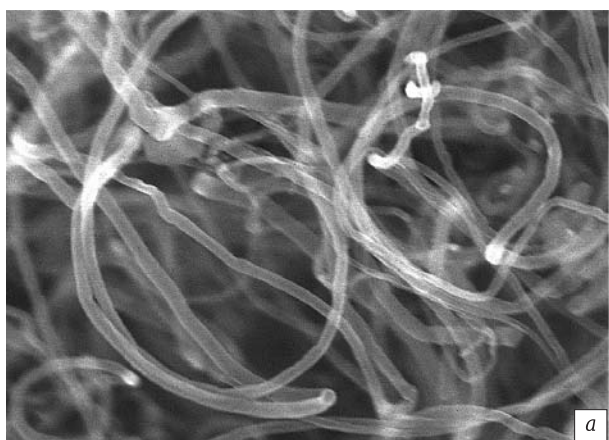


Рис. 2. Микроструктура углеродных нанотрубок после обжига в вакууме, $\times 100$. Исходное сырье: *а* — мох сфагновый; *б* — кукуруза. Время механоактивации 27 ч

Далее углеродные модификации подвергали механохимической обработке в вариопланетарной мельнице «Pulverisette-4» фирмы «Fritsch» (Германия). Эксперименты выполняли по следующему режиму: число оборотов главного диска 400 мин^{-1} , число оборотов сателлитов 800 мин^{-1} , интенсивность (отношение массы исходных материалов к массе размалывающих шаров) 1:50.

Строение нановолокнистого углерода исследовали на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения «Hitachi S5500» (Япония) с приставкой для просвечивающей микроскопии.

Для удаления аморфного углерода проводили трехступенчатый обжиг в вакууме при 220–870 °С в лабораторной вакуумной печи с графитовым электродом фирмы «Centorr Vacuum Industries» (США): первая ступень 220 °С, вторая ступень 550 °С, третья ступень 870 °С. Определение пикнометрической плотности углеродных материалов проводили согласно ГОСТ 22524.

Исследование спектров многостенных углеродных нанотрубок (комбинационное рассеивание) выполняли на спектрометре TRI VISTA 777

(TriVista Triple Raman System, модель TR 777), Германия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования были получены углеродные модификации с аморфной структурой из сфагнома бурого и отходов кукурузы при температуре пиролиза 950 °С. Морфология аморфного углерода в обоих случаях представлена фрактальной структурой в широком диапазоне дисперсности частиц (рис. 1).

Ранее проведенные исследования [9–12] позволили определить условия формирования углеродных нанотрубок в процессе механохимической обработки аморфного углерода, полученного из сфагнового мха. Было установлено, что объем нанотрубок, сформированных при механоактивации аморфного углерода, линейно зависит от продолжительности механообработки углеродного композита в вариопланетарной мельнице. Такая же зависимость выявлена и в случае формирования углеродных нанотрубок при механоактивации аморфного углерода, синтезированного из отхо-

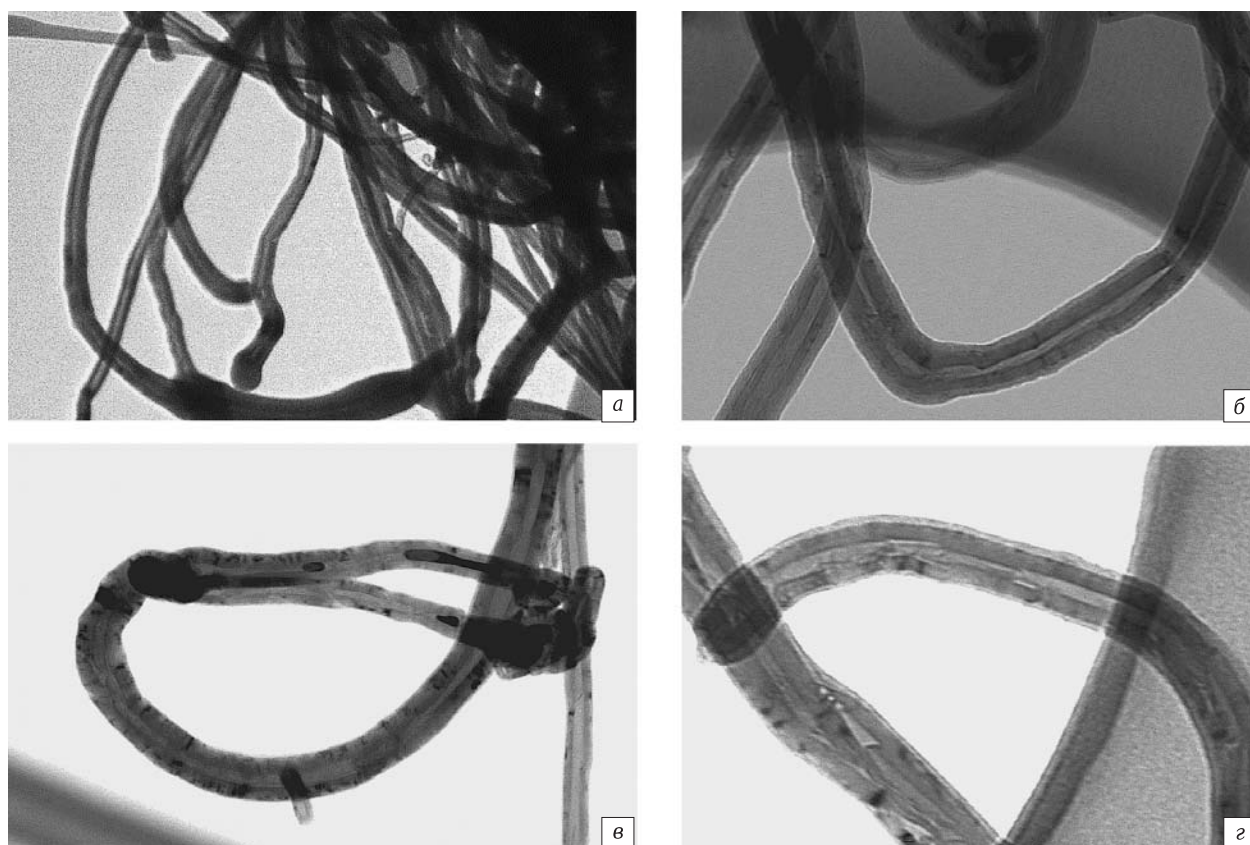


Рис. 3. Микроструктура углеродных нанотрубок после вакуумного отжига (ПЭМ). Продолжительность механоактивации, ч: а, б — 10; в, г — 27 (а, в — кукуруза, б, г — мох); а — $\times 150$; б — $\times 400$; в — $\times 250$; г — $\times 450$

дов кукурузы (рис. 2). Перед определением содержания нанотрубок проводили трехступенчатый обжиг углеродных композитов в вакууме, способствующий удалению из них аморфного углерода. Как видно (табл. 1), скорость образования углеродных нанотрубок при использовании в качестве исходного сырья отходов кукурузы значительно ниже, чем в случае применения сфагнового мха.

На рис. 3 представлена морфология углеродных нанотрубок, сформированных при различной продолжительности механоактивации аморфного углерода, полученного пиролизом из сфагнового мха и отходов кукурузы. Сформированные нанотрубки так же, как и в случае использования в качестве исходного сырья сфагнума бурого, имеют дефектную структуру типа «бамбук» и «вложенные наноконусы» (см. рис. 3, а, б, г), однако разделения нанотрубки большего диаметра (40 нм) на

две нанотрубки меньшего диаметра (20 нм) ранее не наблюдалось (см. рис. 3, в).

Основное количество углеродных нанотрубок имеет диаметр около 30 нм, присутствуют также образцы диаметром 10 и 50 нм (см. рис. 1, а), что немного меньше, чем ранее выявлено (10–70 нм)

Таблица 1. Содержание нанотрубок в углеродном композите в зависимости от времени механоактивации

Исходное сырье	Содержание нанотрубок, мас. %, при механической активации в течение, ч			
	7	10	16	27
Сфагнум бурый	18,98	43,71	52,67	74,87
Кукуруза сорта «Катерина СВ»	11,52	24,45	34,06	42,75

Таблица 2. Пикнометрическая плотность углеродного композита (числитель) и углеродных нанотрубок (знаменатель) в зависимости от времени механоактивации

Исходное сырье	Плотность, г/см ³ , при механоактивации в течение, ч				
	0	7	10	16	27
Мох сфагновый	1,38	1,31/1,23	1,22/1,17	1,18/1,12	0,96/0,88
Кукуруза сорта «Катерина СВ»	1,56	1,45/1,41	1,33/1,26	1,26/1,20	1,11/0,92

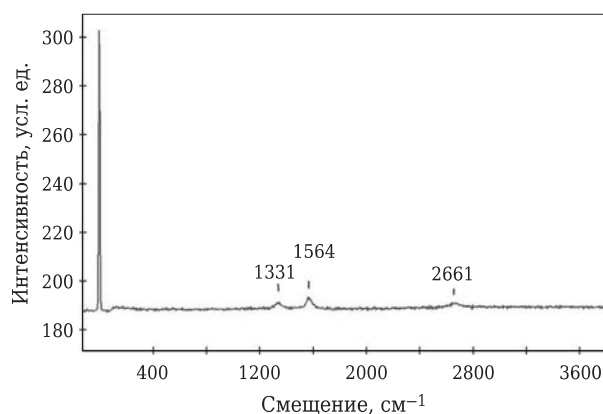


Рис. 4. Спектр многостенных углеродных нанотрубок (комбинационное рассеяние КР), сформированных в процессе механоактивации в течение 10 ч аморфного углерода, синтезированного из кукурузы

при формировании нанотрубок, полученных с использованием аморфного углерода, полученного из сфагнома бурого.

Следует отметить, что общая дефектность нанотрубок, сформированных из отходов кукурузы, выше, чем при использовании сфагнома бурого (см. рис. 2), что, вероятно, связано с более высокой плотностью исходного аморфного углерода, а следовательно, и формируемых в процессе механоактивации углеродных нанотрубок (табл. 2).

Комбинационное рассеяние (КР) многостенных углеродных нанотрубок (рис. 4) характеризуется наличием двух пиков: в области 1300 см^{-1} , что соответствует D-моду колебаний, и в области 1550 см^{-1} , что соответствует G-моду колебаний. Результаты проведенного КР показывают, что с ростом продолжительности механоактивации увеличивается дефектность углеродных нанотрубок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механоактивация аморфного углерода, полученного из возобновляемого растительного сырья — сфагнового мха и отходов кукурузы, способствует формированию многослойных углеродных нанотрубок. Установлено, что при механохимической обработке аморфного углерода, синтезированного пиролизом из сфагнома бурого, происходит образование углеродных нанотрубок. Выход нанотрубок от 19 мас. % при 7 ч механоактивации до 75 мас. % при 27 ч. При формировании из аморфного углерода, полученного из отходов кукурузы, выход нанотрубок 11 мас. % после 7 ч механоактивации и 42 мас. % после 27 ч.

Сфагновый мох и отходы кукурузы можно рассматривать как масштабный, легкодоступный, дешевый и перспективный в плане дальнейшего ис-

пользования возобновляемый материал — источник аморфного углерода для формирования нанотрубок и дальнейшего эффективного модифицирования углеродсодержащих материалов.

Библиографический список

1. **Красс, Я. Р.** Технология производства износостойчивых магнезиальных огнеупоров с точки зрения современного направления развития сталеплавильных и других процессов, экологии, ресурсосбережения, компьютеризации / Я. Р. Красс // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 12. — С. 11–12.
2. **Суворов, С. А.** Фазовые превращения огнеупоров при окислительно-восстановительных взаимодействиях компонентов / С. А. Суворов, Д. Е. Денисов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1987. — № 9. — С. 26–30.
3. **Хорошавин, Л. Б.** Углеродизация огнеупоров / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын // Огнеупоры и техническая керамика. — 1999. — № 6. — С. 4–12.
4. **Cai, Da-yong.** Поведение при высокотемпературном окислении углерод-углеродистого композиционного материала с модифицированной матрицей / Da-yong Cai, Ju-long He [et al.] // Tansujishu = Carbon Techn. — 2000. — № 2. — Р. 24–26.
5. **Пат. 2163900 РФ**, МПК 04 35/103, 35/66. Углеродсодержащий огнеупор / В. И. Энтин, Н. М. Анжеуров, Г. Е. Карась и др. ; ОАО «Семилукский огнеупорный завод». № 2000108318/03 ; заявл. 03.04.00 ; опубл. 10.03.01.
6. **Хорошин, Л. Б.** Развитие огнеупоров : науч. изд. / Л. Б. Хорошин, В. А. Кононов. — Екатеринбург : УрО РАН, 1996. — 20 с.
7. **Чаков, В. В.** Ресурсы верховых болот Нижнего Приамурья и перспективы их освоения / В. В. Чаков. — Хабаровск : ДВО РАН, 2009. — 172 с.
8. **Кравченко, Р. В.** Агробиологическое обоснование получения стабильных урожаев зерна кукурузы в условиях степной зоны Центрального Предкавказья : монография / Р. В. Кравченко. — Ставрополь, 2010. — 208 с.
9. **Онищенко, Д. В.** / Д. В. Онищенко, В. П. Рева // Кокс и химия. — 2012. — № 5. — С. 40–45.
10. **Онищенко, Д. В.** Перспективные нанокompозитные материалы на основе возобновляемых растительных ресурсов / Д. В. Онищенко, В. П. Рева, В. В. Чаков [и др.] // Металлург. — 2012. — № 9. — С. 59–62.
11. **Онищенко, Д. В.** Комплексная переработка сфагнового мха с целью получения углеродных нанотрубок / Д. В. Онищенко, В. П. Рева, В. Г. Курявый [и др.] // Кокс и химия. — 2012. — № 9. — С. 35–39.
12. **Онищенко, Д. В.** Формирование многостенных нанотрубок в результате механической активации / Д. В. Онищенко, В. П. Рева, В. В. Чаков [и др.] // Доклады Академии наук. — 2012. — Т. 447, № 4. — С. 418–420. ■

Получено 15.01.13

© Д. В. Онищенко, В. П. Рева, 2013 г.