

Механохимическая обработка аморфного углерода из сфагнома бурого с целью формирования углеродных нанотрубок

Д. В. Онищенко

Дальневосточный федеральный университет,
ул. Суханова, 8, г. Владивосток, 690950, Россия, e-mail: ondivl@mail.ru

Рассмотрен механизм формирования нановолокнистого углерода (многостенных нанотрубок) в процессе механоактивации аморфного углерода, синтезированного пиролизом сфагнового мха. Показано, что формирование нанотрубок происходит в массиве углеродных частиц. Проведены комплексные исследования сорбционных характеристик углеродных нанотрубок. Представлены зависимость сорбционной емкости углеродных нанотрубок от времени их хранения, а также влияние технологических параметров формирования нанотрубок на их способность к окислительной модификации.

Ключевые слова: мох сфагновый, высокоэнергетическая обработка, механоактивация, сорбционная способность.

УДК 544.723

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки – стабильные и высокопрочные структуры – имеют высокие модуль упругости, теплопроводность, химическую стабильность, а также приобретают полупроводниковые свойства при скручивании или сгибании [1, 2]. В настоящее время существует множество способов получения углеродных нанотрубок, но они по-прежнему остаются одним из самых дорогих материалов. Кроме того, технология очистки углеродных нанотрубок – отделение качественных от дефектных и способ их введения в другие системы – требует совершенствования.

Применение углеродных нанотрубок в качестве функциональных наноматериалов в различных областях науки и техники обусловлено их уникальными физико-химическими, технологическими и механическими свойствами. Интенсивные исследования вышеперечисленных свойств нанотрубок, а также связанные с этим прикладные разработки проводятся во многих странах мира. Интерес к этим работам объясняется, с одной стороны, необычными физико-химическими свойствами углеродных нанотрубок, благодаря которым они являются привлекательным объектом для фундаментальной науки, а с другой – широкими перспективами их прикладного использования [1, 2, 4, 7].

Сфагновые мхи как вид растительных ресурсов в благоприятных природно-климатических условиях Дальнего Востока и Западной Сибири отличаются полной возобновляемостью в течение четырех-пяти лет при условии соблюдения нормативов добычи. Среди сфагновых мхов наиболее распространены сфагнум бурый и сфагнум магелланский, как обладающие самой

большой экологической амплитудой. Кроме того, сфагнум бурый имеет очень высокую урожайность (которая достигает 38–40 т/га) благодаря своей плотной дерновине [8].

В последние годы для очистки воды все более актуальное значение приобретают природные сорбенты естественного происхождения, такие как бентонитовые глины, цеолиты, шунгизиты и другие глинистые породы, которые обладают высокой сорбционной емкостью, катионообменными свойствами, низкой стоимостью и широкой доступностью [3, 9]. Часто применяемыми сорбентами служат активные угли, которые позволяют удовлетворять постоянно возрастающие требования к качеству воды как сбрасываемой в водоемы после очистки, так и питьевой.

Активные угли получают из разнообразного углеродосодержащего сырья в некарбонизованном виде или в форме углей и коксов. Основным сырьем для получения являются: древесина, торф, каменные и бурые угли, производные нефтепродуктов [6, 10]. Среди перспективных видов сырья для получения активных углей следует отметить растительные ресурсы – отходы сельскохозяйственных культур и сфагновые виды мха, которые при пиролизе дают высокий выход углерода – 99,81–99,97% [5, 8].

Ухудшающаяся ситуация в области экологии водных ресурсов, а также сточных производственных вод требует принятия оперативных решений. В связи с этим стали появляться работы [2, 11], в которых предлагается применять углеродные нанотрубки в качестве селективных сорбентов для концентрирования микропримесей металлов: серебра, меди, вольфрама, титана, марганца, никеля и др.

Предварительно проведенные исследования [7] позволили установить условия формирования углеродных нанотрубок в процессе механохимической обработки аморфного углерода.

Цель настоящей работы – выявление взаимосвязи между параметрами формирования углеродных нанотрубок, условиями их дальнейшей модификации и сорбционными свойствами полученного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углеродные многостенные нанотрубки были сформированы с помощью разработанной пиролитической и механохимической технологий [7]. Исходным материалом служил мох сфагнум бурый (*Sphagnum fuscum*). Он предварительно просушивался, просеивался для удаления избыточной влажности и инородных примесей, подвергался дезинтеграторной обработке для достижения дисперсности 100–150 мкм. Модификацию углерода с аморфной структурой получали при температуре 950°C [7]. Далее углеродная модификация механохимически обрабатывалась на вариопланетарной мельнице Pulverisette-4 фирмы «Fritsch» (Германия). Размалывающими телами в мельнице являлись шары из твердого сплава ВК-6 диаметром 16 мм. Механореактор мельницы представлял собой герметический контейнер из коррозионно-стойкой стали с вставкой из твердого сплава ВК-6. При эксперименте применялся следующий режим: 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 с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония) с приставкой для просвечивающей микроскопии.

Исследование удельной поверхности выполняли на анализаторе удельной поверхности серии Сорбтометр – М, ЗАО «КАТАКОН» (Россия, г. Новосибирск), значение удельной поверхности устанавливали по термодесорбции азота.

Согласно литературным данным [2], сорбционные свойства УНТ (углеродных нанотрубок) по отношению к неорганическим ионам зависят не только от высокоразвитой поверхности, но и от наличия и концентрации на ней функциональных групп (-ОН, -С=О, -СООН и др.). В настоящей работе изучалась сорбция катионов серебра, меди, свинца и кадмия из водных растворов. В качестве сорбентов изучали четыре серии нанотрубок, полученных после 7, 8, 10 и 27 часов ме-

ханохимической обработки аморфного углерода. Внутри каждой серии имелись образцы, обработанные концентрированной азотной кислотой при различной температуре.

Для исследования сорбционной емкости углеродные нанотрубки 55 мин обрабатывали HNO₃ конц. при температуре 120°C в аналитическом автоклаве, затем полученные образцы промывали дистиллированной водой в ультразвуковой мойке Elmasonic S15 (Германия) в течение 45 мин до достижения нейтрального pH, после чего 15 мин обрабатывали в центрифуге и высушивали в течение 75 мин при температуре 150°C в сушильном шкафу «Binder».

Для исследования сорбции ионов Ag⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ готовили индивидуальные растворы с концентрацией 150 мг/л при соотношении Т:Ж = 0,1:25 (0,1 г углеродной нанотрубки на 25 мл раствора) в течение 130 мин при постоянном встряхивании. После установления сорбционного равновесия смесь отфильтровывали. Содержания металлов в фильтре определяли с помощью атомно-абсорбционной методики на спектрометре AAnalyst 200 (PerkinElmer, США).

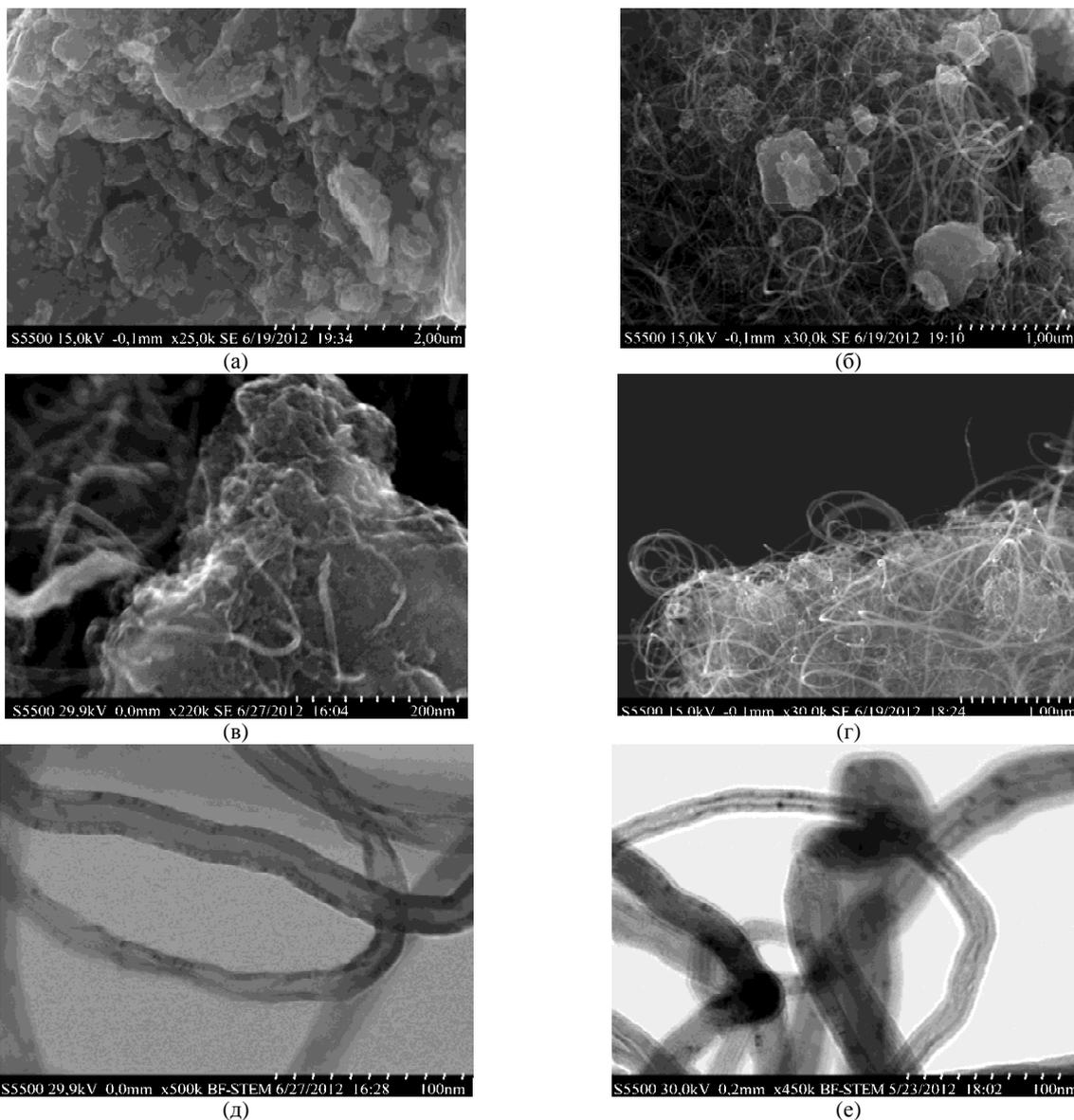
Для получения сравнительных характеристик использовали активированный уголь медицинского назначения производства ОАО «Медисорб» (г. Пермь), ОАО «Фармстандарт – лексредства» (г. Курск), ОАО «Уралбиофарм» (г. Екатеринбург), а также активированный уголь "Silcarbon Aktivkohle GmbH".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке представлено изменение формы аморфного углерода в процессе его механохимической обработки. Как видно (рисунок, а), нановолокнистый углерод не образуется в течение 6 ч механоактивации, аморфный углерод сохраняет свою округлую и пластинчатую форму. После 8 ч обработки (рисунок, б) наблюдается процесс формирования нановолокнистой структуры, который реализуется в массиве углеродной частицы (рисунок, в), при этом образуются нанотрубки диаметром до 10 нм.

После 10 ч механоактивации весь объем обрабатываемого материала состоит из углеродных нанотрубок диаметром от 10 до 70 нм (рисунок, г, д), при этом увеличение длительности механообработки вплоть до 27 ч (рисунок, е) не приводит к качественным изменениям углеродного материала.

Способность к окислительной модификации зависит от технологических параметров получения нанотрубок, в частности от времени механохимической обработки. В табл. 1 представлены



Пиролитическая модификация углерода из сфагнома бурого после механоактивации в течение, ч: (а) – 6; (б), (в) – 8; (г), (д) – 10; (е) – 27 (а, б, в, г – СЭМ изображение; д, е – ПЭМ изображение).

данные по общей кислотности нанотрубок, сформированных в течение 8–27 ч механохимической обработки и затем обработанных HNO_3 конц. при различной температуре.

Таблица 1. Кислотность углеродных нанотрубок (H^+ , ммоль/г) в зависимости от времени их формирования и температуры обработки

Время формирования углеродных нанотрубок, ч	Температура обработки в HNO_3 конц., °С		
	20	80	120
8	0,36	0,47	0,58
10	0,52	0,73	0,91
27	0,39	0,71	1,12

Как видно, максимальной кислотностью обладают углеродные нанотрубки, полученные после 27 ч механоактивации и затем обработанные

HNO_3 конц. при 120°C в аналитическом автоклаве.

Из данных работы [2] следует, что окисление (модификация) нанотрубок легче протекает в материале, имеющем в большом количестве дефекты структуры. Очевидно, что уменьшение времени механохимической обработки углеродных нанотрубок приводит к снижению их дефектности.

В табл. 2 представлены изменение сорбционной емкости углеродных нанотрубок по катионам металлов в зависимости от времени механохимической обработки и условий обработки, а также сорбционная емкость различных активированных углей (для сравнения).

Установлено, что максимальная сорбция по всем исследованным элементам наблюдается у углеродных нанотрубок, полученных после 27 ч механохимической обработки, что на 30–40%

Таблица 2. Сорбционная емкость по катионам металлов углеродных нанотрубок и активированного угля в зависимости от времени формирования нанотрубок и марки активированного угля (приведены значения при времени экспозиции – 1 ч, в скобках – данные для времени экспозиции 3 ч. Температура обработки в HNO₃ конц. – 120°C)

Углеродный материал	Сорбционная емкость, мг/г			
	Ag ⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
Углеродные нанотрубки после: – 8 ч механохимической обработки	59 (70)	51 (57)	47 (52)	37 (40)
– 10 ч механохимической обработки	63 (74)	54 (61)	51 (57)	40 (44)
– 27 ч механохимической обработки	85 (93)	70 (77)	65 (72)	59 (63)
Активированный уголь: – "Silcarbon Aktivkohle GmbH"	6,3 (7,4)	7,3 (8,5)	6,7 (7,4)	5,9 (6,4)
– ОАО «Медисорб»	9,2 (10,9)	10,3 (11,7)	8,3 (9,5)	7,3 (8,2)
– ОАО «Фармстандарт – лекарства»	9,7 (9,7)	10,2 (12,2)	7,8 (8,8)	7,2 (8,1)
– ОАО «Уралбиофарм»	7,9 (8,7)	8,9 (9,3)	7,5 (8,2)	6,9 (7,3)

Таблица 3. Сорбционная емкость по катионам металлов и удельная поверхность в зависимости от времени хранения углеродных нанотрубок (приведены значения при времени экспозиции 1 ч, в скобках – данные для времени экспозиции 3 ч)

Время хранения нанотрубок, ч	Сорбционная емкость, мг/г				Удельная поверхность, м ² /г
	Ag ⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	
2	579 (598)	511 (523)	403 (411)	390 (397)	2305
20	503 (509)	486 (495)	383 (400)	377 (399)	2183
200	197 (203)	164 (172)	128 (135)	111 (115)	1559
2000	59 (70)	51 (57)	47 (52)	37 (40)	1050

превышает сорбцию нанотрубок, сформированных после 8 и 10 ч механоактивации аморфного углерода, и на порядок выше значений, регистрируемых для исследованных марок активированных углей.

В табл. 3 приведена сорбционная емкость углеродных нанотрубок, полученных в результате механохимической обработки аморфного углерода в течение 8 ч, в зависимости от времени хранения углеродного материала (прошедшего с момента окончания формирования нанотрубок).

Как видно, увеличение времени хранения приводит к значительному снижению сорбционной емкости и удельной поверхности углеродных нанотрубок. Наиболее значительное снижение сорбционной емкости и удельной поверхности нанотрубок, сформированных в процессе механохимической обработки, наблюдается в первые 200 ч хранения углеродного материала, что необходимо учитывать в практике использования данного материала в качестве сорбента.

ВЫВОДЫ

1. Сформирована нановолокнистая модификация углерода в процессе механоактивации аморфной модификации углерода, полученной пиролизом сфагнового мха при температуре 950°C, состоящая из многостенных нанотрубок диаметром от 10 до 70 нм.

2. Представлены комплексные исследования сорбционных свойств углеродных нанотрубок.

3. Установлено, что способность к окислительной модификации углеродных нанотрубок зависит от времени их формирования в процессе механохимической обработки.

4. Показано, что определяющим фактором, влияющим на величину сорбционной емкости углеродных нанотрубок, является длительность хранения нановолокнистого материала. Минимальному времени хранения углеродного материала соответствуют максимальная удельная поверхность и наибольшая сорбционная емкость нановолокнистого углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. *Российский химический журнал*. 2002. **1**(5), 50–56.
2. Гражулене С.С., Редькин А.Н., Телегин Г.Ф., Золотарева Н.И. Исследование углеродных наноматериалов как потенциальных сорбентов для концентрирования примесей в атомно-спектроскопических методах анализа. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. **74**(9), 7–11.
3. Дудина С.Н., Свергузова С.В., Кирюшина Н.Ю. Влияние УФ-обработки глин на эффективность очистки модельных растворов от ионов никеля и железа (III). *Экология и промышленность России*. 2008. (5), 47–48.

4. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. *Успехи физических наук*. 2002. **172**(4), 403–404.
5. Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Федорищева Г.А. Исследование состава неорганических компонентов шелухи и соломы гречихи. *Журнал прикладной химии*. 2005. **78**(2), 324–328.
6. Кузьмина Р.И., Штыков С.Н., Панкин К.Е. и др. Пирогенетическая переработка некоторых древесных отходов и отходов лущения семян. *Химия растительного сырья*. 2010. (3), 61–65.
7. Онищенко Д.В., Рева В.П. Углеродные модификации из растительного сырья для формирования функциональных материалов. *Кокс и Химия*. 2012. (5), 40–45.
8. Чаков В.В. *Ресурсы верховых болот Нижнего Приамурья и перспективы их освоения*. Монография. Хабаровск: Изд-во ДВО РАН, 2009, 172 с.
9. Халявка Т.А., Карпенко Г.Ф., Опенько Н.М. и др. Углеродные и синтетические сорбенты для обеззараживания питьевой воды от холерного вибриона. *Химия и технология воды*. 1998. **20**, 330–335.
10. Щукина А.В., Епифанцева Н.С., Симкин Ю.Я. и др. Кора сплавной пихты сибирской – сырье для производства древесно-угольных материалов. *Химия растительного сырья*. 2006. (2), 61–62.
11. Merkoci A. Carbon Nanotubes: Exciting New Materials for Microanalysis and Sensing. *Microchim. Acta*. 2006. **152** (3–4), 155–157.

Поступила 16.10.12

После доработки 26.12.12

Summary

Under consideration is the mechanism of the formation of multiwalled nanotubes in the mechanical activation of amorphous carbon synthesized by pyrolysis of sphagnum moss. The formation of nanotubes is shown to take place in the array of carbon particles. The complex study of the sorption characteristics of carbon nanotubes has been carried out. The dependence of the sorption capacity of carbon nanotubes on the time of storage as well as the effect of the process parameters on the formation of nanotubes on their ability to oxidative modification are presented.

Keywords: moss sphagnum fuscum, high-energy processing, mechanoactivation, sorption capacity.