

УДК 661.66:677.4+621.78

**О.В. Щербицька, В.В. Гарбуз, В.Д. Кліпов, В.П. Сергєєв,  
І.В. Кононко, В.М. Клевцов, Н.В. Кононко**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України  
м. Київ, вул. Кржижановського, 3, Україна, 03680

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦІЇ ТА КАРБОНІЗАЦІЇ ГІДРАТЦЕЛЮЛОЗНИХ ВОЛОКОН**

### **Частина II. КОНЦЕНТРАЦІЯ ПАРАМАГНІТНИХ ЦЕНТРІВ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРОДУКТІВ ПІРОЛІЗУ ГІДРАТЦЕЛЮЛОЗНИХ ВОЛОКОН ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОВОЛОКОН**

**Ключові слова:** гідратцелюлоза, термодеструкція, карбонізація, вуглецеві нановолокна

*При термодеструкції та карбонізації гідратцелюлозних волокон отримано міцний вуглецевий матеріал, який складається з нановолокон і гранулярних наночастинок у вигляді графітових нанопакетів та  $\text{SiO}_2$ , що підтверджено методами ЕПР і фракційного окиснення. Вивчено зміни міцності карбонізованого матеріалу залежно від концентрації активної домішки. Розроблено двовимірну моноатомну модель графеноподібного вуглецю.*

У частині I цієї статті було висвітлено результати дослідження залежності термічних перетворень гідратцелюлозних волокон (ГЦВ) від температурних і часових (кінетичних) умов карбонізації, масштабного фактора та наявності активної домішки (АД) [1]. Показано, що в області температур 493–573 К відбувається глибока деструкція полімеру зі зниженням ступеня полімеризації, розривної міцності волокна та втратою маси. Процеси полімеризації й формування вуглецевих волокон переважно супроводжуються підвищенням показників механічних властивостей зазначених волокон. У разі відсутності полімеризації вуглецю суттєвого поліпшення розривно-механічних властивостей не слід очікувати. Було встановлено, що АД не впливає на склад газоподібних продуктів піролізу, проте є важливим компонентом при формуванні структури й міцності вуглецевих волокон [1], тому було б доречним вивчити концентраційні залежності впливу АД на розривну міцність вуглецевих нановолокон.

Процес піролізу супроводжується підвищенням ступеня наногрануляції піролітичного матеріалу та збільшенням кількості розірваних хімічних зв'язків з утворенням неспарених електронів. За

© О.В. ЩЕРБИЦЬКА, В.В. ГАРБУЗ,  
В.Д. КЛІПОВ, В.П. СЕРГЄЄВ,  
І.В. КОНОНКО, В.М. КЛЕВЦОВ,  
Н.В. КОНОНКО, 2010

даними методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), парамагнітні комплекси з неспареними електронами розглядаються як парамагнітні центри (ПМЦ). При цьому максимальна концентрація ПМЦ збігається з мінімальним значенням розривної міцності. Підвищення ступеня полімеризації піролітичного матеріалу супроводжується зменшенням кількості ПМЦ внаслідок утворення нових хімічних зв'язків між атомами вуглецю. Під час вимірювання концентрації парамагнітних центрів було встановлено, що в області температур 673–773 К утворюється максимальна концентрація ПМЦ, яка зменшується при підвищенні температури обробки.

У роботі наведено результати досліджень розривної міцності та концентрації ПМЦ піролітичного матеріалу в області температур 473–1073 К, здійснено його ідентифікацію, виконано повний елементний аналіз, визначено вміст вуглецевих наночастинок. За допомогою моделі окисненого графенового шару розраховано середній діаметр поперечно-шаруватих та конусно-шаруватих вуглецевих волокон.

Шляхом застосування різних концентрацій АД передбачалося за зміною механічних властивостей оцінити ступінь формування наночастинок вуглецевих волокон.

### Методи та матеріали

У роботі використано методи ЕПР [2] й аналітичної хімії для визначення хімічного складу зразків [3, 4].

Концентрацію ПМЦ з неспареними електронами (розмірність  $N \cdot 10^{-18}/\text{г}$ ) у зразках вимірювали методом ЕПР на радіоспектрометрії РЕ-1306 за стандартних умов після термовакуумування ( $T = 300 \text{ К}$ ,  $p = 0,01 \text{ Па}$ ). Зразки попередньо піддавали ступеневій термопіролітичній обробці при 473–1073 К. Розривну міцність піролітичного матеріалу визначали на зразках стрічок розміром  $0,05 \cdot 0,2 \text{ м}$  згідно з ГОСТ 29104.4-91.

Для ідентифікації вуглецевих наночастинок у досліджуваних об'єктах (сажі, графітах, нааноалмазах, наночастилинах, а також волокнистих вуглецевих матеріалах) розроблено метод фракційного окиснення вуглецевих наноматеріалів, що являє собою кулонометричний варіант ступеневої температурної карбоксометрії. Область робочих температур становить 573–1623 К. Поточні значення масової частки вуглецю, що згорів ( $X_c$ , %), температури ( $T$ , К) та часу ( $\tau$ , с) визначали через 0,5–1,0 хв. Окиснення в потоці очищеного кисню відбувалося впродовж 40 хв. Маса проби становила 5,00–10,00 мг. Повноту окиснення газів, що виділялися за низьких температур (573–873 К), забезпечували допалювальним пристроєм. Контрольний дослід визначення загального складу вуглецю ( $X_{\text{сгар}}$ ) провадили з окремої наважки при 1473 К. Відносне квадратичне відхилення ( $S_c$ ) становило  $\pm 3,0$  мас.% [5]. Области температур окиснення індивідуальних форм нановуглецю у вуглецевих наноматеріалах наведено в табл. 1 [6].

Метод розрахунку середнього діаметра поперечно-шаруватих та конусно-шаруватих вуг-

Таблиця 1. Области температур окиснення індивідуальних форм нановуглецю у вуглецевих наноматеріалах [6]

Групи вуглецевих наночастинок									
наноцибулини		нанографіт		нановолокна			нанотрубки		нанонитки
									
Температури дискретної окисно-відновної ідентичності вуглецевих наночастинок, К									
633, 673	753	813	873	923	973	1013	1053	1073	1153, 1193, 1273, 1373

лецевих волокон розроблено авторами роботи [7] у результаті узагальнень експериментальних даних про склад і структуру стереоізоотопів графенового шару вуглецю t-C<sub>g</sub> та нітриду бору [8].

Запропоновано двовимірну моноатомну за товщиною модель наноформ, периметрично симетричну головній осі 6<sub>3</sub>-порядку [7]. Із використанням значень міжплощинних відстаней з'явилася змога оцінки реальних тривимірних зразків.

Згідно з роботою [9], необоротна адсорбція кисню графеновим шаром вуглецю проходить за температури понад 673 К. Подальше відщеплення O<sup>2-</sup> при нагріванні відбувається лише у вигляді CO/CO<sub>2</sub>. Поверхня t-C<sub>g</sub> хімічно інертна. Кисень приєднується до периметричних атомів вуглецю.

Здійснено порівняльний аналіз геометричних та силових характеристик хімічного зв'язку в площині sp<sup>2</sup>-гібридизації інертної поверхні й хімічно активного периметра атомів вуглецю [9], атомів Н та О за допомогою атомно-іонних радіусів за Слейтером та електронегативностей за Олредом–Роховим [10, 11].

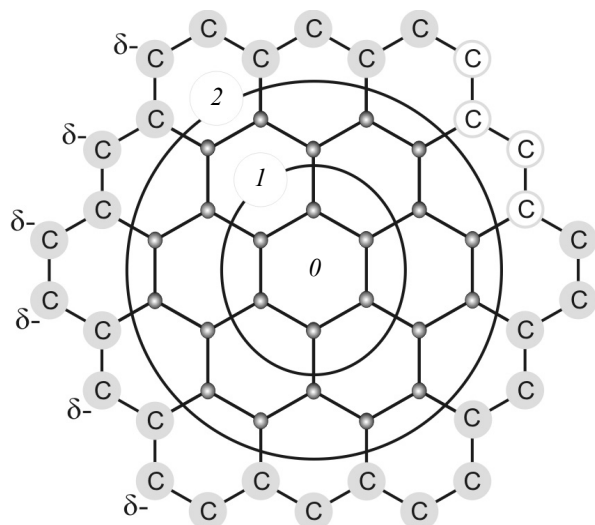


Рис. 1. Схема елементарної частинки t-C<sub>g</sub>:  
 ● – вуглець внутрішнього шару;  
 с – вуглець зовнішнього шару

Таблиця 2. Склад і середній розмір елементарних частинок t-C<sub>g</sub>

№ зразка	Ступінь макроциклізації	X <sub>O</sub> ± 0,1, мас. %	d <sub>а сер</sub> ± 0,2, нм
1	1	25,0	0,7
2	2	19,5	1,5
3	3	15,4	2,4
4	4	12,6	3,3
5	5	10,6	4,2
6	6	9,2	5,0
7	7	8,1	5,9
8	8	7,2	6,8
9	9	6,5	7,7
10	10	5,9	8,6
11	11	5,5	9,4
12	13	4,7	11,2
13	15	4,1	12,9
14	17	3,7	14,7
15	19	3,3	16,4
16	21	3,0	18,2

Було показано, що периметричні атоми C<sup>4+</sup> в t-C<sub>g</sub> за наявності неспарених електронів мають негативний заряд (рис. 1).

Склад і розмір частинок t-C<sub>g</sub> залежать від ступеня макроциклізації, який чисельно дорівнює натуральному ряду цілих чисел 0; 1; 2; ... n. При цьому кількість атомів N<sub>C</sub>, N<sub>O</sub>, молекулярна маса частинок M<sub>t-Cg</sub>, а також вміст елементів (мас.%) X<sub>C</sub>, X<sub>O</sub> описуються такими алгебраїчними рівняннями:

$$N_C = 6 \Sigma (2n + 1) \quad (1)$$

$$N_O = 6n \quad (2)$$

$$M_{t-Cr} = N_C A_C + N_O A_O \quad (3)$$

$$X_C = N_C A_C \cdot 100\% / M_{t-Cr} \quad (4)$$

$$X_O = N_O A_O \cdot 100\% / M_{t-Cr} \quad (5)$$

де A<sub>C</sub>, A<sub>O</sub> – атомні маси.

Середній діаметр частинок залежно від ступеня макроциклізації обраховано з використанням внутрішнього шарового параметра a = 0,2504 нм [8] згідно з рівнянням:

$$d_{a сер} = a \cdot \cos \beta \cdot (2n + 1) \quad (6)$$

де β = 30°.

Залежність розміру та складу оксиду графену від ступеня макроциклізації наведено в табл. 2.

### Результати дослідження та обговорення їх

Результати механічних випробувань продуктів піролізу (наношихти) гідратцелюлозних волокон в області температур 473–1173 К наведено на рис. 2. Як видно з рисунка, стрімке зменшення розривного навантаження піролітичного матеріалу спостерігається від 480 К й сягає мінімального значення за  $T = 720 \pm 10$  К. Подальше підвищення температури до 1173 К за відсутності АД не призводить до суттєвого збільшення розривної міцності. Застосування АД у кількості 1,0–4,0 мас.% активізує процеси консолідації (наногрануляції) та полімеризації вуглецевих волокон, про що свідчить значне збільшення міцності вуглецевої тканини з максимумом при 1173 К. Можна зробити висновок про пряму залежність активізувального впливу АД від її вмісту в складі вихідного гідратцелю-

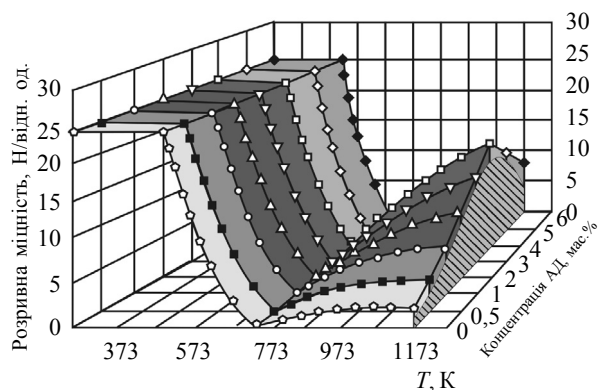


Рис. 2. Залежність розривної міцності піролітичного матеріалу від концентрації АД й температури термічної обробки: вихідна тканина (○); тканина, оброблена АД із концентрацією 0,5 мас.% (■); 1,0 мас.% (○); 2,0 мас.% (△); 3,0 мас.% (▽); 4,0 мас.% (□); 5,0 мас.% (◇); 6,0 мас.% (◆)

Таблиця 3. Компонентні характеристики мінеральної складової вуглецевих волокон

Назва зразка	Масова частка $\chi^*$ , мас.%			
	SiO <sub>2</sub>	O	N	H
Вуглецеве волокно	3,31	4,00	0,14	0,001

\*Основа – вуглець

лозного волокна. Подальше підвищення концентрації АД практично не впливає на розривну міцність піролітичного матеріалу. Це свідчить про те, що процес формування вуглецевих волокон має каталітичний характер і відбувається як за газопіролітичним механізмом, так і за дифузійним у присутності твердої фази [12, 13]. Прямим підтвердженням цих процесів є концентраційні зміни ПМЦ у продуктах розкладу гідратцелюлозних волокон.

Температурну залежність концентрації ПМЦ у піролітичному матеріалі наведено на рис. 3. Як видно з рисунка, мінімумові розривної міцності при 720 К (рис. 2) відповідає максимум концентрацій ПМЦ, що обумовлено перебігом процесу піролітичного подрібнення (наногрануляції) частинок матеріалу. Зі збільшенням температури спостерігається зростання ступеня полімеризації вуглецю, що супроводжується зменшенням концентрації ПМЦ до рівня вихідного матеріалу (гідратцелюлозних волокон). Таким чином, піролітичний метод одержання наноструктурних вуглецевих волокон із гідратцелюлози включає реакційну наногрануляцію вуглецевого прекурсора (передматеріалу). При-

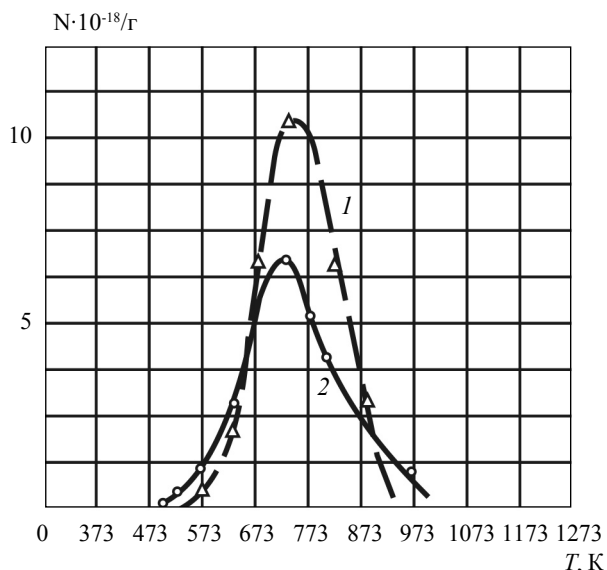


Рис. 3. Температурна залежність концентрації парамагнітних центрів у піролітичному матеріалі за тривалості нагрівання 8 год (1) та 106 год (2)

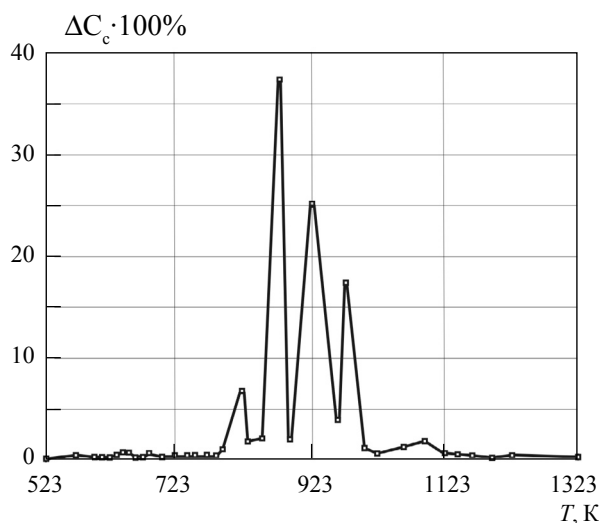


Рис. 4. Окиснювальні характеристики зразків вуглецевого волокна після відновної екстракції

Таблиця 4. Вміст вуглецевих наночастин у вуглецевій складовій волокон

Назва зразка	Масова частка $\gamma$ , мас.%			
	873 К	923 К	973 К	1013 К
Вуглецеве волокно	7,4 (графітові нанопакети)	38,8 (поперечно-шаруваті нановолокна)	26,4 (конусно-шаруваті нановолокна)	19,8 (скручені нановолокна)

сутність АД забезпечує консолідацію наночастинок шляхом полімеризації вуглецю у волокні.

Із метою встановлення складу вуглецевих волокон було використано методи елементного та хімічного фазового аналізу, результати яких наведено в табл. 3 [14] і на рис. 4.

Хімічний фазовий аналіз окиснення вуглецевої складової показав наявність чотирьох вуглецевих наночастин із піками окиснення за температур 873, 923, 973 та 1013 К (рис. 4, табл. 4).

Оцінено вміст кисню (табл. 3) у вуглецевих наночастинках. У щільній упорядкованій фракції графітових нанопакетів кількість домішкового кисню є мінімальною – на рівні 0,1 мас.%. Аналогічно це стосується й скручених нановолокон, у яких окисненими є лише кінці. Основна маса атомів  $O^{2-}$ , що не входить до складу  $SiO_2$ , зв'язана із зовнішніми периметричними атомами

вуглецю, які належать до поперечно- та конусно-шаруватих нановуглецевих волокон. У перерахунку на ці наночастини масова частка кисню становить 3,31 мас.%.  
За допомогою обчислювальної моделі графенового шару (табл. 2) було проведено оцінку середнього діаметра зазначених нановолокон [7]. Її результати свідчать, що встановленому вмістові кисню відповідає середній діаметр нановолокон 16,4 нм.

### Висновки

Установлено, що отриманий вуглецевий матеріал являє собою консолідований наноккомпозит, що складається з різних типів вуглецевих нановолокон і гранулярних наночастинок у вигляді графітових нанопакетів та  $SiO_2$ .

Показано, що утворення матеріалу відбувається протягом одного піролітичного циклу, який містить усі процеси класичної керамічної технології синтезу композитних матеріалів від підготовки вихідної сировини до одержання готової продукції.

Аналіз ЕПР-спектрів і результатів дослідження механічних властивостей піролітичного матеріалу свідчить, що мінімумові розривної міцності відповідає максимум концентрації парамагнітних центрів і навпаки. Активна домішка впливає на процес полімеризації вуглецевих волокон, забезпечуючи консолідацію наночастинок вуглецю.

Завдяки розробленій авторами моделі молекулярного шару графеноподібного вуглецю з'явилася можливість визначити з урахуванням міжплощинних відстаней між цими шарами загальну та активну поверхню тривимірних матеріалів (вуглецевих нановолокон) та середню кількість вільних радикалів. Це дає змогу кількісно оцінити залежність адсорбційних характеристик від середнього розміру та периметра складових елементарного вуглецевого волокна.

При термодеструкції і карбонізації гидратцеллюлозних волокон отриман прочный углеродный материал, состоящий из нановолокон и гранулярных наночастиц в виде графитовых нанопакетов и  $SiO_2$ , что подтверждено методами ЭПР и фракционного окисления. Изучены изменения

прочности карбонизированного материала в зависимости от концентрации активной добавки. Разработана двумерная монокристаллическая модель графеноподобного углерода.

**Ключевые слова:** гидратцеллюлоза, термодеструкция, карбонизация, углеродные нановолокна

Through thermal destruction and carbonization of hydrate cellulose fibers, a strength carbon material composed of nanofibers and granular nanoparticles in the form of graphite nanopackets and SiO<sub>2</sub> has been obtained, which is confirmed by methods of EPR and fraction oxidation. The changes in the carbonized material strength depending on the content of active additive have been investigated. The two-dimension monatomic model of graphenelike carbon has been devised.

**Key words:** hydrate cellulose, termodestruction, carbonization, carbon nanofibers

1. Дослідження процесів формування вуглецевих наноструктур при термодеструкції та карбонізації гідратцелюлозних волокон. Ч. I. Вивчення складу та фізико-хімічних властивостей газоподібних і твердих продуктів термодеструкції гідратцелюлози / Щербицька О.В., Гарбуз В.В., Кліпов В.Д. та ін. // Наноструктурное материаловедение. – 2010. – № 2. – С. 24–31.
2. Блюхенфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение ЭПР в химии. – Новосибирск: Изд-во Сиб. отд. АН СССР, 1982. – 273 с.
3. Коришун М.О., Геазман Н.Э. Аппаратура для количественного органического микроанализа. Сообщение 1 (углерод и водород) // Заводская лаборатория. – 1946. – № 1. – С. 109–114.
4. Козир М., Файнберг Э.З., Михайлов Н.В. Измерение плотности полимеров методом электромагнитного поплава // Высокотемпературные соединения. – 1960. – 2, № 3. – С. 444.
5. Концепция закономерности осаждения углеродных наноструктурных материалов (УНМ) при разложении СО / В.В. Гарбуз, В.И. Корнилова, Л.Н. Кузьменко, В.Б. Муратов // Тез. докл. VIII Междунар. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (ICHMS'03). – К., 2003. – С. 602–603.
6. Гарбуз В.В., Захаров В.В. Особенности образования и окисления углеродных наноструктурных материалов // Наноструктурное материаловедение. – 2007. – № 1. – С. 74–83.
7. Экспериментальная основа и модель разупорядоченного графитоподобного слоя нитрида бора / Петрова В.А., Яковлев А.В., Кузьменко Л.Н. и др. // Тез. докл. II Междунар. самосоновской конф. «Материаловедение тугоплавких соединений». – К., 2010. – С. 139.
8. О примесях в нанокристаллических порошках графитоподобного нитрида бора и их роли в процессе фазовых превращений при ударном сжатии / Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Гарбуз В.В. и др. // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 2. – С. 25–32.
9. Boehm H.P. Chemical identification of the surface groups // Advances in Catalysis. – 1966. – 16. – P. 179–274.
10. Дэй К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия: Пер. с англ. – М.: Химия, 1976. – С. 133–142.
11. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Индебом В.Л. Современная кристаллография. Структура кристаллов. – М.: Наука, 1979. – Т. 2. – С. 82–88.
12. Фуллерены – основа материалов будущего / Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П. и др. – К.: АДЕФ-Украина, 2001. – 148 с.
13. Мележик А.В., Семенов Ю.И., Янченко В.В. Нанотрубки углеродные материалы // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (ICHMS'05). – К., 2005. – С. 478–479.
14. Закономерности окисления наночастиц в составе углеродной матрицы / В.В. Гарбуз, В.В. Захаров, Л.Н. Кузьменко, С.В. Нужда // Тез. докл. IX Междунар. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (ICHMS'05). – К., 2005. – С. 704–705.