

Синтез нановолоконного гибридного композита из обработанного карбамидом окисленного угля, полученного путем активации K_2CO_3 карбонизированной лигноцеллюлозы

Ж.М. Жандосов^{1,2*}, А.Ж. Байменов^{1,3}, С. Азат^{1,4}, Ш. Султахан^{1,2,4},
Р.Г. Абдулкаримова^{1,2}, Б.Т. Лесбаев^{1,2}, Е.О. Досжанов^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}

¹Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

³National Laboratory Astana, Назарбаев Университет, пр. Кабанбай Батыра, 53, г. Астана, Казахстан

⁴Лаборатория инженерного профиля, Satbayev University, ул. Сатпаева, 22 а, Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

В исследовании было получено бамбукообразное углеродное нановолокно (УНВ), сформированное на порошкообразном N-функционализированном активированном угле (АУ), с помощью общепринятых методов: карбонизации рисовой шелухи во вращающемся стальном реакторе с последующей активацией карбонатом калия, промывкой водой, окислением азотной кислотой, пропиткой карбамидом и последующим отжигом в токе аргона при 950 °С в кварцевом трубчатом реакторе. В процессе выгрузки реактора из печи происходила ресублимация продуктов пиролиза карбамида, приводящая к образованию композита АУ/УНВ. Физико-химические свойства полученного материала исследовали различными методами, включая низкотемпературную адсорбцию азота, РФЭС, СЭМ/ЭДРС, а также ПЭМ. По результатам низкотемпературной адсорбции азота было установлено, что полученный микро-мезопористый материал обладает высокой удельной поверхностью и большим объемом нанопор; согласно результатам РФЭС и ЭДРС было показано, что компонент АУ полученного композита содержит значительное количество ковалентно связанного азота (до 1,4 %), на микроснимках СЭМ и ПЭМ отчетливо видны бамбукообразные УНВ в диапазоне размеров 90-3000 нм, некоторые из которых содержат микрочастицы карбида железа. Разработан простой одnoreакторный синтез гибридного композита на основе азотсодержащего АУ/УНВ из окисленного АУ и карбамида, имеющего потенциал применения в качестве электродного материала для электрохимических процессов, эффективных углеродных адсорбентов и катализаторов для различных процессов.

Ключевые слова: углеродное нановолокно, пиролиз, карбамид, функционализация, азотсодержащий активированный уголь.

1. Введение

Активированные угли (АУ) – это многофункциональные материалы с широким спектром применений, например, сорбция, ионный обмен, катализ, электрохимические процессы и др. Наличие различных элементов (O, S, N, P, B, Si и др.) в качестве гетероатомов в углеродной матрице или в виде поверхностных функциональных групп фундаментально влияет на эффективность АУ в сорбционных процессах, таких как электрохимические и катализируемые реакции или газоразделение. Введение атомов азота в АУ усиливает активность поверхности в процессах,

сопровождающихся переносом электрона, при восстановлении молекулярного кислорода или электроположительных ионов металлов, окислении гидридов и органических веществ и др. [1]. Поэтому актуальной задачей является разработка технологии получения АУ, содержащих атомы азота в различных химических состояниях. Азотсодержащие угли можно получить несколькими способами: 1) карбонизация и активация N-содержащих (со)полимеров и смолы: матрицы акрилонитрила, винилпиридина и др.; 2) термообработка АУ в азотсодержащей атмосфере, например, в $(CN)_2$, NH_3 и др.; 3) термообработка окисленных АУ после пропитки азотсодержащими соедине-

ниями, например карбамидом, цианотриамидом и др. [1-2].

В то же время, рисовая шелуха (РШ) является распространенным побочным продуктом сельского хозяйства; его предполагаемое годовое мировое производство составляет более 140 миллионов тонн [3]. В странах, выращивающих рис, РШ имеет минимальную коммерческую ценность и традиционно сжигается или выбрасывается на свалку. РШ плохо разлагается бактериями, а ее сжигание приводит к загрязнению воздуха, что делает актуальным поиск более экологически чистых способов ее утилизации [2]. В странах-производителях риса РШ используется в качестве топлива. Однако этот продукт характеризуется низкой теплотворной способностью (13-15 МДж/кг) и высокой зольностью, большая часть которой состоит из кремнезема [3, 4]. Преобразование РШ в активированный уголь, который обладает хорошими адсорбционными свойствами, может не только повысить ценность продукта, образуя полезный композитный материал углерод/кремнезем, но также уменьшить проблемы, присущие современным методам утилизации этого растительного отхода [3-5].

В исследовании представлены результаты однореакторного метода синтеза модифицированного азотсодержащими функциональными группами углеродного гибридного нанокompозита на основе окисленного азотной кислотой АУ, полученного из активированной поташом карбонизированной РШ, а также нановолокна, полученные пиролизом карбамида. Азотсодержащий углеродный гибридный нанокompозит может найти применение в электрохимических, адсорбционных и каталитических процессах.

2. Экспериментальная часть

2.1. Получение $KPШ@K_2CO_3-950N$

В типичном эксперименте в качестве предшественника мы использовали рисовую шелуху (РШ). РШ карбонизировали в стальном вращающемся реакторе в течение 20 мин при 500 °С (выход 40 %). Карбонизированную РШ (КРШ) пропитывали карбонатом калия, массовое соотношение пропитки КРШ/ K_2CO_3 :1/4, и активировали при 950 °С в течение 1 часа. Полученный продукт $KPШ@K_2CO_3-950$ промывали до pH-8 и сушили (выход 33 %). Методика N-функционализации, которую мы выбрали для окисленного азотной кислотой АУ на основе РШ ($KPШ@$

$K_2CO_3-950-HNO_3$) для создания пиррол/пиридинподобной углеродной матрицы, описана в наших предыдущих исследованиях (лаборатория Нанобиотехнологии, Институт проблем горения) [3-5]. Согласно методике, окисленный КРШ@ $K_2CO_3-950-HNO_3$ пропитывали насыщенным спиртовым раствором карбамида (модифицирующий агент), массовое соотношение пропитки КРШ@ $K_2CO_3-950-HNO_3$ /карбамид – 3/2, и упаривали в фарфоровой чашке. Смесь помещали в кварцевую лодочку и подвергали отжигу при температуре 950 °С в трубчатом кварцевом реакторе, размещенном в горизонтальной электрической печи, в среде аргона (скорость потока газа – 5 л/ч) в течение 45 мин. Затем, при раскаленном кварцевом реакторе, быстро вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Конечный продукт $KPШ@K_2CO_3-950N$ выгружали из кварцевой лодочки и сушили при температуре 105 °С до постоянной массы (выход – 83,3 %).

2.2. Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)

Исследования морфологии образцов углеродных материалов проводили с помощью СЭМ на электронном микроскопе QUANTA 3D 200i (FEI, США) с ускоряющим напряжением 30 кВ.

2.3. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС)

Для проведения локального анализа химического состава испытуемых образцов полученные материалы были исследованы на электронном микроскопе QUANTA 3D 200i, оборудованном ЭДРС-спектрометром, с использованием полупроводникового детектора (полимер, окошко $d = 0,3$ мм) с энергетическим разрешением 128 эВ, а также с помощью анализатора на электронном микроскопе JED-2300 (JEOL, Япония), предназначенным для растровых электронных микроскопов (РЭМ) с термоэмиссией, полностью интегрирующихся в систему управления РЭМ. ЭДРС-анализ может быть запущен простым указанием точки анализа на изображении, получаемом с РЭМ.

2.4. Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Морфологические особенности и размеры нанотрубок оценивали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 1011 (JEOL,

Япония) с разрешением до 0,3 нм при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы диспергировали в бидистиллированной воде, а затем наносили на стандартные медные сетки, покрытые коллодием; сетки помещали в держатель, который водворяли в камеру электронного микроскопа.

2.5. Метод низкотемпературной адсорбции азота

Информацию о микро-мезопористой текстуре (область от 1,7 до 300 нм) углеродных образцов получали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-1 (Quantachrome, США) после предварительной тренировки образцов, проводимой при 200 °С и остаточном давлении менее 0,001 мм.рт.ст. Далее проводили измерения изотерм адсорбции/десорбции азота при температуре жидкого азота 77 К в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,991 и их стандартную обработку по методу Barret-Joyner-Halenda (BJH) с применением условной модели цилиндрических пор с расчетом суммарной поверхности S_{Σ} и поверхности микропор S_{μ} методом Брунауэр-Эммет-Теллера (БЭТ), суммарного объема пор V_{Σ} ; объема микропор V_{μ} ; среднего диаметра пор D_{cp} (с учетом микро- и мезопор) и метода теории функционала плотности (Quench Solid Density Functional Theory – QSDFT).

2.6. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

Исследования методом РФЭС проводили с использованием системы ESCALAB 250 Xi (Thermo

Scientific), снабженной Al/K α -источником монохроматического рентгеновского излучения, полусферическим анализатором энергии электронов, магнитной линзой и видеокамерой для визуального контроля позиции анализируемой пробы.

3. Результаты и обсуждение

В ходе получения конечного нитрифицированного продукта углеродного материала (УМ) КРШ@K₂CO₃-950N был замечен необычный феномен: вопреки ожиданиям, текстура УМ оказалась неоднородной, на поверхности содержимого кварцевой лодочки с продуктом сформировался объемный войлокоподобный слой, тогда как основная часть имела типичную для АУ порошкообразную консистенцию.

3.1 Текстурные характеристики и распределение пор по размерам КРШ@K₂CO₃-950N

Образец основного количества ожидаемого дисперсного гранулированного УМ исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. На рис. 1 представлены изотерма адсорбции/десорбции азота, а также кривая дифференциального распределения пор по размерам, рассчитанная согласно методу QSDFT (теория функционала плотности твердого тела), со значениями удельной поверхности (рассчитанными по методам BET и QSDFT), общего объема пор (V_{QSDFT}) и соотношением объемов микро- (V_{mic}) и мезопор (V_{meso}) для образца КРШ@K₂CO₃-950N.

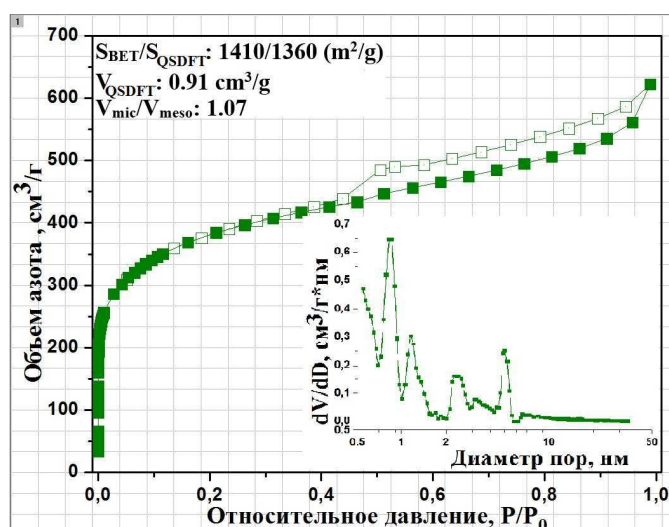


Рис. 1. Текстурные характеристики образца КРШ@K₂CO₃-950N.

Таблица 1. Результаты обзорного сканирования методом РФЭС на усредненное содержание элементов и азотсодержащих функциональных групп в образце КРШ@K₂CO₃-950N

Электронная конфигурация атома	Атомный %	Азотсодержащая функциональная группа	Пик энергии связи, эВ	Атомный %
O1s	1,4	Пиридиновая (N-6)	398,36	55,0
N1s	1,4	Пиррольная/ Пиридоновая (N-5)	400,09	29,5
C1s	96,8	Четвертичная (N-Q)	401,55	15,6
Si2p	0,4			

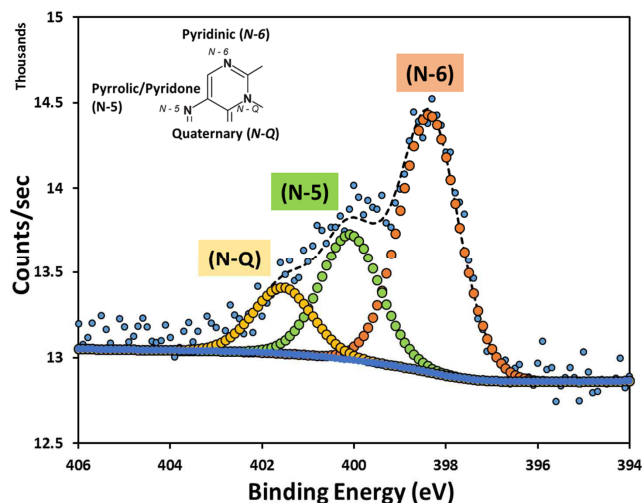


Рис. 2. N1s РФЭС-спектры образца КРШ@K₂CO₃-950N.

Из данных рис. 1 видно, что имеет место капиллярная конденсация, обусловленная наличием мезопор (2-50 нм) в исследуемом УМ. Об этом свидетельствует форма гистерезисной петли, образованной адсорбционной и десорбционной ветвями изотерм, которые по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ), относятся к 4-му типу, характерному для микро-мезопористых материалов [49]. Из кривых, представленных на рис. 1, также следует, что в структуре материала КРШ@K₂CO₃-950N имеет место полимодальное распределение объемов пор по размерам с максимумами, приходящимися на диапазоны 0,7-2 нм для микропор и 2-10 нм для мезопор, соответственно.

3.2. Элементный состав и виды азотсодержащих функциональных групп КРШ@K₂CO₃-950 согласно данным РФЭС

Образец основного количества ожидаемого дисперсного гранулированного КРШ@K₂CO₃-950N исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В таблице 1 и

на рис. 2 представлены результаты обзорного сканирования методом РФЭС с высоким разрешением: на среднее содержание основных элементов, а также атомный процент азотсодержащих функциональных групп в N1s спектре образца КРШ@K₂CO₃-950N.

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что количественное содержание углерода в образце КРШ@K₂CO₃-950N составляет порядка 97 атомных %, азота и кислорода – около 1,4 атомных % каждого, также установлено наличие небольшого количества остаточной примеси кремния, по-видимому в виде кремнезема.

По результатам данных обзорного сканирования методом РФЭС поверхности образца наноструктурированного, модифицированного азотом углеродного материала КРШ@K₂CO₃-950N, в N1s РФЭС-спектре установлено наличие азотсодержащих функциональных групп, а именно: пиридиновых, пиррольных, четвертичных аминогрупп, внедренных в углеродную матрицу и/или привитых на поверхность (рис. 2).

До реакции с карбамидом поверхность КРШ@K₂CO₃-950 активировали азотной кислотой, что приводило к образованию кислородсодержащих функциональных групп. Высокотемпературная функционализация карбамидом образца КРШ@K₂CO₃-950 HNO₃, вероятно, включает не менее пяти стадий трансформации азотсодержащих групп на углеродной поверхности [2, 4].

РФЭС – один из немногих методов, доступных для получения информации о порядке связей атомов азота и углерода в УМ, и, следовательно, в основном РФЭС, в сочетании с другими методами широко используется с этой целью.

Различное химическое окружение атомов азота, идентифицированных в матрицах активированного угля, показано на схеме (рис. 3 (а)) [1]. Типичная возможная схема реакций встраивания азота в углеродную матрицу в процессах высокотемпературной обработки окисленного АУ, пропитанного карбамидом, приводящей к образо-

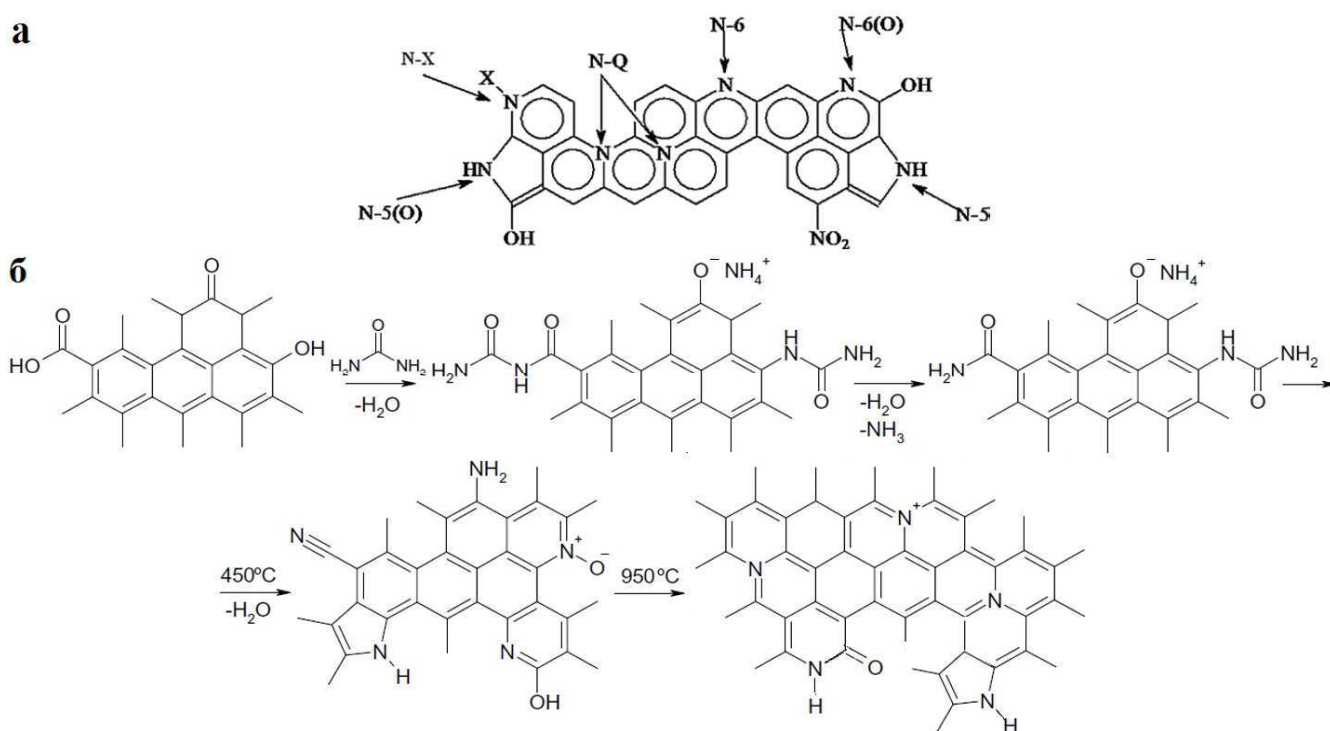


Рис. 3. (а) известные формы химического окружение атома азота в АУ согласно РФЭС; (б) возможный механизм химических превращений поверхностных функциональных групп окисленного АУ в ходе высокотемпературной реакции с карбамидом.

ванию пиридиновых/пиррольных/пиридоновых функциональных групп, представлена на рис. 3(б) [1-2].

3.3. Морфология структуры поверхности и элементный состав КРШ@K₂CO₃-950N

Исследования морфологии структуры поверхности (пористости и текстуры) полученного УМ КРШ@K₂CO₃-950N проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для определения полуколичественного содержания элементов в модифицированном УМ КРШ@K₂CO₃-950N испытуемые образцы исследовали методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭДРС-анализ) на электронном микроскопе QUANTA 3D 200i, оборудованном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDAX Co). На рис. 4 представлены электронно-микроскопические снимки, а также приведены спектрограммы ЭДРС-анализа образцов различных участков КРШ@K₂CO₃-950N.

Из приведенного электронно-микроскопического снимка и ЭДРС-спектрограммы, изображенных на рис. 4 (а, б), очевидно, что текстура нижнего слоя АУ КРШ@K₂CO₃-950N сохранила исходную морфологию РШ, несмотря на жесткую химическую обработку, видно наличие макропор, каналов, также отмечается присутствие

углеродных нановолокон (УНВ); полуколичественный элементный состав образца в атомных процентах: углерод – 86,25 %, кислород – 6,38 %, азот – 6,9 %, Fe – 0,29 %, Si – 0,19 %. На электронно-микроскопическом снимке образца верхнего слоя АУ КРШ@K₂CO₃-950N видны УНВ различного диаметра, переплетенные с частицами АУ (рис. 4 (в)), согласно данным ЭДРС-спектрограммы, полуколичественный элементный состав образца в атомных процентах: углерод – 88,43 %, кислород – 6,5 %, азот – 4,58 %, Fe – 0,3 %, Si – 0,19 % (рис. 4 (г)).

3.4. Морфология бамбукообразного УНВ образца КРШ@K₂CO₃-950N

Исследования морфологии УНВ-содержащего войлокоподобного слоя, полученного УМ КРШ@K₂CO₃-950N, также проводили методами СЭМ/ЭДРС с помощью анализатора на электронном микроскопе JEOL JED-2300. На рисунке 5 приведены растровые электронные микроснимки, а также спектрограммы ЭДРС-анализа образцов УНВ КРШ@K₂CO₃-950N согласно данным EDX-анализа его поверхности.

На приведенных электронно-микроскопических снимках, изображенных на рис. 5 (а, б), видны вытянутая каталитическая микрочастица карбида железа диаметром около 10,5 мкм и

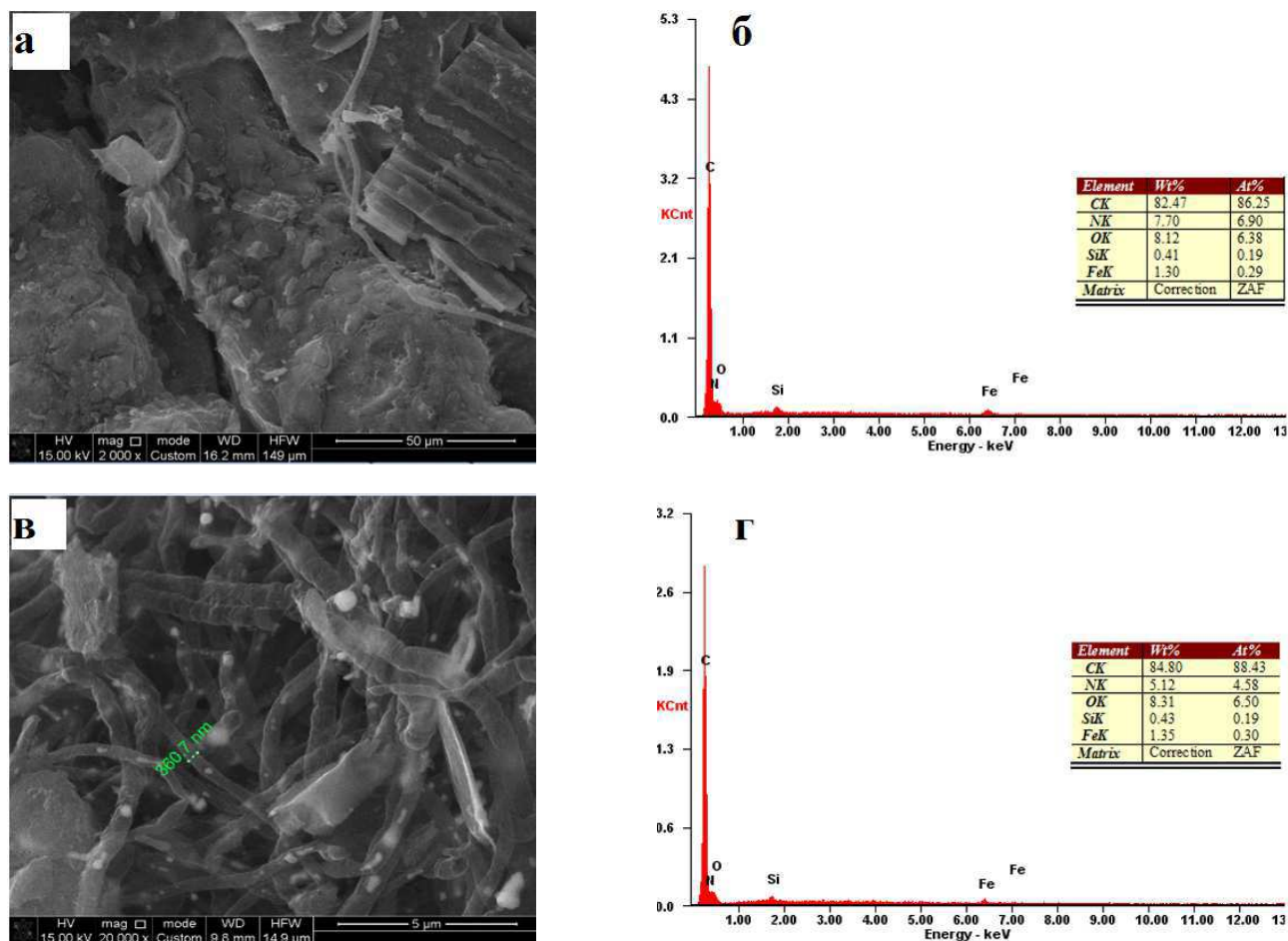


Рис. 4. СЭМ-снимки (а: увеличение $\times 2000$, в: увеличение $\times 20000$) и спектрограммы ЭДРС-анализа (б, г) образцов нижнего и верхнего слоев КРШ@ K_2CO_3 -950N.

длиной до 13,5 мкм на конце УНВ (рис. 5 (а)), а также УНВ диаметром порядка 1 мкм (рис. 5 (б)). Согласно результатам локального химического анализа и ЭДРС-спектрограммы каталитической микрочастицы карбида железа (рис. 5 (в)), отмечается наличие следующих элементов в атомных процентах: углерод – 34,24 %, железо – 62,51 %, фосфор – 2,57 %, алюминий – 0,68 %, т.е. атомное соотношение Fe:C составляет 1,82; тогда как по результатам локального химического анализа и ЭДРС-спектрограммы УНВ (рис. 5 (г)), отмечается наличие углерода – 93,39 % и кислорода – 6,61 %.

Отсутствие азота и присутствие кислорода в спектрограмме УНВ (рис. 5 (г)), по-видимому, связано либо с тем, что атомы азота из азотсодержащего предшественника не принимают участия во встраивании в стенки формирующегося УНВ, а присутствие кислорода обусловлено его последующей хемисорбцией на дефекты стенок УНВ, либо с неверным соотношением близкорасположенных пиков азота и кислорода по шкале ускоряющего напряжения, или из-за малой интенсивности накопленных сигналов пиков.

Морфологические особенности и размеры УНВ образца КРШ@ K_2CO_3 -950N также оценивали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 1011. ПЭМ-снимки УНВ образца КРШ@ K_2CO_3 -950N представлены на рис. 6: типичный ПЭМ-снимок бамбукообразных УНВ образца КРШ@ K_2CO_3 -950N в диапазоне диаметров порядка 100-500 нм (рис. 6 а); на рис. 6(б) при большем увеличении представлен конец бамбукообразной УНТ диаметром 110 нм и толщиной стенки менее 10 нм.

3.5 Механизмы пиролиза карбамида и образования бамбукообразного нановолокна

Первый синтез органического вещества карбамида (carbamide, диамид угольной кислоты, мочевины, urea) из неорганических соединений (аммиак, углекислый газ) был осуществлен Фридрихом Вёлером в 1828 году. С тех пор Берцелиусом было создано полимерное производное, названное Либихом в 1834 году как мелон (melon), и оно считается одним из старейших синтетиче-

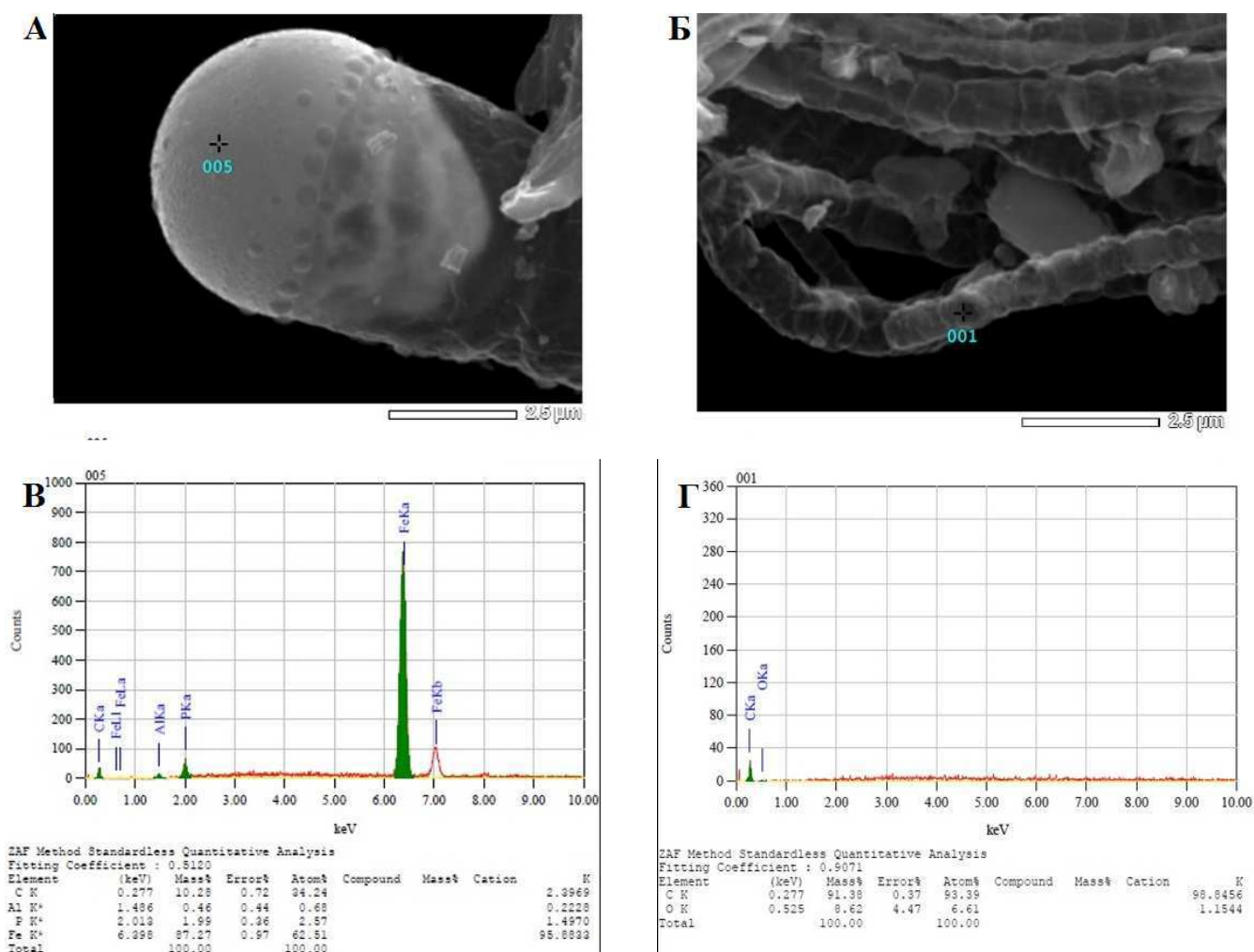


Рис. 5. СЭМ-снимки (А: увеличение $\times 12000$; Б: увеличение $\times 130000$) и спектрограммы ЭДРС-анализа (В, Г) образцов УНВ части образца КРШ@ K_2CO_3 -950N.

ских полимеров. Пути пиролиза карбамида хорошо описаны. Однако «судьба» продуктов реакции до сих пор не ясна из-за сложности кинетики и предполагаемых механизмов параллельных химических реакций в ходе поликонденсации/термического разложения связанных интермедиатов при различных условиях, а именно: давление, скорость подъема температуры, поверхность ректора и т.д. Чтобы еще раз рассмотреть возможные пути трансформации производных карбамида во время пиролиза, мы обобщили немногочисленные литературные данные [6-10], представленные на рис. 7.

Было проведено исследование термического разложения карбамида (рис.7 (а)) в условиях «открытого» реакционного сосуда [6]. Полученные данные свидетельствуют о том, что при температуре выше $190\text{ }^\circ\text{C}$ циануровая кислота (cyanuric acid, CYA), аммелид (ammelide) и аммелин (ammeline) образуются преимущественно из биурета (biuret). Сам биурет является результатом

предварительной реакции изоциановой кислоты ($HNCO$) с исходным карбамидом. $HNCO$ образуется, в основном, в результате разложения карбамида при температуре выше $152\text{ }^\circ\text{C}$. Циануровая кислота и аммелид впервые образуются примерно при $175\text{ }^\circ\text{C}$, но скорости реакций низкие. При температуре выше $193\text{ }^\circ\text{C}$ протекание параллельных реакций с участием биурета существенно увеличивает скорости реакций. Несколько параллельных процессов приводят к образованию конечного продукта (аммелид). Образование CYA, аммелина и аммелида завершается при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$, после чего происходят сублимация и возможное разложение продуктов. В то же время, при повышении температуры паров $HNCO$ выше $500\text{ }^\circ\text{C}$, процесс пиролиза начинает конкурировать с полимеризацией за расход молекул $HNCO$ (реакция диспропорционирования), основными продуктами пиролиза $HNCO$ являются CO , N_2 и H_2 . Пиролиз паров $HNCO$ при высоких температурах малоизучен, было обнаружено, что

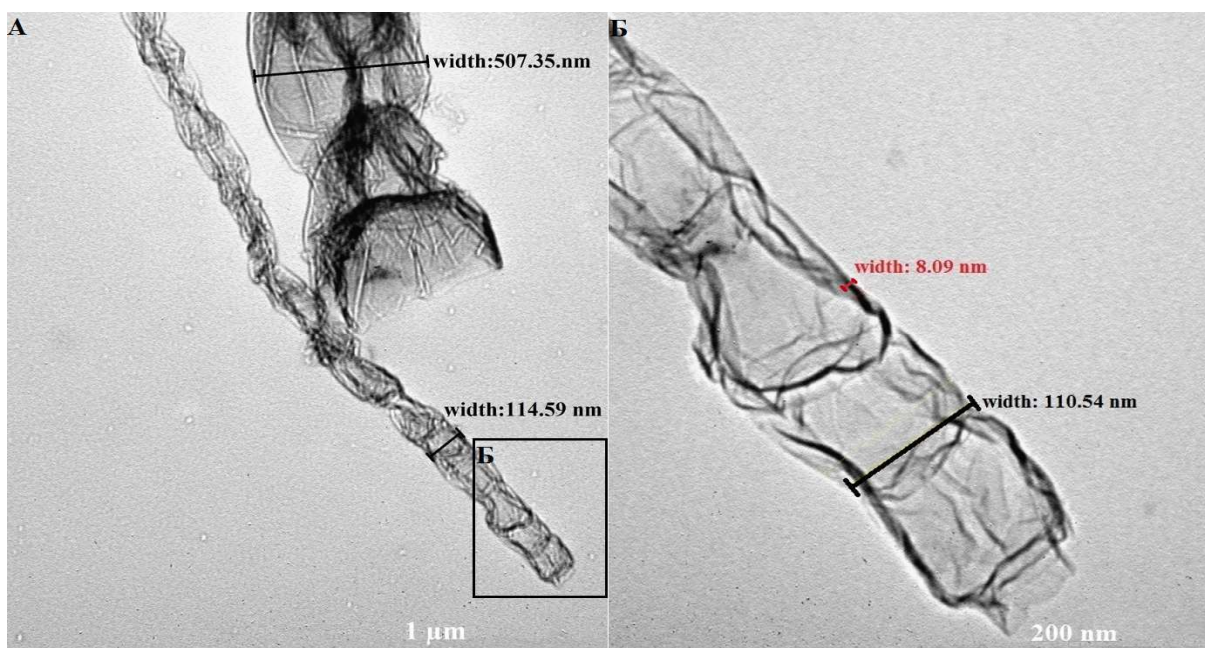


Рис. 6. ПЭМ-снимки УНВ образца КРШ@K₂CO₃-950N (А: увеличение x50000, Б: увеличение x200000).

реакция пиролиза в интервале температур 550-700 °С и давлениях от 5 до 20 мм рт.ст. протекает очень медленно при 500 °С, но слишком быстро для полного изучения при 700 °С, достоверно обнаружены CO, N₂, H₂, HCN и CO₂ [7]. Имеется свидетельство того, что также образовалось некоторое количество NH₃ и цианамид (NH₂CN), но эксперименты были осложнены полимеризацией и вторичными реакциями. Плохая воспроизводимость из-за неконтролируемого состояния поверхности, полимеризации и вторичных реакций не позволила количественно оценить кинетику пиролиза, C₃A сублимируется с разложением до газообразной HNCO при температуре выше 300 °С. Дальнейший отбор проб пиролизного газа производили при 650 °С, поскольку известно, что HNCO разлагается выше 500 °С с образованием CO₂, CO, N₂, HCN, C₂N₂, H₂ [6-7].

Спустя 180 лет разработки различных способов синтеза графитоподобных нитридов углерода (g C₃N₄), охватывающих широкий спектр разнообразных исходных соединений с большим содержанием углерода и азота, g C₃N₄ может быть получен путем полимеризации цианамид, дициандиамида (dicyanamide) или меламина. Реакции пиролиза проходят по комбинированным схемам полиприсоединения и поликонденсации, при которых предшественники сначала конденсируются с образованием меламина (рис. 7 (б)), начиная с предшественника цианамид. Второй этап – это реакция конденсации, при которой удаляется аммиак, следовательно, продукты различаются при

проведении реакции в закрытых и открытых реакционных сосудах. При температуре до 350 °С обнаруживаются продукты, по существу, на основе меламина. Так, мелам (melam) образуется в результате димеризации меламина при температуре около 390 °С, конденсация этого димера с образованием олигомеров, таких как мелем (melem), 1D-полимерных матриц (мелон) и, возможно, конечного 2D-полимера C₃N₄, происходит при температуре порядка 520 °С, при этом материал становится нестабильным выше 600 °С; нагревание до 700 °С приводит к безостаточному исчезновению материала за счет образования азотистых и цианофрагментов (CN_x) [8].

С другой стороны, имеется множество сообщений об образовании углерода трубчатой структуры в подобных условиях (900-1000 °С) из аналогичного углеродного азотистого предшественника (модификатора, например: пластико-полимерных композитов на основе меламина) [9,10]. Так, авторы работы [9] утверждают, что разложение меламина происходит при температуре выше 235 °С. Предположительно, органический остаток доставляется в потоке газа-носителя (например, в аргоне) в зону пиролиза, содержащую каталитическую пленку, при температуре 950-1050 °С. В случае меламина органические отходящие газы могут далее фрагментироваться на поверхности горячего металлического катализатора, образуя CN-радикалы и/или газообразный N₂, а также углерод. Углерод и азот осаждаются на металлических кластерах или диффундиру-

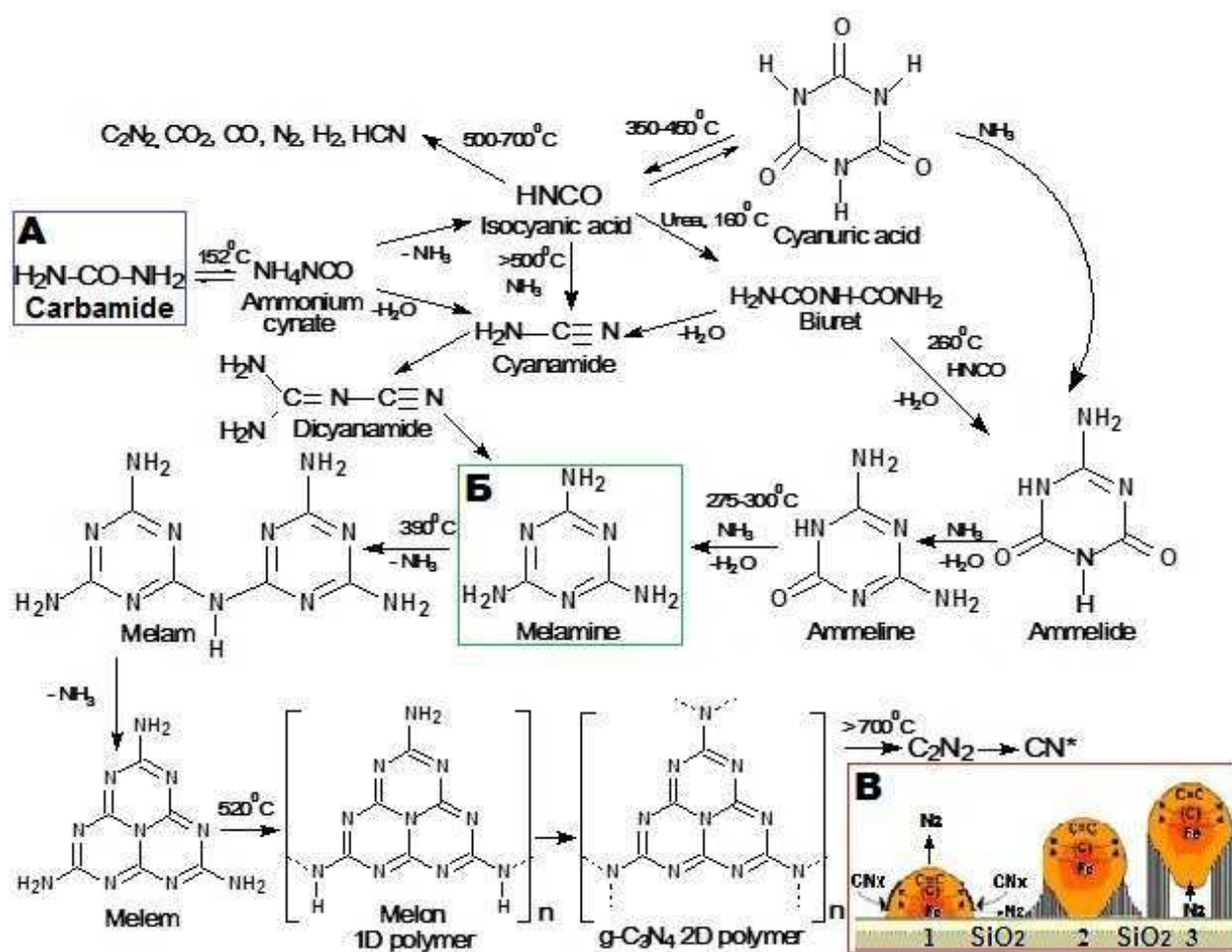


Рис.7. Пути химических реакций продуктов пиролиза карбамида и формирования УНВ.

ют сквозь них, образуя нанотрубки или волокна. Рост нанотрубок продолжается до тех пор, пока ведущая каталитическая частица не дезактивируется, например, при понижении температуры или за счет уменьшения концентрации предшественника углерода [9].

В экспериментальной части работы [10] авторы утверждают, что, по мере повышения конечной температуры до 950°C , меламина, используемый в качестве источника азота, испарялся при температуре на входе в печь при 350°C . Пары меламина подавали в реакционную камеру в потоке аргона, где он подвергался пиролизу при 950°C в середине реакционной камеры с целью получения легированных азотом углеродных нанотрубок.

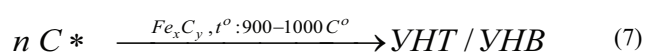
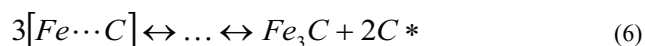
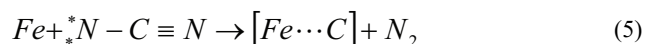
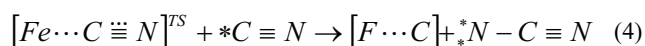
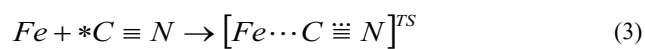
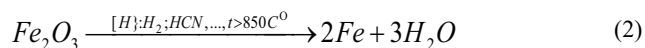
Существуют различные теории, описывающие механизмы роста бамбукообразных углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ). По мнению авторов работы [11], образование углерода происходит на поверхности Ni-содержащей микрочастицы в процессе термического разложения метана, после чего наблюдается этап диффузии на металлосодержащих частицах каплевидной фор-

мы. Сила напряжения, возникающая в процессе формирования углеродных оболочек, выталкивает Ni-содержащую микрочастицу в направлении роста, что приводит к скачку микрочастицы с последующим образованием конических отверстий. Этот многократно повторяющийся процесс приводит к образованию бамбукообразной структуры углеродных нанотрубок (УНТ). Формы и размеры металлосодержащих микрочастиц оказывают сильное влияние на структуру и морфологию образующихся углеродных форм. Различные формы и размеры металлосодержащих микрочастиц в квазижидком состоянии связаны с образованием бамбукообразных УНТ. Существование частиц металлического сплава в квазижидком состоянии в реакционной системе объяснялось определенным его составом, высоким содержанием водорода в газообразном прекурсор и процессом роста углерода. В процессе выращивания углеродных оболочек капиллярная сила, возникающая на границе раздела металлическая частица-углеродная оболочка, накапливалась, затем капиллярная сила работала как движущая сила для скачка частицы

металла в квазижидкое состояние с образованием бамбукообразных УНТ. Давление, возникающее в результате испарения металла внутри полости и выделения газа (водорода) из вновь образованных углеродных листов в задней части металлической микрочастицы, складывалось, создавая внутреннюю силу напряжения для плавного движения частиц металла вперед [11].

По мнению других авторов, удлинение бамбукообразных УНТ/УНВ происходит за счет поверхностной диффузии атомов С на краю NiCo-графена. Непрерывное накопление атомов С у основания границы раздела NiCo-graphene вызывает асимметричные изменения в частице, больше атомов зарождается на краю и внизу деформированной поверхности частицы с образованием бамбуковых узлов над внешним слоем [12]. Базовый диаметр частицы NiCo уменьшается по мере ее удлинения с эффективным расширением границы раздела и площади поверхности катализатора. Асимметричное удлинение катализатора создает энергию деформации на поверхности частиц. Слои графена полностью герметизируют нижнюю часть катализатора и стенки УНТ изнутри, образуя отсек. Восстанавливающая сила сцепления, возникающая за счет увеличения силы поверхностного натяжения, а также сжимающего напряжения со стороны стенок роста УНТ, провоцирует высвобождение каталитической частицы из вновь образованного графенового слоя и процесс роста повторяется с образованием завершённой бамбукообразной структуры УНТ/УНВ с множеством узлов [12].

По полученным данным, представленным на рисунках 4, 5, 7 (а, б), а также в свете рассмотренных путей химических реакций и на схеме рис. 7 (в), в данной работе предложен механизм химических реакций образования УНТ/УНВ. Возможный механизм химических реакций продуктов пиролиза карбамида и формирования УНВ:



Уравнение (1) вкратце отражает последовательность химических реакций, изображенных на схеме (рис.7 (а-в)), приводящих к образованию циан-радикалов (*CN).

Уравнение (2) отражает восстановление микрочастиц гематита (Fe₂O₃), образовавшегося за счет натира железа при карбонизации РШ, в процессе вращения КРШ (абразивного C/SiO₂-композиата) в стальном реакторе до металлического состояния в присутствии водородсодержащих восстановителей [13]. Остаточная примесь диоксида кремния, по данным ЭДРС-анализа (рис. 4), также может выступать в качестве каталитической подложки.

[1]. Уравнения (3)-(5) – возможные радикальные реакции взаимодействия атомов железа с циан-радикалами с образованием метастабильного переходного состояния (уравнение (3)), последующее взаимодействие которых со следующим циан-радикалом может приводить к формированию карбида железа (уравнение (4)) со стехиометрией FeC (аустенит), квазиустойчивого при температуре порядка 996 К [14] и образованию неустойчивого цианид-бирадикала (CN₂), взаимодействие которого со следующим атомом железа (уравнение (5)) может привести к образованию FeC и молекулы азота.

Наконец, уравнение (6) отражает превращение метастабильной фазы аустенита (FeC) в стабильную фазу цементита (Fe₃C) с образованием атомов углерода, непосредственно участвующих в построении УНТ/УНВ, согласно уравнению (7).

Заключение

В проведенном исследовании был синтезирован новый гибридный наноуглеродный композит, состоящий из нанопористого азотсодержащего активированного угля и углеродного нановолокна. Синтез проводили посредством карбонизации рисовой шелухи, химической активации поташом, с дальнейшим окислением азотной кислотой, пропиткой карбамидом и высокотемпературным отжигом в инертной атмосфере. Полученный наноструктурированный углеродный композит охарактеризован современными физико-химическими методами исследования: низкотемпературная адсорбция азота, РФЭС, СЭМ/ЭДРС и ПЭМ. Предложен механизм образования углеродных нановолокон из продуктов пиролиза карбамида.

Благодарность

Исследование проведено в рамках международного проекта (IAPP/1516/3): «Surface

Functionalised Nanostructured Carbon Sorbents for Health and the Environment» в рамках «Royal Academy of Engineering/Newton Al-Farabi Fund, Industry Academia Partnership Programme» совместно с Университетом Брайтона (UoB), Школа Фармации и Биомолекулярных Наук (Великобритания).

Список литературы

- [1]. S.V. Zhuravsky, M.T. Kartel, Y.O. Tarasenko, S. Villar-Rodil, G. Dobos, A. Tóth, J.M.D. Tascón, K. László. N-containing carbons from styrene-divinylbenzene copolymer by urea treatment // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol 258, №7. – P. 2410-2415.
- [2]. M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G.Q. Lu, T.J. Bandosz. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance // *Carbon*. – 2008. – Vol.46, №11. – P. 1475-1488
- [3]. J.M. Jandosov, L.I. Mikhalovska, C.A. Howell, D.I. Chenchik, B.K. Kosher, S.B. Lyubchik, J. Silvestre-Albero, N.T. Ablaihanova, G.T. Srailova, S.T. Tuleukhanov, S.V. Mikhalovsky. Synthesis, Morphostructure, Surface Chemistry and Preclinical Studies of Nanoporous Rice Husk-Derived Biochars for Gastrointestinal Detoxification // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2017. – Vol. 19, № 4. – P.303-313.
- [4]. A.R. Satayeva, C.A. Howell, A.V. Korobeinyk, J. Jandosov, V.J. Inglezakis, Z.A. Mansurov, S.V. Mikhalovsky. Investigation of rice husk derived activated carbon for removal of nitrate contamination from water // *Science of The Total Environment*. – 2018. – Vol.630, №15. – P.1237-1245.
- [5]. A. Merkel, A. Satayeva, F. Cannon, C. Howell, St. Meikle, K. László, V. Inglezakis, J. Jandosov, S. Ray, Z.A. Mansurov, S. Mikhalovsky. Characterisation of Activated Carbons Obtained from Rice Husk // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2016. – Vol.18, №4. – P. 299-304.
- [6]. P.M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel // *Thermochimica Acta*. – 2004. – Vol.424, №1-2. – P.131-142.
- [7]. R.A. Back, J. Childs. Pyrolysis of HNCO vapor // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1968. –Vol.46, №6. – P.1023-1024.
- [8]. A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.O. Müller, R. Schloßgl, J.M. Carlsson. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – №18. – P.4893–4908.<https://doi.org/10.1039/B800274F>
- [9]. M. Terrones, N. Grobert, H. Terrones. Synthetic routes to nanoscale BxCyNz architectures // *Carbon*. – 2002. – Vol.40, №10. – P.1665-1684.
- [10]. H. Liu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, S. Désilets, H. Abou-Rachid, M. Jaidann, L.S. Lussier. Structural and morphological control of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes // *Carbon*. – 2010. – Vol.48, №5. – P. 1498-1507.
- [11]. Z. Jia, K. Kou, M. Qin, H. Wu, F. Puleo, F.L. Leonarda. Controllable and Large-Scale Synthesis of Carbon Nanostructures: A Review on Bamboo-Like Nanotubes // *Catalysts*. – 2017. – Vol. 7. – P. 256.
- [12]. A. Ashok, A. Kumar, J. Ponraj, S.A. Mansour. Synthesis and growth mechanism of bamboo like N-doped CNT/Graphene nanostructure incorporated with hybrid metal nanoparticles for overall water splitting // *Carbon*. – 2020. – Vol. 170. – P.452-463.
- [13]. C.J.M. Hessels, T.A.M. Homan, N.G. Deen, Y. Tang. Reduction kinetics of combusted iron powder using hydrogen // *Powder Technology*. – 2022. – Vol. 407. – P.117540.
- [14]. I. Steinbach, M. Plapp. Pearlite revisited // *Continuum Mechanics and Thermodynamics*. – 2012. – Vol. 24. – P.665-673.

References

- [1]. Zhuravsky SV, Kartel MT, Tarasenko YO, Villar-Rodil S, Dobos G, Tóth A, Tascón JMD, László K (2012) *Applied Surface Science* 258(7):2410-2415. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.062>.
- [2]. Seredych M, Hulicova-Jurcakova D, Lu GQ, Bandosz TJ (2008) *Carbon* 46(11):1475-1488. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.06.027>.
- [3]. Jandosov JM, Mikhalovska LI, Howell CA, Chenchik DI, Kosher BK, Lyubchik SB, Silvestre-Albero J, Ablaihanova NT, Srailova GT, Tuleukhanov ST, Mikhalovsky SV (2017) *Eurasian Chemico-Technological Journal* 19(4):303-313. <https://doi.org/10.18321/ectj678>
- [4]. Satayeva AR, Howell CA, Korobeinyk AV, Jandosov J, Inglezakis VJ, Mansurov ZA, Mikhalovsky SV (2018) *Science of The Total Environment* 630(15):1237-1245. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.329>
- [5]. Merkel A, Satayeva A, Cannon F, Howell C, Meikle St, László K, Inglezakis V, Jandosov J, Ray S, Mansurov ZA, Mikhalovsky S (2016) *Eurasian Chemico-Technological Journal* 18(4): 299-304. <http://doi.org/10.18321/ectj472>
- [6]. Schaber PM, Colson J, Higgins S, Thielen D, Anspach B, Brauer J (2004) *Thermochimica Acta*. 424(1-2):131-142. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.018>

- [7]. Back RA, Childs J (1968) Canadian Journal of Chemistry 46(6):1023-1024. <https://doi.org/10.1139/v68-166>
- [8]. Thomas A, Fischer A, Goettmann F, Antonietti M, Muller J.O, Schlo^gl R, Carlsson JM (2008) Journal of Materials Chemistry 18:4893–4908. <https://doi.org/10.1039/B800274F>
- [9]. Terrones M, Grobert N, Terrones H (2002) Carbon 40(10):1665-1684. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00008-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00008-8).
- [10]. Liu H, Zhang Y, Li R, Sun X, Désilets S, Abou-Rachid H, Jaidann M, Lussier LS (2010) Carbon 48(5):1498-1507. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.045>
- [11]. Jia Z, Kou K, Qin M, Wu H, Puleo F, Leonarda FL (2017) Catalysts 7: 256. doi:10.3390/catal7090256
- [12]. Ashok A, Kumar A, Ponraj J, Mansour SA (2020) Carbon 170:452-463. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.08.047>
- [13]. Hessels CJM, Homan TAM, Deen NG, Tang Y (2022) Powder Technology 407:117540. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117540>
- [14]. Steinbach I, Plapp M (2012) Continuum Mechanics and Thermodynamics 24:665–673. <https://doi.org/10.1007/s00161-011-0204-y>

Карбонизацияланған лигноцеллюлозаны K_2CO_3 белсендіру арқылы алынған карбамидпен өңделіп тотыққан көмірден жасалған нанофибритті гибриді композиттің синтезі

Ж.М. Жандосов^{1,2*}, А.Ж. Байменов^{1,3}, С. Азат^{1,4},
Ш. Султахан^{1,2,4}, Р.Г. Абдулкаримова^{1,2},
Б.Т. Лесбаев^{1,2}, Е.О. Досжанов^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,2}

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі, 172, Алматы, Қазақстан

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғылы, 71, Алматы, Қазақстан

³«National Laboratory Astana», Назарбаев Университеті, Кабанбай батыр даңғылы, 53, Астана, Қазақстан

⁴Инженерлік бейінді зертхана, Satbayev university, Сатпаев көшесі, 22а, Алматы, Қазақстан

АНДАТПА

Зерттеу барысында ұнтақталған N-функционалды белсендірілген көмірінде (БК) түзілген бамбук тәрізді көміртекті наноталшықтар (КНТ) алу жалпы қабылданған әдістер пайдаланылды. Ол үшін, айналмалы болат реакторында күріш қауызын карбонизациялап, содан кейін калий карбонатымен белсендіріп, сумен шайылып, азот қышқылымен тотықтырып, кейін карбамидпен сіңдірілгеннен кейін кварц құбырлы реакторда аргон ағынында 950 °C күйдірілді. Пештен реак-

торды шығару кезінде карбамид пиролизі өнімдерінің қайта сублимациясы орын алды, нәтижесінде АК/КНТ композиті пайда болды. Алынған материалдың физика-химиялық қасиеттері әртүрлі әдістермен зерттелді, соның ішінде азоттың төмен температуралы адсорбциясы, РФЭС, СЭМ/ЭДРС және ТЭМ. Төмен температуралы азотты адсорбциялау нәтижелері бойынша микромезопоралық материалдың жоғары меншікті беті және кеуек көлемі үлкен екендігі көрсетілді; РФЭС және ЭДРС нәтижелері бойынша алынған композиттің АК құрамында ковалентті байланысқан азоттың едәуір мөлшері (1,4% дейін) бар екендігі көрсетілді, СЭМ және ТЭМ микросуреттерінде 90–3000 нм диапазонында бамбук тәрізді КНТ айқын көрінеді, олардың кейбіреулерінде темір карбиді микробөлшектері бар. Біздің нәтижелерге сүйене отырып, электрохимиялық процестер үшін электрод материалы, заманауи көміртекті адсорбенттер және әртүрлі процестер үшін катализаторлар ретінде әлеуетті қолданылуы бар нитрификацияланған гибриді композитті АК/КНТ негізіндегі қарапайым бір реакторлы синтезі ұсынылды.

Түйін сөздер: көміртекті наноталшық, пиролиз, карбамид, азотты активтелген көміртекті фуқция-налдау

Synthesis of nanofibrous hybrid composite from carbamide treated oxidized carbon obtained via K_2CO_3 activation of carbonized lignocellulose

J.M. Jandosov^{1,2*}, A.Zh. Baimenov^{1,3}, S. Azat^{1,4},
Sh. Sultakhan^{1,2,4}, R.G. Abdulkarimova^{1,2},
B.T. Lesbaev^{1,2}, Ye.O. Doszhanov^{1,2}, Z.A. Mansurov^{1,2}

¹Institute of Combustion Problems, 172 Bogenbay batyr str., Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, 71, Al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan

³National Laboratory Astana, Nazarbayev University, 53, Kabanbay batyr ave., Astana, Kazakhstan

⁴Laboratory of Engineering Profile, Satbayev University, 22a Satpayev str., Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

In this study, bamboo-like carbon nanofiber (CNF) supported with powdered N-functionalized active carbon (AC) were obtained using conventional methods, e.g.: carbonization of rice husk in a rotary steel reactor followed by potassium carbonate activation, water washing, nitric acid oxidation, carbamide impregnation and finally annealing in

Ar flow at 950 °C in quartz tube reactor. Along the course of retracting the tube from the furnace, resublimation of carbamide pyrolysis products took place leading to the AC/CNF composite formation. Physicochemical properties of the achieved material were investigated by different methods, inclusive of low-temperature nitrogen adsorption, XPS, SEM/EDS, as well as TEM. The nitrogen adsorption results showed that micro-mesoporous material with high surface area and large pore volume was obtained, the results for XPS and EDS revealed that obtained composite contains appreciable amount of covalently bound nitrogen in AC part (up to 1.4 %), while on

SEM and TEM images, bamboo-like CNF within size range of 90-3000 nm are clearly seen, some of them tipped with iron carbide microparticles. Our results proposed a facile one-pot synthesis of N-rich AC/nanofibrous hybrid composite from oxidized AC and carbamide, with potential applications, such as electrode material for electrochemical applications, advanced carbon adsorbents and catalysts for various processes.

Keywords: carbon nanofiber, pyrolysis, carbamide, functionalization, N-rich activated carbon