

Особенности получения наночастиц карбида кремния из стружки бамбука

Хуэн До Дык, Л. Н. Переселенцева, Л. Р. Вишняков

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, e-mail: leonvish@ipms.kiev.ua

Рассмотрены особенности получения наноструктурных частиц карбида кремния в результате пиролиза и карбонизации стружки древесины бамбука, обработанного перекисью водорода и пропитанного силикатом натрия. Установлен факт взаимодействия между продуктами пиролиза и диоксидом кремния с образованием оксикарбида кремния, который при температурах 1400—1500 °С превращается в наноразмерные частицы карбида кремния.

Ключевые слова: древесина бамбука, пиролиз, карбонизация, биоуглерод, оксикарид и карбид кремния, наночастицы.

Введение

Углеродсодержащие наноструктурные частицы применяются в наукоемких отраслях современной техники, однако возможности их производства ограничены сложностью, дороговизной и экологическими проблемами. В связи с этим получили развитие работы по синтезу таких материалов из растительного сырья.

Одним из наиболее быстрорастущих возобновляемых источников растительного сырья является бамбук. При обработке бамбука образуются огромные объёмы стружки, создающие большие экологические проблемы. В университетах Европы, Гонконга, Тайваня, Бразилии и некоторых других стран ведутся исследования в области получения и полезного использования углерода из древесины бамбука, включая получение наночастиц [1—3]. Однако дорогостоящие исследования в университетах пока не поддерживаются промышленностью, поскольку рынок этой продукции еще недостаточно развит.

Ряд компаний в Китае, Франции, Швейцарии специализируются на получении бамбукового углерода. Однако у производителей этой продукции переход к наночастицам углерода или карбида кремния технологически не регламентирован, что не позволяет использовать такие наночастицы в ряде областей техники.

Цель настоящей работы — изучить особенности получения наноструктурных частиц карбида кремния пиролизом и карбонизацией стружки древесины бамбука.

Исходные материалы и методы исследований

Для исследования использовали стружку бамбука, представляющую собой частицы длиной 5—10 мм и с поперечным сечением до 1 мм. В качестве каталитической добавки в процессе термической обработки стружки бамбука применяли перекись водорода, а в качестве карбидообразующего реагента при получении наночастиц карбида кремния — раствор натриевого силиката ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

© Хуэн До Дык, Л. Н. Переселенцева, Л. Р. Вишняков, 2014

Пиролиз стружки бамбука, импрегнированной диоксидом кремния, а затем и синтез карбида кремния осуществляли в графитовом реакторе в токе аргона в интервале температур 100—1500 °С. Время выдержки при конечной температуре составляло 30 мин.

Исследование состава и структуры углерода на разных стадиях превращения бамбука в углерод и карбид кремния проводили методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгеновского дифракционного анализа, электронной микроскопии (СЭМ и ТЭМ).

Эксперимент

Высушенную при температуре 100 ± 5 °С до постоянной массы стружку пропитывали раствором перекиси водорода (концентрация 50%), затем ее тщательно промывали водой и снова сушили при той же температуре. После этого высушенную стружку пропитывали раствором силиката натрия. Температура раствора составляла 20—80 °С, время выдержки — 3 ч. Затем стружку снова сушили. После сушки стружку обрабатывали соляной кислотой для осаждения геля кремниевой кислоты. Затем стружку снова промывали водой и сушили до постоянной массы. Количество диоксида кремния, импрегнированного бамбуковой стружкой в результате этих операций, составляло 40—50% (мас.) от массы высушенного бамбука.

На рис. 1 представлены СЭМ изображения структуры карбида кремния, синтезированного из бамбука. Видно, что керамика SiC из него наследует структуру исходного бамбука. Особенностью структуры стенок каналов является наноструктурный размер частиц SiC — 200 нм и менее (рис. 1, в).

Результаты дифференциально-термического анализа и термогравиметрии образцов стружки бамбука, обработанной перекисью водорода и пропитанной силикатом натрия, в интервале температур от комнатной до

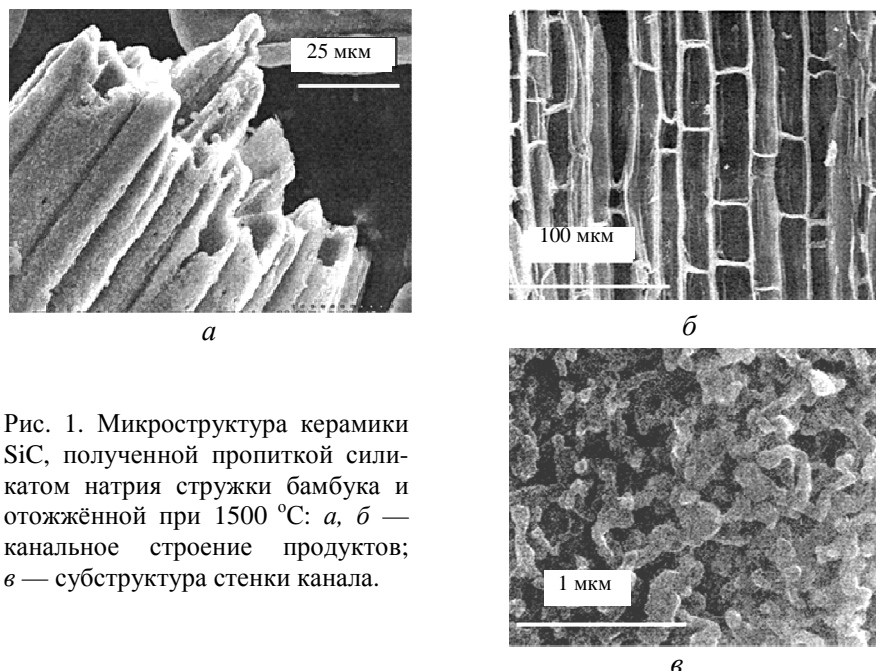


Рис. 1. Микроструктура керамики SiC, полученной пропиткой силикатом натрия стружки бамбука и отожжённой при 1500 °С: а, б — канальное строение продуктов; в — субструктура стенки канала.

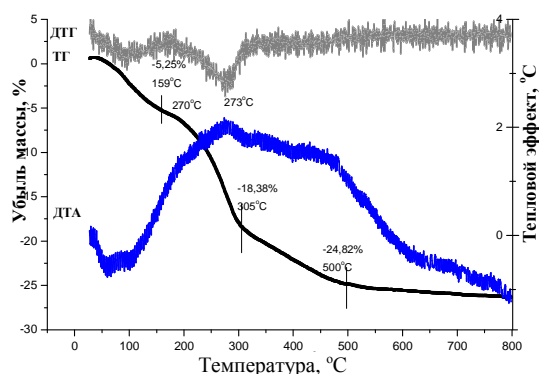


Рис. 2. Кривые ДТА, ТГ бамбука, обработанного H_2O_2 и импрегнированного SiO_2 .

800 °C приведены на рис. 2. Максимальная потеря массы происходит в интервале температур 159—305 °C.

На рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов стружки бамбука, импрегнированной силикатом натрия, при температурах 300—1500 °C. При температурах 300—600 °C дифрактограммы характеризуются наличием размытого гало с вершиной в области дифракционного угла $2\theta \approx 20\text{--}25^\circ$. Повышение температуры обработки до 900 °C приводит к появлению пиков кристобалита. После отжига при температуре 1200 °C интенсивность пиков кристобалита достигает максимума (пики $2\theta \approx 27, 32, 36, 42, 44, 47, 48, 54, 57, 60$ и 62°), а также пиков $\alpha\text{-SiO}_2$ (пики $2\theta \approx 21, 26,5^\circ$). Появляются пики, которые можно идентифицировать как графитоподобный углерод ($2\theta \approx 26,6^\circ$). При дальнейшем увеличении температуры до 1400—1500 °C возникают дифракционные пики карбида кремния кубической модификации в области углов $2\theta \approx 35,5^\circ$ (111), 60° (220), 72° (311), 76° (222). При этих температурах основной фазой в исследованных образцах является карбид кремния, хотя присутствуют и аморфный и графитоподобный углерод.

Проведены ИК-спектроскопические исследования, результаты которых свидетельствуют о том, что при пиролизе и карбонизации при температурах 250—800 °C наряду с дегидратацией бамбука и геля кремниевой кислоты также происходят процессы, сопровождающиеся образованием связей Si—O—C. При температуре 600—800 °C на ИК-спектрах остаются три основных пика — $\sim 1100, \sim 800$ и $\sim 465 \text{ см}^{-1}$, которые характеризуют связи Si—O, Si—C и C = C. Поэтому можно предположить, что в изучаемой

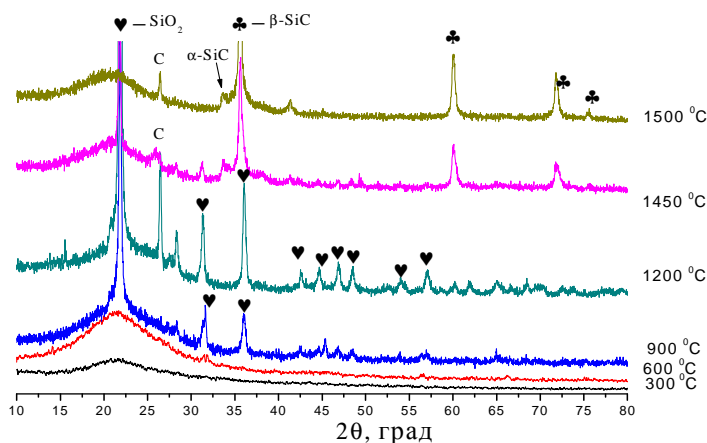


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма образцов стружки бамбука, пропитанных силикатом натрия и отожжённых при температурах 300—1500 °C.

системе при температурах 200—800 °C имеет место взаимодействие между продуктами дегидратации геля кремниевой кислоты и пиролиза бамбука с образованием нового промежуточного соединения, подобного кремнийорганическому.

Таким образом, можно констатировать факт образования фазы SiCO. При нагреве при 1100—1200 °C осуществляется реакция



при дальнейшем нагреве при 1500 °C — реакция карботермического синтеза

$$\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO} \uparrow.$$

Для получения наночастиц необходимо провести ультразвуковой размол слабосвязанных частиц SiC (рис. 1, в) и удалить примеси углерода и SiO₂ обработкой в плавиковой кислоте, промывкой и сушкой полученного продукта.

Выводы

Выявлены закономерности карбонизации стружки бамбука, импрегнированной раствором щелочного силиката, и установлен факт взаимодействия между продуктами пиролиза и диоксидом кремния с образованием оксикарида кремния. Установлено, что в результате карботермической реакции при температуре 1400—1500 °C из оксикарида кремния образуются наноразмерные частицы карбида.

1. *Teresa L. Y. Cheung*. Conversion of bamboo to biomorphic composites containing silica and silicon carbide nanowires / T. L. Y. Cheung and D. H. L. Ng // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2007. — **90**. — P. 559—564.
2. *Yung-Jen Lin*. Fabrication of silicon carbide from bamboo carbon templates/ Yung-Jen Lin and Yi-Hsiang Chiu // *Novel Processing of Ceram. and Comp.* — 2006. — **195**. — P. 45—55.
3. *Rambo C. R.* Synthesis and characterization of SiC from bamboo / C. R. Rambo, J. R. Martinelli // *Scientific NetKey Engineering Mater.* — 2001. — **189**. — P. 9—15.

Особливості отримання наночастинок карбиду кремнію із стружки деревини бамбука

Хуен До Дик, Л. М. Переселенцева, Л. Р. Вишняков

Розглянуто особливості отримання наноструктурних частинок карбиду кремнію в результаті піролізу та карбонізації стружки деревини бамбука, що оброблена перекисом водню і просочена силікатом натрію. Встановлено факт взаємодії між продуктами піролізу та діоксидом кремнію з утворенням оксикариду кремнію, який при температурах 1400—1500 °C перетворюється в нанорозмірні частинки карбиду кремнію.

Ключові слова: деревина бамбука, піроліз, карбонізація, біовуглець, оксикарид і карбід кремнію, наночастинки.

Peculiarities of obtaining nanostructured silicon carbide particles from bamboo chips

D. H. Do, L. N. Peresentseva, L. R. Vyshnyakov

Peculiarities of obtaining nanostructured silicon carbide particles by pyrolysis and carbonization of hydrogen peroxide pre-treated bamboo chips impregnated with silica have been studied. The interaction between the product of pyrolysis and silica was established with the formation of silicon oxide carbide (SiOC), which is transformed to silicon carbide nanoparticles at about 1400—1500 °C.

Keywords: bamboo, pyrolysis, carbonization, biocarbon, silicon oxide carbide, nanoparticles, silicon carbide.