

Б.К. Остафійчук¹, І.М. Будзуляк¹, Н.Я. Іванічок¹, Р.П. Лісовський²,
Б.І. Рачій¹, Р.І. Мерена¹

Генезис пористої структури вуглецю із рослинної сировини внаслідок температурної активації

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

²Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України,
Київ, бульвар Академіка Вернадського, 36, 03680, Україна

Шляхом аналізу ізотерм низькотемпературної (77 К) адсорбції-десорбції азоту були встановлені залежності розподілу пор за розмірами (ВН методом) та величини питомої поверхні (методом BET) від умов синтезу пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ). Показано, що оптимальне співвідношення між мікро- і мезопорами отримується при температурі синтезу 800 °С при часі термічної активації 180 хв. При цьому величина питомої поверхні дорівнює 673 м²/г.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, гідротермальна карбонізація, термічна активація.

Стаття поступила до редакції 10.12.2011; прийнята до друку 15.03.2012.

Вступ

В останні роки пористі матеріали стали предметом інтенсивних досліджень, а вивчення їх властивостей є самостійним науковим напрямком у фізиці конденсованих середовищ. Особливий інтерес представляють ПВМ, які широко застосовуються в різних галузях промисловості [1-4], і по мірі розширення областей застосування зростають вимоги до їх параметрів.

Основним методом отримання ПВМ є карбонізація вихідної сировини при різних температурах з подальшою активацією. В якості вихідної сировини використовують різні сорти деревини, шкаралупу та кісточку фруктів, кокс, смоли, цукор, натуральні та синтетичні тканини і т. д. [5, 6]. Крім того, властивості отриманого ПВМ залежать і від ряду інших чинників, наприклад, сорту вихідної вуглецевмісної сировини, середовища, в якому відбувається карбонізація та активація (газ, рідина), умов і режимів наступної обробки.

Одним з найважливіших факторів, що визначають властивості активного вуглецевого матеріалу, є пориста структура. Взаємодія вуглецевмісної сировини з різними окислювальними агентами (вуглекислий газ, водяна пара, і т.п.) при високих температурах (1073 – 1273 К) дозволяє отримати активований вуглець з поруватою структурою та великою площею питомої поверхні. Досить важливою є проблема керування

термохімічними процесами, що супроводжують активацію вугілля, яка набуває особливої актуальності при отриманні активованого вуглецю для електродів електрохімічних конденсаторів. Вказані властивості можна змінювати шляхом використання різних видів вихідної вуглецевмісної сировини [7-9], введенням додаткових технологічних параметрів (високий тиск, температура карбонізації) [2] та застосуванням різноманітних пороутворювачів.

Мета даної роботи – встановити вплив температурної обробки на характеристики пористої структури вуглецевих матеріалів, отриманих шляхом гідротермальної карбонізації та подальшої термічної активації із сировини рослинного походження; дослідити особливості внутрішньої мікро- і наноструктури ПВМ, встановити закономірності розподілу пор за розмірами.

І. Експеримент

В якості об'єкту досліджень використовували ПВМ, одержаний з абрикосових кісточок методом гідротермальної карбонізації (ГТК) вихідної сировини в діапазоні температур 873 - 1273 К – при тиску водяної пари $(12 \div 15) \cdot 10^5$ Па з її подальшою термічною активацією (ТА) протягом 3 год при температурі 673 К \pm 3 К [10]: ГТК при 873 К (ПВМ 1) з подальшою ТА – ПВМ 1-А, ГТК при 973 К (ПВМ 2) з подальшою ТА – ПВМ 2-А, ГТК при 1073 К (ПВМ 3) з подальшою ТА – ПВМ 3-А, ГТК при

1173 К (*ПВМ 4*) з подальшою ТА – *ПВМ 4-А*; ГТК при 1273 К (*ПВМ 5*) з подальшою ТА – *ПВМ 5-А*.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик ПВМ проводилося шляхом аналізу ізотерм сорбції азоту при температурі $T = 77$ К на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у вакуумній камері із залишковим тиском 1,3 Па при 180 °С протягом 20 годин.

Для розрахунку параметрів пористої структури ПВМ були використані наступні методи:

1) запропонований Brunauer, Emmett, Teller [11] метод ВЕТ в області ізотерми, обмеженої діапазоном $(P/P_0) = 0,05-0,035$;

2) метод ВЈН, запропонований Barret, Joyner і Halenda [12];

3) t-метод, запропонований de Boer і Lippens [13].

В якості кількісної міри гістерезису (ΔV_H) брали різницю об'ємів адсорбованого азоту яка визначалася з ізотерм десорбції (V_{de}) і адсорбції (V_{ad}) при $P/P_0 = 0,7$:

$$\Delta V_H = V_{de} - V_{ad}$$

Оцінки гістерезису низького тиску (ΔV_{LPH}) проводилася при $P/P_0 = 0,2$:

$$\Delta V_{LPH} = V_{de} - V_{ad}$$

Для характеристики пористої структури вуглецевого матеріалу використані наступні параметри: S_{BET} (m^2/g) – величина питомої поверхні; V_{Σ} (cm^3/g) – сумарний об'єм пор, розрахований за обсягом адсорбованого азоту при $P/P_0 > 0,995$; t-методом розраховували об'єм мезопор V_{meso} (cm^3/g) та мікропор V_{micro} (cm^3/g), а також поверхню мікропор S_{micro} (cm^2/g); розподіл пор за розмірами – методом ВЈН по ізотермі десорбції.

II. Результати та обговорення

На рис. 1 наведено типові ізотерми адсорбції азоту для зразків *ПВМ 3* і *ПВМ 3-А*. Вони відносяться до ізотермам II типу, які спостерігаються при полімолекулярній адсорбції [14]. Для зразків *ПВМ 3-А* спостерігається гістерезис (тип Н4 за класифікацією ІUPAC [15]), який зазвичай пов'язують з капілярною конденсацією в мезопорах. Точка розгалуження кривої адсорбції і десорбції спостерігається при $P/P_0 \sim 0,42$, що обумовлено використанням азоту при температурі кипіння (77 К). Для зразка *ПВМ 3* (рис. 1) спостерігається як гістерезис, так і інше явище, яке проявляється як розбіжність гілок адсорбції і десорбції в області низьких відносних тисків і називається гістерезисом низького тиску. Відзначають кілька можливих причин його прояву: набухання просторового високомолекулярного каркаса адсорбенту; необоротне утримування молекул адсорбату в порах, розмір яких близький до розміру молекул адсорбату; необоротна хімічна взаємодія адсорбату з адсорбентом [16].

Оскільки ізотерми адсорбції-десорбції зразків гідротермально карбонізованого ПВМ мають аналогічний вигляд, для даного методу отримання (рис 1, крива 1), вони в роботі не наводяться.

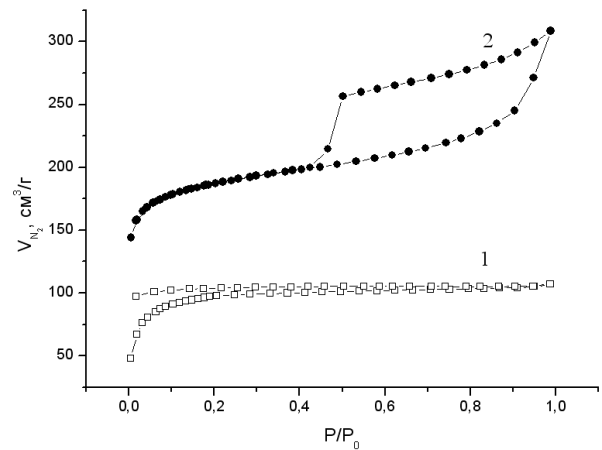


Рис. 1. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (77 К) для *ПВМ3* (–□–) і *ПВМ3-А* (–●–).

На рис. 2 наведені ізотерми сорбції азоту ПВМ після активації (зразки *ПВМ-А*), отриманих із абрикосових кісточок при різних температурах карбонізації. Як видно з рисунка, всі ізотерми відносяться до ізотерм, які характеризуються наявністю петель гістерезису [16]. Аналіз ізотерм дав змогу відслідкувати як ТА впливає на розвиток пористої структури.

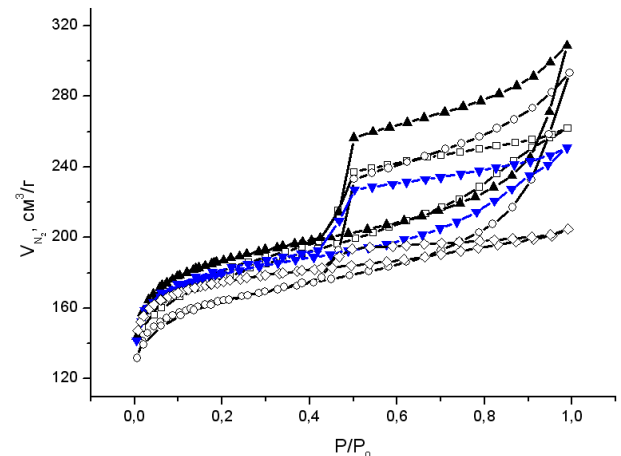


Рис. 2. Ізотерма сорбції азоту (77 К) термічно активованим ПВМ із абрикосових кісточок: –□– *ПВМ 1-А*; –○– *ПВМ 2-А*; –▲– *ПВМ 3-А*; –▼– *ПВМ 4-А*; –◇– *ПВМ 5-А*.

Прояв гістерезису залежить від температури отримання ПВМ (рис. 3). Як видно з рисунка, властивості структури гідротермально карбонізованого вуглецевого матеріалу, що відповідають за явище гістерезису, формуються у всьому діапазоні температур і в інтервалі 973-1073 К з ростом температури не змінюється ($\Delta V_{LPH} \approx 6$ cm^3/g , $\Delta V_H \approx 3$ cm^3/g). У зразках *ПВМ-А* гістерезис низького тиску практично не проявляється і значення ΔV_{LPH} близькі до нуля. Гістерезис в області високих відносних тисків ($P/P_0 = 0,42-1,0$) проявляється для всіх зразків, але значення ΔV_H для зразків *ПВМ-А* вище, ніж для зразків *ПВМ*. Крім того, параметр ΔV_H для зразків *ПВМ-А* стрімко змінюється з ростом температури з максимумом при $t \sim 1023$ К, що

свідчить про максимальний розвиток мезопор при даній температурі.

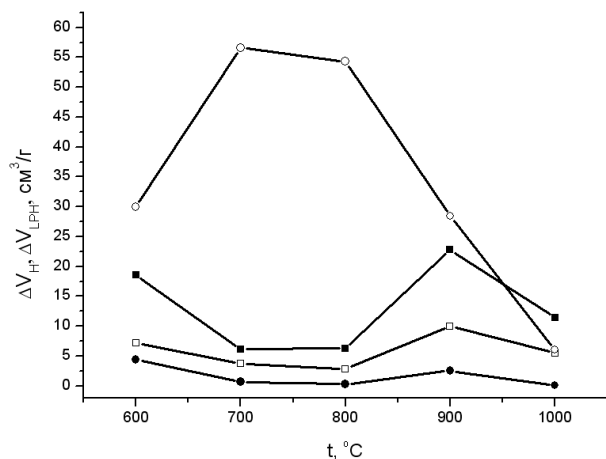


Рис. 3. Залежність ефекту гістерезису для ПБМ від температури отримання: ΔV_{LPH} для ПБМ (—■—); ΔV_H для ПБМ (—□—); ΔV_{LPH} для ПБМ-А (—●—); ΔV_H для ПБМ-А (—◇—).

Аналіз ізотерми десорбції дав можливість визначити характеристики пористої структури вуглецевих матеріалів (табл. 1). Як видно з таблиці, з ростом температури до 1073 К питома поверхня $S_{ВЕТ}$ зростає як для зразків ПБМ, так і для зразків ПБМ-А і досягає $673 \text{ м}^2/\text{г}$ (ПБМ 3-А), при цьому значення питомої поверхні мікропор S_{micro} дорівнює $406 \text{ м}^2/\text{г}$, а їх відносний вміст V_{micro}/V_{Σ} складає 36,3 % від загального об'єму пор. Для ТА пористого матеріалу, який синтезували при вищих температурах, питома поверхня $S_{ВЕТ}$ зменшується.

На рис. 4 представлений розподіл пор за розмірами для зразків ПБМ-А, який розраховувався за ізотермами десорбції, використовуючи метод ВН. З кривих розподілу видно, що для всіх термоактивованих зразків основний вклад в загальний об'єм пор роблять нанопори радіусом 1,8-2 нм.

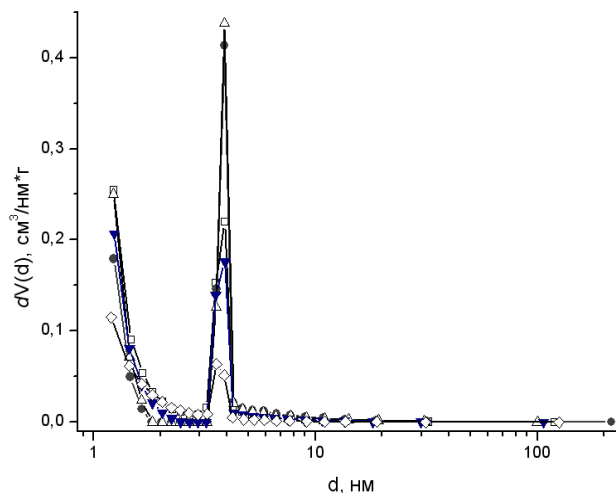


Рис. 4. Розподіл об'єму пор за розмірами для термічно активованого ПБМ: —□— ПБМ 1-А; —○— ПБМ 2-А; —▲— ПБМ 3-А; —▼— ПБМ 4-А; —◇— ПБМ 5-А.

Висновки

Таким чином, температура синтезу є важливим важелем управління пористістю, що дозволяє отримувати ПБМ з регульованою пористою структурою. Гідротермальна карбонізація абрикосових кісточок та подальша термічна активація вихідної сировини формує високу питому поверхню і пористу структуру вуглецевого матеріалу. Оптимальною температурою синтезу ПБМ з розвинуеною площею мікро- і мезопор є температура 1073 К. Термічна активація гідротермально карбонізованого ПБМ найбільше розвиває нанопори – пори, розміром $\geq 2 \text{ нм}$.

Робота виконана в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 за фінансової підтримки CRDF/USAID та МОНМС України (М/130-2009).

Таблиця 1

Параметри пористої структури ПБМ.

Параметри	Зразок	Температура, °C				
		873(1)	973(2)	1073(3)	1173(4)	1273(5)
$S_{ВЕТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	ПБМ	357	312	361	206	46
	ПБМ-А	535	592	673	646	626
$S_{micro}, \text{ м}^2/\text{г}$	ПБМ	274	271	314	131	31
	ПБМ-А	307	327	406	460	535
$S_{meso}, \text{ м}^2/\text{г}$	ПБМ	83	42	43	75	15
	ПБМ-А	229	265	261	186	92
$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	ПБМ	0,186	0,149	0,166	0,122	0,033
	ПБМ-А	0,405	0,454	0,477	0,388	0,317
$V_{micro}, \text{ см}^3/\text{г}$	ПБМ	0,114	0,112	0,127	0,056	0,016
	ПБМ-А	0,176	0,137	0,173	0,195	0,227
$V_{micro}/V_{\Sigma}, \%$	ПБМ	61,3	75,2	76,5	45,9	48,5
	ПБМ-А	43,5	30,2	36,3	50,3	70,6

Остафійчук Б.К. – проф., член-кор. НАН України, доктор фізико-математичних наук;
Будзюляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Іванічок Н.Я. – аспірант;
Лісовський Р.П. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник спільної науково-

дослідної лабораторії фізики магнітних плівок.
Рачій Б.І. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Мерена Р.І. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник.

- [1] B.E. Conway. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and tehnological applications (Kluwer Academic Plenum Publishers, New York, 1999).
- [2] A.P. Shpak, I.M. Budzulyak, R.P. Lisovskij, R.I. Merena, M.V. Berkeshhuk. Otrimannja ta modifikacija nanoporistogo vuglecju dlja molekularnih nakopichuvachiv elektrichnoї energii (Naukova dumka, Kiev, 2006).
- [3] V.V. Strelko, N. T. Kartel', L. N. Babanskaja. Uglerodnye materialy iz neftjanogo i kamennougol'nogo syr'ja: Nauch.-prakt. konf. (Novokuzneck, 1994).
- [4] M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshihara and K. Ishii. Carbon Science 1(3,4), 117 (2001).
- [5] G.M. Butyrin. Vysokoporistyje materialy (Himija, Moskva, 1976).
- [6] L.I. Fridman, S.F. Grebennikov. Him. Volokna 6, 10 (1990).
- [7] A. Nisino, A. Esida, I. Tanahasi [i dr.]; per. s japonsk. National Technical Report. 31(3), 318 (1983).
- [8] C. Farahmandi. Proceedings of The 4-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices (Deerfield Beach, Florida (USA) 1994). P. 78.
- [9] S. Dietz, V. Nguyen. Proceedings of The 10-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices (Deerfield Beach, Florida (USA), 2000). P. 85.
- [10] B.I. Rachij. Morfologija ta elektrohimichni vlastivosti termichno modifikovanogo nanoporistogo vuglecju: avtoref. dis. na zdobuttja nauk. stupenja kand. fiz.-mat. nauk: spec. 01.04.18 "Fizika i himija poverhni" (Ivano-Frankivsk, 2010).
- [11] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. Journal of the American Chemical Society 60(2), 309 (1938).
- [12] E.P. Barret, L.C. Joyner, P.P. Halenda. Journal of the American Chemical Society 73(1), 373 (1951).
- [13] B.C. Lippens, J.H. de Boer. Journal of Catalysis 4, 319 (1965).
- [14] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso. Activated carbon (Eslevier, Amsterdam, 2006).
- [15] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. Pure and Applied Chemistry 57(4), 603 (1985).
- [16] S. Greg. Adsorbpcija, udel'naja poverhnost', poristost' (Mir, Moskva, 1984).

B.K. Ostafijchuk, I.M. Budzulyak, N.Y. Ivanichok, R.P. Lisovskyy
B.I. Rachij, R.I. Merena

The Genesis of The Porous Structure of Carbon From Plant Material due to Temperature Activation

*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University, 57 Shevchenko Street,
Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

*G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics National Academy of Sciences of Ukraine,
Kyiv, Academician Vernadsky Boulevard 36, 03680, Ukraine*

The dependences the pore size distribution (BJH method) and specific surface values (BET method) from the synthesis conditions of porous carbon material (PCM) are established by analysis of low-temperature (77 K) nitrogen adsorption-desorption isotherms. It is shown that the optimal ratio between micro- and mesopores is obtained at temperature synthesis of 800°C during 180 min of thermal activation. The value of specific surface area is 673 m²/g.

Keywords: porous carbon material, hydrothermal carbonization, thermal activation.