

Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, О.Д. Магомета, Л.С. Яблонь, І.І. Будзуляк, Б.І. Рачій  
**Дослідження термохімічних перетворень в процесі одержання і модифікації нанопористого вуглецю**

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Методами диференціально-термічного (ДТА) та термогравіметричного аналізу (ТГ) досліджені хімічні реакції та фізичні перетворення, що відбуваються під впливом тепла у некарбонізованих (кісточка абрикоса, сливи, вишні, шкаралупа кокоса) і карбонізованих (вугілля із кісточок абрикоса, сливи, кокоса, вишні, відходів льону та фенолформальдегідні смоли) матеріалах. Зокрема, за допомогою ТГ можна прослідкувати за термічною зміною маси досліджуваних зразків. Показано, що для некарбонізованих матеріалів втрата маси внаслідок їх нагрівання в температурному інтервалі 20-900 °С з швидкістю 10 °С/хв становить 85-90 %, а для карбонізованих - 40-45 % від загальної маси зразка. Поглинання тепла в інтервалі температур 70-180 °С пов'язане з виділенням сорбованих форм води, а виділення тепла в інтервалі 170-770 °С з обгаром вуглецевого матеріалу.

**Ключові слова:** нанопористий вуглець, диференціальний термічний аналіз, термогравіметрія.

*Стаття поступила до редакції 15.09.2007; прийнята до друку 15.12.2007.*

## Вступ

Одним із перспективних напрямків в області розробки перезаряджуваних хімічних джерел електроенергії є створення високоефективних електрохімічних конденсаторів (ЕК), що працюють за принципом заряду-розряду подвійного електричного шару (ПЕШ) на поляризованих електродах з великою питомою поверхнею [1-2]. Важливим етапом при створенні ЕК є отримання базового пористого матеріалу для побудови електродів. До таких матеріалів належать оксиди металів ( $RuO_2$ ,  $IrO_2$ ) [3], полімерні матеріали (поліпірол, поліанілін та їх похідні) [4] та активовані вуглецеві матеріали (АВМ) [5]. Серед зазначених матеріалів особливий інтерес викликає вуглець, як такий, що характеризується хімічною стійкістю до різноманітних електролітів, відносно простою технологією отримання, доступністю і дешевизною. Високі вимоги до властивостей нанопористого вуглецю при його використанні в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів вимагають систематичних досліджень впливу технологічних параметрів на дані властивості (розміри пор, розподіл пор за розмірами, густина, провідність і т.п.). Особливо важливими є дослідження характеристик нанопористого вуглецю безпосередньо в процесі його отримання з вихідної сировини (фруктові кісточки, шкаралупа кокоса).

## I. Експеримент

Моніторинг зміни маси і тепла при нагріванні досліджуваних зразків у температурному інтервалі 20-900 °С здійснювався шляхом застосування методів ДТА і ТГ для дослідження хімічних і фізичних перетворень у матеріалі, що відбуваються під впливом його нагріву. В якості об'єктів дослідження використовувались кісточка абрикоса, вишні, сливи, шкаралупа кокоса, відходи льону та вугілля, яке було отримане з вказаних матеріалів шляхом їх карбонізації при тиску в 5-10 атм. [6]. ДТА і ТГ досліджуваних зразків проводилось на дериватографі системи Паулік – Паулік – Ердей при швидкостях нагрівання 10 і 20 °С/хв. При ДТА досліджуваній зразок відповідної маси нагрівали разом з еталонним зразком ( $Al_2O_3$ ) і реєстрували поточну температуру досліджуваного зразка і різницю температур зразка і еталону [7], що дозволяє фіксувати в досліджуваному зразку процеси, пов'язані з поглинанням або виділенням енергії [8]. Крім того, методом ТГ реєстрували зміну маси досліджуваного зразка в результаті його нагрівання.

## II. Результати та обговорення

Аналіз отриманих кривих ДТА і ТГ показує, що

для некарбонізованих матеріалів (кісточка абрикоса, сливи, вишні, шкаралупа кокоса) втрата маси внаслідок їх нагріву у вказаному температурному інтервалі становить 85-90 % від загальної маси

Таблиця 1

Втрата маси для некарбонізованих зразків внаслідок їх нагрівання

Температурний інтервал, °C	Втрата маси зразків, %			
	Кісточка сливи	Кісточка вишні	Кісточка абрикоса	Шкаралупа кокоса
20-900	86	90	89	89
20-130	7,5	8,5	8,1	8,5
240-900	77	77,2	79,5	77,1

Таблиця 2

Температурні значення ендо-(екзо)термічних ефектів для некарбонізованих зразків

Зразок	Некарбонізовані зразки			
	Кісточка сливи	Кісточка вишні	Кісточка абрикоса	Шкаралупа кокоса
Ендотермічний мінімум, °C	120	125	130	120
Екзотермічний максимум, °C	470	475	480	485

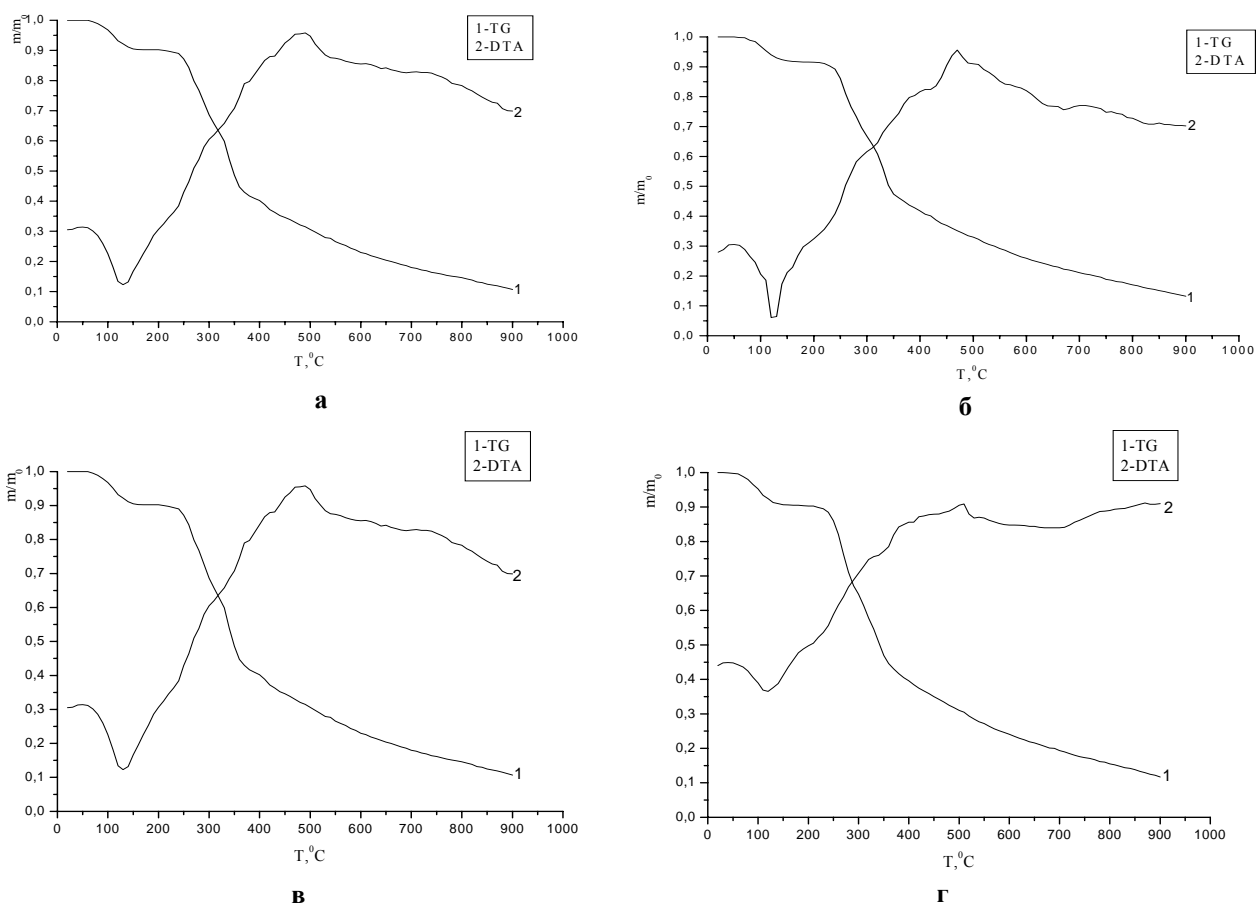


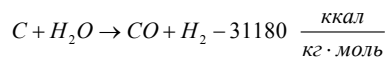
Рис. 1. Криві ТГ, ДТА для кісточок: а) абрикоса, б) сливи, в) вишні, г) кокоса.

Таблиця 3

Втрата маси для карбонізованих зразків внаслідок їх нагрівання

Температурний інтервал, °C	Втрата маси зразків, %			
	Вугілля із сливи	Вугілля із вишні	Вугілля із абрикоса	Вугілля із кокоса
20-900	43	43,7	42	45
20-130	5	5,5	5,8	6,5
450-900	32	33,7	34	34

зразка, причому максимальні втрати мають місце для кісточок вишні (табл. 1). При відносно невисоких температурах (120-130 °С) зменшення маси для даних зразків на 8-10 % можна пояснити виділенням частини сорбованих форм води, яка міститься в самому матеріалі. Про це свідчить ендотермічний мінімум на кривій ДТА при вказаній температурі (табл. 2; рис. 1, крива 2), тобто відбувається додаткове поглинання тепла на випаровування цієї води. Максимальне зменшення маси (приблизно 75-80 %) (табл. 1) некарбонізованих матеріалів має місце в інтервалі температур 250-900 °С (рис. 1, крива 1). В інтервалі температур 220-700 °С відбувається виділення тепла (табл. 2; рис. 1, крива 2), незважаючи на те, що при температурах 600-700 °С починають інтенсивно формуватися пори під дією водяної пари:



Найбільш ймовірно, що поряд з цим у вказаному інтервалі температур утворюються функціональні групи з участю кисню (ОН, СООН) і ендотермічний процес формування пор не здатний компенсувати тепло, що виділяється при їх утворенні.

Аналіз даних ТГ і ДТА, отриманих для карбонізованих зразків (вугілля з абрикоса, сливи, кокоса, вишні) показує, що втрата їх маси внаслідок нагрівання в усьому досліджуваному температурному інтервалі становить приблизно 40-45 % від їх загальної маси (рис. 2, крива 1), а для вугілля, одержаного з відходів льону і для активованого вугілля та фенолформальдегідних смол втрата маси внаслідок нагрівання становить відповідно 57% і 48% (рис. 3, крива 1), що істотно менше ніж у випадку некарбонізованого матеріалу.

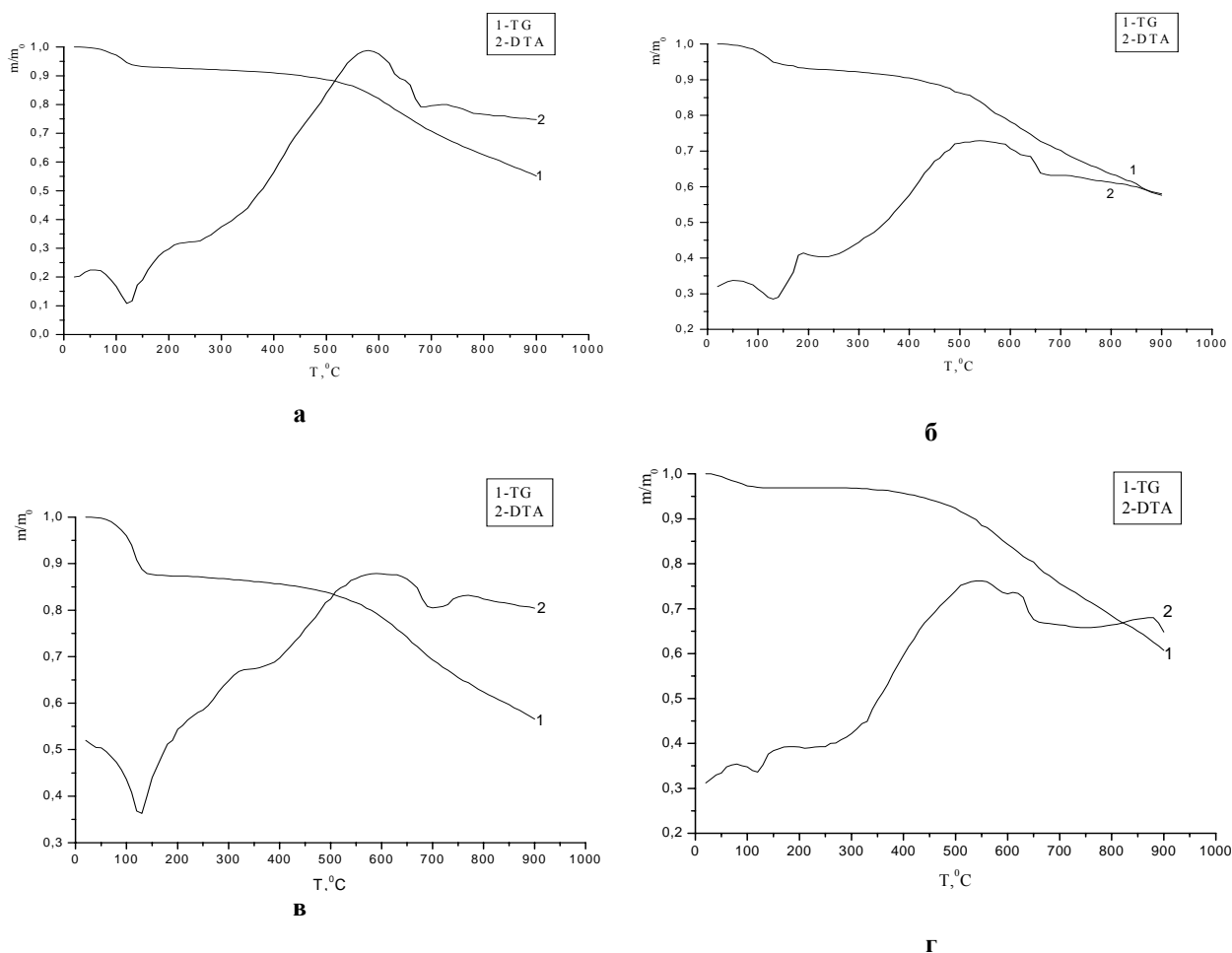


Рис. 2. Криві ТГ, ДТА для вугілля, отриманого із: а) шкаралупи кокоса; б) кісточок сливи, в) кісточок вишні; г) кісточок абрикоса.

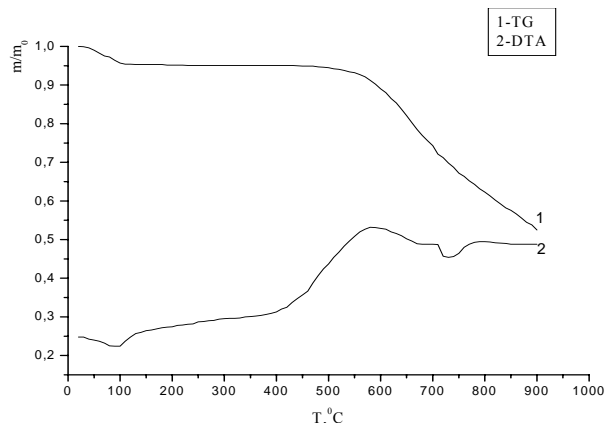
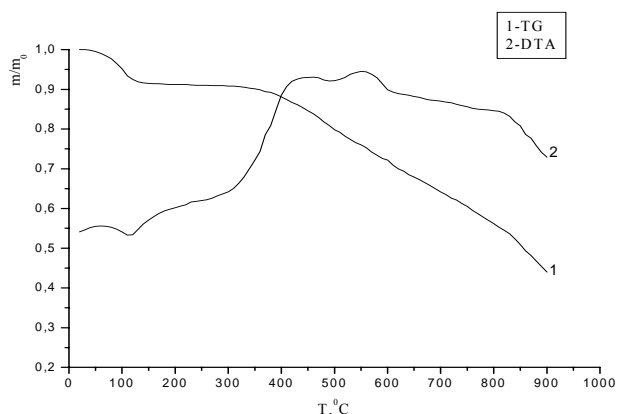
Таблиця 4

Температурні значення ендо-(екзо)термічних ефектів для карбонізованих зразків

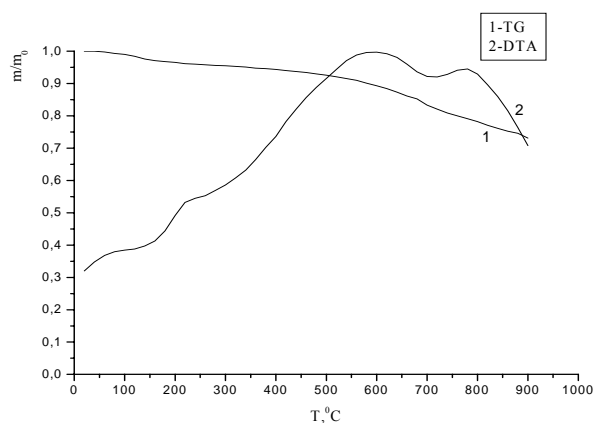
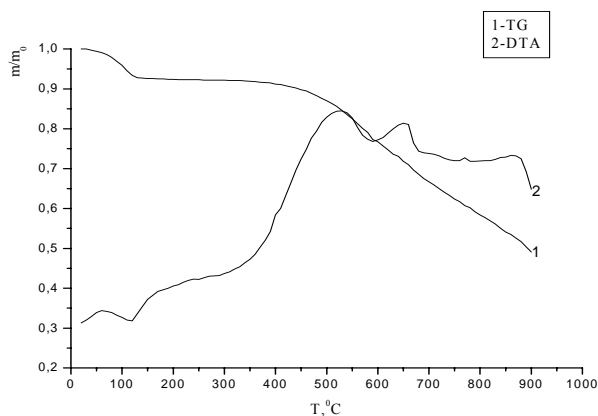
Зразок	Вугілля із сливи	Вугілля із вишні	Вугілля із абрикоса	Вугілля із кокоса
Ендотермічний мінімум, °С	130	125	125	125
Екзотермічний максимум, °С	190, 560	560	550	220, 580

Очевидно, що у випадку карбонізованих матеріалів втрата маси можлива в основному за рахунок утворення пор в результаті екзотермічної реакції

температур 170-770 °С (рис. 2, крива 2) відбувається виділення тепла, яке, очевидно, пов'язане з окисленням і наступним газовиділенням залишків



**Рис. 3.** Криві ТГ, ДТА для: а) вугілля, отриманого із відходів льону; б) активованого вугілля і фенолформальдегідних смол.



**Рис. 4.** Криві ТГ, ДТА для вугілля, отриманого із кісточок абрикоса при атмосферному тиску.

**Рис. 5.** Криві ТГ, ДТА для вугілля, отриманого із шкаралупи кокоса (швидкість нагрівання печі 20 °С/хв).

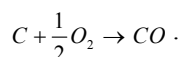
$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ , так як частина зв'язаної води і інші органічні складові вихідного матеріалу видаляються під час карбонізації.

Отримані залежності для карбонізованих зразків (вугілля з абрикоса, сливи, кокоса, вишні) дають підстави стверджувати, що при відносно невисоких температурах (120-130 °С) втрата маси становить всього 5-7 % (табл. 3) внаслідок видалення ще наявних сорбованих форм води. Як і у випадку вихідної сировини, при 120-130 °С крива ДТА досягає свого мінімуму (табл. 4; рис. 2, крива 2), який свідчить про ендотермічність процесу в даному інтервалі температур.

На відміну від вихідних матеріалів рослинного походження, різке зменшення маси карбонізованих матеріалів спостерігається при температурах 450-500 °С (рис. 2, крива 1) і становить приблизно 32-34% від їх загальної маси (табл. 3), що в 2 рази менше ніж у випадку некарбонізованих зразків. В інтервалі

органіки. Екзотермічні максимуми, які спостерігаються при 220 °С і 580 °С для вугілля із кокосу і при 190 °С і 560 °С для вугілля із сливи (табл. 4) вказують на інтенсифікацію цих процесів.

Дослідження відмінностей в ході кривих ТГ і ДТА для вугілля, отриманого при тиску в 5-10 атм і атмосферному тиску, показали, що для вугілля, отриманого з кісточок абрикоса, втрата маси у першому випадку становить 41%, а в другому – 52%. Порівняння кривих ДТА (рис. 2, г і рис. 4, крива 2) показує, що для вугілля, отриманого із кісточок абрикоса при атмосферному тиску, спостерігаються два чіткі максимуми екзотермічного ефекту при температурах 520 °С і 640 °С, що, ймовірно, пов'язано з перебудовою та стабілізацією в системі утворених пор (рис.4, б, крива 2). Крім того, при температурі 600-700 °С можливий процес обгару внаслідок проходження екзотермічної реакції



Відомо, що для ендотермічних процесів температура їх початку і кінця залежить від швидкості нагріву досліджуваного зразка [9], і при зростанні швидкості нагрівання температурний інтервал основного етапу дегідратації зміщується в сторону більших температур. Зокрема, для вугілля кокосу при швидкості нагрівання 20 °С/хв ендотермічний мінімум, що відповідав температурі 125 °С при швидкості нагрівання 10 °С/хв, є менше виражений і зміщений в область більших температур (~175 °С) (рис. 5, крива 2).

## Висновки

1. Таким чином, в залежності від способу отримання активованого вуглецю та сорту вихідної сировини втрата маси та процеси виділення чи поглинання тепла є істотно різними. Зокрема, максимальна втрата маси виявлена для некарбонізованих зразків (особливо для кісточок вишні), яка становить 79,5 % від загальної маси в температурному інтервалі 250-900 °С.

2. Максимуми на кривих ДТА в інтервалі

температур 180-770 °С свідчать про виділення тепла, яке, очевидно, пов'язане з окисненням і наступним газовиділенням залишків органіки, а мінімуми при температурі 120-130 °С можна пояснити видаленням частини сорбованих форм води, яка міститься в самому матеріалі.

3. Формування пор в досліджуваних матеріалах можливе як за рахунок пороутворювача, привнесеного ззовні (водяна пара), зв'язаної води, що присутня в об'ємі матеріалу, так і за рахунок обгару. Використання високого тиску сприяє росту інтенсивності пороутворення.

**Остафійчук Б.К.** – доктор фізико-математичних наук, член кор. НАНУ, професор;

**Миронюк І.Ф.** – доктор хімічних наук, професор;

**Магомета О.Д.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Яблонь Л.С.** – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Будзуляк І.І.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

**Рачій Б. І.** – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] В.Е. Conway. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications. N.Y. Kluwer Academic / Plenum publ., 698 p. (1999).
- [2] Ю.М. Вольфкович, Т.М. Сердюк. Электрохимические конденсаторы // Электрохимия, **31**(9), сс. 1043-1068 (2002).
- [3] Y. Takasu, W. Sugimoto, T. Ohnuma, Y. Murakami. Attempts to Prepare Oxide Electrodes for Electrochemical Capacitors // Proceedings of The 10 th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida (USA). 10, pp. 105-116 (2000).
- [4] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld and Ferraris P. John. Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors // Journal of Power Sources, 47(1-2), pp. 89-107 (1994).
- [5] І.І. Григорчак.. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій // Вісник Прикарпатського університету. Математика. Фізика. 1.с.с. 170-19(2000).
- [6] Р.П. Лисовський, Р.И. Мерена. Способы получения электродного материала для электрохимических конденсаторов // IV International Conference NEET 2005, Zakopane, Poland, June, pp.21-24 (2005).
- [7] Дериватограф системы Ф.Паулик, И.Паулик, Л.Ердей. Теоретические основы. Венгерский оптический завод. Будапешт. с. 17-24 (1980)
- [8] Н.В.Гармашева, В.П.Филин, И.В.Чемагина, Н.П. Тайбинов, В.Т.Тимофеев, Н.Ю. Филлипова, М.Б. Казакова, И.А. Баталова, Ю.А. Шахторин, Б.Г. Лобойко. Некоторые особенности разложения ТАТБ при нагревании // Российский федеральный ядерный центр. – Всероссийский НИИ технической физики им. акад. Забабахина, Снежинск, Россия, 2003 г.
- [9] У. Уэндландт. Термические методы анализа. Мир, М. 526 с. (1978).

B.K. Ostafiychuk, I.F. Muronyuk, O.D. Magometa, L.S. Yablon, I.I. Budzulyak, B.I. Rachiyy

## **The Investigation of Thermal and Chemical Transformations of Nanoporous Carbon Material During Synthesis and Modification**

*Precarpathion national University named after V.Stefanyk,  
57 Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

There was investigated chemical reactions and physical transformations by methods of differential-thermal (DTA) and thermo-gravimetric analysis (TG), flowing under influence of heat in carbonated (coal of apricot, plum, coco, cherry kernels, flaxseed wastes and pfenol formaldehyde resins) materials. In particular, with the help of TG one can see thermal change of investigated specimens mass. There was shown that for non- carbonated materials the loss of mass in the result of their heating in temperature interval 20-900 °C with the speed of 10 °C per minute amounts to 85-90%, while for carbonated – 40-45% from total weight. Absorption of heat in temperature interval of 70-180 °C is connected with separation of foxed water forms, and extraction of heat in temperature interval of 170-770 °C – with burning out of carbon material.