УДК 53.082.36:531.755

ISSN 1729-4428

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

Вплив термічної модифікації на розвиток мікропористої структури вуглецевого матеріалу

 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

Проведено порівняння характеристик мікропористої структури вихідного та термічно модифікованого (673 К, 180 хв) вуглецевого матеріалу із сировини рослинного походження. Дані характеристики пористої системи розраховані різними методами на підставі ізотерм низькотемпературної (77 К) адсорбції-десорбції азоту. Встановлено, що термічна модифікація сприяє розвитку питомої поверхні (3 361 м²/г до 673 м²/г), збільшенню загального об'єму пор (3 0,166 см³/г до 0,477 см³/г) і об'єму мікропор (3 0,127 см³/г до 0,173 см³/г). Найбільш ефективно термічна модифікація сприяє утворенню нанопор діаметром 0,75; 1,25 і 4 нм.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, термічна модифікація, низькотемпературна порометрія, структурно-адсорбційні характеристики.

Стаття поступила до редакції 08.04.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Пористий вуглецевий матеріал (ПВМ), володіючи унікальними фізичними механічними i властивостями, знаходить широке застосування – від суперконденсаторів наноелектроніки i ло композитних матеріалів [1, 2]. Надання вуглецевому матеріалу необхідних електрофізичних властивостей, зокрема тих, які £ визначальними лля електрохімічних конденсаторів, що формуються на його основі, здійснюється як в процесі його отримання, так і шляхом хімічної і термічної обробки карбонізованого матеріалу [3]. Традиційною сировиною для виробництва якісного ПВМ є твердих порід, фруктові деревина кісточки, шкаралупа кокосу, кам'яне вугілля, смоли, які володіють високим вмістом вуглецю і природньою мікро- і мезопористості [4].

З точки зору практичного застосування, важливими характеристиками ПВМ є внутрішній об'єм пор, питома поверхня та об'єм мікропор. Найбільш простим і надійним методом вимірювання даних характеристик є сорбція газів. Установки для виконання вимірювань сорбцією азоту є досить простими у використанні.

Мета роботи – з'ясувати особливості застосування методу адсорбції-десорбції азоту для характеристики мікропористої структури ПВМ; оцінити вплив термічної модифікації на її характеристики для вуглецевого матеріалу, отриманого із сировини рослинного походження (абрикосових кісточок); проаналізувати застосовність різних методів розрахунку для характеристики пористої структури вуглецевого матеріалу.

I. Експериментальні результати та їх обговорення

Об'єктом дослідження є процес формування пористої структури вуглецевого матеріалу під час його отримання та подальшої термічної модифікації. Предметом дослідження є ПВМ, одержаний методом гідротермальної карбонізації абрикосових кісточок (зразок ВК), та ПВМ, отриманий методом термічного відпалу протягом 3 год при температурі 673 *К*±3 *К* карбонізованого матеріалу – термічно модифікований (зразок ВКМ) [5].

Визначення структурно-адсорбційних характеристик ПВМ проводили за допомогою сорбції азоту при температурі $T = 77 \ K$ на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при 453 K протягом 20 годин.

Для розрахунку параметрів пористої структури ВК і ВКМ були використані наступні методи: 1) запропонований Brunauer, Emmett, Teller [6] метод ВЕТ в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносних тисків $P/P_0 = 0,05-0,035; 2)$ метод Langmuir (метод L) [7], який базується на припущенні, що граничне насичення адсорбенту відповідає утворенню моношару азоту; 3) метод ВЈН, запропонований Barret, Joyner i Halenda [8]; 4) метод DH, запропонований Dollimore i Heal [19]; 5) t-метод [10] і його модифікація МР-метод [11] для визначення розподілу мікропор за розмірами; 6) α_s метод [12]; 7) метод DR-метод [13]; 8) НК-метод, запропонований Horvath і Kawazoe, який обчислює розміри мікропор з області малих відносних тисків ізотерми адсорбції і розроблений для матеріалів, в яких переважають щілиноподібні пори [14]; 9) метод SF, розроблений Saito та Foley для мікропор циліндричної форми [15]; 10) метод DFT (Density Functional Theory), який базується на теорії функціоналу густини [16].

Для характеристики пористої структури вуглецевого матеріалу використані наступні параметри: $S(M^2/\Gamma)$ – величина питомої поверхні; V_{Σ} (см³/Г) – сумарний об'єм пор, розрахований за об'ємом адсорбованого азоту при $P/P_0 > 0.995$; tметодом розраховували об'єм мікропор V_m (см³/Г), зовнішню площу поверхні S_{ext} (M^2/Γ) і поверхню мікропор S_m (M^2/Γ) за формулою $S_m = S_{BET} - S_{ext}$; d (нм) – середній діаметр або ширина пори.

Вихідною експериментальною базою для всіх подальших теоретичних розрахунків та інтерпретацій є ізотерма сорбції (рис. 1) зразків заданої маси, тобто залежність кількості рівномірно сорбованого зразком азоту (за нормальних умов) від відносного тиску газоподібного азоту P/P_0 , де P і P_0 – тиск пари адсорбату (азоту) і тиск його насиченої пари при 77 K відповідно. Вони відносяться до ізотерм II типу за класифікацією, представленою в [17]. Ізотерма для ВКМ проявляє гістерезис, який згідно класифікації de Boer [18] належить до типу B і, зазвичай, пов'язують з порами, що мають пляшкоподібну форму або форму розрізу. Петля гістерезису наближається до точки відносного тиску $P/P_0 = 0,42$.



Рис. 1. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (77 К) для ВК (-□-) і ВКМ (-●-).

Вважається, що якщо відношення $P/P_0 \ge 0,3$, то в досліджуваному матеріалі переважають мікропори $(d \le 2 \text{ нм})$. За даними ізотермами визначено характеристики пористої структури вуглецевих матеріалів, значення яких обчислені різними методами (табл. 1).

Питома площа поверхні *S*, яка обчислювалася за допомогою багатоточкового методу ВЕТ при лінійному графіку залежності $1/[W(P_0/P)-1]$ від P_0/P в діапазоні ізотерми адсорбції для відношення P_0/P в межах від 0,05 до 0,35, дорівнює 361 м²/г і 673 м²/г для зразків ВК і ВКМ відповідно. У зразку ВК величина поверхні *S* і загальний об'єм пор приблизно в 3 рази перевищує відповідні значення для зразка ВК (0,477 см³/г і 0,166 см³/г, що обчислено при $P/P_0 = 0,99$ в припущенні, що всі пори заповнені рідким адсорбатом). З отриманих даних можна зробити висновок, що пориста структура ВКМ розвинена краще, ніж у ВК.

Згідно літературних джерел [6-13, 23], метод ВЕТ некоректно застосовувати для дослідження мікропористої структури речовини, тому для визначення об'єму мікропор в комерційних приладах інших аналогах широко типу Autosorb та використовується інші методи: L-, DR-, t- та α_s метод. Зокрема, для визначення площі поверхні мікропористого матеріалу і оцінки об'єму мікропор в присутності мезоi макропор найчастіше використовують *t*-метод, в якому вихідна ізотерма сорбції перебудовується як функція нової змінної t. Остання величина називається статистичною товщиною адсорбційної плівки і визначається наступним виразом: $t = (W/W_{mono})\sigma$, де W – кількість адсорбованої пари, що залежить від відносного тиску *P*/*P*₀; *W*_{mono} – ємність моношару на поверхні даного зразка; σ – мономолекулярна товщина адсорбційної плівки (для азоту при T = 77 К приймається рівною 0,354 нм [12]). В існуючих стандартних методиках величина *t* виражається як функція відносного тиску. Розраховані таким чином значення для t добре збігаються навіть для зразків, які відрізняються [19, 20]. природою поверхні хімічною Для вуглецевих адсорбентів, насамперед сажі, автори [20] використовувати вираз рекомендують для статистичної товщини адсорбованої плівки, запропонований в стандартах ASTM D-6556-01 [21].

Для мікропористих зразків графік залежності об'єму поглиненого газу при нормальних умовах від t являє собою пряму, яка відсікає на осі ординат відрізок, за яким розраховують об'єм мікропор V_m . За тангенсом кута нахилу прямої розраховують величину зовнішньої питомої поверхні зразка S_{ext} (рис. 2).

У теорії *t*-методу об'ємним заповненням мікропор повністю нехтують, так як передбачається, що воно відбувається при значно менших відносних тисках газоподібного азоту, якщо статистична товщина адсорбційного шару залишається дуже малою.

		<u> </u>					<u> </u>					
Параметр	ПВМ	Метод розрахунку										
		BET	L	BJH	DH	<i>t</i> -метод	<i>α</i> _s -метод	DR	DA	HK	SF	
S , м ² /г	ВК	361	442	-	1	-	_	_	-	1	_	
	ВКМ	673	829		I	Ι	-	_	-	I	-	
S_m , M^2/Γ	ВК	-	-	-		318	_	452	-		-	
	ВКМ	-	-	-		413	_	835	-		-	
S_{ext} , M^2/Γ	ВК	_	-	1,98	2,16	43,1	_	_	-	-	-	
	ВКМ	—	-	232	237	261	_	-	-	-	-	
$V_{\Sigma}, cm^3/\Gamma$	ВК	0,166*	-	0,005	0,005	I	—	-	-		-	
	ВКМ	0,477*	-	0,286	0,279	I	—	-	-		-	
V_{m} , cm^{3}/r	ВК	_	-	-		0,127	0,130	0,161	0,162	0,148	0,148	
	ВКМ	_	-	—	_	0,173	0,188	0,297	0,322	0,284	0,285	
V_m/V_{Σ} , %	ВК	_	-	-	-	77	78	97	98	89	89	
	ВКМ	_	-	-		36	39	62	68	60	60	
d, нм	ВК	1,84	-	3,22	3,22	-	_	2,55	1,74	0,37	0,45	
	ВКМ	2,84	_	3,89	3,89	_	_	1,86	1,22	0,37	0,45	

Параметри пористої структури зразків ВК і ВКМ, розраховані різними методами

* – об'єм пор при $P/P_0 = 0.99$.



Рис. 2. *t*-графік для адсорбції азоту зразка ВКМ.

Для перевірки коректності використання *t*-методу треба порівняти отримані з його застосуванням результати з результатами, які розраховувалися за іншими методами. З цією метою були вибрані α_s – метод і метод DR, який базується на теорії об'ємного заповнення мікропор [13].

Порівняння різних методів розрахунку параметрів пористої структури проведено для термічно модифікованого активованого вуглецю — зразка ВКМ. Визначені ВЕТ-, DR-, DFT- та *t*-методами величини питомої поверхні досить близькі і знаходяться в діапазоні $S = 609-674 \text{ м}^2/\text{г}$, що вказує на те, що дані методи можна використовувати для визначення площі поверхні активованого вуглецю із рослинної сировини.

Для мікропористих матеріалів існує хороша узгодженість параметрів стандартного t-методу з методом ВЕТ, що спостерігається і для досліджуваного зразка ВКМ. Це можна було очікувати, оскільки один з відомих способів визначення зовнішньої поверхні в мікропористих зразках полягає в попередньому заповненні мікропор деякою речовиною з наступним визначенням питомої поверхні зразка за методом ВЕТ [12]. Зовсім інші результати виходять після корекції ізотерм сорбції на величину об'єму мікропор, розрахованого за DRметодом. Ці ізотерми за формою помітно відхиляються від класичних і в координатах ВЕТ не є прямою, а значення питомої поверхні, розраховані за цими даними (табл. 1), істотно відрізняються від значень зовнішньої питомої поверхні, визначених за t-методом або за методом ВЕТ.

Таблиця 1

Обчислені методами ВЈН і DH значення питомої площі є значно нижчими ($S = 232-237 \text{ м}^2/\text{г}$), оскільки при розрахунках не враховується площа мікропор, а дані методи застосовуються для визначення об'єму мезо- і макропор та розподілу їх за розмірами.

Аналогічна картина спостерігається і при визначенні загального об'єму пор і об'єму мікропор. Методи ВЈН і DH дають нижчі значення V_{Σ} (0,286- $0.279 \text{ см}^3/\Gamma$), ніж значення загального об'єму пор. обчисленого при $P/P_0 = 0.99$ (табл. 1). Методи НК і SF дають дуже близькі значення $V_m \sim 0.28 \text{ см}^3/\Gamma$, хоча передбачає наявність у матеріалі перший щілиноподібних пор, а метод SF - циліндричних. Ці значення близькі до значень об'єму мікропор, які визначені за DR- і DA-методами (табл. 1). Частка мікропор, визначена за DR-, DA-, HK- і SF-методами, становить 60-68 % від загального об'єму пор V_{Σ} . Відношення V_m/V_{Σ} для значень V_m , отриманих *t*- і α_s методом, дають нижчі результати. Слід зазначити, що перелічені методи часто використовують для визначення параметрів пористої структури активованих вуглецевих матеріалів і вуглецевих нанотрубок [22, 23].

Отримана відмінність в об'ємах мікропор, визначених для одного і того ж зразка *t*-методом (α_s методом) і методом DR (DA), пов'язана, імовірно, з тим, що крім мікропор, мезопори також вносять вклад у визначення об'єму за методом DR, збільшуючи отримані значення V_m . Аналогічна

картина описана в роботах [23-25], де автори проводять порівняння значень об'єму мікропор, отриманих різними методами, для декількох зразків активованого вугілля. Для більшості вугілля значення об'єму мікропор, визначені за t- і α_s методом, перевищують відповідні величини. розраховані за методом DR. Ці зразки містять мікропори, але не мають мезопор. У той же час для вугілля, що має як мікропори, так і мезопори, спостерігається зворотне співвідношення: значення об'єму мікропор, визначені за методом DR, більші значень, розрахованих t- i а_s-методом. Автори пояснюють це перевищення тим, що метод DR враховує як мікропори, так і мезопори.

Середній діаметр пор у зразку ВКМ, визначений методами ВЈН і DH, однаковий і дорівнює 3,89 нм, хоча діаметр, отриманий за методом DR, має істотно менше значення (1,86 нм). Метод НК призводить до низьких значень (d = 0,3 нм), які за метричним порядком наближаються до дефектів тривимірного каркасу твердого тіла, зокрема, вакансій. Метод SF дає середні значення діаметру, які менші, ніж для ультрамікропор ($d \le 1,4$ нм). Проте, малоймовірно, що пориста система наших зразків ВК і ВКМ представлена тільки такими порами.

Термічна модифікація суттєво змінює характер залежності загального об'єму пор від діаметра пор (рис. 3), яка обчислювалася за ізотермами десорбції методом ВЈН, що, зазвичай, використовується для оцінки розподілу пор за розмірами [22]. Термічна модифікація вихідної сировини сприяє збільшенню об'єму пор всіх розмірів та розвиває пори діаметром ~ 4 нм [5].



Рис. 3. Залежність об'єму пор від їх діаметру (метод ВЈН) для зразків: 1 – вихідного (ВК); 2 – термічно модифікованого (ВКМ).

Дослідження розподілу мікропор за розмірами проводили за допомогою MP- і DFT-методів. З отриманого розподілу за методом MP можна зробити висновок, що термічна модифікація розвиває пори до 2 нм (рис. 4), особливо сильно нанопори діаметром близько 0,75 нм.

Класичні теорії, такі як DR і DA, і напівемпіричні підходи, як HK і SF, не дозволяють повністю описати заповнення мікропор і вузьких мезопор. Це призводить до заниження справжніх розмірів і



Рис. 4. Розподіл мікропор за розміром (метод МР).

помилок у розрахунках. Сучасний підхід до опису ізотерм адсорбції та розподілу пор за розмірами для мікропористих матеріалів базується на квантовомеханічних розрахунках. Суть підходу полягає в побудові теоретичних ізотерм для різних пар мікропористий адсорбент - адсорбат. Розрахунки проводять за допомогою теорії функціоналу густини DFT). (Density Functional Theory, DFT-метод використовує для розрахунку фундаментальні молекулярні параметри, які характеризують взаємодії газ - газ і газ - тверде тіло в адсорбційній системі. Розподіл представляють у вигляді набору гістограм (рис. 5).

На рис. 5 розподіл пор за розмірами визначений методом DFT для зразків BK і BKM. DFT-метод дає можливість визначити питому поверхню, загальний об'єм пор та їх розподіл як за розмірами, так і за об'ємом (табл. 2). З отриманих даних (рис. 5, табл. 2) видно, що у зразку BK вклад у питому площу поверхні і загальний об'єм пор роблять тільки мікропори. Термічна модифікація зразка BK сприяє розвитку мікропор діаметром ~ 1,25 нм і пор діаметром ~ 4 нм.



Рис. 5. Розподіл пор за розмірами (метод DFT).

Отримані методами МР (рис. 4) і DFT (рис. 5) залежності для зразків ВК і ВКМ кількісно різні внаслідок відмінностей у фізичних моделях,

Таблиця 2

Параметр	ВК	ВКМ					
Питома площа поверхні, м ² /г	295	609					
Загальний об'єм пор, см ³ /г	0,146	0,426					
Об'єм мікропор ($d < 2$ нм), см ³ /г	0,146	0,221					
Площа поверхні мікропор ($d < 2$ нм), м ² /г	295	522					
Середній діаметр пор, нм	1,29	3,97					

Структурно-адсорбційні характеристики вуглецевого матеріалу (DFT-метод)

покладених в основу цих методів. Але якісно обидва методи підтверджують, що термічна модифікація сприяє розвитку пор певного розміру.

Висновки

За умов термічної модифікації вихідної сировини відбувається розвиток питомої площі поверхні і пористої структури активованого вуглецю, розвиваються нанопори – пори діаметром до 5 нм. Ефект найбільш помітний для пор діаметром 0,75; 1,25 і 4 нм.

Для визначення питомої поверхні пористого вуглецевого матеріалу із рослинної сировини найбільш коректні ВЕТ-, *t*- та α_s -методи. DR-метод дає завищене значення питомої поверхні мікропор порівняно з t-методом і α_s -методом. Можлива причина цього полягає у тому, що метод DR враховує як мікропори, так і мезопори.

- [1] R. Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Physical properties of carbon nanotubes (World Scientific, New-York, 1998).
- [2] G.M. Butyrin, Vysokoporistye materialy (Himija, Moskva, 1976).
- [3] T.D. Burchell, Carbon Materials for Advanced Technologies (Pergamon, Amsterdam, 1999).
- [4] V.B. Fenelonov, Poristyj uglerod. (In-ta kataliza SO RAN, Novosibirsk, 1995).
- [5] B.K. Ostafijchuk, I.M. Budzuljak, B.I. Rachij, Ja.T. Solovko, V.I. Mandzjuk, R.P. Lisovs'kij, R.I. Merena, I.V. Urubkov, FHTT, 10 (4), 803 (2009).
- [6] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (2), 309 (1938).
- [7] P. Dzhejkobs, F. Tompkins, Himija tverdogo sostojanija (Izd-vo inostr. lit-ry, Moskva, 1961).
- [8] E.P. Barret, L.C. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73 (1), 373 (1951).
- [9] D. Dollimore, G.R. Heal, J. Appl. Chem. USSR, 14 (1), 109 (1964).
- [10] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Lippens, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, Th.J. Osinga, J. Colloid Interface Sci., 21 (4), 405 (1966).
- [11] R.S. Mikhail, S. Brunauer, E.E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26 (1), 45 (1968).
- [12] S. Greg, K. Sing, Adsorbcija, udel'naja pover-hnost', poristost' (Mir, Moskva, 1984).
- [13] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, Doklady AN SSSR, 55 (4), 331 (1947).
- [14] G. Horvath, K. Kawazoe, J. Chem. Eng. Japan, 16 (5), 470 (1983).
- [15] A. Saito, H.C. Foley, AIChE Journal, 37, 429 (1991).
- [16] R. Evans, U.M.B. Marconi, P.J. Tarazona, J. Am. Chem. Soc., 82, 1763 (1986).
- [17] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 62 (7), 1723 (1940).
- [18] B.G. Linsena, Stroenie i svojstva adsorbentov i katalizatorov (Mir, Moskva, 1973).
- [19] B.C. Lippens, J.H. de Boer, Journal of Catalysis, 4 (3), 319 (1965).
- [20] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density, (Springer. Dordrecht, Netherlands, 2006).
- [21] Standart Test Method for Carbon Black Total and external surface area by nitrogen adsorption. D-6556-01. ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania.
- [22] F. Kurosaki, H. Koyanaka, M. Tsujimoto, Y. Imamura, Carbon, 46 (6), 850 (2008).
- [23] E.I. Knerel'man, G.I. Zvereva, M.B. Kislov, G.I. Davydova, A.V. Krestinin, Rossijskie nanotehnologii 5 (11), 80 (2010).
- [24] L.A. Bovan, N.N. Cyba, Ju.V. Tamarkina, V.A. Kuche¬renko, Himicheskaja tehnologija 94 (2009).
- [25] F. Rodrigues-Reinoso, J. Pure Appl. Chem. 81(11), 1859 (1989).

B.K. Ostafiychuk¹, I.M. Budzulyak¹, N.Y. Ivanichok¹, R.P. Lisovski², B.I. Rachiy¹

The Effect of Thermal Modification on Development of Carbon Materials Microporous Structure

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine ²G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the NASU, 36 Academician Vernadsky blvd., Kyiv, 03680, Ukraine

A comparison of the characteristics of microporous structure of both initial and thermally modified (673 K, 180 min) carbon material from raw material of plant origin is realized. These characteristics of the porous system are calculated by different methods based on low-temperature isotherms (77 K) of nitrogen adsorption-desorption. It is found out that thermal modification promotes the development of surface (from 361 m²/g to 673 m²/g), increasing the total pore volume (from 0,166 cm³/g to 0,477 cm³/g) and micropore volume (from 0,127 cm³/g to 0,173 cm³/g). The most effective thermal modification promotes the formation of nanopores with diameter of 0,75 nm, 1,25 nm, and 4 nm.

Keywords: porous carbon material, thermal modification, low-temperature porometry, structural and adsorption characteristics.