

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 (з 361 м²/г до 673 м²/г), збільшенню загального об'єму пор (з 0,166 см³/г до 0,477 см³/г) і об'єму мікропор (з 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 постуила до редакції 08.04.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Пористий вуглецевий матеріал (ПВМ), володіючи унікальними фізичними і механічними властивостями, знаходить широке застосування – від наноелектроніки і суперконденсаторів до композитних матеріалів [1, 2]. Надання вуглецевому матеріалу необхідних електрофізичних властивостей, зокрема тих, які є визначальними для 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 деревина твердих порід, фруктові кісточки, шкаралупа кокосу, кам'яне вугілля, смоли, які володіють високим вмістом вуглецю і природньою мікро- і мезопористістю [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.

І. 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 $T = 77\text{ K}$ на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при 453 К 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 ВЛН, запропонований Barret, Joyner і Halenda [8]; 4) метод ДН, запропонований Dollimore і 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 ($\text{м}^2/\text{г}$) – величина питомої поверхні; V_{Σ} ($\text{см}^3/\text{г}$) – сумарний об'єм пор, розрахований за об'ємом адсорбованого азоту при $P/P_0 > 0,995$; t -методом розраховували об'єм мікропор V_m ($\text{см}^3/\text{г}$), зовнішню площу поверхні S_{ext} ($\text{м}^2/\text{г}$) і поверхню мікропор S_m ($\text{м}^2/\text{г}$) 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 К відповідно. Вони відносяться до ізотерм II типу за класифікацією, представленою в [17]. Ізотерма для ВКМ проявляє гістерезис, який згідно класифікації де Воєг [18] належить до типу В і, зазвичай, пов'язують з порами, що мають пляшкоподібну форму або форму розрізу. Петля гістерезису наближається до точки відносного тиску $P/P_0 = 0,42$.

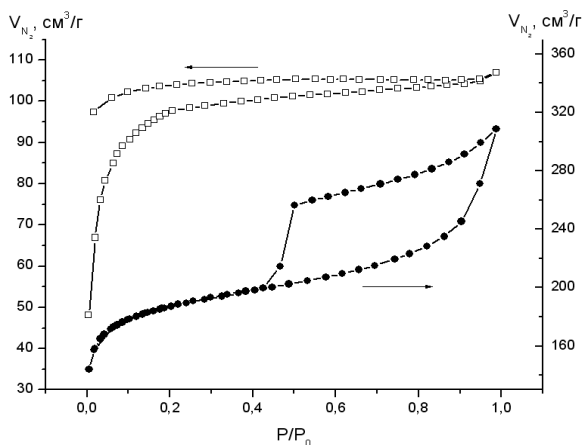


Рис. 1. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (77 К) для ВК (—□—) і ВКМ (—●—).

Вважається, що якщо відношення $P/P_0 \geq 0,3$, то в досліджуваному матеріалі переважають мікропори ($d \leq 2$ 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 $361 \text{ м}^2/\text{г}$ і $673 \text{ м}^2/\text{г}$ 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 ($0,477 \text{ см}^3/\text{г}$ і $0,166 \text{ см}^3/\text{г}$, 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.

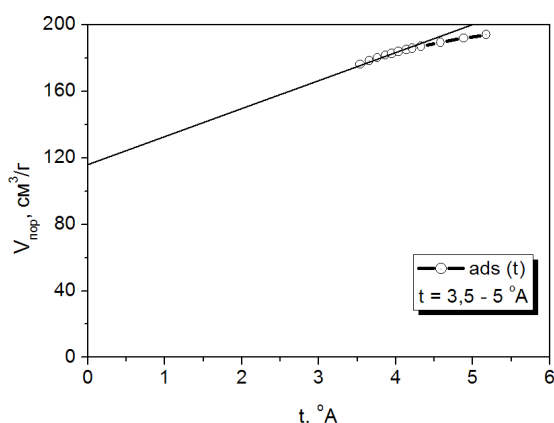
Згідно літературних джерел [6-13, 23], метод ВЕТ некоректно застосовувати для дослідження мікропористої структури речовини, тому для визначення об'єму мікропор в комерційних приладах типу Autosorb та інших аналогах широко використовується інші методи: L-, DR-, t - та α_s -метод. Зокрема, для визначення площі поверхні мікропористого матеріалу і оцінки об'єму мікропор в присутності мезо- і 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} – смність 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 хімічною природою поверхні [19, 20]. Для вуглецевих адсорбентів, насамперед сажі, автори [20] рекомендують використовувати вираз 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).

Таблиця 1

Параметри пористої структури зразків ВК і ВКМ, розраховані різними методами

Параметр	ПВМ	Метод розрахунку									
		BET	L	BJH	DH	t -метод	α_s -метод	DR	DA	HK	SF
S , м ² /г	ВК	361	442	–	–	–	–	–	–	–	–
	ВКМ	673	829	–	–	–	–	–	–	–	–
S_m , м ² /г	ВК	–	–	–	–	318	–	452	–	–	–
	ВКМ	–	–	–	–	413	–	835	–	–	–
S_{ext} , м ² /г	ВК	–	–	1,98	2,16	43,1	–	–	–	–	–
	ВКМ	–	–	232	237	261	–	–	–	–	–
V_Σ , см ³ /г	ВК	0,166*	–	0,005	0,005	–	–	–	–	–	–
	ВКМ	0,477*	–	0,286	0,279	–	–	–	–	–	–
V_m , см ³ /г	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

* – об'єм пор при $P/P_0 = 0,99$.Рис. 2. t -график 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 BET-, DR-, DFT- та t -методами величини питомої поверхні досить близькі і знаходяться в діапазоні $S = 609$ - 674 м²/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 BET, 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 BET [12]. Зовсім інші результати виходять після корекції ізотерм сорбції на величину об'єму мікропор, розрахованого за DR-методом. Ці ізотерми за формою помітно відхиляються від класичних і в координатах BET 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 BET.

Обчислені методами BJH і DH значення питомої площі є значно нижчими ($S = 232$ - 237 м²/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 BJH і DH дають нижчі значення V_Σ (0,286-0,279 см³/г), ніж значення загального об'єму пор, обчисленого при $P/P_0 = 0,99$ (табл. 1). Методи HK і SF дають дуже близькі значення $V_m \sim 0,28$ см³/г, хоча перший передбачає наявність у матеріалі щілопоподібних 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 - і α_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 ДН, 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 ($d \leq 1,4$ 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].

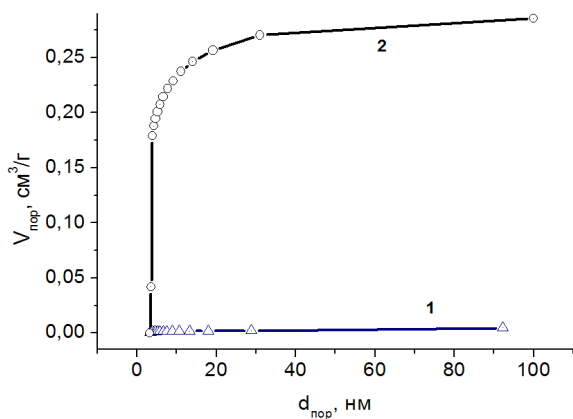


Рис. 3. Залежність об'єму пор від їх діаметру (метод ВЈН) для зразків: 1 – вихідного (ВК); 2 – термічно модифікованого (ВКМ).

Дослідження розподілу мікропор за розмірами проводили за допомогою МР- і DFT-методів. З отриманого розподілу за методом МР 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 НК і SF, не дозволяють повністю описати заповнення мікропор і вузьких мезопор. Це призводить до заниження справжніх розмірів і

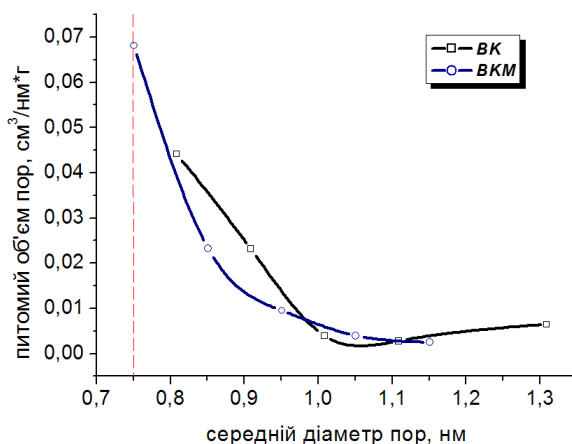


Рис. 4. Розподіл мікропор за розміром (метод МР).

помилку у розрахунках. Сучасний підхід до опису ізотерм адсорбції та розподілу пор за розмірами для мікропористих матеріалів базується на квантово-механічних розрахунках. Суть підходу полягає в побудові теоретичних ізотерм для різних пар мікропористий адсорбент - адсорбат. Розрахунки проводять за допомогою теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT). 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 ВК і ВКМ. 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 ВК вклад у питому площу поверхні і загальний об'єм пор роблять тільки мікропори. Термічна модифікація зразка ВК сприяє розвитку мікропор діаметром $\sim 1,25$ нм і пор діаметром ~ 4 нм.

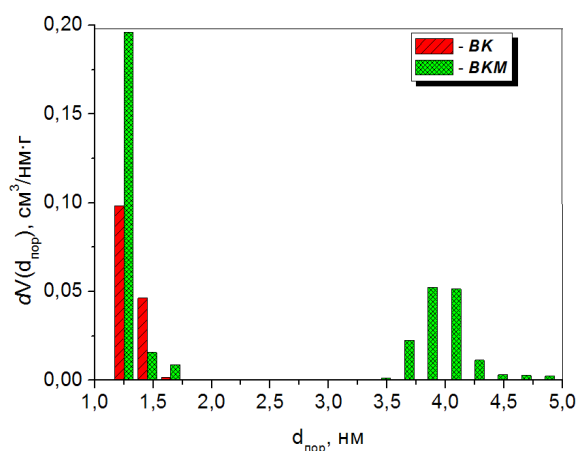


Рис. 5. Розподіл пор за розмірами (метод DFT).

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

Таблиця 2

Структурно-адсорбційні характеристики вуглецевого матеріалу (*DFT*-метод)

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

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] Г.М. Бутырин, Высокопористые материалы (Химия, Москва, 1976).
- [3] T.D. Burchell, Carbon Materials for Advanced Technologies (Pergamon, Amsterdam, 1999).
- [4] В.Б. Фенелонов, Пористый углерод. (Ин-та катализа СО РАН, Новосибирск, 1995).
- [5] Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко, В.І. Мандзюк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, І.В. Урубков, ФХТТ, 10 (4), 803 (2009).
- [6] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 60 (2), 309 (1938).
- [7] П. Джейкобс, Ф. Томпкинс, Химия твердого состояния (Изд-во иностр. лит-ры, Москва, 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] С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость (Мир, Москва, 1984).
- [13] М.М. Дубинин, Л.В. Радущкевич, Доклады АН СССР, 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.V. 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] Б.Г. Линсена, Строение и свойства адсорбентов и катализаторов (Мир, Москва, 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. Koynaka, M. Tsujimoto, Y. Imamura, Carbon, 46 (6), 850 (2008).
- [23] Е.И. Кнерельман, Г.И. Зверева, М.Б. Кислов, Г.И. Давыдова, А.В. Крестинин, Российские нанотехнологии, 5 (11), 80 (2010).
- [24] Л.А. Бован, Н.Н. Цыба, Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко, Химическая технология, – 94 (2009).
- [25] F. Rodrigues-Reinoso, J. Pure Appl. Chem., 81 (11), 1859 (1989).

В.К. Ostafiychuk¹, І.М. Budzulyak¹, Н.Я. Ivanichok¹, Р.П. Lisovski², В.І. Rachi¹

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

¹*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

²*G.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.