

Б.К. Остафійчук<sup>1</sup>, І.М. Будзуляк<sup>1</sup>, Н.Я. Іванічок<sup>1</sup>, Р.П. Лісовський<sup>2</sup>,  
Б.І. Рачій<sup>1</sup>, Р.І. Мерена<sup>1</sup>

## Генезис пористої структури вуглецю із рослинної сировини внаслідок температурної активації

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

<sup>2</sup>Інститут 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 (ВІН 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 м<sup>2</sup>/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 кісточки 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  $673 \text{ К} \pm 3 \text{ К}$  [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 BET 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 ( $\Delta V_H$ ) 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 ( $\Delta V_{LPH}$ ) 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;  $V_\Sigma$  ( $cm^3/g$ ) – 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.

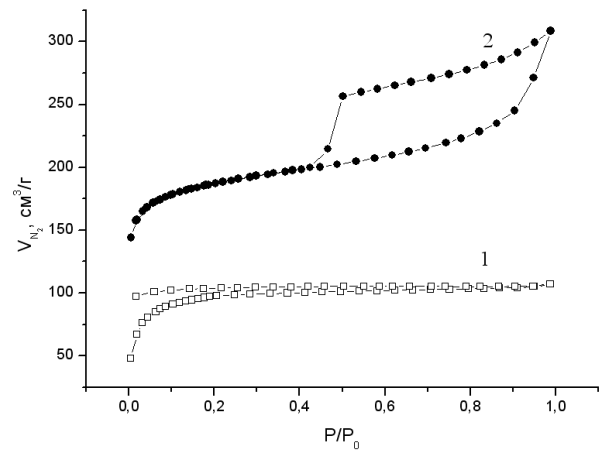


Рис. 1. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (77 К) для *ПВМ3* (—□—) і *ПВМ3-А* (—●—).

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.

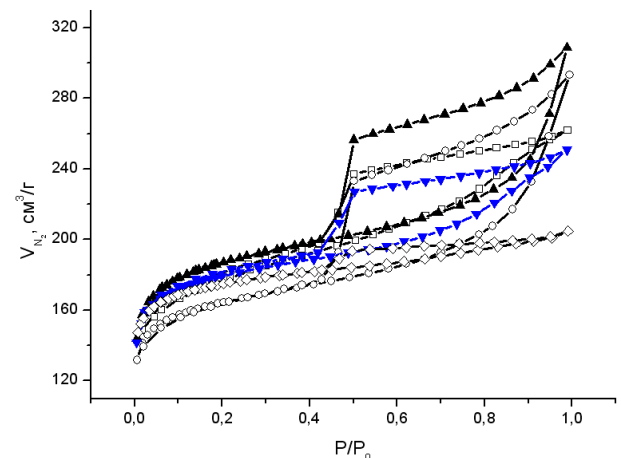
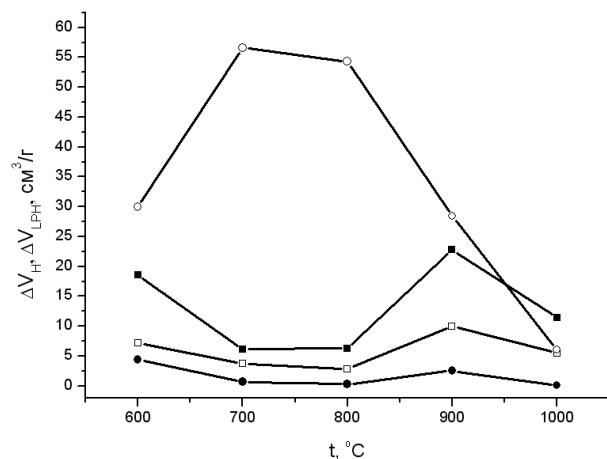


Рис. 2. Ізотерма сорбції азоту (77 К) термічно активованим ПВМ із абрикосових кісточок: —□— *ПВМ 1-А*; —○— *ПВМ 2-А*; —▲— *ПВМ 3-А*; —▼— *ПВМ 4-А*; —◇— *ПВМ 5-А*.

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  $\Delta V_{LPH}$  близькі до нуля. Гістерезис в області високих відносних тисків ( $P/P_0 = 0,42-1,0$ ) проявляється для всіх зразків, але значення  $\Delta V_H$  для зразків *ПВМ-А* вище, ніж для зразків *ПВМ*. Крім того, параметр  $\Delta V_H$  для зразків *ПВМ-А* стрімко змінюється з ростом температури з максимумом при  $t \sim 1023$  К, що

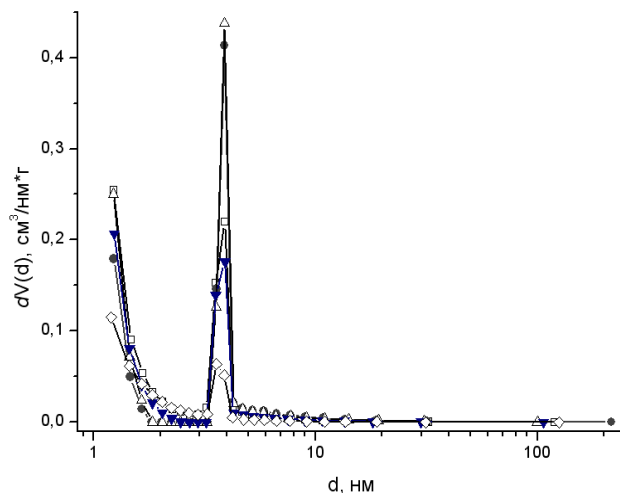
свідчить про максимальний розвиток мезопор при даній температурі.



**Рис. 3.** Залежність ефекту гістерезису для ПВМ від температури отримання:  $\Delta V_{LPH}$  для ПВМ (■);  $\Delta V_H$  для ПВМ (□);  $\Delta V_{LPH}$  для ПВМ-А (●);  $\Delta V_H$  для ПВМ-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  $S_{BET}$  зростає як для зразків ПВМ, так і для зразків ПВМ-А і досягає  $673 \text{ м}^2/\text{г}$  (ПВМ 3-А), при цьому значення питомої поверхні мікропор  $S_{micro}$  дорівнює  $406 \text{ м}^2/\text{г}$ , а їх відносний вміст  $V_{micro}/V_{\Sigma}$  складає 36,3 % від загального об'єму пор. Для ТА пористого матеріалу, який синтезували при вищих температурах, питома поверхня  $S_{BET}$  зменшується.

На рис. 4 представлений розподіл пор за розмірами для зразків ПВМ-А, який розраховувався за ізоТЕРМАМИ десорбції, використовуючи метод ВІН. 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 ПВМ: □ – ПВМ 1-А; ○ – ПВМ 2-А; ▲ – ПВМ 3-А; ▼ – ПВМ 4-А; ◇ – ПВМ 5-А.

## Висновки

Таким чином, температура синтезу є важливим важелем управління пористістю, що дозволяє отримувати ПВМ 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 ПВМ з розвинуеною площею мікро- і мезопор є температура 1073 К. Термічна активація гідротермально карбонізованого ПВМ 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 ПВМ.

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

**Остафійчук Б.К.** – проф., член-кор. НАН України, доктор фізико-математичних наук;  
**Будзуляк 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 technological applications* / Conway B.E. – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers. 698 p. (1999).
- [2]. А.П. Шпак, І.М. Будзуляк, Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, М.В. Беркешук. *Отримання та модифікація нанопористого вуглецю для молекулярних накопичувачів електричної енергії*. Наукова думка, К. 82 с. (2006).
- [3]. В.В. Стрелко, Н. Т. Картель, Л. Н. Бабанская. *Углеродные материалы из нефтяного и каменноугольного сырья*: Науч.-практ. конф. // Новокузнецк. –1994. – С. 43-44.
- [4]. High power electric double layer capacitor (EDLC's); from operating principle to pore size control in advanced carbons / M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba and K. Ishii // *Carbon Science*. – 2001. – Vol. 1, №3,4. – P. 117-128.
- [5]. Г.М. Бутырин. *Высокопористые материалы*. Москва: «Химия». 192 с. (1976).
- [6]. Л.И. Фридман, С.Ф. Гребенников. Теоретические аспекты получения и применения волокнистых адсорбентов // *Хим. Волокна*. – 1990. – №6. – С.10
- [7]. Плоские конденсаторы с двойным электрическим слоем с поляризуемыми электродами из активированного углеродного волокна / А. Нисино, А. Есида, И. Танахаси [и др.]; пер. с японск. // *National Technical Report*. – 1983. – Vol. 31, № 3. – P. 318–330.
- [8]. Farahmandi C. Bipolar electrochemical capacitors based on organic electrolytes for EV Applications / C. Farahmandi // *Proceedings of The 4-th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*. Deerfield Beach. Florida (USA). – 1994. – Vol. 4. – P. 78–93.
- [9]. Dietz S. Monolithic carbon for double layer capacitors // 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. – Vol. 10. – P. 85–92.
- [10]. Рачій Б.І. *Морфологія та електрохімічні властивості термічно модифікованого нанопористого вуглецю*: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.18 “Фізика і хімія поверхні” / Б.І. Рачій. – Івано-Франківськ. 20 с. (2010).
- [11]. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – Vol. 60. – № 2. – P. 309-319.
- [12]. Barret E.P., Joyner L.C., Halenda P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – Vol. 73. – №1. – P. 373-380.
- [13]. Lippens B.C., de Boer J.H. Studies on pore systems in catalysts: V. The *t* method // *Journal of Catalysis*. – 1965. – Vol. 4. – P. 319.
- [14]. Marsh H. *Activated carbon* / Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. – Amsterdam: Elsevier. 542 p. (2006).
- [15]. Reporting physisorption data for gas/solid systems / Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – Vol. 57. – №4. – P. 603-619.
- [16]. Грег С. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость* / С. Грег, К. Синг. Мир, М. 310 с. (1984).

B.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, N.Y. Ivanichok, R.P. Lisovskyi

B.I. Rachiy, 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 m<sup>2</sup>/g.

**Key words:** porous carbon material, hydrothermal carbonization, thermal activation.