

Структура и сорбционные характеристики нанопористых углеродных материалов

Т. Г. Авраменко, Н. В. Хуторянская, О. В. Михалюк, Е. А. Иваненко, * С. Л. Рево

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, г. Киев, 01601, Украина, *e-mail: revo@univ.kiev.ua*

Представлены результаты исследования структуры пористых углеродных материалов (ПУМ), полученных путем карбонизации растительного сырья, а также модификации окисленного либо термически расширенного графита. Экспериментально установлено, что исследованные материалы имеют пористую структуру фрактального строения, средний радиус микропор которой лежит в пределах от 17 до 37 Å. Основываясь на этом и результатах предыдущих исследований, есть смысл утверждать, что исследованные материалы можно эффективно использовать в качестве электродов суперконденсаторов. Методом адсорбции/десорбции паров и водного раствора этилового спирта установлено, что полученные материалы по рассмотренному показателю не хуже аптечного активированного угля. При этом карбонизированная шелуха семян подсолнечника при температуре 37°C в три раза более длительное время, чем активированный уголь, удерживает адсорбат, что позволяет использовать ее в медицинских целях.

Ключевые слова: пористые углеродные материалы, термически расширенный графит, шелуха семян подсолнечника, микроструктура, сорбция.

УДК 539.217.1;539.26

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых углеродных материалов с нанопористой структурой открывает широкие перспективы их технического использования, например в качестве эффективных электродных материалов для различных химических источников тока, в частности суперконденсаторов, а также адсорбентов [1–4]. Пористые углеродные материалы (ПУМ) благодаря своим свойствам (развитой удельной поверхности, сравнительно неплохой электропроводности, высокой химической и электрохимической стабильности, возможности получения в дисперсной и компактной формах, а также относительно низкой стоимости) становятся незаменимыми во многих областях современной науки и техники. К тому же благодаря широкому распространению углеродсодержащих материалов в природе значительно упрощается возможность создания широкого ассортимента ПУМ. Так, например, основным сырьем промышленного получения активированного угля служат древесные опилки, каменный уголь, скорлупа орехов, фруктовые косточки, а также другие материалы органического происхождения. При этом очевидно, что сырье, полученное из растительных отходов, является более экологически чистым по сравнению с синтетическими полимерами и природным углем.

Цель данной работы – оптимизация способов получения новых пористых углеродных материалов, опирающихся на результаты исследования их микроструктуры и морфологии, оценка эффективности возможного использования ПУМ в качестве адсорбентов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Новые пористые углеродные материалы получали следующими способами: модификацией окисленного графита (ОГ), термически расширенного графита (ТРГ) [5], а также карбонизацией сырья растительного происхождения. Модификацию ОГ осуществляли путем его пропитывания насыщенным водным раствором сахарозы на протяжении 12 часов с последующим термолизом смеси при температуре 600°C в течение 30 мин. После этого для раскрытия пор модифицированный ОГ (ОГМ) обрабатывали концентрированной кислотой HCl и 30% раствором азотной кислоты с последующим сольволизом продукта. Модифицированный ТРГ (ТРГМ) получали аналогичным путем.

Образцы ПУМ на основе растительного сырья получали из шелухи семян подсолнечника. Пиролиз сырья проводили в медном контейнере, который устанавливали в печь с контролируемым электронагревом. Причем контейнер исключал возможность доступа внешней среды к сырью во время процесса карбонизации. Продолжительность изотермической выдержки при конечной температуре термолиза, которая составляла 600°C, варьировали от 30 до 45 мин, так как дальнейшая термообработка после окончания процесса пиролиза была нецелесообразной. После термической обработки карбонизированную шелуху (КШ) для раскрытия пор отмывали в концентрированной соляной и 30% азотной кислотах от минеральных примесей и золы.

Для исследования структурных и морфологических особенностей ПУМ использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния, который дает возможность получить ценную информацию о пористой структуре материалов: удельной поверхности, общем объеме микропор, их размерах, форме, распределении по размерам, фрактальной структуре и т.п. При этом измерения спектров малоуглового рассеяния проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с Cu-K_α -излучением ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в режиме прохождения пучка рентгеновского излучения через образец. Для измерения сорбционных свойств ПУМ использовали метод взвешивания на аналитических весах ВЛР-200г путем определения изменения массы образца, насыщенного этанолом, во время десорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 представлены фотографии микроструктуры образцов КШ и модифицированных ОГ и ТРГ.

Особенностью структуры карбонизированной подсолнечной шелухи является то, что пробковая ткань (рис. 1а,б), из которой она состоит, имеет пористую микроструктуру с протяжными ячейками, похожими в разрезе на соты.

Снаружи образцы ОГМ (рис. 1в) представляют собой темно-серую пористую массу, где можно разделить отдельные червякоподобные частицы ТРГ, в то время как образцы ТРГМ (рис. 1г) имеют вид черных спеченных агломератов из частиц ТРГ [5].

Спектры малоуглового рассеяния исследованных образцов приведены на рис. 2. Одинаковый характер поведения интенсивности наблюдался для всех типов углеродных материалов: кривые интенсивности рассеяния монотонно снижаются во всей угловой области, что свидетельствует о хаотическом распределении рассеивающих неоднородностей (пор) исследуемых образцов. Так как форма рассеивающих центров неизвестна, то анализ полученных экспериментальных данных проводили, используя приближение Гинье [6], где размер частиц характеризуется одним универсальным параметром: радиусом инерции (гирации).

Согласно представлениям Гинье в области малых углов, интенсивность малоуглового рассеяния монодисперсной системы объектов описывается законом:

$$I(q) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{1}{3} \cdot q^2 \cdot Rg^2\right), \quad (1)$$

где Rg – электронный радиус инерции, характеризующий масштаб флуктуаций электронной плотности; $I(0)$ – интенсивность рассеяния при

$q = 0$, характеризует общее количество рассеивающего вещества. В логарифмических координатах формула (1) принимает следующий вид:

$$\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{1}{3} \cdot q^2 \cdot Rg^2. \quad (2)$$

В координатах $(\ln I(q), q^2)$ для монодисперсных систем зависимость (2) имеет линейный характер. На рис. 3 приведены зависимости $(\ln I(q), q^2)$ исследуемых объектов. Как видно из этого рисунка, зависимости имеют нелинейный характер, что характерно для полидисперсных систем с широким распределением пор по размерам.

В этом случае интенсивность рассеяния можно представить как сумму составляющих, каждая из которых соответствует рассеянию от пор определенного размера:

$$I(q) = \sum I_k(0) \cdot \exp\left(-\frac{1}{3} \cdot q^2 \cdot Rg_k^2\right). \quad (3)$$

Для анализа полученных результатов использовали метод касательных, предложенный в работе [7]. В области значений волнового вектора $q^2 = (0,27 \dots 0,6) \text{ \AA}^{-2}$ кривые $\ln I(q) = f(q^2)$ можно экстраполировать линейными функциями. Наклон прямых определяет размеры определенной фракции пор (Rg_k), а ордината точки пересечения прямой с осью $\ln I(q)$ дает значение $I_k(0)$, которое позволяет определить относительное количество рассеивающих частиц. Резко выраженный рост интенсивности рассеяния при малых углах обусловлен существованием в исследуемых материалах крупномасштабных неоднородностей.

На основе формулы (1) можно определить вклад в интенсивность рассеяния от пор наименьшего размера:

$$I_1(q) = I_1(0) \cdot \exp\left(-\frac{1}{3} \cdot q^2 \cdot Rg_1^2\right). \quad (4)$$

Аналогично получаем значение $Rg_k, I_k(0)$ для каждой из фракций пор. Определение основных параметров кривой интенсивности позволяет рассчитать объемную долю пор каждой из фракций:

$$m_k = \frac{(I_k(0) / Rg_k^3)}{\sum (I_k(0) / Rg_k^3)}. \quad (5)$$

На рис. 4 приведены значения $m(Rg)$ в относительных единицах, а кривые, построенные по этим точкам, по сути, являются приближенными функциями распределения рассеивающих частиц по радиусам инерции [8].

Как видно из рис. 4, для всех исследуемых образцов, независимо от типа углеродного сырья, функции распределения имеют одну

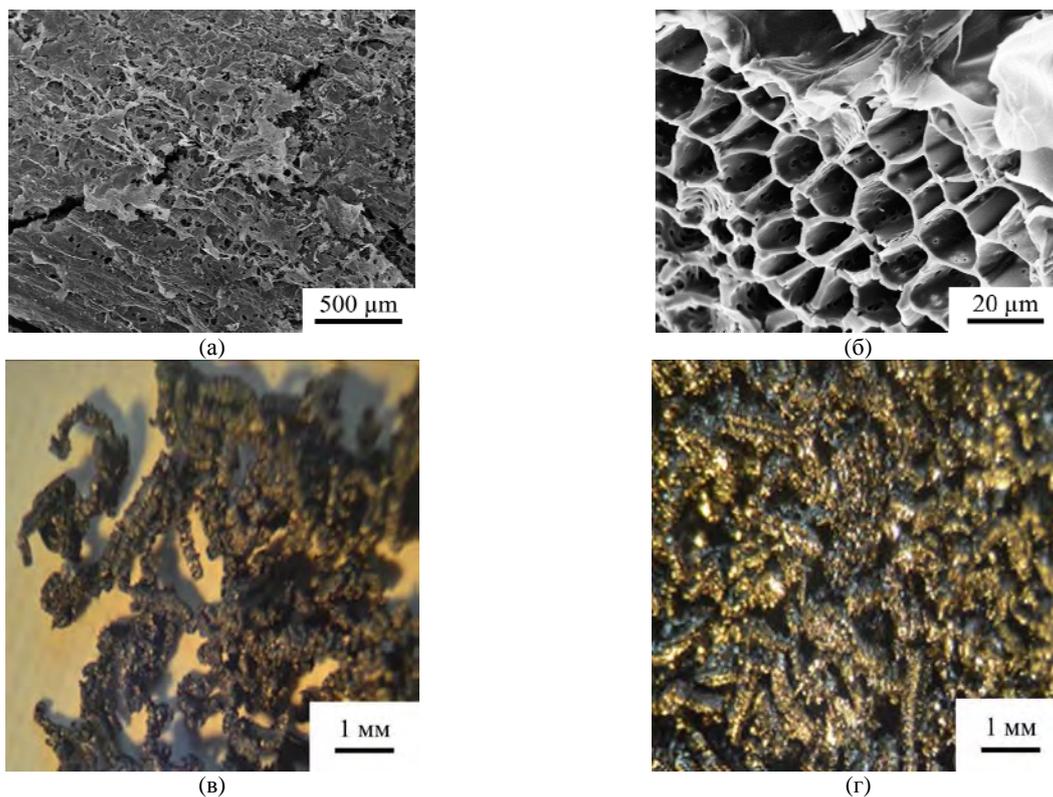


Рис. 1. Фотографии микроструктуры: (а) поверхность КШ; (б) срез КШ; (в) ОГМ; (г) ТРГМ.

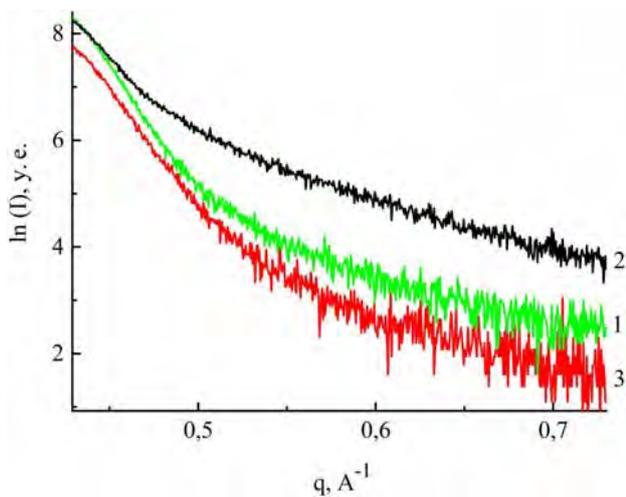


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния для углеродных материалов: 1 – ТРГМ; 2 – ОГМ; 3 – КШ.

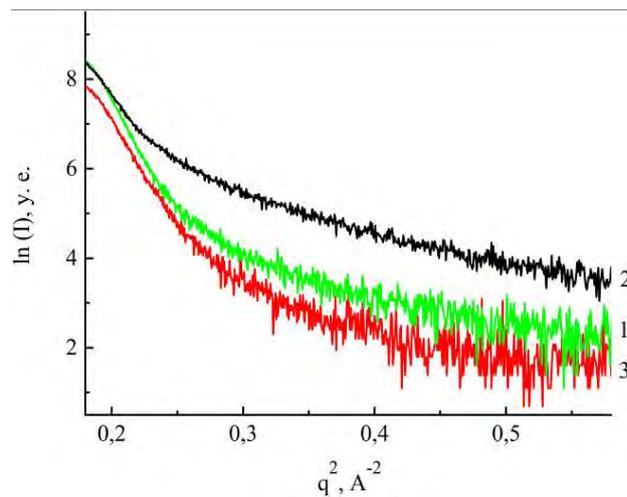


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния, построенные в координатах Гинье для углеродных образцов: 1 – ТРГМ; 2 – ОГМ; 3 – КШ.

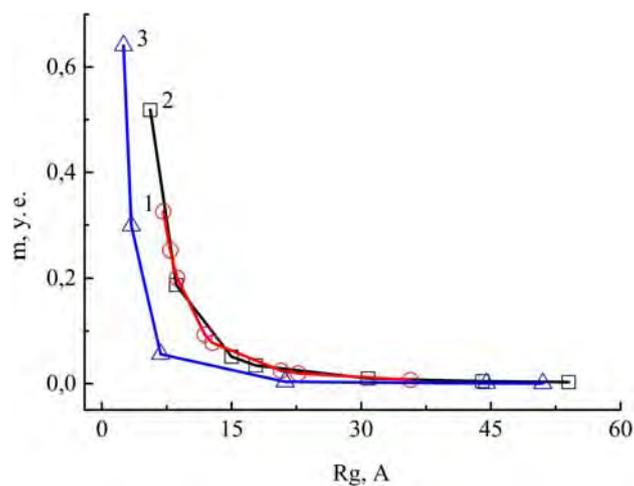


Рис. 4. Распределение пор по радиусам инерции для ПУМ: 1 – ОГМ; 2 – ТРГМ; 3 – КШ.

общую особенность, а именно – основной вклад в пористую структуру дают поры меньшего размера. Так, для ПУМ на основе растительного сырья основной вклад в пористую структуру вносят нанопоры со средним радиусом инерции 2,5 Å, а для ОГМ и ТРГМ значение Rg_{min} составляет 8 и 5,6 Å соответственно.

Помимо определения параметров пористой структуры ПУМ, метод малоуглового рассеяния (МУР) дает возможность исследовать фрактальную структуру пористых материалов. Согласно [9], интенсивность малоуглового рассеяния от фрактальных структур можно представить в степенной форме:

$$I(q) = I_0 \cdot q^{-\alpha}, \quad (6)$$

где I_0 – константа; α – показатель степени, определяющий фрактальную размерность агрегатов (D_f); q – вектор рассеяния. Для поверхностных фракталов $3 < \alpha < 4$, для массовых фракталов $1 < \alpha < 3$. При этом фрактальная размерность массового (объемного) фрактала определяется как $D_f = \alpha$, а фрактальная размерность поверхностного фрактала – $D_f = 6 - \alpha$.

Кривые МУР для фрактальных материалов могут характеризоваться наличием двух или более степенных режимов изменения интенсивности I в зависимости от величины волнового вектора q при представлении этих величин в двойных логарифмических координатах $\log(I) = f(\log(q))$. Такая ситуация возникает, если массово-фрактальный агрегат состоит из частиц, имеющих шероховатую поверхность, – поверхностно-фрактальных частиц.

Зависимости $I = f(q)$ для ПУМ в двойном логарифмическом масштабе (рис. 5) подобны и демонстрируют наличие только одного участка степенной зависимости интенсивности от волнового вектора.

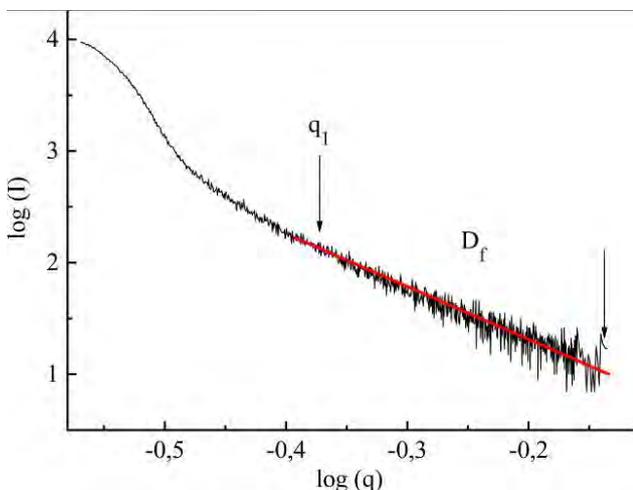


Рис. 5. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от волнового вектора q , построена в двойных логарифмических координатах для ОГМ.

Начиная с некоторого значения q_1 в интервале (q_1, q_{max}), зависимости имеют линейный характер, причем их наклон меняется от 3,1 до 4,2. Поскольку для ТРГМ и КШ, кроме ОГМ, значение α попадает в интервал $3 < \alpha < 4$, то для них в данной угловой области наблюдается рассеяние поверхностно-фрактальными агрегатами, что указывает на формирование поверхностных фрактальных структур, размерность которых равна $D_f = 6 - \alpha$. Для ОГМ в интервале (q_1, q_{max}) наклон зависимости увеличивается до $\alpha = 4,2$. Поскольку значение α попадает в интервал $4 < \alpha < 6$, то полученный результат может свидетельствовать о наличии диффузной (размытой) поверхности раздела фаз. Одной из возможных причин формирования такой поверхности раздела может быть то, что микронеоднородности на границах имеют разный химический состав, возникновение которого обусловлено неполной деструкцией и удалением интеркаланта из объема ОГ.

Данные о фрактальной агрегации исследуемых материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Фрактальная размерность материалов

Название ПУМ	ТРГМ	ОГМ	КШ
D_f	2,4		2,6

Таким образом, ПУМ имеют фрактальную структуру, состоящую из поверхностных фракталов.

Согласно закону Порода [10], при $q \rightarrow \infty$ интенсивность рассеяния пропорциональна q^{-4} . Это можно представить в виде:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} (q^4 I(q)) = K_p, \quad (7)$$

где K_p – константа Порода, которая пропорциональна полной площади поверхности пор. Для определения K_p кривые интенсивности были перестроены в координатах $q^4 I(q) = f(q)$. При этом в интервале значений волнового вектора (q_0, q_{max}) величина $q^4 I(q)$ начинает осциллировать (или остается неизменной) вокруг параметра K_p . Другая важная характеристика, которая пропорциональна объему пор, – это интегральный инвариант Порода [10]:

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq.$$

Принимая во внимание то, что, согласно закону Порода, при $q > q_0$ интенсивность рассеяния $I(q) = (K_p/q_0)$, инвариант Q можно записать в виде:

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq + K_p/q_0.$$

Результаты проведенных вычислений параметров Порода приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры Порода для разных ПУМ

Название материала	ТРГМ	ОГМ	КШ
$Q, \text{ \AA}^{-3}$	41,92	47,53	34,6
$K_p, \text{ \AA}^{-4}$	1,65	3,5	1,15

По значениям параметров Q и K_p можно определить эффективный радиус микропор по следующему уравнению:

$$R_p = \frac{4Q}{\pi K_p}.$$

Как видно из табл. 3, эффективный радиус микропор ПУМ лежит в интервале (17,3–36,7) \AA . При этом для сравнения пористой структуры углеродных материалов была определена величина удельной площади поверхности пор, как отношение площади их поверхности к объему [10]:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi K_p}{Q}.$$

Результаты вычислений показали (табл. 3), что чем большее значение радиуса пор имеет материал, тем меньше полная площадь его поверхности.

Таблица 3. Радиус и удельная поверхность микропор ПУМ

Сорбент	Радиус пор, $R_p, \text{ \AA}$	Удельная поверхность $S/V, \text{ м}^2/\text{м}^3$
ОГМ	17,29	0,231
ТРГМ	32,4	0,123
КШ	36,7	0,108

Так, например, образцы ОГМ имеют наименьший эффективный радиус пор $R_p = 17,29 \text{ \AA}$, а удельная площадь их поверхности почти вдвое больше в сравнении с КШ, радиус пор которой составляет $R_p = 36,7 \text{ \AA}$.

Таким образом, данные малоуглового рассеяния для всех исследуемых углеродных образцов свидетельствуют об их нанопористой структуре.

В табл. 4 приведена сорбционная способность ТРГ, ОГМ, ТРГМ, КШ, а также аптечного активированного угля (ТУ 15.8-31557669-001-2004) (ААУ) при изотермических условиях (25°C).

Максимальную сорбционную емкость относительно паров этилового спирта, которая составляет ~ 20 и 12 масс.%, имеют образцы ОГМ и КШ. При этом раствор этилового спирта в воде (40%) лучше сорбирует немодифицированный ТРГ. Его максимальная сорбционная емкость составляет 5204 масс.%.

Большие значения сорбционной активности материалов по жидкости обусловлены различием физических процессов, протекающих на поверхности материала при сорбции паров и сорбции

водного раствора этилового спирта. Поглощение паров происходит путем адсорбции молекул спирта на поверхности сорбента. В случае поглощения жидкости, кроме адсорбции на поверхности, предпочтительными являются капиллярные явления, то есть процессы проникновения адсорбата в открытые поры. При этом капиллярное поглощение в (10–100) раз превосходит адсорбцию. Это позволяет лучше описать сорбцию различных материалов. Например, немодифицированный ТРГ, благодаря развитой поверхности и наличию множества воздушных прослоек между пачками графеновых слоев, размер которых варьируется от 10 нм до 100 мкм и которые исполняют роль капилляров, лучше поглощает водный раствор этилового спирта, в отличие от остальных ПУМ.

Десорбция спирта быстрее осуществляется в ТРГ (2–20 минут). Дольше (200–400 минут) протекает десорбция в карбонизированной шелухе семечек подсолнечника с содержанием около 80% поглощенного вещества (рис. 6). Кроме того, характерной особенностью десорбции является то, что для всех материалов наиболее интенсивная отдача жидкости происходит в начальный момент процесса испарения. Так, например, для ОГМ в первые 50 мин испарения скорость десорбции составляет $\sim 0,24$ (масс./мин), которая постепенно уменьшается и уже на 200 минуте достигает $\sim 0,015$ (масс./мин). Процесс десорбции водного раствора этилового спирта совершается медленнее (рис. 6б). Это обусловлено тем, что происходит удаление адсорбата не только с поверхности, но и из объема адсорбента. При этом, по мере приближения к равновесному состоянию, скорость процесса десорбции также уменьшается.

При изучении десорбции паров спирта из КШ и аптечного угля было установлено, что десорбция спирта из ААУ при комнатной температуре в количестве $\sim 0,9$ масс.% происходит за ~ 5 минут, а при температуре 37°C на такую же величину – практически за ~ 1 минуту. При этом процесс десорбции при 37°C шелухой на такую же величину ($0,9$ масс.%) протекает медленнее и осуществляется за ~ 3 минуты, в то время как удаление адсорбента при комнатной температуре занимает более 400 минут.

Таким образом, путем модификации ТРГ, а также карбонизацией исследованного (дешевого) растительного сырья можно получить адсорбенты, характеристики которых лучше аптечного активированного угля. В зависимости от целей указанные материалы могут быть использованы не только в медицине, но и в других отраслях народного хозяйства, в частности в качестве электродов для суперконденсаторов.

Таблица 4. Сорбционные характеристики ПУМ

Название материала	Насыпной вес, г/см ³	Максимальная сорбционная емкость, масс.%	
		Паров этилового спирта	Раствора этилового спирта в воде (40%)
ТРГ	0,015	3,1	5204
ТРГМ	0,19	8,1	400
ОГМ	0,05	19,9	722
КШ	0,16	12,1	~ 400
ААУ		11,8	~ 360

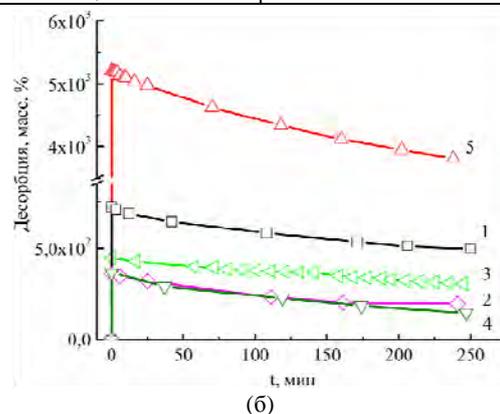
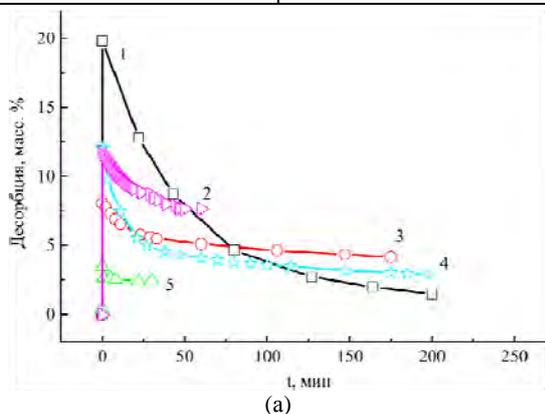


Рис. 6. Зависимости десорбции паров (а) и водного раствора (б) этилового спирта от времени для различных адсорбентов: 1 – ОГМ; 2 – ААУ; 3 – ТРГМ; 4 – КШ; 5 – ТРГ.

ВЫВОДЫ

Разработанные способы позволяют получать новые пористые углеродные материалы (ПУМ) путем модификации ОГ, ТРГ, а также из дешевого растительного сырья при сравнительно невысоких температурах карбонизации (~ 600°C). Установлено, что полученные ПУМ имеют как микро-, так и нанопористую структуру фрактального строения. Средний радиус их пор лежит в пределах от 17 до 37 Å.

Методом адсорбции/десорбции паров и водного раствора этилового спирта установлено, что полученные материалы являются хорошими (лучше аптечного активированного угля) сорбентами. Показано, что при комнатной температуре ПУМ на основе растительного сырья хорошо удерживает адсорбат. При этом десорбция при 37°C протекает почти в три раза медленнее, чем для аптечного активированного угля, что позволяет рекомендовать его в медицинских целях. Кроме того, исследованные материалы можно будет использовать в качестве электродов для суперконденсаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang Li Li, Zhao X.S. *Chem Soc Rev.* 2009, **38**, 2520–2531. doi: 10.1039/B813846J.
2. Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications.* N.Y.: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. 698 p.
3. Eduardo J. Bottani, Juan M.D. Tascón. *Adsorption by Carbons: Novel Carbon Adsorbents.* Elsevier, 2008. 776 p.

4. Revo S.L., Budzulyak M.I., Rachiy B.I., Kuzishin M.M. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(1), 68–72. doi: 10.3103/S1068375513010122.
5. Довбешко Г.И., Копань В.С., Рево С.Л., Нищенко М.М. и др. *Металлофизика и новейшие технологии.* 2005, **27**(3), 1001–1010.
6. Guinier A., Fournet G. *Small-Angle Scattering of X-rays.* N.Y.: Wiley, 1955. 268 p.
7. Китайгородский А.И. *Рентгеноструктурный анализ жидкостей и аморфных тел.* М.: Гостехиздат, 1952. 588 с.
8. Кютт Р.Н., Сморгонская Э.А., Гордеев С.К., Гречинская А.В., и др. *ФТТ.* 1999, **41**(8), 1484–1488.
9. Paul W. *J Appl Cryst.* 1991, **24**(5), 414–435. doi: 10.1107/S0021889891003400.
10. Мандзюк В.И., Кулик Ю.О., Нагірна Н.І., Яремій І.П. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2012, **13**(3), 616–624.

Поступила 14.04.15

После доработки 23.06.15

Summary

This work presents the results of the research of structure of porous carbon materials obtained by carbonization of plant raw materials, and modification of the graphite oxide or thermally expanded graphite. It was experimentally established that the studied materials have a porous fractal structure, average micropore radius of which ranges from 17 to 37 Å. Based on this and previous results, it can be argued that the investigated materials can be effectively used as supercapacitor electrodes. By adsorption/desorption of the vapors and an aqueous solution of ethyl alcohol it was also found that the received materials are not worse than the pharmaceutical activated carbon. At the same time, a carbonized husk of sunflower seeds at 37°C keeps the adsorbate three times longer than the activated carbon, which allows its use for medical purposes.

Keywords: porous carbon material, thermally expanded graphite, husk of sunflower seeds, microstructure, sorption.