

Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Б.І. Рачій, Я.Т. Соловко, В.І. Мандзюк,
Р.П. Лісовський, Р.І. Мерена, І.В. Урубков

Структурні перетворення нанопористого вуглецю при температурній та хімічній модифікаціях

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна*

В даній роботі досліджені структурні зміни активованого вуглецевого матеріалу (АВМ) при температурній та хімічній модифікаціях. Встановлено, що дані матеріали володіють каркасною структурою. Показано, що термічна та хімічна модифікації сприяють очищенню каркасної структури, а також існують оптимальні режими термообробки вихідних АВМ, які визначають максимальні ємнісні характеристики даних матеріалів. Досліджено особливості утворення включень на поверхні вихідних зразків та встановлено їхню природу.

Ключові слова: активований вуглецевий матеріал, нанопори, фрактальна перебудова, мас-спектрометрія.

Стаття постуила до редакції 21.04.2009; прийнята до друку 15.09.2009.

Вступ

Одним із сучасних напрямків в області розробки перезаряджуваних електрохімічних джерел електроенергії є дослідження по розробці конденсаторів з високим значенням питомої ємності, в яких використовуються процеси заряд/розряду подвійного електричного шару на поляризованих електродах з великою питомою площею [1]. Як правило, електроди виготовляються із активованого нанопористого вуглецю з питомою площею поверхні більшою 1000 м²/г.

Основним методом отримання активованого вуглецевого матеріалу (АВМ) є карбонізація вихідної сировини при різних температурах з подальшою газовою активацією. В якості вихідної сировини використовують різні сорти деревини, шкаралупу та кісточку фруктів, кокс, смоли, цукор, натуральні та синтетичні тканини і т. д. [2, 3]. У результаті карбонізації отримується матеріал, який містить до 90 % вуглецю. Тому як правило карбонізований матеріал перед активацією піддають хімічній обробці (відмивці) для видалення неконтрольованих домішок та зміни структури, оскільки ступінь графітизації, аморфності, пористості та стану поверхні АВМ у значній мірі залежить від режимів такої обробки [4]. Крім того, властивості отриманого АВМ 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 [5].

Суть нашого дослідження полягала у вивченні особливостей внутрішньої мікро- і наноструктури АВМ, з'ясування причин утворення пор відповідних розмірів, встановленні закономірностей розподілу пор та фрактальної перебудови структури пор, встановленні ролі домішок, що завжди присутні в природній сировині, і, таким чином, виясненні можливості формування внаслідок термічної і хімічної обробки нанопористого вуглецю з наперед заданими властивостями. На даний момент більшість із перерахованих проблем залишаються не вирішеними.

І. Експеримент

АВМ отримано із сировини природного походження шляхом карбонізації й активації подрібненої сировини при тиску 5-10 атм та температурі 1110-1150 К. Одержаний матеріал відмивався від золи в 63 % водному розчині HNO₃ протягом 3 год з наступною промивкою в киплячій дистильованій воді до нейтрального рН. Промитий, таким чином, активований вуглець сушили при температурі 373 К протягом 3 год. Подальша температурна модифікація АВМ проводилася в потоці гарячого повітря в діапазоні температур 370-870 К при швидкості потоку 1-3 л/с. Для досліджень відбиралися зразки з найбільшою питомою ємністю електрохімічних конденсаторів сформованих на їх

основі. В свою чергу дана ємність істотно залежить від форми, розмірів і типу мікро- та нанопор, які утворюються в даних матеріалах внаслідок технологічних операцій при їх отриманні та модифікації. Аналіз структури розвинутої поверхні здійснювався на основі даних скануючої електронної мікроскопії. Дослідження елементного складу приповерхневого шару проводилося методом вторинної мас-спектрометрії.

Мікроскопічні дослідження поверхні вуглецевих частинок здійснено за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490LV виробництва компанії JEOL Ltd. (Японія), обладнаного енергодисперсійним мікроаналізатором INCA Energy 350 Premium із кремнієвим дрейфовим детектором, спектрометром із хвильовою дисперсією INCA Wave 500 та детектором дифракції зворотно відбитих електронів HKL Channel 5 EBSD виробництва OXFORD Instruments Analytical Ltd. (Великобританія). Прискорююча напруга становила 20 кВ, струм пучка 7 нА. Для вивчення морфології зразка реєструвалося зображення у режимі вторинних електронів. Ресстрація зображення у відбитих електронах дозволяла оцінити однорідність АВМ за хімічним складом. Аналіз елементного складу проводився за допомогою енергодисперсійного мікроаналізатора.

Розрахунок концентрацій елементів за отриманими спектрами проводився методом матричних виправлень (XPP-метод, розроблений компанією OXFORD Instruments Analytical Ltd.).

Дослідження елементного складу виконано на мас-спектрометрі MC-7201 з іонним джерелом типу Пеннінга, яке забезпечує первинний іонний струм іонів Ag^+ з енергією 3-5 кеВ та густиною $\sim 5 \text{ мкА/мм}^2$ і менше. Діаметр плями травлення становив 1-3 мм. Кут падіння первинних іонів відносно нормалі до поверхні зразків становив 45° . Тиск залишкових газів в камері об'єкту не перевищував $(7\div 8)\cdot 10^{-6}$ Па, парціальний тиск робочого газу при працюючому джерелі іонів – $(4\div 12)\cdot 10^{-5}$ Па. Аналізатор вибраний на базі монопольного мас-фільтру.

II. Результати та обговорення

На рис. 1 представлено електронно-мікроскопічні зображення поверхні карбонізованого вуглецевого матеріалу при різних збільшеннях. Аналіз зображень вказує на наявність поверхневих мікротріщин та круглих або овальних транспортних пор із розмірами $\sim 0,4 - 4 \text{ мкм}$, які, як правило, заповнені фрагментами з осколків вугілля. По всій поверхні спостерігаються включення світлого кольору, основним джерелом яких є метал (Fe) – в середньому 1,6 ат. %, кисень і залишки золи.

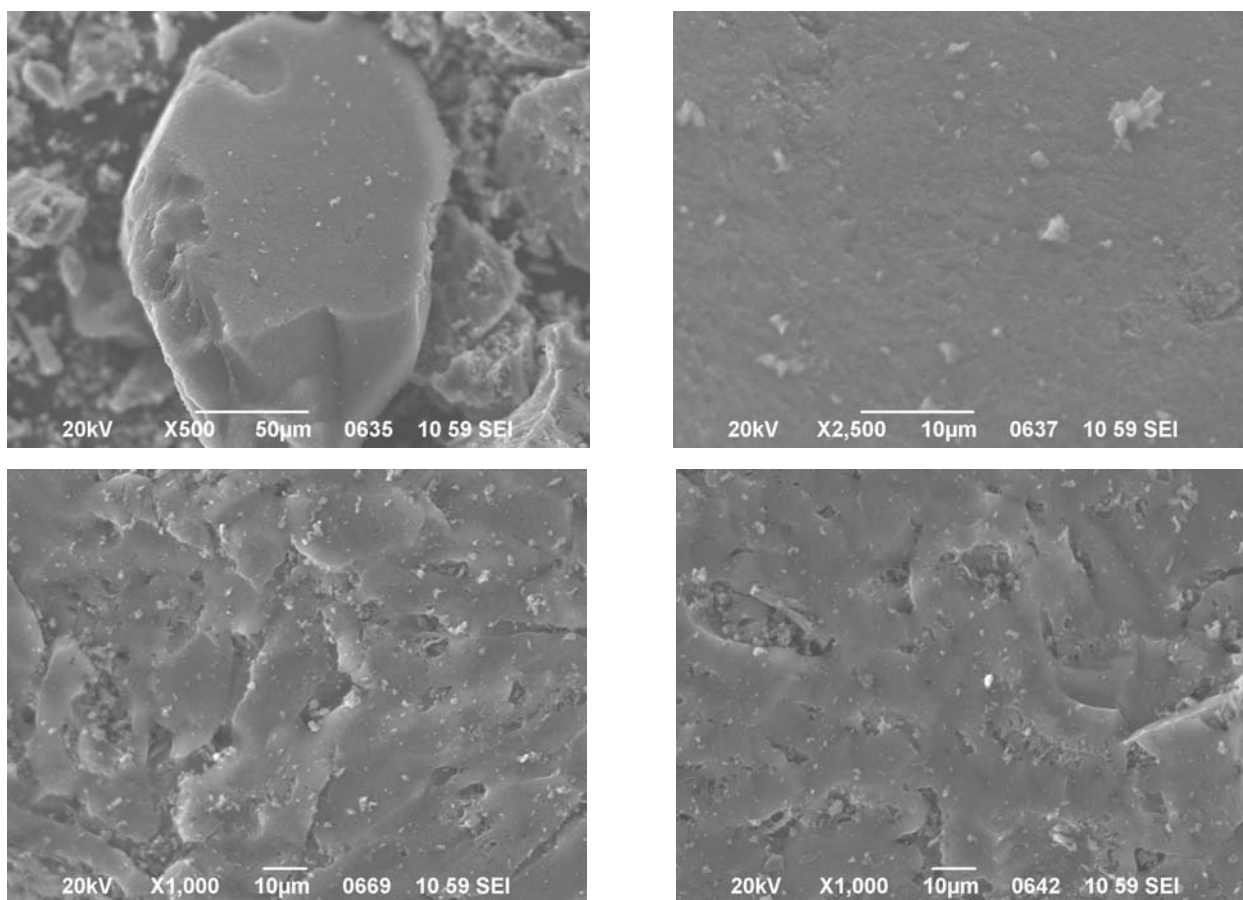


Рис. 1. РЕМ зображення поверхні карбонізованого вуглецевого матеріалу.

Дані поелементного точкового аналізу, зроблені за допомогою енергодисперсійного мікроаналізатора, представлені в табл. 1, на рис. 2. зображені точки аналізу, кожний спектр в табл. 1 відповідає вибраним точкам на поверхні АВМ.

Таблиця 1

Точковий кількісний аналіз поверхні карбонізованого вуглецю

Спектр №	C ат. %	O ат. %	Na ат. %	Mg ат. %	Si ат. %	K ат. %	Ca ат. %	Fe ат. %
1	92,8	6,8	0,1	-	-	0,2	0,1	-
2	91,9	7,4	0,2	-	-	0,3	0,1	-
3	89,8	9,6	0,2	-	-	0,2	0,1	-
4	93,4	6,3	0,1	-	-	0,2	0,0	-
5	85,4	12,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	1,6
6	78,3	18,6	0,3	0,1	0,1	0,4	0,1	2,1
7	81,4	16,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	1,3
8	85,4	12,1	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	1,6

З табл. 1 бачимо, що дані включення містять велику кількість кисню. Крім того, спостерігається наявність Na, Mg, Si, K, Ca, що також підтверджується мас-спектрометричним аналізом. Наявність даних елементів у АВМ зумовлена його органічним походженням.

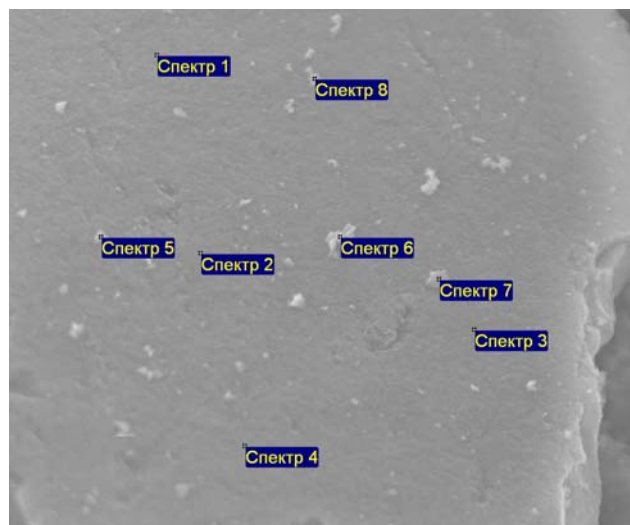


Рис. 2. Мікросондовий елементний аналіз карбонізованого АВМ.

Аналіз елементного складу приповерхневого шару товщиною 100-150 нм карбонізованого вуглецю проводився методом вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС). Мас-спектри елементів представлено у табл. 2.

Як видно з табл. 2 на поверхні вуглецевого матеріалу є адсорбовані комплекси, які можна ідентифікувати, як CH_4 , OH , C_2H_4 , C_3H_8 , COOH , C_4H_8 . Крім того, були виявлені сполуки сірки SO , CH_3SH .

Після проведеної термічної модифікації в діапазоні температур (670-770 К) в АВМ виявлено чітку каркасну структуру, яка до обробки не

спостерігалася. У вихідному АВМ каркасної структури із мікропор не видно, поверхня закрита «огороджувальною оболонкою» і має тільки окремі виходи мікропор. Найбільш ймовірно, утворення такої «огороджувальної оболонки» на поверхні відбувається внаслідок вигорання органіки і міграцією золи по каналах (порах) із зерен на поверхню під дією тиску пари.

Таблиця 2

Мас-спектр карбонізованого вуглецю		
m/z	I, %	Можливий склад (структура) іонів
7	11	Li, O (двохзарядний іон)
12	8,2	C
16	0,6	O, CH_4
17	0,6	OH
22	15	Ca (двохзарядний іон)
23	12,2	Na
24	11	Mg
28	10,8	Si, CO, C_2H_4
44	2	CO_2 , C_3H_8
45	1,5	COOH, CHS
48	1	SO, CH_3SH
56	3,2	Fe, C_4H_8

Після проведеної термічної модифікації в діапазоні температур (670-770 К) в АВМ виявлено чітку каркасну структуру, яка до обробки не спостерігалася. У вихідному АВМ каркасної структури із мікропор не видно, поверхня закрита «огороджувальною оболонкою» і має тільки окремі виходи мікропор. Найбільш ймовірно, утворення такої «огороджувальної оболонки» на поверхні відбувається внаслідок вигорання органіки і міграцією золи по каналах (порах) із зерен на поверхню під дією тиску пари.

Для очистки поверхні та внутрішніх пор, а також утворення нових пор проводили термічний відпал хімічно обробленого АВМ. Температура і час термічної модифікації підбирався таким чином, щоб сприяти максимальному відкриттю мікропор і мініимальному вигоранню вуглецю.

З рис. 3 видно, що після хімічної обробки та температурної модифікації поверхня АВМ очищається від органічних та адсорбованих решток, що призводить до збільшення пористості та утворення нових пор.

Механізм утворення такої структури пов'язаний із термічним стисненням частинок внаслідок зовнішнього обгару, при якому відбувається злиття двох або декількох пор в одну, а частина мікропор за рахунок об'єднання переходить в мезопори, змінюючи поверхню та об'єм пор. Після термообробки АВМ структура стає більш дрібнозернистою, тобто утворюється велика кількість дрібних уламків.

Наявність каркасної структури АВМ свідчить, що існує зв'язок між розмірами мікропор на поверхні і всередині структури вуглецевого матеріалу. Тому РЕМ зображення можуть слугувати для визначення

оптимальних розмірів мікропор на поверхні і, відповідно, структурних характеристик, які ставляться до АВМ як конденсаторного матеріалу.

При розгляді внутрішньої поверхні мікропори видно, що вона пронизана великою кількістю

конусоподібних нанорозмірних пор, середні розміри основи яких становлять в середньому 40 - 60 нм (рис. 3).

З отриманих даних можна зробити висновок, що АВМ володіє кількарівневою фрактальною структурою, яка характеризується розвинутою обочою активною поверхнею всередині частинок вуглецю.

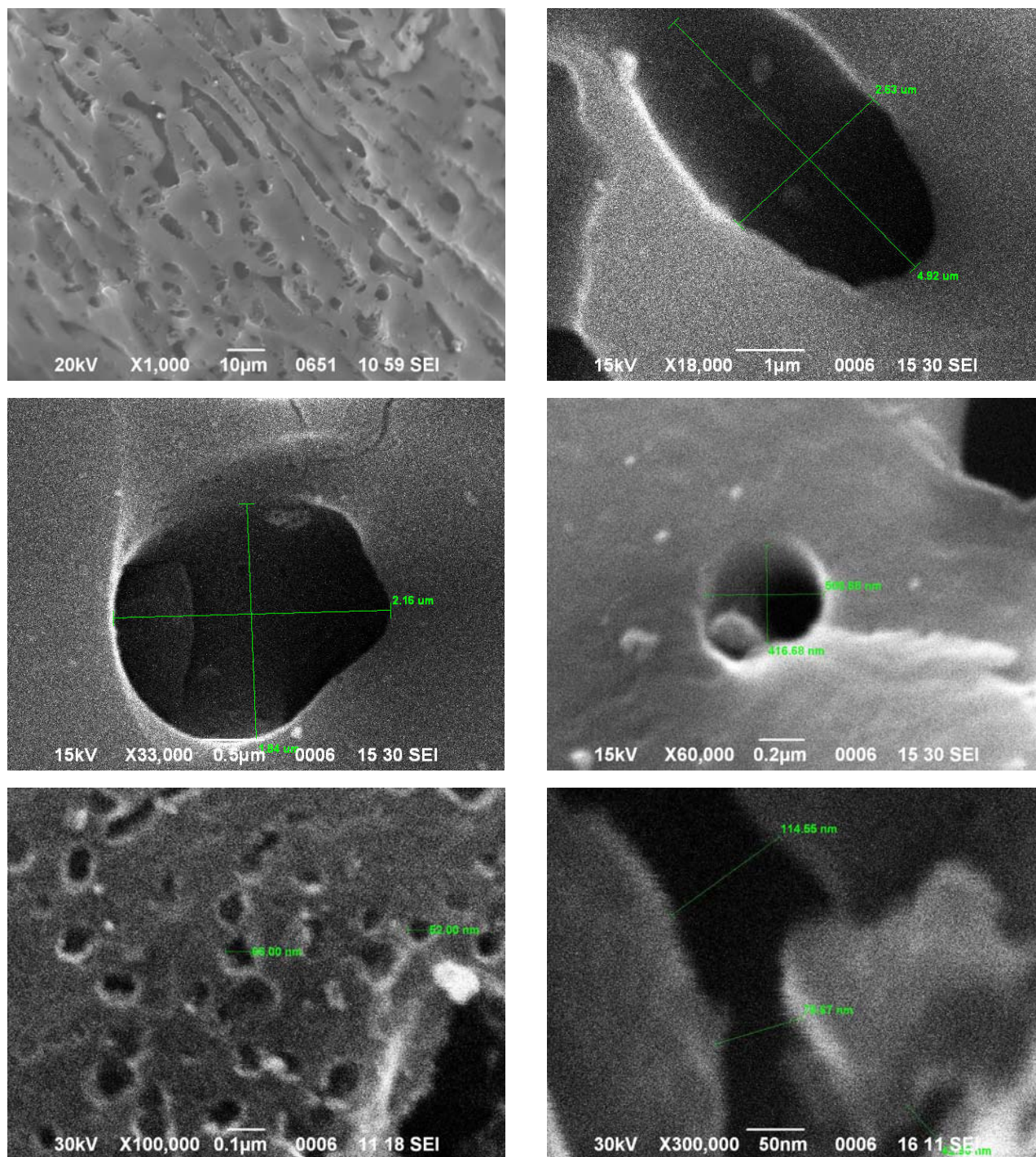


Рис.3. РЕМ зображення поверхні АВМ після хімічної обробки та температурної модифікації.

Інформація про елементний склад поверхні модифікованого АВМ (рис. 4, табл.3), отримана за допомогою енергодисперсійного мікроаналізу,

свідчить про зменшення наявності поверхневого кисню і видалення неконтрольованих домішок (Mg, K, Ca), які присутні в АВМ.

Таблиця 3
Точковий кількісний аналіз поверхні модифікованого вуглецю

Спектр	C ат. %	O ат. %	Na ат. %	Si ат. %	Fe ат. %
Спектр 1	93,8	6,1	-	-	-
Спектр 2	94,1	5,9	-	-	-
Спектр 3	93,6	6,3	-	-	-
Спектр 4	93,4	6,6	-	-	-
Спектр 5	89,9	9,8	0,1	0,1	0,1
Спектр 6	89,4	10,2	0,1	0,1	0,1
Спектр 7	90,4	9,2	0,1	0,1	0,1

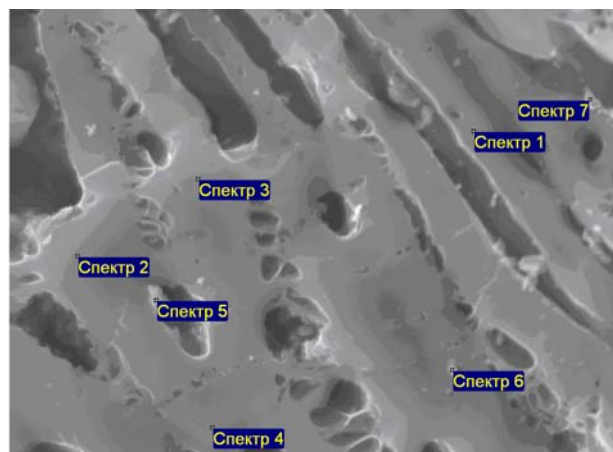


Рис. 4. Мікрозондовий елементний аналіз модифікованого АВМ.

За даними дисперсійного мікроаналізу кисень, в основному, розміщується біля металевих включень, а також на стінках мікропор. Залізо після обгару залишилося в мінімальних кількостях, максимум Fe (0,1 ат. %) виявлено на включеннях; наявність інших елементів на рівні фону.

Таблиця 4
Мас-спектр термічно модифікованого вуглецю

m/z	I, %	Можливий склад (структура) іонів
12	8,2	C
13	10	CH
18	0,2	S, H ₂ O, NH ₄
22	1,6	Ca (двозарядний іон)
23	1,2	Na
41	1,4	C ₃ H ₅
45	0,9	CHS, COOH
53	13,8	C ₄ H ₅
54	4,2	C ₄ H ₆

Порівнюючи мас-спектрометричні результати вуглецевого матеріалу до та після термічної модифікації видно, що структура поверхні дещо видозмінюється, про що свідчить утворення груп CH. При термічній обробці (табл. 4) також виявлено перехід сірки S в інший стан (частина сірки повністю відновлюється, а інша частина, ймовірно, перебуває в кластерах типу CHS). Після модифікацій не вдалося зафіксувати заліза Fe (56 а.о.м.), мабуть із-за того, що воно присутнє в малій кількості і окислилося при

температурній обробці. Крім Fe з 56 а.о.м., присутні структури C₄H₈, про що свідчить утворення після обгару C₄H₅ (53 а.о.м.) і C₄H₆ (54 а.о.м.). Після термообробки зменшується число груп COOH (45 а.о.м.), що видно по зменшенню інтенсивності мас-ліній.

Таблиця 5
Мас-спектр АВМ після обробки HNO₃

m/z	I, %	Можливий склад (структура) іонів
12	8,2	C
13	10	CH
14	6	CH ₂
16	0,4	O, NH ₂ , CH ₄
17	2	OH
28	8	Si, N ₂ (повітря), CO
29	11	CHO, C ₂ H ₅
30	0,3	NO
46	5	NO ₂

З табл. 5 видно, що після відмивки азотною кислотою HNO₃, всі метали вимиваються повністю, їхніх слідів не зафіксовано. Але при цьому утворюється велика кількість азотних залишків - NH₂ (16 а.о.м.), NO (30 а.о.м.) та NO₂ (46 а.о.м.). Структура поверхні дещо по іншому видозмінюється, ніж при термообробці, що підтверджується додатковим утворенням груп CH₂. Хоча на поверхні виявлено велику кількість азотних залишків при такій обробці, вона сприяє покращенню ємнісних характеристик АВМ, що, найімовірніше, пов'язане з кращим очищенням внутрішніх пор, утворенням нових пор та формуванням відповідних каналів пор.

Висновки

Внаслідок проведених експериментів встановлено, що дані матеріали володіють каркасною структурою. У вихідних АВМ дана структура закрита характерною "оболонкою", яка утворюється при отриманні даних матеріалів.

Термічна та хімічна модифікації сприяють очищенню каркасної структури. Існують оптимальні режими термообробки вихідних АВМ, які визначають максимальні ємнісні характеристики даних матеріалів.

Досліджено особливості утворення включень на поверхні вихідних зразків та встановлено їхню природу.

Встановлено відмінності, позитивні та негативні сторони між хімічною та термічною модифікаціями.

Робота виконана за фінансової підтримки фонду CRDF(USAID) в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 та МОН України.

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, член кор. НАНУ, професор;
Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Рачій Б.І. – старший лаборант;
Соловко Я.Т. – кандидат фізико-математичних наук, директор СНДЦ “Мікроелектроніка”;
Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Лісовський Р.П. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;
Мерена Р.І. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник;
Урубков І.В. – кандидат фізико-математичних наук

[1] В.Е. Conway, *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*. N.Y.: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999.

[2] Г.М. Бутырин, *Высокопористые материалы*. Москва: «Химия», 1976. С.192.

[3] Л.И. Фридман, С.Ф. Гребенников, *Теоретические аспекты получения и применения волокнистых адсорбентов*. // Хим. Волокна. 1990. №6. С.10-13.

[4] И.М. Будзуляк, Р.П. Лисовский, Р.И. Мерена, И.Ф. Миронюк, Б.К. Остафийчук, Я.Т. Соловко. Модификация свойств активированного углерода, используемого в конденсаторостроении // *Электрохимическая энергетика*. – 2005. – Т. 6, № 2. – С. 97-101.

[5] Отримання та модифікація нанопористого вуглецю для молекулярних накопичувачів електричної енергії / [А.П.Шпак, І.М.Будзуляк, Р.І.Мерена та ін.] – К.: ІФМ НАН України, 2006. – 82 с.

В.К. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, B.I. Rachiy, Ya.T. Solovko, V.I. Mandzyuk,
R.P. Lisovskiy, R.I. Merena, I.V. Urubkov

The Structural Transformation of Nanoporous Carbon at Thermal and Chemical Modifications

*Precarpathion national University named after V.Stefanyk,
57 Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The structural changes of activated carbon material (ACM) at thermal and chemical modifications are investigated in the article. It is set, that given materials have a sceleton structure. It is shown, that thermal and chemical modifications promote the purifying of the structure. There are also optimal regimes of thermal treatment of initial ACM, which determine the maximal capacitive characteristics of materials. The peculiarities of inclusions formation on surface of initial samples are investigated and their nature is set.

Key words: activated carbon material, nanopores, fractal reconstruction, mass-spectroscopy.