

ФИЗИКА

УДК 661.183

DOI: 10.21779/2542-0321-2021-36-4-7–12

А.А. Попова¹, И.Н. Шубин¹, М.К. Гусейнов²

Особенности технологии получения нанопористого углеродного материала

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»); Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106; alyona.popova.93@list.ru; i.shubin77@yandex.ru;

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ДГТУ»); Россия, 367015, г. Махачкала, просп. Имама Шамиля, 70; m_guseynov@mail.ru

В статье проведен анализ актуального состояния исследований, посвященных синтезу высокопористых углеродных материалов с максимальной удельной поверхностью. Рассмотрены особенности технологии получения нанопористого углеродного материала, разработанной авторами данной статьи.

Установлено, что в зависимости от исходного сырья и процентного соотношения компонентов, а также от технологических режимов синтеза (температуры и времени активации, режима газообмена и т. д.) формируется углеродный материал, содержащий большой объем микро- и мезопор, обладающий удельной поверхностью по BET в диапазоне 2400–3600 м²/г, удельным объемом пор по DFT – 2,4–4,65 см³/г и средним диаметром пор 3,5–5 нм.

Полученный активированный нанопористый углеродный материал может использоваться в качестве универсального высокоэффективного сорбента газообразных сред, в системах очистки – для решения экологических задач, а также в качестве газовых аккумуляторов в системах хранения и транспортировки.

Ключевые слова: нанопористый углерод, синтез нанопористого углеродного материала, активация, сорбенты.

Введение

Современный период развития nanoиндустрии в РФ характеризуется интенсивностью накопления знаний о структуре, свойствах, методах получения и областях практического применения наноразмерных структур. В изучении подобных структур можно выделить два направления, по которым проводятся как фундаментальные, так и прикладные исследования – это синтез и характеристика нового класса материалов, а также практическое применение этих материалов [1–3].

Углеродные наноматериалы (УНМ) с развитой поверхностью и пористостью широко применяются в различных областях наукоемкой промышленности: химической, фармацевтической, радиоэлектронике и т. д. Они используются в качестве сорбентов для очистки воздуха, защиты от вредных химических соединений, в системах хранения природных газов и т. п. [1; 3; 4].

Для многих реальных областей практического применения подобных материалов наиболее эффективными являются углеродные материалы, содержащие микро- и мезопоры с размерами до 50 нм, под размером пор которых понимается эффективный диаметр, определяемый изотермами адсорбции-десорбции по теоретическим моделям, которые, как правило, заложены в программы приборов для адсорбционных измерений [5]. Для получения пористых углеродных материалов углеродное сырье активируют жидкофазными или газофазными реагентами, например диоксидом углерода, различными кислотами и щелочами и др. [6].

Авторы проанализированных нами работ [7–12] в качестве активирующего компонента для углеродсодержащего материала используют реагенты, вступающие в химические реакции с углеродом. При этом полученные материалы имеют следующие параметры: удельная поверхность – 820–3100 м²/г, суммарный объем пор – до 2,1 см³/г, средний диаметр – до 3 нм.

Авторами данной работы ставилась задача усовершенствовать способ получения нанопористого углерода за счет отработки технологических режимов активации, обеспечивающий высокую удельную поверхность и объем микро- и мезопор с более эффективной макроскопической структурой.

Методика эксперимента

Поставленная задача может быть решена путем изменения состава исходных компонентов, технологических параметров или проведения пост-обработки активированной смеси. На данном этапе исследований авторы изучали влияние исходных компонентов и технологических параметров процесса активации на характеристики получаемого нанопористого углерода.

Используемая технология получения нанопористого углерода включает в себя подготовку исходного сырья (карбонизацию) и химическую активацию гидроксидом калия (КОН). В зависимости от применяемого сырья и технологических режимов получают активированные углеродные материалы с высокоразвитой нанопористой поверхностью с преобладанием микро- или мезопор [13–15].

Для приготовления исходного вещества в емкости смешивались водные растворы исходных компонентов (например, фенолформальдегидная смола (ФФС) + карбоксиметилцеллюлоза + графен, ФФС + декстрин + графен, декстрин + графен и др.) с разным процентным соотношением. Емкость закрывалась крышкой для исключения сообщения с атмосферой и помещалась в сушильный шкаф, где происходил ступенчатый нагрев до 140 °С и 160 °С с выдержкой на каждой ступени по 4 часа и 8 часов при температуре 300 °С [14].

После чего проводился процесс химической активации термообработанного вещества гидроксидом калия в среде инертного газа. При этом варьировалось массовое соотношение исходных компонентов при активации и технологические параметры активации (время выдержки и температура): время активации – 2 и 3 часа; температура активации – 650, 750, 800 и 900 °С. После чего полученный материал промывался и высушивался.

Диагностика характеристик полученного углеродного материала – параметров поверхности и пористости – проводилась по адсорбции азота с помощью аналитического комплекса Nova Quantachrome E1200. Причем удельная поверхность определялась по методу BET, а распределение пор – по размерам и их удельный объем – по методу DFT (рис. 1), которые являются наиболее подходящими для исследуемых углеродных материалов. На представленном рисунке: исходный карбонизат – декстрин + графен;

реакционная смесь – карбонизат + КОН в соотношении 1:3; время активации и температура – 3 часа при 750 °С.

В результате были получены активированные нанопористые углеродные материалы, имеющие следующие параметры: удельная поверхность по BET – 2400–3600 м²/г, удельный объем пор по DFT – 2,4–4,65 см³/г, средний диаметр пор – 3,5–5 нм.

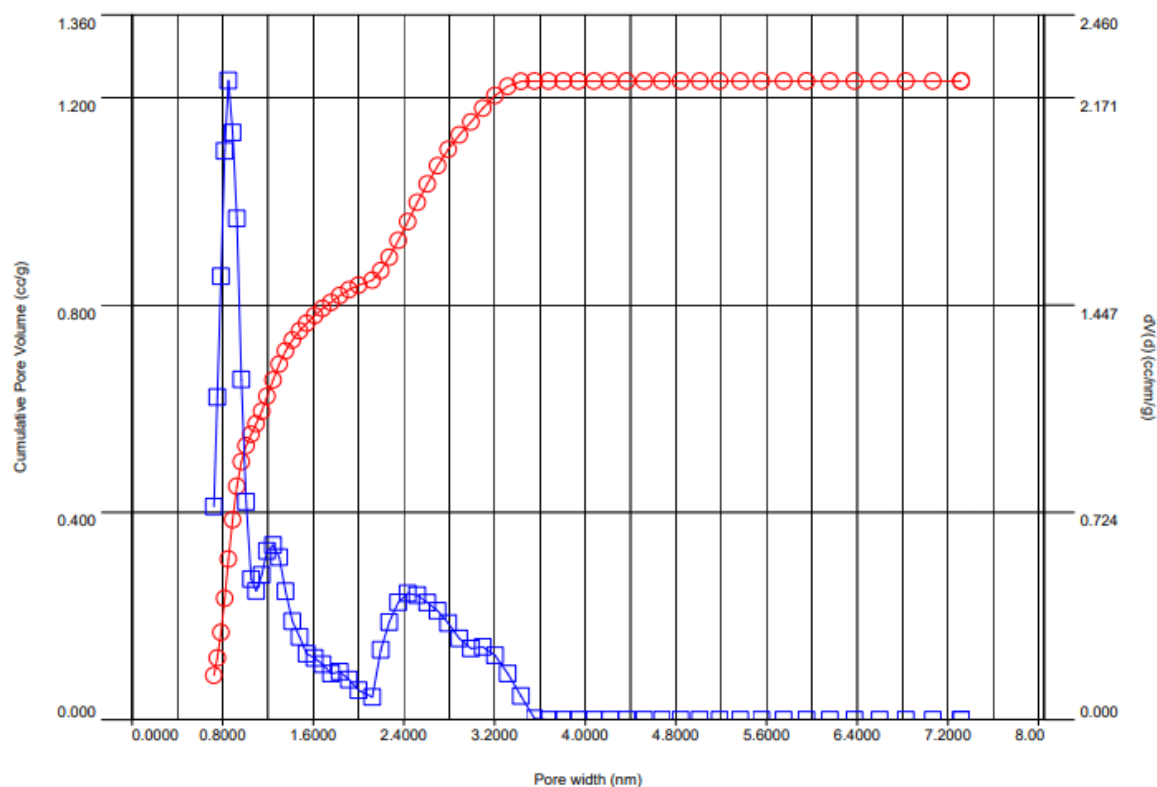


Рис. 1. Пример результата диагностики полученного активированного углеродного материала (по методу DFT)

Результаты и обсуждение

Анализируя полученные на данном этапе результаты исследований, можно сделать ряд выводов о характеристиках синтезированного углеродного материала, как в сравнении с материалами других авторов, так и применительно к исследованиям, проведенным авторами данной работы. Можно отметить, что параметры удельной поверхности и пористости зависят в первую очередь от исходных компонентов, применяемых для получения углеродсодержащих веществ, и их процентного соотношения, а также от технологических режимов активации (температура, время активации и т. д.).

Можно отметить ряд моментов: полученный нанопористый углерод по удельной поверхности (БЭТ) соответствует или превышает данную характеристику материалов, полученных другими авторами [6; 7], при этом превосходя их по среднему размеру и удельному объему микро- и мезопор. Это, например, обеспечивает доступность для крупных ионов и молекул, что в свою очередь улучшает эксплуатационные характеристики этих материалов в качестве сорбентов.

Добавка графена меняет структуру полученного материала, способствуя доступности мезопор для ионов и молекул, однако увеличение его содержания в исходном

карбонизате приводит к некоторому уменьшению удельной поверхности и к удорожанию продукта.

Увеличение содержания фенолформальдегидной смолы в исходном веществе приводит к уменьшению размера пор (растет доля микропор).

Время активации (2 или 3 часа) практически не сказывается на характеристиках получаемого материала, что может быть важнейшим технологическим фактором в условиях реального производства.

Анализ исследуемого температурного диапазона показал, что наиболее оптимальной температурой по соотношению параметров углеродного материала (удельная поверхность и объем пор) будет 750 °С. Более низкая или высокая температура активации приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор.

Содержание гидроксида калия при активации влияет в первую очередь на порообразование – с увеличением количества щелочного активатора увеличивается объем мезопор при уменьшении объема микропор.

На следующих этапах работы планируется продолжение исследований по определению влияния технологических параметров процесса (подача инертного газа и отвод газообразных продуктов в реакторе активации, динамика нагрева и т. д.) и вопросов, связанных с проведением пост-обработки активированного углеродного материала. А также предполагается проведение комплексных испытаний полученных нанопористых углеродных материалов в качестве газовых сорбентов в системах очистки и в качестве сорбентов-накопителей (газовых аккумуляторов), применяемых при транспортировке и хранении [16]. Данное направление является перспективным и отвечает современному уровню развития техники и технологий, обеспечивающему создание безопасных систем хранения газовых сред и решение ряда экологических вопросов.

Полученные данные могут являться основанием для выбора области массового соотношения компонентов в исходном веществе и технологических параметров активации. А получаемый по данной технологии нанопористый материал – в качестве универсального сорбента для газовых сред.

Литература

1. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы: производство, свойства, применение. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.
2. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: Машиностроение, 2003. – 112 с.
3. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995. – 518 с.
4. ООО «Карбон» [Электронный ресурс] / 2017 г. – Режим доступа: <http://carbonsorb.ru>
5. Benaddi H., Badosz T.J., Jagiello J., Schwarz J.A., Rouzaud J.N., Legras D., Beguin F. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 669–674.
6. Патент № 2206394 РФ, B01J 20/20, C01B 31/12. Способ получения наноструктурированного углеродного материала / Барнаков Ч.Н., Сеит-Аблаева С.К., Козлов А.П., Рокосов Ю.В., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н.; Заявл. 26.08.2002; Оpubл. 20.06.2003.
7. Чесноков Н.В., Микова Н.М., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы

// Журнал Сибирского федерального университета. – 2014. – Т. 7, № 1. – С. 42–53.

8. Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Meryl D. Stoller, Ganesh K.J., Weiwei Cai, Paulo J. Ferreira, Adam Pirkle, Robert M. Wallace, Katie A. Cychosz, Matthias Thommes, Dong Su, Eric A. Stach, Rodney S. Ruoff. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene // *Science*. – 2011. – Vol. 332, № 6037. – P. 1537–1541.

9. Vladimir M. Gun'ko, Oleksandr P. Kozynchenko, Stephen R. Tennison, Roman Lebeda, Jadwiga Skubiszewska-Zieba, Sergey V. Mikhalovsky. Comparative study of nanopores in activated carbons by HRTEM and adsorption methods // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50. – P. 3146–3153.

10. Suarez-Garcia F., Vilaplana-Ortego E., Kunowsky M., Kimura M., Oya A., Linares-Solano A. Activation of polymer blend carbon nanofibres by alkaline hydroxides and their hydrogen storage performances // *International journal of hydrogen energy*. – 2009. – Vol. 34. – P. 9141–9150.

11. Hsisheng Teng, Sheng-Chi Wang. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation // *Carbon*. – 2000. – Vol. 38. – P. 817–824.

12. Zhoujun Zheng, Qiuming Gao. Hierarchical porous carbons prepared by an easy one-step carbonization and activation of phenol-formaldehyde resins with high performance for supercapacitors // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – P. 1615–1619.

13. ООО «НаноТехЦентр» [Электронный ресурс] / 2020 г. – Режим доступа: <http://www.nanotc.ru/>.

14. Пат. № 2620404 РФ, C01B 31/08. Способ получения мезопористого углерода / Ткачев А.Г., Мележик А.В., Соломахо Г.В. Заявл. 26.01.2016. Опубл. 25.05.2017.

15. Popova A.A., R.E. Aliev, I.N. Shubin. Features of Nanoporous Carbon Material Synthesis // *Advanced Materials & Technologies*. – 2020. – № 3 (19). – P. 028–032.

16. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. Адсорбционные системы аккумулирования метана на основе углеродных пористых структур // *Успехи химии*. – 2018. – Т. 87, № 10. – С. 950–983.

Поступила в редакцию 10 сентября 2021 г.

UDC 661.183

DOI: 10.21779/2542-0321-2021-36-4-7–12

Features of the technology for producing nanoporous carbon material

A.A. Popova¹, I.N. Shubin¹, M.K. Guseynov²

¹ Tambov State Technical University; Russia, 392000, Tambov, Soviet st., 106; alyona.popova.93@list.ru; i.shubin77@yandex.ru;

² Dagestan State Technical University; Russia, 367015, Makhachkala, Imam Shamil Ave., 70; m_guseynov@mail.ru

The paper analyzes the current state of research devoted to the synthesis of highly porous carbon materials with a maximum specific surface area. The features of the technology for producing na-

noporous carbon material, developed by the authors of this article are considered. It was found that depending on the feedstock and the components percentage ratio, as well as the technological modes of synthesis (temperature and time of activation, gas exchange mode, etc.), a carbon material is formed containing a large volume of micro- and mesopores which has a specific surface BET in the range of 2400–3600 m²/g, specific pore volume by DFT – 2.4–4.65 cm³/g and average pore diameter 3.5–5 nm. The resulting activated nanoporous carbon material can be used as a universal highly efficient sorbent for gaseous media, in purification systems – to solve environmental problems, as well as gas accumulators in storage and transportation systems.

Keywords: *nanoporous carbon, synthesis of nanoporous carbon material, activation, sorbents.*

Received 10 September 2021