

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.48.-c, 68.37.Lp, 68.43.-h, 78.30.Na, 81.05.U-, 82.80.Pv

## **Синтез, властивості та застосування функціоналізованих вуглецевих наноструктур**

Н. Д. Щербань, С. М. Філоненко

*Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України,  
просп. Науки, 31,  
03028 Київ, Україна*

Функціоналізовані гетероатомами пористі вуглецеві матеріали одержано методами об'ємної та матричної карбонізації сахарози з використанням меламіну або сечовини як джерел атомів Нітрогену і борної кислоти як джерела атомів Бору. Модифікування вуглецевих матеріалів гетероелементами є ефективним способом поліпшення їхніх функціональних характеристик, таких як питома адсорбція газів та електрохімічна ємність, внаслідок формування на їхній поверхні функціональних груп. Така зміна хімічного стану поверхні вуглецевих матеріалів приводить до зміни їхніх кислотно-основних властивостей, підвищення гідрофільності, сприяє виникненню додаткової електрохімічної ємності внаслідок перебігу оборотних окиснювально-відновних процесів із залученням поверхневих груп.

Porous carbon materials functionalized with heteroatoms are obtained by methods of the bulk and matrix carbonization of sucrose using melamine or urea as sources of nitrogen atoms and boric acid as a source of boron atoms. Modification of carbon materials with heteroelements is an effective way to improve their functional characteristics such as specific adsorption of gases and electrochemical capacity due to formation of the functional groups on their surface. Such a change in the chemical state of the surface of carbon materials leads to a change in the acid-base properties, improves the hydrophilicity, contributes to an additional electrochemical capacitance due to a passage of reversible redox processes involving surface groups.

Функционализованные гетероатомами пористые углеродные материалы получены методами объемной и матричной карбонизации сахарозы с использованием меламина или мочевины как источников атомов азота и борной кислоты в качестве источника атомов бора. Модифицирование углеродных материалов гетероэлементами является эффективным способом улучшения их функциональных характеристик, таких

как удельная адсорбция газов и электрохимическая ёмкость, в результате формирования на их поверхности функциональных групп. Такое изменение химического состояния поверхности углеродных материалов приводит к изменению их кислотно-основных свойств, повышению гидрофильности, способствует возникновению дополнительной электрохимической ёмкости вследствие протекания обратимых окислительно-восстановительных процессов с привлечением поверхностных групп.

**Ключові слова:** вуглецеві наноструктури, матриця, функціоналізація, питома адсорбція, електрохімічна ємність.

**Key words:** carbon nanostructures, matrix, functionalization, specific adsorption, electrochemical capacity.

**Ключевые слова:** углеродные наноструктуры, матрица, функционализация, удельная адсорбция, электрохимическая ёмкость.

*(Отримано 1 грудня 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

Завдяки унікальним властивостям, зокрема, гідрофобністю, високою питомою поверхнею, великим об'ємом пор (з можливістю регулювання їх розміру), разом з тим гідролітичною та термічною інертністю, високою термічною стабільністю і механічною міцністю при відносній простоті у використанні та низькій вартості виробництва вуглецеві матеріали знайшли широке використання як адсорбенти, носії каталітично-активних речовин, суперконденсатори, йонообмінники (після часткового окиснення вуглецевого каркасу) [1]. В останні роки все більшого розвитку набувають дослідження й розробка методів синтезу вуглецевих пористих матеріалів з високими структурно-сорбційними характеристиками, спрямованих на їх певну функціоналізацію способами хімічного та структурного модифікування (окиснення, сульфування, введення наночастинок благородних металів, графітизація тощо) [2]. Одним із ефективних серед таких є включення у вуглецевий каркас деяких елементів з метою надання і регулювання хімічних, сорбційних, каталітичних, електрохімічних та інших властивостей.

Важливим способом модифікування вуглецевих наноструктур, спрямованого на створення функціональних груп (зокрема, переважно основних) є введення до складу вуглецю азоту, шляхом проведення карбонізації N-вмісних органічних сполук або сумісною карбонізацією органічної сполуки, що не містить Нітрогену, із сполукою, що характеризується збагаченим вмістом Нітрогену. Так, зокрема відомий синтез N-вмісних мезопористих матеріалів

шляхом карбонізації фурфурилового спирту в присутності меламіну в кремнеземному мезопористому молекулярному ситі KIT-6 [3]. Показано також, що допування вуглецевого каркасу гетероатомами, такими як N та O, приводить до значного підвищення ємності суперконденсатора, яким є високопористий активований вуглецевий матеріал [4]. Полімеризацією та наступним піролізом суміші етилендіаміну та тетрахлориду вуглецю в порах SBA-15 та SBA-16 було одержано мезопористий нітрид вуглецю [5, 6].

Одним із ефективних способів модифікування є включення у вуглецевий каркас бору з метою надання і регулювання хімічних, сорбційних, каталітичних, електрохімічних та інших властивостей. Пористі В-вмісні вуглецеві матеріали, одержані об'ємною і матричною карбонізацією органічних прекурсорів (зокрема, сахарози) в кремнеземних мезопористих молекулярних ситах (ММС) як екзотемплатах, є перспективними матеріалами для адсорбційного накопичення та зберігання водню [7–11]. Сьогодні поряд з фундаментальними дослідженнями особливостей допування вуглецевих матеріалів бором активно ведуться роботи щодо з'ясування оптимальних галузей застосування одержаних матеріалів, зокрема в енергетичному секторі. Так, наприклад, вуглецеві матеріали, доповані Бором, або співдоповані Бором і Нітрогеном можуть бути використані як каталізатори паливного елемента, електроди для суперконденсаторів, а також матеріали для інтеркаляції Літію в батареях [9]. Було показано, що мікропористі вуглецеві матеріали, доповані бором та азотом, характеризуються вищою питомою поверхнею ( $1215 \text{ м}^2/\text{г}$ ), ніж раніше одержані подібні матеріали. Дослідження адсорбції водню показало, що такі матеріали мають на 53% вищу сорбційну ємність (0,55 мас.%), ніж недоповані вуглецеві зразки з такою самою питомою поверхнею [10]. Просторово впорядковані мезопористі В-вмісні вуглецеві матеріали (В-ОМС) були одержані [11] шляхом органо-неорганічної збірки з використанням фенольних смол як вуглецевого прекурсору, тетраетилортосилікату як неорганічного прекурсору та триблокспівполімеру ( $\text{PO}_{97}\text{EO}_{186}\text{PO}_{97}$ ) як м'якого темплату. Одержані зразки мають високовпорядковану мезоструктуру, високі значення питомої поверхні ( $1367\text{--}1657 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а також проявляють високу електрохімічну активність, зокрема значну питому ємність  $196 \text{ Ф}/\text{г}$  в електроліті 6 М розчин КОН.

Метою роботи було з'ясування умов та особливостей одержання азот- та борвмісних вуглецевих нанопористих матеріалів шляхом об'ємної і матричної (екзотемплат — ММС типу SBA-15) карбонізації сахарози в присутності меламіну (сечовини) або борної кислоти, відповідно, дослідження їх складу, структури, стану азоту та бору у вуглецевому каркасі, пористості, а також електрохімічних властивостей одержаних зразків.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Для одержання мікропористих N-вмісних вуглецевих матеріалів використовували відповідно мікропористий вуглецевий матеріал, який одержували в результаті карбонізації сахарози при 900°C протягом 2,5 год ( $S_{\text{ВЕТ}} = 740 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $D_{\text{мі}} = 0,4\text{--}0,5 \text{ нм}$ ). Для введення N-вмісних груп вихідний вуглецевий матеріал (3 г) обробляли сечовиною або меламіном (2 г сечовини або меламіну в 10 мл етилового спирту) та перемішували при кімнатній температурі протягом 5 год. Потім суспензії кип'ятили до повного випаровування етанолу, а одержані вуглецеві зразки висушували при 120°C. Просочені таким чином вуглецеві матеріали нагрівали в атмосфері аргону до температури 950°C (швидкість нагрівання становила 5°C/хв) і витримували при зазначеній температурі протягом 0,5 год. Після термічної обробки зразки промивали киплячою дистильованою водою для видалення надлишку продуктів розкладу сечовини або меламіну. Модифіковані зразки позначили C-U (з сечовиною) та C-M (з меламіном).

Для одержання мезопористих N-вмісних матеріалів використали вуглець-кремнеземні композити, які було одержано шляхом матричної карбонізації сахарози в кремнеземному ММС SBA-15. Для цього наважку вихідного кремнеземного ММС перемішували з водним розчином, що містив сахарозу й концентровану сірчану кислоту (з розрахунку 1,25 г і 0,14 г відповідно на 1 г ММС з об'ємом пор 1,3 см<sup>3</sup>/г). Одержану суспензію спочатку сушили при температурі 100°C протягом 6 год, а потім стільки ж часу витримували при 160°C. Після цього одержаний композит, що містив частково розкладену після нагрівання сахарозу, знову змішували з водним розчином сахарози й сірчаної кислоти (0,8 г і 0,08 г відповідно на 1 г ММС з об'ємом пор 1,3 см<sup>3</sup>/г). Після повторної обробки в ідентичних умовах одержаний порошок темно-коричневого кольору нагрівали (швидкість нагріву 5°C/хв) в інертній атмосфері до 900°C і витримували при вказаній температурі 2,5 год. Вуглець-кремнеземний композит обробляли меламіном або сечовиною аналогічно до мікропористих зразків. Кремнеземну складову видаляли обробкою вуглець-кремнеземного композиту 15%-ним розчином HF або 1 М водно-спиртовим (1:1 по об'єму) розчином NaOH при 80°C з перемішуванням на магнітній мішалці. Вуглецевий продукт відфільтровували, промивали етиловим спиртом і сушили при 100°C.

Для синтезу мікропористих B-вмісних вуглецевих матеріалів використовували об'ємну карбонізацію суміші сахарози та борної кислоти (співвідношення  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{сахароза}$  складало 0,05–0,20). Температура піролізу становила 900°C, тривалість карбонізації 2,5 год. Для видалення окремої фази оксиду бору після карбоні-

зації зразки кип'ятили в дистильованій воді протягом 6 год, промивали до нейтрального рН і висушували.

Мезопористі В-вмісні вуглецеві матеріали одержували з використанням ММС типу SBA-15 як темплату шляхом карбонізації сахарози в порах матриці в присутності сірчаної кислоти як каталізатора і борної кислоти як джерела бору, з подальшим відокремленням вуглецевого продукту від кремнезему. Для цього наважку вихідного кремнеземного ММС перемішували з водним розчином, що містив сахарозу, борну кислоту та концентровану сірчану кислоту (з розрахунку 1,25 г і 0,14 г відповідно на 1 г ММС з об'ємом пор у  $1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ ; співвідношення  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{сахароза}$  складало 0,1, 0,15 та 0,2 для першого просочування ММС і 0,8 г і 0,08 г відповідно на 1 г ММС з об'ємом пор  $1,0 \text{ см}^3/\text{г}$ ; співвідношення  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{сахароза}$  таке саме для другого просочування ММС). Термічне оброблення, карбонізацію та видалення кремнеземної матриці проводили аналогічно до описаних для вуглець-кремнеземних композитів.

Фазовий склад одержаних зразків аналізували, використовуючи рентгенівський дифрактометр Bruker D8 Advance з монохроматизованим  $\text{CuK}_\alpha$ -випроміненням.

Ізотерми адсорбції азоту і водню з чистотою 99,999% вимірювали об'ємним методом при 77 К до атмосферного тиску ( $p \sim 1,10\text{--}3\text{--}760$  торр) на приладі Sorptomatic 1990. Об'єм мікропор ( $W_0$ ) і характеристичну енергію адсорбції ( $E_0$ ) розраховано за рівнянням Дубініна–Радускевича (теорія об'ємного заповнення мікропор, ТОЗМ [12]), розмір мікропор — за рівнянням 'Horvath–Kawazoe' [13]. Для мікрomezопористих матеріалів ( $S$ -подібні ізотерми) адсорбційні параметри визначено порівняльними методами  $t$ -plot [14] з використанням стандартних ізотерм для непористих сполук (об'єми мікропор та мезопор  $V_{\text{мікро}}$ ,  $V_{\text{мезо}}$ , питому поверхню мікропор та мезопор  $S_{\text{мікро}}$ ,  $S_{\text{мезо}}$ , зовнішню поверхню  $S_{\text{зовн}}$  розраховували згідно [15]). Загальну питому поверхню  $S_{\text{ВЕТ}}$  оцінювали за рівнянням ВЕТ [14]. Розмір мезопор визначали за методами ВЈН [16]. Для ізотерм, в яких ад(де)сорбційний гістерезис закінчувався при відносному тиску 0,45–0,50 і відповідає межі міцності рідкого меніску на розрив, розподіл об'єму мезопор за розмірами визначали із адсорбційних гілок ізотерм. Додатково визначено початковий адсорбційний потенціал  $|\Delta\mu_0|$ , який розраховано за методом надлишкової поверхневої роботи для визначення питомої поверхні [17].

ІЧ-спектри реєстрували з використанням спектрометра Spectrum-One (Perkin-Elmer) в області частот  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ , зразки таблетували пресуванням 2 мг високодисперсного порошку з 30 мг KBr.

СЕМ-зображення записували за допомогою мікроскопа MIRA3

TESCAN при пришвидшувальній напрузі у 5–20 кВ.

Для XPS-аналізу зразків використовували спектрометр Perkin-Elmer PHI 5400 з  $MgK_{\alpha}$ -рентгенівським джерелом при 14 кВ і 200 Вт.

ТЕМ-зображення були записані на просвітлювальному електронному мікроскопі JEOL JEM-2100 при пришвидшувальній напрузі у 100 кВ. Зразки для досліджень методом ТЕМ розтирали в агатої ступці з етанолом, отриману суспензію наносили на мідну сітку, покриту вуглецевою плівкою.

Для кількісного визначення бору в одержаних зразках використовували кислотно-основне титрування. Більшість титриметричних методів ґрунтується на здатності борної кислоти утворювати з багатоатомними спиртами або сахарами комплексні сполуки, що мають сильніші кислотні властивості та можуть титруватися лугами. З цією метою частіше за все використовують маніт [18].

Електрохімічні вимірювання проводили в триелектродній комірі, що працює в гальваностатичному режимі заряду/розряду (WBCS3000 battery cycler, Won A Tech). Робочі електроди були приготовлені змішуванням сухого вуглецевого зразка з полі(вініліденфторидом) (PVDF) в ацетоні у співвідношенні 9:1 в мас.%. Гомогенну суспензію наносили на нержавіючу сталеву сітку, потім таблетували шляхом пресування під тиском 1000 psi. Електроди висушували при кімнатній температурі протягом 1 год і потім зважували. Як розчин електроліту було використано водний розчин 1 М  $H_2SO_4$ . Маса електродів варіювалась в діапазоні 0,5–1 мг. Циклічна вольтамперометрія при швидкостях сканування 200, 100, 50, 25, 20 і 10 мВ/с та в діапазоні потенціалів між 0,2 і 0,9 В відносно Ag/AgCl електроду та гальваностатичні криві заряду/розряду при густині струму у 0,05, 0,1, 0,25 і 0,5 А/г в тому ж інтервалі потенціалів були використані з метою оцінки відповідних ємностей. Гравіметричну ємність ( $C_g$ ) обчислювали з кривих розряду відповідно до рівняння (1):

$$C_g = I\Delta t / \Delta E, \quad (1)$$

де  $I$  — густина струму [А/г];  $\Delta t$  — тривалість розряду [с] і  $\Delta E$  — вікно потенціалів [В].

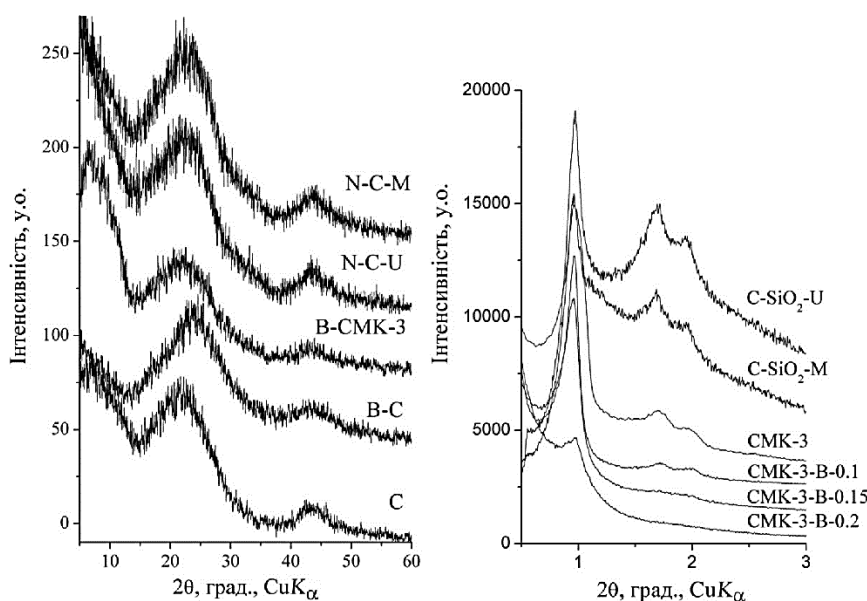
Міжфазну ємність ( $C_i$  [Ф/м<sup>2</sup>]) розраховували як результат від ділення гравіметричної ємності на величину питомої поверхні досліджуваного зразка.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Згідно з даними РФА синтезовані вуглецеві, азотовмісні та борвмісні продукти об'ємної карбонізації сахарози представляють со-

бою аморфні матеріали — на дифрактограмах відсутні чітко виражені рефлекси графітової фази (рис. 1, *a*). Вуглецеві ММС, як і активоване вугілля, мають так звану турбостратну будову, ознакою якої є відсутність 3-вимірної впорядкованості графітових шарів. У вуглецевих матеріалах плоскі 2-мірні гексагональні шари можуть бути розміщені паралельно і на однакових, хоч і відмінних від графіту, відстанях одна від другої, але по різному повернуті відносно нормалі до осей [19]. У випадку описаних процесів піролізу можна очікувати, що розмір вуглецевих шарів дуже малий, а самі шари знаходяться в розупорядкованому стані. Сусідні вуглецеві шари як у повздовжньому, так і в поперечному напрямках могли б з'єднуватись між собою, але температура за досліджених умов для таких процесів надто низька. Відсутність же на дифрактограмах вуглецевих зразків рефлексів, що відповідають тривимірній структурі, не дає підстав стверджувати, що ці зразки є низькодисперсним або погано окристалізованим графітом.

Для зразків, одержаних методами об'ємної та матричної карбонізації, а також модифікованих різними гетероатомами, інтенсивність та розділеність рефлексів на дифрактограмах відрізняються. Протікання піролізу в об'ємній фазі супроводжується збільшенням інтенсивності та розділеності рефлексів на відміну від матричної карбонізації, під час якої пори матриці, яка виконує

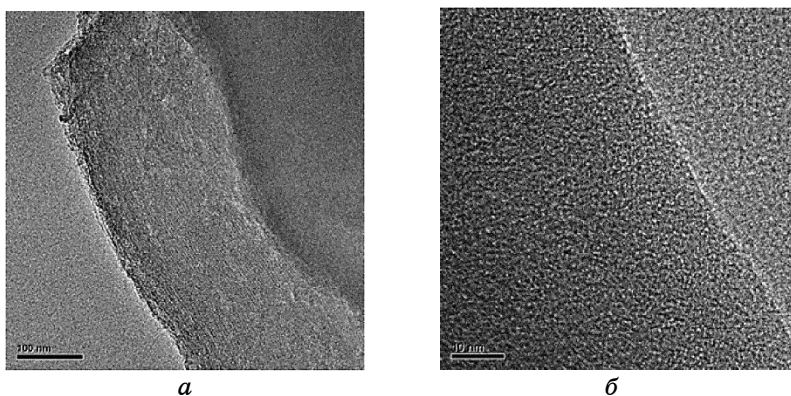


**Рис. 1.** Дифрактограми зразків модифікованих вуглецевих матеріалів у середньокутовій (*a*) та малокутовій (*б*) областях.<sup>1</sup>

роль своєрідного нанореактора, створюють просторові обмеження для росту та підвищення щільності пакування (підвищення ступеня графітизації) вуглецевих шарів.

Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 1, б), синтезовані азотовмісні вуглецеві мезопористі матеріали типу СМК-3 володіють високим ступенем просторової впорядкованості — положення, інтенсивність та розділеність малокутових рефлексів для N-вмісних зразків є близькою до таких у вуглецевих мезопористих матеріалів, що не містять азоту і відповідають гексагональному впорядкованому мезофазам. Введення азоту до складу мезоструктури СМК-3 приводить до деякого її викривлення, про що свідчить перерозподіл інтенсивності малокутових рефлексів — зниження інтенсивності першого малокутового рефлексу та підвищення інтенсивності 2-го та 3-го дифракційних піків порівняно з рефlekсами для чисто вуглецевого зразка СМК-3 (рис. 1, б). Модифікування мезопористих вуглецевих зразків бором призводить до дещо більшого порушення впорядкованості структури матеріалу. Збільшення вмісту борної кислоти (співвідношення  $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{сахароза}$  від 0,1 до 0,2) в розчині для просочування кремнеземної матриці супроводжується невеликим зниженням інтенсивності та розділеності малокутових рефлексів. Ймовірно, таке порушення мезофази при включенні атомів Нітрогену або Бору викликане порушенням каркасу внаслідок зміни міжатомових відстаней через відмінності атомових радіусів гетероелементів та їх відмінні електронні властивості.

Результати дослідження синтезованих зразків методом трансмісійної електронної мікроскопії (рис. 2) вказують на однорідну пористу структуру одержаних B-вмісних матеріалів. Зразки, одержані об'ємним методом, характеризуються порівняно однорід-

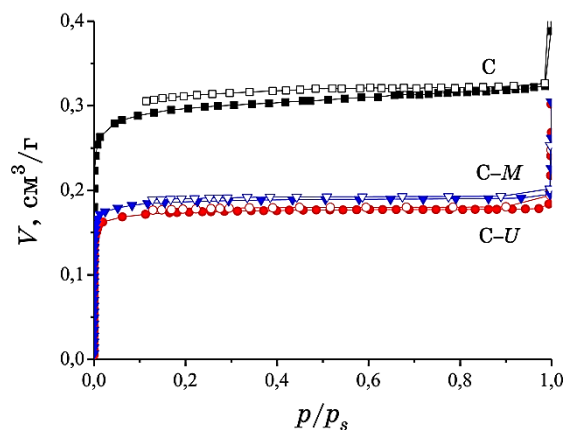


**Рис. 2.** ТЕМ-зображення борвмісних вуглецевих зразків: мезопористий (B-SMK-3-0.15) — зліва, мікропористий (B-s-0.15) — справа.<sup>2</sup>

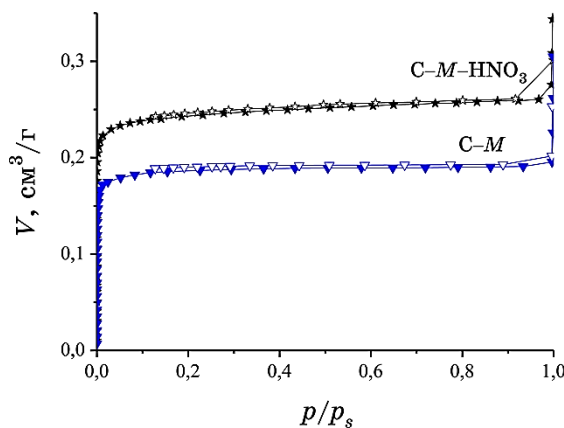


ною мікропористістю. Зразки, одержані матричним методом, володіють гексагональною структурою, яка є типовою для СМК-З.

На рисунку 3 наведено ізотерми ад(де)сорбції азоту вуглецевими матеріалами, синтезованими в присутності сечовини та меламіну. Як свідчать адсорбційні дані, постсинтетичне оброблення вихідного мікропористого вуглецю азотовмісними прекурсорами та наступне термічне оброблення приводять до зниження сорбційних характеристик зразків, зокрема, об'єм пор знижується від  $0,3 \text{ см}^3/\text{г}$  до  $0,18\text{--}0,20 \text{ см}^3/\text{г}$ , причому у випадку використання



**Рис. 3.** Ізотерми ад(де)сорбції азоту продуктом об'ємної карбонізації сахарози (С, температура карбонізації  $900^\circ\text{C}$ ), а також синтезованих в присутності сечовини (С-*U*) та меламіну (С-*M*).<sup>3</sup>



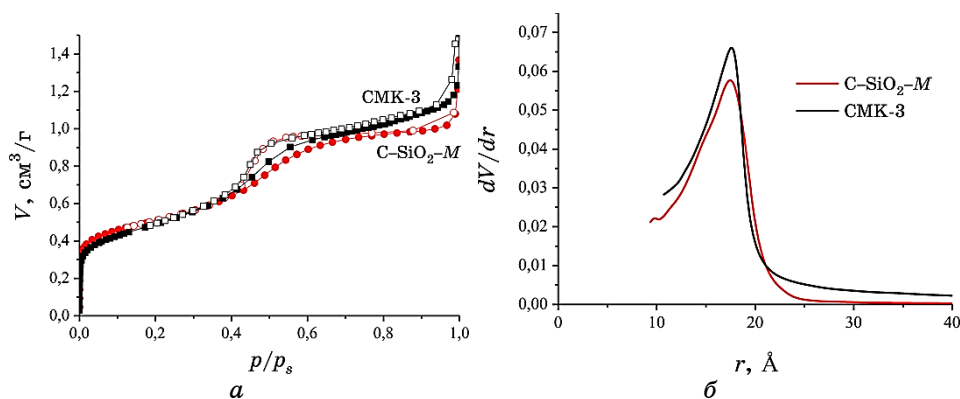
**Рис. 4.** Ізотерми ад(де)сорбції азоту продуктом об'ємної карбонізації сахарози, синтезованим в присутності меламіну (С-*M*), а також попередньо окисненим  $\text{HNO}_3$  (С-*M*- $\text{HNO}_3$ ).<sup>4</sup>

меламіну зразок характеризується дещо вищою пористістю. Ви-явлені відмінності в мікропористості зазначених зразків можуть бути зумовлені різним механізмом карбонізації меламіну та сечовини [20, 21].

Застосування попереднього окиснення вуглецевих зразків дає можливість одержання зразків, що характеризуються більш розвинutoю пористою структурою (рис. 4). Так, об'єм пор попередньо окисненого вуглецевого зразка збільшується порівняно з неокисненим вуглецевим матеріалом від 0,20 до 0,26 см<sup>3</sup>/г.

Обробка вуглець-кремнеземних композитів (типу СМК-3) меламіном, подальша термообробка та видалення кремнеземної матриці SBA-15 приводить до утворення мезопористих вуглецевих матеріалів. Як свідчать ад(де)сорбційні дані (азот, 77 К) сорбційні характеристики одержаних матеріалів близькі до параметрів пористої структури СМК-3 (рис. 5, табл. 1).

Одержані матеріали володіють досить однорідною мезопорис-



**Рис. 5.** Ізотерми ад(де)сорбції азоту (а) та розподіл мезопор за розмірами (б) для зразків СМК-3 та азотовмісного СМК-3, синтезованого з вуглець-кремнеземного композиту в присутності меламіну.<sup>5</sup>

**ТАБЛИЦЯ 1.** Адсорбційно-структурні характеристики (N<sub>2</sub>, 77 К) зразків СМК-3 та C-SiO<sub>2</sub>-M.<sup>6</sup>

Зразок	$V_{\text{мікро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{мікро}}, \text{ нм}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{мезо}}, \text{ нм}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$
SBA-15	0,05	1,16	0,95	6,8	1,0	600
СМК-3	0,12	0,4	0,85	3,5	1,12	1030
C-SiO <sub>2</sub> -M	0,20	0,4	0,80	3,5	1,00	1190
В-СМК-3-0.1	0,12	0,49	1,01	5,74	1,13	834
В-СМК-3-0.2	0,15	0,50	1,03	5,94	1,18	873

Примітки: <sup>1)</sup>  $a_0 = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ ; <sup>2)</sup>  $h = a_0$   $D_{\text{мез}}$ .

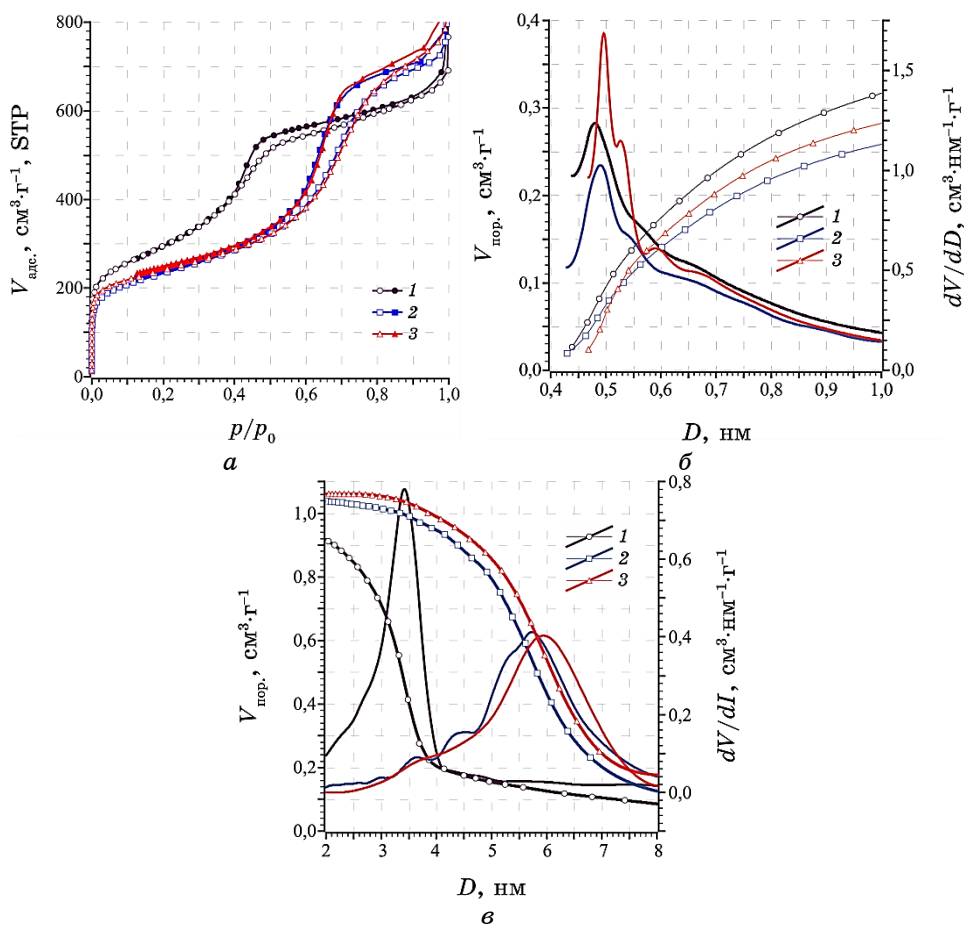
тою структурою (діаметр пор — близько 3,5 нм; рис. 5), максимуми розподілу об'єму мезопор за розмірами для зразків СМК-3 та С-SiO<sub>2</sub>-M практично співпадають за положенням та шириною.

В результаті матричної карбонізації сахарози в кремнеземному ММС типу SBA-15 в присутності сірчаної (каталізатор) і борної (модифікатор) кислот з подальшим розчиненням кремнеземної матриці спостерігається помірна (м'яка) активація процесу карбонізації сахарози, що приводить до ущільнення вуглецевого каркасу в мезопорах і, відповідно, істотного зростання в кінцевих вуглецевих зразках типу СМК-3 діаметра й об'єму мезопор ( $D_{\text{мезо}} = 5,8\text{--}6,0$  нм,  $V_{\text{мезо}} \cong 1,0$  см<sup>3</sup>/г, табл. 1), порівняно з традиційним процесом. При цьому доступний об'єм мікропор за рівнянням ТОЗМ для досліджених зразків залишається у межах  $W_{\text{мікро}} = 0,12\text{--}0,15$  см<sup>3</sup>/г,  $D_{\text{мікро}} = 0,48\text{--}0,50$  нм (адсорбція N<sub>2</sub>, 77 К) (рис. 6).

Для зразка В-СМК-3-0.2 максимальне (53 кДж/моль) значення адсорбційного потенціалу досягається, ймовірно, поєднанням вищого об'єму мікропор (0,15 см<sup>3</sup>/г, внаслідок чого завищені значення заповнення поверхні, моношару, за рахунок об'ємного заповнення в мікропорах) і вмісту атомів В в каркасі, які можуть виступати як додаткові центри поляризації молекул адсорбата.

Хімічну природу поверхні модифікованих зразків встановлювали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Розклад з N1s-спектра азотовмісного вуглецевого зразка N-СМК-8 (рис. 7, а) дає чотири піки: А — 398,7 еВ, піридинний азот, В — 400,1 еВ, пірольний N, С — 401,1 еВ, четвертинний азот, D — 402,2 еВ, піридин-N-оксид [22–24]. Кількості піридинового та пірольного N високі та дорівнюють 35,0 і 34,9 ат.% відповідно. Відносні кількості четвертинного азоту та піридин-N-оксиду нижчі (17,7 і 12,4 ат.% відповідно). Загальний вміст азоту за даними РФЕС складає 2,8%. Атоми Бору у борвмісному зразку входять до складу вуглецевого каркасу у формі В-О (192 еВ) та В-С (189 еВ) зв'язків (рис. 7, б). На основі аналізу В1s РФЕС-спектрів одержаних борвмісних зразків виявлено, що співвідношення кількості Бору, зв'язаного з атомами Карбону та Оксигену відповідно становить 1:3.

Природу поверхневих груп в модифікованих вуглецевих матеріалах визначали також методом ІЧ-спектроскопії. Коливальні моди при 980–1170 см<sup>-1</sup> на ІЧ-спектрі підтверджують присутність в зразках азоту у складі піридинового та пірольного ядер (рис. 8). Смуга поглинання при 2320 см<sup>-1</sup> відповідає четвертинному азоту, а смуга поглинання при 1380–1385 см<sup>-1</sup> — піридин N-оксиду, що цілком узгоджується з даними РФЕС аналізу зразків. Функціональні групи, що містяться в зразках в невеликих кількостях, можуть не проявлятися в ІЧ-спектрі в зв'язку з високою поглинальною здатністю вуглецю.



**Рис. 6.** Адсорбція азоту (77 К) продуктами матричної карбонізації сахарози (СМК-3), одержаними в присутності борної кислоти (сахароза/ $\text{H}_3\text{BO}_3$ , масове — 0,1 (2), 0,2 (3) і без  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (1)): *a* — ізотерми ад(де)сорбції; *б* — розподіл мікропор за розмірами (метод Horvath-Kawazoe); *в* — розподіл мезопор за розмірами (метод ВЈН, десорбційна гілка ізотерми).<sup>7</sup>

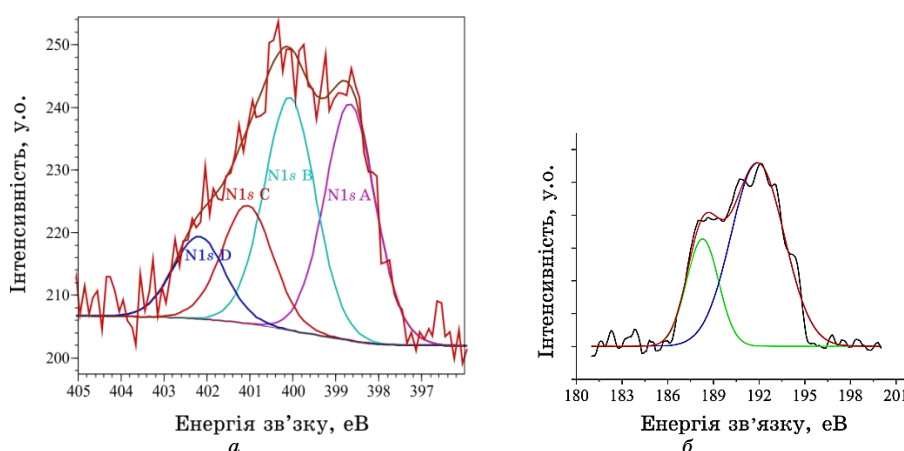
Такі результати узгоджуються з відомими даними для N-вмісних функціональних груп, що утворюються в складі вуглецевих структур під дією високих температур [25, 26], з чого можна зробити висновок, що одержані зразки містять азот переважно у формі негативно заряджених піридинового та пірольного азоту, а також у вигляді позитивно заряджених четвертинного азоту та піридин-N-оксиду.

Зміни в елементному складі одержаних наноструктур зумовлюють відмінності в їх хімічній природі поверхні, зокрема кис-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Структурно-сорбційні характеристики ( $N_2$ , 77 К) продуктів карбонізації (1173 К) сахарози в присутності борної кислоти (В-с,  $H_3BO_3/\text{сахароза} = 0,05\text{--}0,2$ ).<sup>8</sup>

Зразок	$W_0$ , <sup>1)</sup> $cm^3/g$	$E_0$ <sup>1)</sup> , кДж/моль	$D_{\text{мікро}}$ <sup>2)</sup> , нм	$S_{\text{ВЕТ}}$ , $m^2/g$	$V_{\Sigma}$ , $cm^3/g$
s	0,29	4,0	(0,46 ± 0,04)	744	0,29
В-с-0.05	0,28	3,4	(0,44 ± 0,08)	730	0,31
В-с-0.1	0,24	3,6	(0,53 ± 0,10)	613	0,25
В-с-0.15	0,25	3,4	(0,48 ± 0,10)	652	0,27
В-с-0.2	0,30	3,4	(0,46 ± 0,06)	827	0,33

*Примітки:* <sup>1)</sup> параметри мікропор за рівнянням Дубініна–Радускевича:  $W_0$  — об'єм мікропор,  $E_0$  — характеристична енергія адсорбції; <sup>2)</sup> розподіл пор за розмірами за методом Horvath–Kawazoe.


**Рис. 7.** РФЕС-спектр азотовмісного вуглецю N-СМК-8 (а) та В-вмісного нанопористого вуглецевого зразка В-С-0.15 (б).<sup>9</sup>

лотно-основних властивостях (табл. 3). Так, найвищою концентрацією основних центрів характеризується зразок  $S-M-HNO_3$  (1,73 ммоль/г), при цьому зазначений зразок має і найвищу концентрацію кислотних центрів (0,39 ммоль/г).

Модифікування вуглецевих матеріалів гетероатомами приводить до радикальної зміни хімічних властивостей поверхні таких матеріалів. Це уможливорює більш ефективно використовувати їх для специфічної адсорбції. Наприклад, модифікування атомами Нітрогену, як вже обговорювалося, приводить до зміни кислотно-основних властивостей вуглеців, внаслідок чого збільшується їх сорбційна здатність до молекул, що володіють кислотними властивостями, зокрема, вуглекислого газу. В таблиці 4 наведено результати адсорбції вуглекислого газу при температурі 0°C та

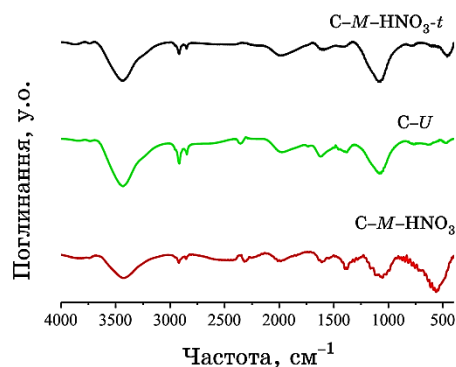


Рис. 8. ІЧ-спектри азотовмісних вуглецевих матеріалів.<sup>10</sup>

$-20^{\circ}\text{C}$  для N-вмісних зразків та вуглецевих зразків, що не містять азоту. Адсорбція зростає від 3,1 до 3,5 ммоль/г при  $0^{\circ}\text{C}$  і від 3,9 до 6,3 ммоль/г при  $-20^{\circ}\text{C}$ . Ізостеричні теплоти адсорбції ( $Q_{st}$ ) для  $\text{CO}_2$ , розраховані з ізотерм адсорбції при  $0^{\circ}\text{C}$  і  $-20^{\circ}\text{C}$ , підтверджують наявність азоту в зразках.

Енергія адсорбції  $\text{CO}_2$  становить 26,2 кДж/моль для вуглецевого зразка без азоту і збільшується до 30,5 кДж/моль для N-вмісного вуглецевого зразка. Значення не дуже високі, але вказують на деяку взаємодію адсорбент-адсорбат між N-вмісним вуглецевим каркасом і молекулами  $\text{CO}_2$ .

Мікропористі борвмісні вуглецеві зразки, одержані методом об'ємної карбонізації сахарози, володіють помітно вищою (до 1,55% ваг.) адсорбцією водню за відповідну величину для зразків СМК-3 (табл. 5). Порівняння адсорбційних параметрів вихідних і борвмісних вуглецевих матеріалів за азотом і воднем свідчить про зниження питомої адсорбції водню в об'ємі мікропор з підвищенням вмісту бору в зразках (від  $51,9 \text{ мг/см}^3$  для вихідного вуглецевого зразка до  $37 \text{ мг/см}^3$  для борвмісного зразка, що можна пояснити зменшенням однорідності мікропор, незважаючи на деяке підвищення адсорбційного потенціалу відповідно від 4,9 до 5,1–5,3 кДж/моль.

Ефект підвищення енергії і питомої адсорбції водню на поверхні B-вмісних вуглецевих матеріалів, очевидно, зумовлено включенням бору в вуглецевий каркас і адсорбцією водню на борвмісних адсорбційних центрах, що можуть виступати як центри поляризації молекул водню. Модифікування в присутності борної кислоти пористої структури вуглецевих матеріалів зумовлено зміною частки, однорідності мікропор, формуванням звужень в мікропорах з підвищенням вмісту бору в B-вмісних зразках і відповідним підвищенням потенціалу адсорбції молекул водню.

Введення до складу вуглецевих матеріалів гетероатомів приво-

**ТАБЛИЦЯ 3.** Кислотно-основні властивості синтезованих азотовмісних вуглецевих зразків.<sup>11</sup>

Зразок	Основні центри, ммоль/г	Кислотні центри, ммоль/г	Сумарна концентрація кислотно-основних центрів, ммоль/г
C-U	0,12	0,02	0,14
C-M	0,21	0,03	0,24
C-SiO <sub>2</sub> -U	0,14	0,02	0,16
C-SiO <sub>2</sub> -M	0,46	0,03	0,49
C-U-HNO <sub>3</sub>	0,18	0,03	0,21
C-M-HNO <sub>3</sub>	1,73	0,39	2,12
C-U-HNO <sub>3</sub> -t	0,12	0,03	0,15
C-M-HNO <sub>3</sub> -t	0,23	0,04	0,27

**ТАБЛИЦЯ 4.** Результати адсорбції CO<sub>2</sub> для одержаних N-вмісних вуглецевих зразків.<sup>12</sup>

Зразок	Адсорбція CO <sub>2</sub> , ммоль/г	
	0°C	-20°C
C	3,1	3,9
C-M-HNO <sub>3</sub>	3,5	5,0
C-SiO <sub>2</sub> -M	3,4	6,3

дить до поліпшення їхньої електропровідності, а також до збільшення їхніх ємнісних характеристик внаслідок перебігу оборотних окиснювально-відновних реакції за рахунок наявності Нітроген- та Борвмісних функціональних груп. Так, ємність одержаних N-вмісних вуглецевих зразків становить 120 та 150 Ф/г для C-SiO<sub>2</sub>-M та C-M-HNO<sub>3</sub> відповідно (рис. 9, табл. 6). Азотовмісні зразки показують хорошу міжфазну ємність (0,21 Ф/м<sup>2</sup>) для мікропористого вуглецю в порівнянні з вуглецевими зразками без азоту, які є електрохімічно неактивними. Аналогічно B-вмісні вуглецеві матеріали також характеризуються високими значеннями гравіметричної та міжфазної ємності, значення якої перевищують значення для азотовмісних зразків і сягають 270 Ф/г (табл. 6).

Ємність таких матеріалів включає не лише ємність подвійного електричного шару, але також значною мірою збільшується через наявність поверхневих реакційноздатних груп, які можуть вступати в окиснювально-відновні процеси. Ці так звані Фарадейові процеси дозволяють накопичувати енергію внаслідок перебігу оборотних реакцій в приповерхневому шарі електродних матеріалів і, таким чином, визначають суперємнісні властивості модифікованих гетероатомами матеріалів. Перебіг таких процесів помі-

**ТАБЛИЦЯ 5.** Адсорбція водню (77 К) продуктами об'ємної (В-с) і матричної (В-СМК-3) карбонізації (1173 К) сахарози в присутності борної кислоти ( $H_3BO_3$ /сахароза = 0,05–0,2, мас.).<sup>13</sup>

Зразок	Адсорбція водню ( $p = 760$ тор)			Потенціал адсорбції водню $ \Delta\mu_0 $ , кДж/моль
	$a$ , ваг. %	Питома адсорбція в об'ємі мікропор, мг/см <sup>3</sup>	Питома адсорбція на поверхні (ВЕТ), мг/м <sup>2</sup>	
s	1,5	53,0	—	4,9
В-с-0.05	1,4	48,0	—	5,2
В-с-0.1	1,2	48,6	—	5,3
В-с-0.15	1,5	47,5	—	5,1
В-с-0.2	1,1	37,5	—	5,1
СМК-3	1,1	—	10,4	4,7
В-СМК-3-0.1	1,2	—	14,0	4,7
В-СМК-3-0.2	1,2	—	13,2	4,9

тне по широкому піку оборотного процесу на катодній та анодній ділянках кривої ЦВА (рис. 9), який явно виступає над рівнем ємнісного струму.

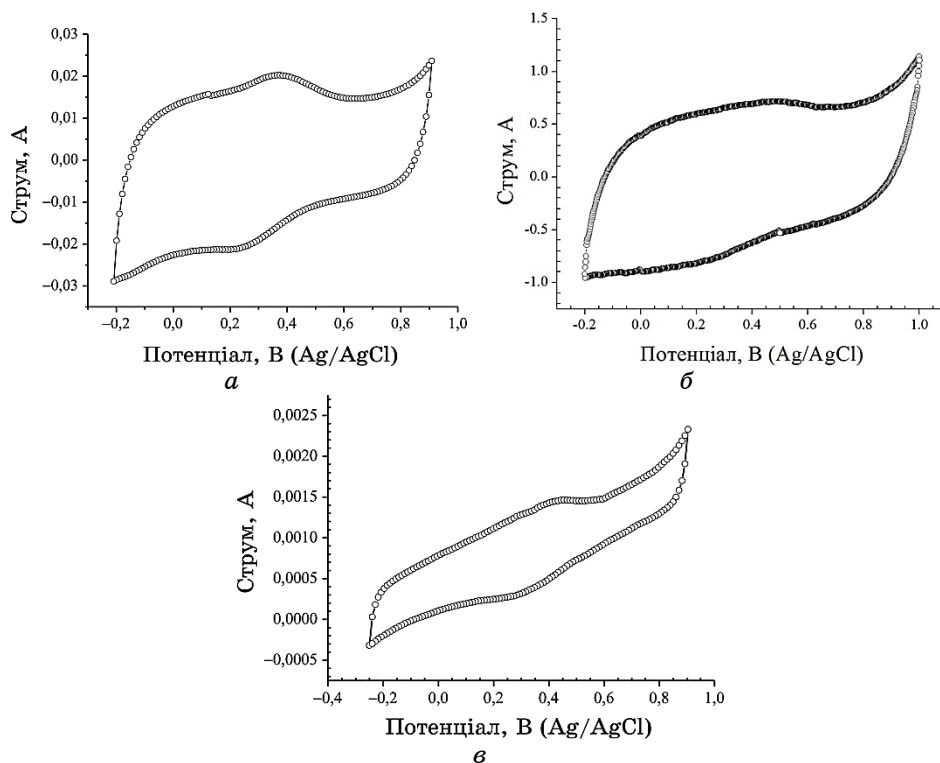
Додаткове збільшення ємності таких зразків обумовлено підвищенням гідрофільності поверхні та відповідним збільшенням її змочуваності розчином електроліту, що дає внесок до ємності подвійного шару в таких матеріалах.

#### 4. ВИСНОВКИ

Таким чином, матричною та об'ємною карбонізацією сахарози в присутності мелаїну або сечовини одержано мезо- та мікропористі азотовмісні вуглецеві матеріали, що характеризуються однорідною мезо- ( $V = 1,00$  см<sup>3</sup>/г,  $D = 3,5$  нм) і мікропористою ( $V$  до  $0,26$  см<sup>3</sup>/г,  $D \approx 0,5$  нм) структурою, а також наявністю основних груп (до  $1,7$  ммоль/г). Матричною та об'ємною карбонізацією сахарози в присутності борної кислоти одержано борвмісні нанопористі вуглецеві матеріали, що володіють високими адсорбційними характеристиками ( $S_{\text{ВЕТ}}$  до  $870$  м<sup>2</sup>/г,  $V_{\text{пор}}$  до  $1,2$  см<sup>3</sup>/г) та значним вмістом бору (1,0–1,5% ваг.). Атоми Бору входять до складу вуглецевого каркасу у формі груп зі зв'язками В–О та В–С.

N-вмісні вуглецеві зразки володіють високою міжфазною ємністю —  $0,21$  Ф/м<sup>2</sup> для мікропористого зразка, а також є стабільними при повторних циклах заряд/розряд. Тестування одержаних В-вмісних вуглецевих мікро- та мезопористих зразків як елементів суперконденсаторів показало, що гравіметрична ємність синтезованих зразків досягає  $270$  Ф/г. Ємність таких кон-





**Рис. 9.** Циклічні вольтамперограми зразків мікропористого вуглецю С-SiO<sub>2</sub>-М (а), В-СМК-3-0,2 (б) та В-с-0,2 (в), записані в 1 М розчині Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при швидкості розгортки 50 мВ/с в інтервалі потенціалів від -0,2 до 0,9 В відносно Ag/AgCl електроду.<sup>14</sup>

**ТАБЛИЦЯ 6.** Гравіметрична C<sub>g</sub> та міжфазна C<sub>i</sub> ємність N-вмісних вуглецевих зразків.<sup>15</sup>

Зразок	C <sub>g</sub> , Ф/г	C <sub>i</sub> , Ф/м <sup>2</sup>
СМК-3 (1047 м <sup>2</sup> /г)	72,78	0,07
С-М-ННО <sub>3</sub> (670 м <sup>2</sup> /г)	150	0,22
С-SiO <sub>2</sub> -М (1190 м <sup>2</sup> /г)	120	0,1
В-с (827 м <sup>2</sup> /г)	271,33	0,33
В-СМК-3 (873 м <sup>2</sup> /г)	143,84	0,16

денсаторів зумовлена не лише ємністю подвійного електричного шару, але також значною мірою збільшується через наявність поверхневих реакційноздатних груп, які можуть вступати в окиснювально-відновні процеси.

Згідно з результатами ад(де)сорбційного дослідження по вугле-

кислому газу N-вмісні нанопористі вуглецеві зразки характеризуються вищими значеннями адсорбованого CO<sub>2</sub> та вищими теплотами адсорбції (30,5 кДж/моль), ніж для подібних вуглецевих зразків, що не містять азоту (26,0 кДж/моль).

Метод об'ємної та матричної карбонізації сахарози, активованої борною кислотою, уможливорює одержати досить ємні вуглецеві сорбенти ( $\cong 1,53\%$  H<sub>2</sub> та до 48,6 мг/см<sup>3</sup> в мікропорах при 760 тор і 77 К) та за умов оптимізації застосованих способів та високого об'єму мікропор, а також питомої поверхні вуглецевих зразків, наблизитися до одержання практично та економічно прийнятних адсорбентів та акумуляторів водню.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. M. Armandi, B. Bonelli, and I. Bottero, *Microporous and Mesoporous Materials*, **103**: 150 (2007).
2. A. Stein, Z. Wang, and M. A. Fierke, *Adv. Mater.*, **21**, No. 3: 265 (2009).
3. J. Kim, M. Choi, and R. Ryoo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**, No. 2: 413 (2008).
4. D. Hulicova-Jurcakova, M. Seredych, Y. Jin, G.Q. Lu, and T. J. Bandosz, *Carbon*, **48**: 1767 (2010).
5. A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, T. Nakanishi, S. Hishita, D. Golberg, and Y. Bando, *Adv. Mater.*, **17**: 1648 (2005).
6. A. Vinu, M. Terrones, D. Golberg, S. Hishita, K. Ariga, and T. Mori, *Chem. Mater.*, **17**: 5887 (2005).
7. J. S. Burgess, C. K. Acharya, J. Lizarazo, N. Yancey, B. Flowers, G. Kwon, et al., *Carbon*, **46**, No. 13: 1711 (2008).
8. Y. Jeong and T. C. M. Chung, *Carbon*, **48**, No. 9: 2526 (2010).
9. J. P. Paraknowitsch and A. Thomas, *Energy Environ. Sci.*, **6**, No. 10: 2839 (2013).
10. L. Wang, F. H. Yang, and R. T. Yang, *AIChE Journal*, **55**, No. 7: 1823 (2009).
11. X. Zhai, Y. Song, J. Liu, P. Li, M. Zhong, C. Ma et al., *J. of the Electrochem. Soc.*, **159**, No. 12: E177 (2012).
12. M. M. Dubinin, *Russ. J. Phys. Chem.*, **39**, No. 6: 697 (1965).
13. G. Horvath and K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jap.*, **16**, No. 6: 470 (1983).
14. S. G. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity* (New York: Academic Press: 1994).
15. F. Chen, X. J. Xu, S. Shen, S. Kawi, and K. Hidajat, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **75**, No. 3: 231 (2004).
16. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. of the American Chemical Society*, **73**, No. 1: 373 (1951).
17. J. Adolphs, *Applied Surface Science*, **253**, No. 13: 5645 (2007).
18. A. A. Nemodruk and Z. K. Karalova, *Analytical Chemistry of Boron* (Ed. E. Seijffers) (Jerusalem, Israel: Program for Scientific Translations: 1965).
19. Y. A. Tarkovskaya, *Okislennyy Ugol' [Oxidized Carbon]* (Kiev: Naukova

- Dumka: 1981) (in Russian).
20. P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, and J. Brauer, *Thermochim. Acta*, **424**: 131 (2004).
  21. C. Devallencourt, J. M. Saiter, A. Fafet, and E. Ubrich, *Thermochim. Acta*, **259**: 143 (1995).
  22. M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G. Q. Lu, and T. J. Bandosz, *Carbon*, **46**: 1475 (2008).
  23. M. Zhou, F. Pu, Z. Wang, and S. Guan, *Carbon*, **68**: 185 (2014).
  24. B. Xu, S. Hou, G. Cao, F. Wu, and Y. Yang, *J. Mater. Chem.*, **22**: 19088 (2012).
  25. J. R. Pels, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Q. Zhu, and K. M. Thomas, *Carbon*, **33**: 1641 (1995).
  26. S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, and A. Swiatkowski, *Carbon*, **35**: 1799 (1997).

---

*L. V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
31, Nauky Ave.,  
UA-03028 Kyiv, Ukraine*

- <sup>1</sup> Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the samples of modified carbon materials in the middle-angle (*a*) and small-angle (*b*) regions.
- <sup>2</sup> Fig. 2. TEM images of boron-containing carbon samples: mesoporous (B-CMK-3-0.15) (left), microporous (B-s-0.15) (right).
- <sup>3</sup> Fig. 3. Nitrogen ad(de)sorption isotherms for product of bulk carbonization of sucrose (C, carbonization temperature of 900°C) and synthesized ones in the presence of urea (C-U) and melamine (C-M).
- <sup>4</sup> Fig. 4. Nitrogen ad(de)sorption isotherms for product of bulk carbonization of sucrose synthesized in the presence of melamine (C-M) as well as pre-oxidized HNO<sub>3</sub> (C-M-HNO<sub>3</sub>).
- <sup>5</sup> Fig. 5. Nitrogen ad(de)sorption isotherms and mesopore-size distribution for samples CMK-3 and nitrogen-containing CMK-3 synthesized from carbon-silica composite in the presence of melamine.
- <sup>6</sup> TABLE 1. Adsorption-structural characteristics (N<sub>2</sub>, 77 K) of the samples CMK-3 and C-SiO<sub>2</sub>-M.
- <sup>7</sup> Fig. 6. Nitrogen adsorption (77 K) for products of matrix carbonization of sucrose (CMK-3) obtained in the presence of boric acid (sucrose/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, mass—0.1 (2), 0.2 (3) and without H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (1)): *a*—ad(de)sorption isotherms; *σ*—micropore-size distribution (Horvath-Kawazoe method); *σ*—mesopore-size distribution (BJH method, desorption branch of the isotherm).
- <sup>8</sup> TABLE 2. Structural and sorption characteristics (N<sub>2</sub>, 77 K) of the products of carbonization (1173 K) of sucrose in the presence of boric acid (B-s, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/sucrose = 0.05–0.2).
- <sup>9</sup> Fig. 7. XPS spectrum of nitrogen-containing carbon N-CMK-8 (*a*) and B-containing nanoporous carbon sample B-C-0.15 (*b*).
- <sup>10</sup> Fig. 8. IR spectra of nitrogen-containing carbon materials.
- <sup>11</sup> TABLE 3. Acid-base properties of synthesized nitrogen-containing carbon samples.
- <sup>12</sup> TABLE 4. Results of CO<sub>2</sub> adsorption for obtained N-containing carbon samples.
- <sup>13</sup> TABLE 5. Hydrogen adsorption (77 K) for products of bulk (B-s) and matrix (B-CMK-3) carbonization (1173 K) of sucrose in the presence of boric acid (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/sucrose = 0.05–0.2, wt.).
- <sup>14</sup> Fig. 9. Cyclic voltamperograms of the samples of microporous carbon C-SiO<sub>2</sub>-M (*a*), B-CMK-3-0.2 (*σ*) and B-s-0.2 (*σ*) recorded in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with scan speed of 50 mV/s in the range of potentials from -0.2 to 0.9 against Ag/AgCl electrode.
- <sup>15</sup> TABLE 6. Gravimetric *C<sub>g</sub>* and interfacial *C<sub>i</sub>* capacity of N-containing carbon samples.