

СТРУКТУРА ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ЗГІДНО МЕТОДУ АДСОРБЦІЇ/ДЕСОРБЦІЇ АЗОТУ

В.І. Мандзюк¹, Р.П. Лісовський², Н.І. Нагірна³, Б.І. Рачій¹

¹ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника (Івано-Франківськ), Україна

²Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України (Київ) Україна

³Коледж електронних приладів ІФНТУНГУ (Івано-Франківськ) Україна

Надійшла до редакції 21.01.2013

Досліджено зміни пористої структури вуглецевого матеріалу, отриманого методом гідротермальної карбонізації рослинної сировини (кісточки абрикосу) в інтервалі температур 873 ÷ 1373 К. Встановлено, що вуглецевий матеріал володіє розвиненою пористою структурою, сформованою мікро- і мезопорами. Зростання температури карбонізації призводить до зменшення кількості обох типів пор та збільшення відносної частки мезопор щодо загального об'єму пор.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, ізотерма адсорбції/десорбції, питома поверхня, об'єм пор, розподіл пор за розмірами.

СТРУКТУРА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОГЛАСНО МЕТОДА АДСОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ АЗОТА

В.И. Мандзюк, Р.П. Лисовский, Н.И. Нагирна, Б.И. Рачий

Исследованы изменения пористой структуры углеродного материала, полученного методом гидротермальной карбонизации растительного сырья (косточки абрикоса) в интервале температур 873 ÷ 1373 К. Установлено, что углеродный материал обладает развитой пористой структурой, сформированной микро- и мезопорами. Рост температуры карбонизации приводит к уменьшению количества обоих типов пор и увеличению относительной доли мезопор относительно общего объема пор.

Ключевые слова: пористый углеродный материал, изотерма адсорбции/десорбции, удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размерам.

THE STRUCTURE OF POROUS CARBON MATERIALS ACCORDING DATA OF NITROGEN ADSORPTION/DESORPTION

V.I.Mandzyuk, R.P. Lisovsky, N.I. Nagirna, B.I. Rachi

The changes of porous structure of the carbon material, got by the hydrothermal carbonization method of plant raw material (apricot stones) in the temperature interval of 873 ÷ 1373 K, are explored. It is set, that carbon material owns the developed porous structure, formed micro- and mesopores. The growth of carbonization temperature results in reduction of amount of both types of pores and increase of relative part of mesopores in relation to the general pore volume.

Keywords: porous carbon material, adsorption/desorption isotherm, specific surface, pore volume, pore size distribution.

ВСТУП

Широке використання пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ) в різних областях науки і техніки обумовлене наступними причинами [1]:

- наявність високої електрокаталітичної активності і селективності в ряді технічно важливих електрохімічних реакцій;
- висока тепло- і електропровідність;

- можливість отримання в дисперсній і компактній формі;
- висока хімічна і електрохімічна стабільність;
- недефіцитність вихідної сировини і відносно низька вартість вуглецевих матеріалів та виробів із них.

Цілком очевидно, що сфера застосування ПВМ буде визначатися, насамперед, станом

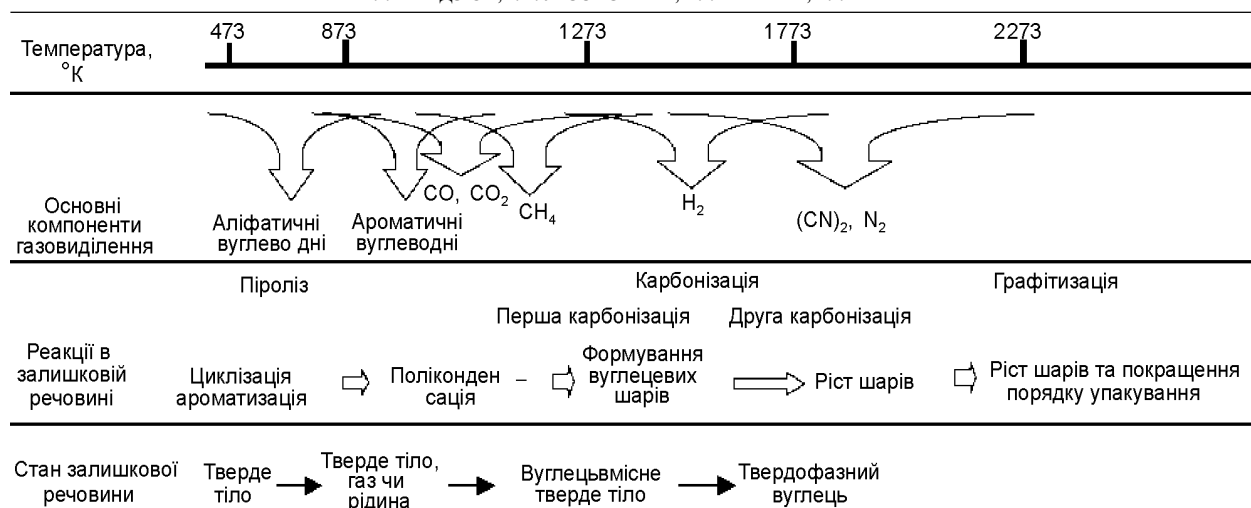


Рис. 1. Процес карбонізації твердофазних прекурсорів [4].

та величиною поверхні та морфологією отриманого продукту. До найважливіших параметрів, які характеризують як поверхневі, так і об'ємні властивості ПВМ, належать питома поверхня, поверхня мікропор, загальний об'єм пор, об'єм мікропор та розподіл пор за розмірами (РПР) [2, 3]. Їх значення будуть залежати в значній мірі від способу отримання ПВМ та умов його подальшої активації та модифікації. Одним із основних способів отримання ПВМ є високотемпературна обробка (до 2000 °С) вуглецьвмісних речовин (вуглецевих прекурсорів) в інертній атмосфері, яка називається карбонізацією [4]. Активовані ПВМ отримують в процесі карбонізації і наступної активації цілого ряду природних та синтетичних вуглецьвмісних матеріалів [5, 6]. Для їх одержання може бути використана (деревина, цукор, кокос) і мінеральна сировина (торф, вугілля, пек, смола, кокс), синтетичні смоли і полімери.

Залежно від агрегатного стану використовуваного прекурсорю (твердого, рідкого чи газоподібного) по різному будуть протікати реакції, що зумовлюють отримання ПВМ. Досить детально схему процесу карбонізації твердофазної сировини представлено на рис. 1, де показано основні компоненти, що видаляються в результаті процесу піролізу, та зміни, що відбуваються із залишковою речовиною [4]. Зокрема, на початку процесу піролізу прекурсорів спочатку відбувається видалення газоподібних аліфатичних, а потім ароматичних молекул з низькою молекулярною масою, оскільки деякі С-С зв'язки є слабшими за С-Н

зв'язки. Поряд з видаленням вказаних вуглеводнів мають місце процеси циклізації та ароматизації, пізніше відбувається поліконденсація ароматичних молекул. В околі температури 600 °С вилучаються, в основному, чужорідні атоми (кисень і водень) у вигляді сполук CO₂, CO і CH₄. На цій стадії залишкова речовина знаходиться в рідкому чи твердому стані, залежно від вихідного прекурсорю. Вище 800 °С в результаті поліконденсації ароматичних молекул основним видаленим газом є водень. Залишкова речовина у твердому стані, карбонізована вище 800 °С, часто називається вуглецевим матеріалом, який все ще містить водень і незначну кількість чужорідних атомів, таких як O, N і S. Для вилучення останніх необхідно проводити теплову обробку до температури 2000 °С. Піроліз прекурсорів і карбонізація продуктів піролізу досить часто перекриваються один з одним. Процеси карбонізації можуть бути розділені на дві стадії – перша карбонізація пов'язана з видаленням вуглеводнів у вигляді газів, а друга карбонізація – з видаленням легких газів.

Очевидно, що кінетика процесу карбонізації сировини та отримання ПВМ буде залежати від виду вихідного прекурсорю та умов теплової обробки (температурного інтервалу, швидкості нагрівання, тиску та концентрації).

У роботі [7], досліджуючи вплив температури карбонізації сировини рослинного походження на пористу структуру отриманого з неї ПВМ методами рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіяння, нами було встановлено, що отрима-

ний матеріал характеризується розвпорядкованою структурою, в якому при зростанні температури карбонізації формуються графітоподібні кластери розміром 20–30 Å, а також відбувається розвиток його пористої структури, що позначається у збільшенні як площі поверхні, так і об'єму пор. Використання методу малокутового розсіяння для характеристики пористої структури матеріалу обумовлене насамперед його перевагами перед іншими методами, зокрема сорбційними [8, 9]: 1) чутливість методу як до закритих, так і відкритих пор; 2) профіль інтенсивності розсіяння є чутливим до форми і орієнтації об'єктів, що розсіюють промені; 3) метод може бути використаний для дослідження зразків, насичених рідинами; 4) його можна використовувати для дослідження текстури пор матеріалів у процесі їх отримання. Проте, наявність у ПВМ закритих пор робить його непридатним, особливо в тих випадках, коли він використовується як сорбент [10] чи електродний матеріал для накопичення та генерації електричної енергії [11, 12]. У таких випадках постає необхідність у пошуку інших методів, які дадуть можливість отримати достовірні дані про пористу структуру ПВМ. Одним із таких методів, який є водночас найбільш простим і надійним, є метод сорбції газів, зокрема, азоту [2, 3]. У цьому випадку молекули адсорбату будуть взаємодіяти тільки з доступною для них поверхнею матеріалу, даючи інформацію про наявність та кількість у ньому відкритих пор.

Таким чином, метою даної роботи є дослідження пористої структури ПВМ, отриманого в результаті високотемпературної карбонізації

сировини рослинного походження, методом сорбції азоту.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Для дослідження були взяті зразки ПВМ, отримані в інтервалі температур гідротермальної карбонізації $T = 873 \div 1373$ К (температура змінювалася через кожні 50 К). Вихідною сировиною для отримання ПВМ були подрібнені механічним способом кісточка абрикосу, які поміщалися в автоклав, заповнений дистильованою водою. Щільно закритий автоклав розташовувався у пічці, де при заданій температурі відбувалося отримання матеріалу. Детально режими гідротермальної карбонізації вихідної сировини та схема установки для отримання ПВМ описані в [13].

Термічні перетворення вихідного матеріалу досліджували на синхронному термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter (фірми NETZSCH) в режимі лінійного нагріву з швидкістю 10 град/хв. в температурному інтервалі 300 ÷ 1200 К. Зміна маси зразка під час нагрівання визначалася з точністю 10^{-6} кг, шум ДТА-сигналу становив менше 50 нВ. В якості порівняльного еталону використовували порожній тигель із Al_2O_3 . Досліджуваний зразок нагрівали разом з еталонним зразком і реєстрували поточну температуру досліджуваного зразка та різницю температур зразка та еталону, що дозволяло фіксувати процеси, пов'язані з поглинанням чи виділенням енергії. Зміна маси досліджуваних зразків у результаті нагрівання представлена кривою ТГ, швидкість зміни маси – кривою ДТГ, зміна ентальпії – кривою ДТА (рис. 2).

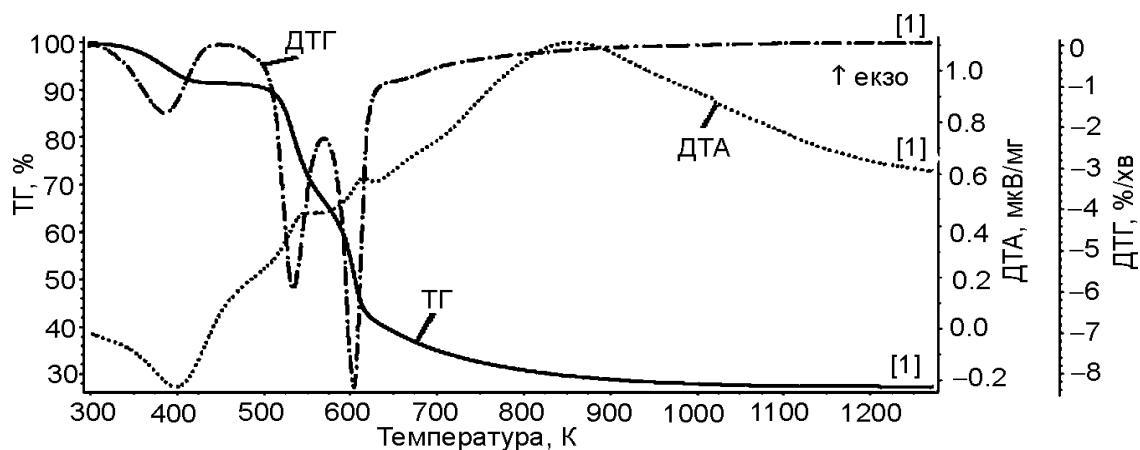


Рис. 2. Термограма вихідної сировини.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів (питомою поверхні, поверхні мікропор, загального об'єму пор, об'єму мікропор, середнього діаметру пор та розподілу пор за розмірами) проводили методом ізотермічної адсорбції/десорбції азоту при температурі кипіння азоту ($T = 77$ К) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед зйомкою зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при температурі 453 К впродовж 20 годин.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Вибір температур карбонізації вихідної сировини обумовлений тим, що основні процеси розкладу (піроліз) та перша карбонізація вихідної твердофазної речовини відбуваються в інтервалі температур $673 \div 1473$ К (рис. 1). Підтвердженням цього є також дані термогравіметричних досліджень (рис. 2), згідно яких основні хімічні перетворення вихідної сировини спостерігаються в температурному інтервалі $300 \div 900$ К. Аналіз ТГ-кривої показує, що втрата маси вихідної сировини внаслідок нагрівання у досліджуваному температурному інтервалі становить 68% від початкової маси. При невисоких температурах ($T < 400$ К) зменшення маси зумовлене видаленням фізично сорбованої води і не перевищує 8%. Про це свідчить ендотермічний мінімум на кривій ДТА при $T = 390$ К. При $T = 400 \div 500$ К відбувається часткове розкладання матеріалу з виділенням вуглеводнів, при відносно малому виділенні смолистих речовин. Максимальне зменшення маси (близько 60%) відбувається в інтервалі температур $500 \div 900$ К. При 500 К починається екзотермічний процес, який пов'язаний розкладанням вихідної сировини і супроводжується утворенням великої кількості смолистих речовин та ароматичних вуглеводнів. Даний процес триває до 600 К. Подальше виділення тепла відбувається до температури 850 К, що, найбільш ймовірно, пов'язано з видаленням молекул CO і CO₂ та утворенням функціональних груп за участі кисню. В інтервалі температур $850 \div 870$ К відбувається інтенсивне формування пор з поглинанням тепла, про що свідчить ендотермічний процес, який почи-

нається у вказаному діапазоні температур. При подальшому нагріванні змін на кривій ДТГ немає, а зменшення маси в основному обумовлене виділенням метану і водню.

Першочерговим етапом при дослідженні пористої структури будь-яких матеріалів є одержання ізотерм адсорбції/десорбції, на основі яких можна здійснювати подальші розрахунки. Як правило, ізотерма сорбції являє собою залежність кількості сорбованого матеріалом газу від відносного тиску P/P_0 при сталій температурі, де P і P_0 – тиск пари адсорбату і тиск його насиченої пари при температурі 77 К відповідно.

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для ПВМ (рис. 3), отриманих при різних температурах карбонізації, якісно є подібними. Проте більш детальний аналіз, який ґрунтується на кількісному порівнянні величини адсорбованого азоту та ході кривої адсорбції, дає підстави стверджувати, що для ПВМ, отриманих в інтервалі температур карбонізації $873 \div 1173$ К, ізотерми адсорбції можна віднести до I типу згідно класифікації IUPAC [2], які є характерними для мікропористих твердих тіл, що володіють відносно малою зовнішньою поверхнею (активовані вуглеці, цеоліти, металічні органічні ґратки). Для ПВМ, отриманих при вищих температурах, ізотерми адсорбції можна вже віднести до типу II, що є характерним для непористих адсорбентів. Така відмінність у представлених залежностях зумовлена насамперед процесами, які відбуваються при карбонізації вихідної сировини. Зокрема, згідно схеми, представленої на рис. 1, температурний інтервал, який відпо-

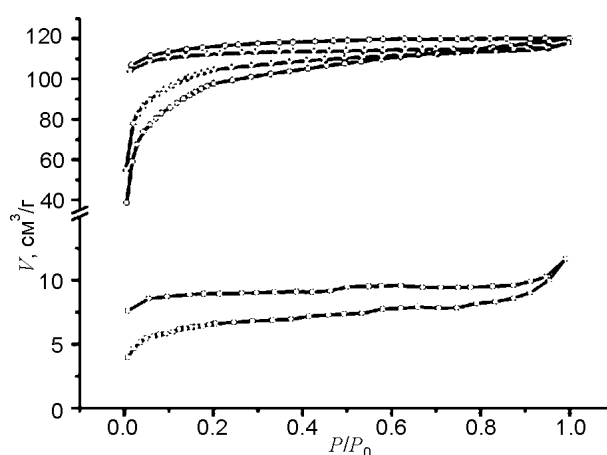


Рис. 3. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту ПВМ: 873 К (—○—), 1073 К (—△—), 1323 К (—□—).

відає зміні типу ізотерми адсорбції, лежить в області, де відбувається перехід від поліконденсації ароматичних молекул до стадії першої карбонізації, під час якої починається формування вуглецевих шарів та утворення первинних зародків графіту. Видалення летких компонентів на стадії циклізації, ароматизації та поліконденсації призводить до формування у сировині розвиненої мікропористої структури із слабо вираженою зовнішньою поверхнею. При підвищенні температури можливе зменшення кількості мікропор, їх злиття з переходом у мезопори та формування мікрочастинок непористого ПВМ. Зазначимо, що інколи важко визначити приналежність ізотерми сорбції до даного типу, оскільки досить часто пористі матеріали містять мікропори у поєднанні з мезо- і макропорами. Слід зауважити, що всі ізотерми характеризуються розбіжністю віток адсорбції і десорбції, особливо в області низького тиску, що отримало назву гістерезису низького тиску. Основними причинами такої поведінки згідно [2] можуть бути: необоротне утримування молекул адсорбату в порах, розмір яких близький до розміру молекул адсорбату; необоротна хімічна взаємодія адсорбату з адсорбентом; набухання просторового високомолекулярного каркасу адсорбенту.

Для підтвердження чи спростування даних припущень проведемо більш детальний кількісний аналіз ізотерм сорбції з використання різних теоретичних методик.

Для визначення питомої поверхні S ПВМ використано багатоточковий метод ВЕТ (Brunauer-Emmett-Teller) [14], який використовує рівняння

$$\frac{1}{W(P_0/P)-1} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} (P_0/P),$$

де W – маса газу, адсорбованого при відносному тиску P/P_0 , W_m – маса адсорбованого газу, який утворює моношар, що покриває всю поверхню, C – константа ВЕТ, яка відноситься до енергії адсорбції в першому адсорбційному шарі і, отже, її значення є показником магнітуди взаємодії адсорбент/адсорбат. Побудова даної залежності в координатах

$$\frac{1}{W(P_0/P)-1} = f(P_0/P)$$

дає можливість наблизити експериментальні дані прямою лінією в діапазоні відносних тисків $P/P_0 = 0,05 \div 0,35$ і за відомими співвідношеннями [14] розрахувати значення питомої поверхні S (табл. 1).

Таблиця 1

Температура карбонізації T , К	Питома поверхня S , м ² /г	Поверхня мікропор S_{micro} , м ² /г	Зовнішня поверхня пор S_{ext} , м ² /г	Загальний об'єм пор V_{total} , см ³ /г	Об'єм мікропор V_{micro} , см ³ /г	Середній діаметр пор d , нм
873	357	282	75	0,186	0,119	2,087
923	407	354	53	0,193	0,149	1,893
973	374	338	36	0,174	0,143	1,850
1023	343	292	51	0,166	0,123	1,937
1073	382	338	44	0,182	0,143	1,908
1123	331	314	17	0,148	0,131	1,783
1173	265	185	80	0,151	0,078	2,282
1223	168	96	72	0,116	0,040	2,674
1273	45	34	11	0,031	0,014	2,743
1323	24	18	6	0,018	0,008	3,012
1373	12	9	3	0,011	0,005	3,062

Як видно з табл. 1, ПВМ, отримані при температурах карбонізації в межах 873 ÷ 1173 К характеризуються достатньо високим значенням питомої поверхні, величина якої поступово зменшується при зростанні температури. При досягненні температур, при яких відбувається формування вуглецевих шарів (перша карбонізація), питома поверхня зменшується більш ніж на порядок.

Для аналізу пористої структури матеріалів, в першу чергу мікропористих, досить поширеним, поряд із методом ВЕТ, є метод Ленгмюра (L-метод), t -метод та альтернативний йому α_s -метод та метод Дубиніна-Радушкевича (DR-метод) [15]. Припускаючи, що досліджувані ПВМ поряд із мікропорами містять певну частку мезопор, із трьох методів зупинимось на t -методі, який дасть можливість визначити величину зовнішньої поверхні пор S_{ext} , а за формулою $S_{\text{micro}} = S - S_{\text{ext}}$ розрахувати значення поверхні мікропор. Суть методу полягає в тому, що вихідна ізотерма адсорбції перебудовується в діапазоні відносних тисків $P/P_0 = 0,2 \div 0,5$ як функція нової змінної t , яка називається статистичною товщиною адсорбційної плівки і визначається виразом

$$t = \sigma \cdot \frac{W}{W_m},$$

де σ – мономолекулярна товщина адсорбційної плівки, яка для азоту при $T = 77$ К становить $0,354$ нм.

Для мікропористих матеріалів у присутності мезопор залежність об'єму адсорбованого газу V від t являє собою пряму лінію (рис. 4), екстраполяція якої до перетину з віссю V дає можливість визначити об'єм мікропор, а за тангенсом кута нахилу розрахувати величину зовнішньої поверхні матеріалу S_{ext} (табл. 1).

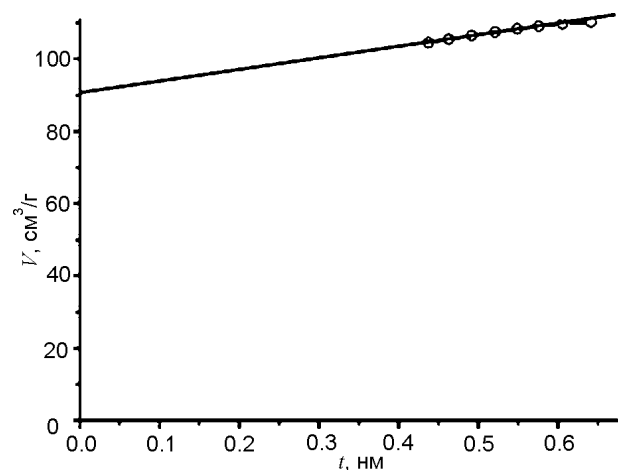


Рис. 4. Типова t -крива адсорбції азоту ПВМ.

Дані табл. 1 підтверджують припущення про наявність у ПВМ крім мікропор мезопор, причому кількість як одних, так й інших при збільшенні температури зменшується. Дещо іншою є ситуація щодо співвідношення поверхні мікро- і мезопор. Для зразків, отриманих в температурному інтервалі $923 \div 1123$ К, частка поверхні, яку займають мікропори, перевищує 85% всієї поверхні, тоді як при зростанні температури дана величина зменшується і може сягати 60%, що також свідчить про прийнятність запропонованих вище міркувань щодо механізмів формування пористої структури ПВМ.

Використання альтернативного до t -методу α_5 -методу дає аналогічні результати, тому в роботі вони не наводяться.

Цілком очевидно, що при зростанні температури карбонізації будуть зазнавати змін і параметри, які характеризують об'єм пор ПВМ. Зокрема, для значення загального об'єму пор V_{total} , розрахованого за умови $P/P_0 \approx 1$ (табл. 1), спостерігається тенденція до зменшення. Подібним чином змінюється і об'єм мікропор

V_{micro} , величина якого розраховувалася t -методом. Маючи останні два параметри можна визначити об'єм, який припадає на мезо- і макропори. Проте абсолютні значення є менш інформативними, а більш цікавою є зміна частки мікропор в загальному об'ємі пор при зростанні температури. Як слідує з даних табл. 1, в температурному інтервалі $873 \div 1123$ К частка мікропор становить від 64 до 88%, тоді як при вищих температурах їх вміст різко зменшується і не перевищує 50%. Така поведінка є подібною до описаної вище зміни частки поверхні мікропор S_{micro} відносно загальної поверхні S .

На користь запропонованих структурних перетворень у ПВМ при зростанні температури карбонізації може свідчити і зміна середнього діаметра пор d . Аналізуючи подані в табл. 1 дані, приходимо до висновку, що значення d не перевищує 2 нм для ПВМ, отриманих при температурах $923 \div 1123$ К, тоді як при $T > 1123$ К $d > 2$ нм. Зазначимо, що пори діаметром менше 2 нм прийнято відносити до мікропор, при $2 \text{ нм} < d < 50 \text{ нм}$ маємо мезопори, а при $d > 50 \text{ нм}$ – макропори [2].

Оскільки параметр d є усередненою величиною, то більш повну картину зміни пористої структури ПВМ може дати РПР. Для визначення такого розподілу перевага надається ізотермі десорбції адсорбенту, яка для того ж об'єму газу представляє менший відносний тиск, тобто використовується менше енергії. Таким чином, ізотерма десорбції є ближчою до істинної термодинамічної рівноваги [3]. Враховуючи те, що досліджувані зразки містять як мікро-, так і мезопори, то для визначення розподілу пор за розмірами необхідно використовувати відповідні для цього методи. Зокрема, досить поширеним для визначення РПР мезопористих матеріалів є метод ВЖН (Barret-Joyner-Halenda), який базується на рівнянні Кельвіна [15]:

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{2\gamma V_L}{RT r_m},$$

де γ – поверхневий натяг азоту в точці кипіння; V_L – молярний об'єм рідкого азоту; R – універсальна газова стала; r_m – радіус пор.

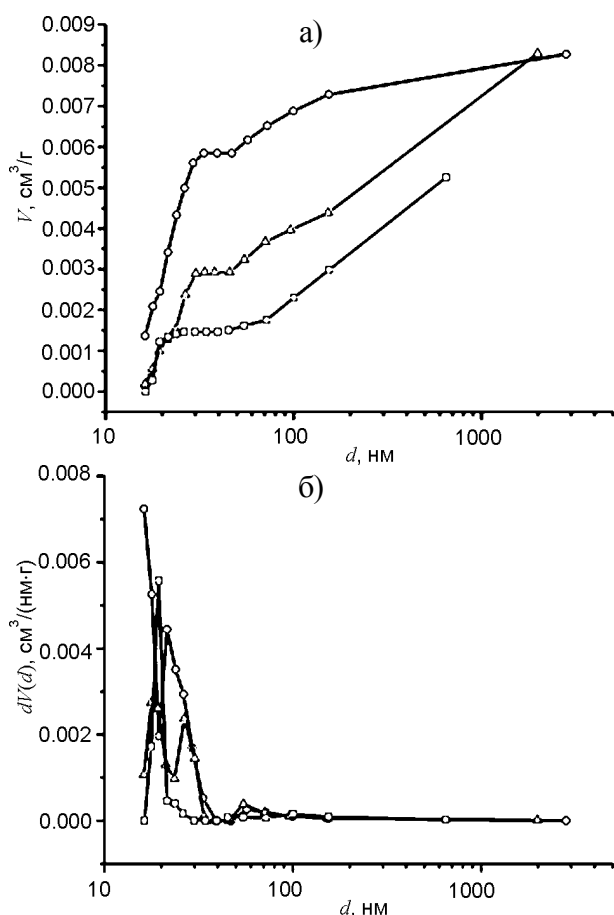


Рис. 5. Залежність об'єму пор від діаметра (а) та розподіл пор за розмірами (б) ПВМ: 873 К (—○—), 1073 К (—△—), 1323 К (—□—).

Аналіз отриманих даних дав можливість з'ясувати, що збільшення температури карбонізації зумовлює не тільки зменшення об'єму адсорбованого азоту в різних за розміром порах ПВМ (рис. 5а), але й призводить до появи та зникнення максимумів на кривих РПР (рис. 5б). Зокрема, для всіх матеріалів характерним є пік в околі 3,53 ÷ 3,84 нм, інтенсивність якого при зростанні температури збільшується. Щодо інших піків, то їх інтенсивність є значно меншою і вони присутні на кривих РПР тільки деяких зразків. Наприклад, для ПВМ ($T = 973$ К) крім зазначеного піку спостерігаються менш інтенсивні піки в околі 4,7 і 5,9 нм. Для РПР, поданого на рис. 5б ($T = 1073$ К), виявлено максимуми в околі 5,3 і 10,9 нм. Таку поведінку можна перш за все пов'язати із структурними перетвореннями у вихідній сировині при температурах, які відповідають переходу від стадії поліконденсації ароматичних молекул до стадії формування вуглецевих шарів (рис. 1).

Проаналізуємо зміни, які відбуваються із мікропористою структурою ПВМ, адже, як було встановлено, основну частку пор становлять саме мікропори і вони, насамперед, визначатимуть фізичні властивості матеріалів, зокрема, сорбційні чи каталітичні. Серед багатьох методів, які використовуються для аналізу мікропористих зразків, зокрема для отримання РПР, широке застосування отримали МР-метод, в основі якого лежить математичний апарат t -методу, а також DFT-метод, який використовує для розрахунку фундаментальні молекулярні параметри, що характеризують взаємодію газ-газ (газ-рідина) і газ-тверде тіло [15].

Згідно результатів МР-методу (рис. 6) мікропориста структура ПВМ, отриманих в інтервалі температур 873 ÷ 1123 К, характеризується чітко вираженим максимумом в околі 0,81 ÷ 0,86 нм, інтенсивність якого при збільшенні температури зменшується. Подальше зростання температури призводить до зсуву даного піку в сторону більших значень d та різкого зменшення кількості сорбованого азоту в мікропорах, що підтверджує результати, отримані вище іншими методами.

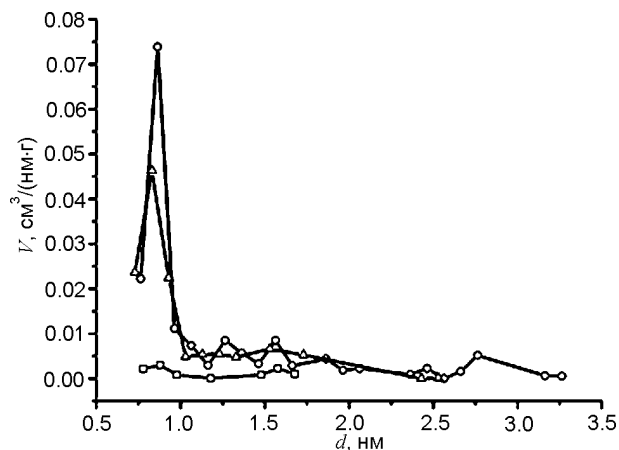


Рис. 6. Розподіл пор за розмірами ПВМ згідно МР-методу: 873 К (—○—), 1073 К (—△—), 1323 К (—□—).

Подібний характер зміни пористої структури ПВМ, отриманих при різних температурах, дає DFT-метод (рис. 7), згідно якого у досліджуваних зразках домінують мікропори, що лежать в інтервалі $d = 1,25 \div 1,65$ нм, причому об'єм адсорбованого ними азоту залишається практично незмінним до $T = 1173$ К. Вище цієї температури об'єм газу різко зменшується і при $T = 1323$ К його вміст зменшується в 10 разів.

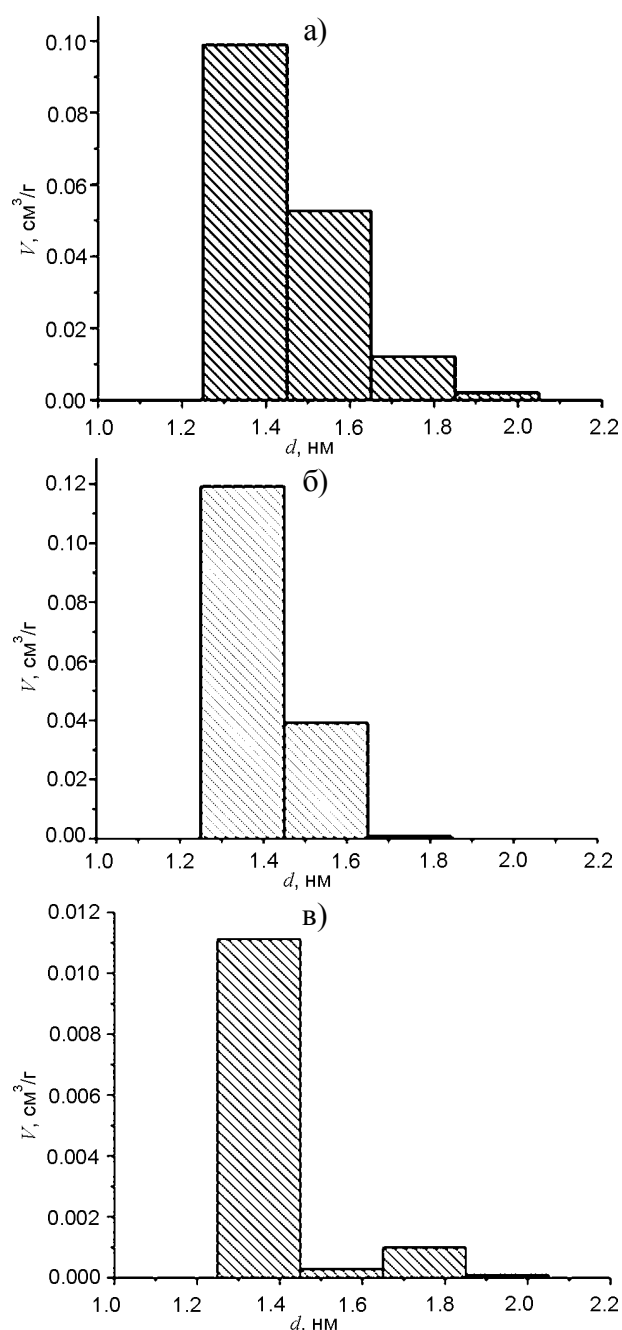


Рис. 7. Розподіл пор за розмірами ПВМ згідно DFT-методу: 873 К (а), 1073 К (б), 1323 К (в).

Порівнюючи результати, отримані обома методами, робимо висновок про якісну подібність РПР в досліджуваних зразках. Кількісні відмінності обумовлені тим, що в основу цих методів покладені різні фізичні моделі. Зокрема, при розрахунку РПР DFT-методом вважається, що пори мають щілиноподібну форму, а в основу МР-методу покладено, що пори є циліндричними. Найбільш ймовірно, що при невисоких температурах карбонізації у ПВМ домінують щілиноподібні мікропори та незначна кількість циліндричних мезопор,

а при вищих температурах кількість мікропор зменшується, а мезопор – зростає.

Таким чином, вибір температури карбонізації вихідної сировини є ефективним інструментом керування пористою структурою матеріалу, що дозволяє отримати зразки з наперед заданими властивостями.

ВИСНОВКИ

1. Методом карбонізації сировини рослинного походження отримано ПВМ в інтервалі температур $873 \div 1373$ К, які володіють розвиненою пористою структурою.
2. Методом адсорбції/десорбції азоту встановлено, що пориста структура утворена як мікро-, так і мезопорами, причому збільшення температури карбонізації призводить до зменшення кількості обох типів пор з одночасним зростанням частки мезопор (від 12% при $T = 873$ К до 55% при $T = 1323$ К) відносно загального об'єму пор. Аналогічні зміни відбуваються із значеннями питомої поверхні, яку займають мікро- і мезопори.
3. Збільшення температури карбонізації призводить до зростання не тільки середнього діаметру пор, але, в цілому, до змін в РПР. За результатами МР- і DFT-методів РПР для мікропор характеризуються чітко вираженим максимумом в діапазоні $d = 0,81 \div 0,86$ нм і $d = 1,25 \div 1,65$ нм відповідно (при $T = 873 \div 1173$ К), інтенсивність якого при зростанні температури зменшується. У РПР для мезопор (ВН-метод) спостерігається максимум в околі $d = 3,53 \div 3,84$ нм, інтенсивність якого при зростанні температури збільшується.

ЛІТЕРАТУРА

1. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. – М.: Наука, 1984. – 253 с.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
3. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
4. Inagaki M. Structure and texture of carbon materials//In Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems (F. BGuin and E. Frackowiak, Eds.), CRC Press – Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York. – 2002. – P. 37-76.

5. Smišek M., Černý S. Active Carbon. – Amsterdam etc: Elsevier, 1970. – 480 p.
6. Mattson J.S., Mark H.B. Activated Carbon. – New York: Marcel Dekker, 1971. – 237 p.
7. Мандзюк В.І., Кулик Ю.О., Нагірна Н.І., Яремій І.П. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методів рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіювання//Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 616-624.
8. Hoinkis S. Small-angle scattering of neutrons and x-rays from carbons and graphites//In Chemistry and Physics of Carbon (Thrower P.A.). – New York: Marcel Dekker, 1997. – Vol. 25. – P. 71-241.
9. Calo J.M., Hall P.J., Houtmann S., Lozano-Castelly D., Winans R.E., Seifert S. “Real time” determination of porosity development in carbons: A combined SAXS/TGA approach//In Studies in Surface Science and Catalysis, Characterisation of Porous Solids IV (Rodriguez-Reinoso F., et al.). – The Netherlands: Elsevier Science. – 2002. – Vol. 144. – P. 59-66.
10. Кинле Х., Бадэр Э. Активные угли и их промышленное применение. – Ленинград: Химия, 1980. – 216 с.
11. Novak P., Goers D., Spahr M.E. Carbon materials in lithium-ion batteries//In Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems (F. Béguin and E. Frackowiak, Eds.), CRC Press – Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York. – 2002. – P. 263-328.
12. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications. – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
13. Мандзюк В.І., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мєрена Р.І. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал//Фізика і хімія твердого тіла.– 2009. – Т. 10, № 3. – С. 647-659.
14. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers//Journal of the American Chemical Society. – 1938. – Vol. 60, No. 2. – P. 309-319.
15. Lozano-Castelly D., Subrez-Garsna F., Cazorla-Amorys D., Linares-Solano Á. Porous texture of carbons//In Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems (F. Béguin and E. Frackowiak, Eds.), CRC Press – Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York. – 2002. – P. 115-162.

LITERATURA

1. Tarasevich M.R. Elektrohimiya uglerodnyh materialov. – M.: Nauka, 1984. – 253 s.
2. Greg S., Sing K. Adsorbciya, udelnaya poverhnost, poristost. – M.: Mir, 1984. – 310 s.
3. Karnauhov A.P. Adsorbciya. Tekstura dispersnyh i poristyh materialov. – Novosibirsk: Nauka. Sib. predpriyatie RAN, 1999. – 470 s.
4. Inagaki M. Structure and texture of carbon materials//In Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems (F. Béguin and E. Frackowiak, Eds.), CRC Press – Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York. – 2002. – P. 37-76.
5. Smišek M., Černý S. Active Carbon. – Amsterdam etc: Elsevier, 1970. – 480 p.
6. Mattson J.S., Mark H.B. Activated Carbon. – New York: Marcel Dekker, 1971. – 237 p.
7. Mandzyuk V.I., Kulik Yu.O., Nagirna N.I., Yaremij I.P. Struktura poristih vuglecevih materialiv zgidno metodiv rentgenivskoi difraktometrii ta malokutovogo rentgenivskogo rozsiyannya//Fizika i himiya tverdogo tila. – 2012. – Т. 13, № 3. – S. 616-624.
8. Hoinkis S. Small-angle scattering of neutrons and x-rays from carbons and graphites//In Chemistry and Physics of Carbon (Thrower P.A.). – New York: Marcel Dekker, 1997. – Vol. 25. – P. 71-241.
9. Calo J.M., Hall P.J., Houtmann S., Lozano-Castelly D., Winans R.E., Seifert S. “Real time” determination of porosity development in carbons: A combined SAXS/TGA approach//In Studies in Surface Science and Catalysis, Characterisation of Porous Solids IV (Rodriguez-Reinoso F., et al.). – The Netherlands: Elsevier Science. – 2002. – Vol. 144. – P. 59-66.
10. Kinle H., Bader E. Aktivnye ugli i ih promyshlennoe primenenie. – Leningrad: Himiya, 1980. – 216 s.
11. Novak P., Goers D., Spahr M.E. Carbon materials in lithium-ion batteries//In Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems (F. Béguin and E. Frackowiak, Eds.), CRC Press - Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York. – 2002. – P. 263-328.
12. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications. – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
13. Mandzyuk V.I., Rachij B.I., Lisovskij R.P., Mєrena R.I. Elektrohimichna interkalyaciya ioniv

- litiyu v nanoporistij vuglecevij material//Fizika i himiya tverdogo tila. – 2009. – Т. 10, № 3. – S. 647-659.
14. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers//Journal of the American Chemical Society. – 1938. – Vol. 60, No. 2. – P. 309-319.
15. Lozano-Castelly D., Suñrez-Garsha F., Cazorla-Amorys D., Linares-Solano Á. Porous texture of carbons//In Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems (F. Béguin and E. Frackowiak, Eds.), CRC Press – Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York. – 2002. – P. 115-162.