

Питомі енергетичні характеристики нанопористого вуглецю, активованого ортофосфорною кислотою

Б.І. Рачій*, Б.К. Остафійчук, І.М. Будзуляк, Н.Я. Іванічок

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

(Одержано 02.10.2015; опубліковано online 24.12.2015)

В даній роботі досліджували вплив кількості ортофосфорної кислоти на формування структури нанопористих вуглецевих матеріалів (НВМ), отриманих із сировини рослинного походження. За результатами вольтамперометрії визначено питомі смісні характеристики НВМ, а також встановлені умови його синтезу з оптимальними енергетичними параметрами. Показано, що зменшення кількості лігноцелюлозних речовин в об'ємі прекурсорі внаслідок карбонізації, призводить до спаду питомої ємності НВМ приблизно на 6-20 %.

Ключові слова: Нанопористий вуглецевий матеріал, Хімічна активація, Ортофосфорна кислота, Питома ємність.

PACS numbers: 65.40.Gk, 82.45. – h

1. ВСТУП

Отримання НВМ з великою (~ 2000 м²/г) питомою площею поверхні, відкрило широкий індустріальний сектор для його практичного використання. Структура даних речовин дозволяє успішно застосовувати їх у медицині, нанотехнологіях, побутовій сфері і зокрема, як основу для створення електродів різного роду енергозберігаючих пристроїв. Особливий інтерес становлять суперконденсатори (СК), що функціонують за принципом заряд-розряд двійного електричного шару (ПЕШ), вони займають проміжне положення між традиційними конденсаторами та акумуляторними батареями. Одним з визначальних факторів від яких залежить ефективність даних пристроїв є площа розвинутої поверхні НВМ з якого формуються електроди СК. Для отримання високопористих вуглецевих матеріалів проводять термічну чи хімічну активацію матеріалів органічного походження або карбоновмісних прекурсорів.

Теплова активація зазвичай здійснюється в температурному інтервалі 700 і 1100°C при наявності відповідних оксидних газів (водяна пара, вуглекислий газ, повітря або суміш даних газів). Протягом теплової активації відбувається зміна та розвиток пористої структури вуглецю: збільшуються розміри наявних пор, відбувається злиття двох або декількох пор в одну, частина мікропор за рахунок зростання переходить в мезопори, змінюються поверхня і об'єм пор, утворюються нові пори (ефект нуклеації); вугільна частинка може піддаватися термічному стисненню (усади) і зовнішньому обгару. Збільшення об'єму пор та площі поверхні матеріалу відбувається внаслідок вигорання органічного матеріалу та видалення смоли. Рівень вигорання органічного матеріалу можливо є найголовнішим чинником при активації вуглецевого матеріалу, він залежить від температури та тривалості активації. Активація зростає при збільшенні вигорання і призводить до зменшення міцності вуглецевого каркасу, зменшенню густини, формуванню великих пор і зменшенню маси утвореного продукту [1, 2].

Хімічна активація зазвичай відбувається при температурах (~ 350-800°C) і супроводжується використанням зневоднюючих агентів (фосфорна кислота, хлористий цинк, гідроксид калію). Необхідно, щоб при хімічній активації відбувалося видалення залишкових активаційних реагентів, а також неорганічного залишку, які містяться у вихідному карбонізованому матеріалі [3].

Оскільки парогазовий метод активації не завжди зумовлює найкраще утворення пористої структури матеріалу, тому досить часто обробка сировини проводиться з використанням різних хімічних реагентів.

Серед великого різноманіття дегідратаційних реактивів хімічної активації, найбільш вживаними є хлорид цинку (ZnCl) та ортофосфорна кислота (H₃PO₄). Проте, як правило, перевагу надають останньому, оскільки використання хлориду цинку призводить до проблеми екологічного забруднення його сполуками та є більш енергозатратним [4].

У якості прекурсорі для синтезу НВМ, в більшості випадків використовують сировину лігноцелюлозного походження, наприклад, серцевина яблука [5], скорлупа кокоса [6], качани кукурудзи [7] та інші. Це зумовлено, великою кількістю і дешевизною даних відходів, що надходять від різних промислових підприємств.

З іншої сторони, велика увага приділяється умовам отримання матеріалу, так як збільшення температури та часу первинної карбонізації, викликає пропорційний приріст кількості летучих речовин, що в свою чергу, може негативно відобразитися на результатах хімічної активації, тобто на значенні величини розвинутої поверхні.

Метою нашої роботи було дослідити вплив кількості ортофосфорної кислоти на формування пористої структури вуглецевих матеріалів, а також, з'ясувати, як впливає ступінь карбонізації вихідної сировини на його енергетичні характеристики.

* bogdan_rachiy@ukr.net

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

В якості об'єкту досліджень використовували НВМ, одержаний із сировини рослинного походження (абрикосові кісточки). Спочатку вихідну сировину карбонізують без доступу повітря з метою видалення летючих компонентів із матеріалу та утворення первинної пористості. Для цього абрикосові кісточки відділяли від серцевини, подрібнювали до фракції 5-10 мм, засипали в автоклав та поміщали в піч. Температура карбонізації становила 300 °С, швидкість нагріву до вказаної температури 10 °С/хв., при досягненні даної температури проводили ізотермічну витримку протягом 30 і 60 хв., що призводило до різного ступеню вигорання зольного залишку та різниці в масах отриманого матеріалу. Даний етап дає змогу отримати карбонізований вуглець. Для збільшення питомої площі поверхні карбонізованого вуглецю та очистки від зольних домішок проводили хімічну активацію ортофосфорною кислотою. Зразок масою 8 г змішували з 50 г 16 % та 32 % ортофосфорної кислоти, при цьому відношення активуючого агента та вуглецю становить 1 : 1 та 1 : 2. Отриману суміш перемішували протягом 1-2 годин на магнітній мішалці. Після змішування зразки висушували при 100 °С протягом 24 годин до отримання сталої маси. Отриману таким чином суміш поміщали у вертикальну циліндричну піч та нагрівали до 550 °С при швидкості 10 °С/хв., в аргонівій атмосфері при швидкості потоку 30 мл/хв. При досягненні потрібної температури проводили ізотермічну витримку протягом 60 хв. Після охолодження отриманого матеріалу до кімнатної температури проводили відмивку гарячою дистильованою водою до нейтрального рН та висушували при температурі 80 °С до постійної маси. Отримані вуглецеві зразки позначали відповідно до часу ізотермічної витримки (t) при температурі ($T = 300$ °С) та відношення маси вихідної сировини і кислоти (табл. 1). У табл. 1 також наведена втрата маси (M) для вихідної сировини після карбонізації та ізотермічної витримки. Вказані значення були отримані, шляхом зважування фруктової сировини до та після стадії температурної обробки.

Таблиця 1 – Позначення зразків НВМ

Зразок	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{хв}$	$M, \%$	$C : \text{H}_3\text{PO}_4$
С31	300	30	18	1 : 1
С32	300			1 : 2
С61	300	60	57	1 : 1
С62	300			1 : 2

Для порівняння отримано НВМ активованій ортофосфорною кислотою у відношенні 1 : 1, за попередньою методикою без початкової карбонізації вихідної сировини, назва зразка С.

Характеристики пористої структури (площу поверхні і загальний об'єм пор) НВМ визначали на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту при температурі його кипіння (77 К), які отримані на приладі Quantachrome AutosorbNova2200e. Перед вимірюваннями зразки дегазували при 180 °С протягом 18 год. Площу питомої поверхні ($S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$) визначали використовуючи багатоточковий метод ВЕТ в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносного тиску $P/P_0 = 0,050 \dots 0,035$.

Загальний об'єм пор ($V_{\text{total}}, \text{см}^3/\text{г}$) розраховували за кількістю адсорбованого азоту при $P/P_0 \sim 1,0$. Об'єм мікропор ($V_{\text{micro}}, \text{см}^3/\text{г}$), величини питомих поверхонь мікро- ($S_{\text{micro}}, \text{м}^2/\text{г}$) і мезопор ($S_{\text{mezo}}, \text{м}^2/\text{г}$) знаходили, використовуючи t -метод та теорію DFT [8].

Електрохімічні дослідження проводились в двоелектродній комірі з використанням спектрометра Autolab PGSTAT/FRA-12. Електроди досліджуваних СК виготовляли у формі ламельок із суміші складу:

$$\langle \text{НВМ} \rangle : \langle \text{СД} \rangle : \langle \text{ЗМ} \rangle = \langle 75 \rangle : \langle 20 \rangle : \langle 5 \rangle,$$

де СД – струмопровідна добавка (графіт KS-15 фірми Lonza), ЗМ – полімерне зв'язуюче Ф-4D (ВАТ Галоген). Сформовані електроди просочували електролітом, розділяли сепаратором та поміщали в двоелектродну комірку типорозміру “2525”, яку герметизували. В якості електроліту був використаний 30 % водний розчин КОН.

Для дослідження електрохімічних властивостей використовували гальваностатичне та потенціодинамічне циклювання. За допомогою даних гальваностатичних вимірювань обчислювали питому ємність вуглецевого матеріалу в залежності від розрядного струму, який змінювався в межах від 1 до 50 мА. Питому ємність (C_{num}) та внутрішній опір (R) обчислювали за формулами: $C_{\text{num}} = (I_p \cdot t_p) / [2(U - \Delta U) \cdot m]$ і $R = \Delta U / 2I_p$, де I_p – розрядний струм, t_p – час розряду, U – максимальна напруга заряду, ΔU – спад напруги після закриття розрядного кола, m – маса НВМ [9].

Потенціодинамічний метод є одним з основних динамічних методів вивчення електродних процесів. За його допомогою отримують інформацію про ємність заряду та розряду, потенціали і ступені оборотності струмоутворюючих реакцій та їх кінетику [10]. За допомогою цього методу досліджували циклічні залежності струму від прикладеного потенціалу при його лінійній зміні з швидкістю $s = dU/dt$. В даному випадку струм конденсатора пов'язаний з ємністю рівнянням $I = C \cdot s$, де C – ємність СК [10], а питома ємність НВМ визначається з виразу $C_{\text{num}} = 2I/sm$, де I – струм анодної або катодної гілок вольтамперограми.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При отриманні активованого вуглецю шляхом хімічної активації сировини рослинного походження ортофосфорною кислотою важливим для розвитку пористої структури отриманого продукту є хімічний склад прекурсора [11]. Експериментально встановлено [11], що збільшення температури карбонізації вихідної сировини до 900 °С призводить до значного спаду енергоємності вуглецю, і подальші спроби її збільшення методами хімічної доактивації, ще суттєвіше погіршують кінцевий результат. При дослідженні властивостей зольного залишку, отриманого внаслідок піролізу порошкоподібної целюлози при температурі 800 °С у отриманому продукті залишається 95,6 % аморфного вуглецю і всього 2,4 % легких речовин [12]. Процес активації ортофосфорною кис-

лотою з самого початку ставить за мету взаємодію хімічного реагенту з лігноцелюлозною часткою сировини. Ймовірно, що саме низький вміст рослинних біополімерів не призводить до очікуваних результатів. Виходячи із вищесказаного, доцільно було обрати температуру первинної карбонізації відносно низькою, а саме 300 °С, оскільки при таких умовах ще зберігається 71 % летких компонентів, в той час, як масовий відсоток вуглецю становить 29 % [12].

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту при 77 К для отриманих НВМ представлені на рис. 1. Кожний графік зміщений вгору відносно осі абсцис на 50 к одиниць (де $k=0, 1, 2, 3, 4$).

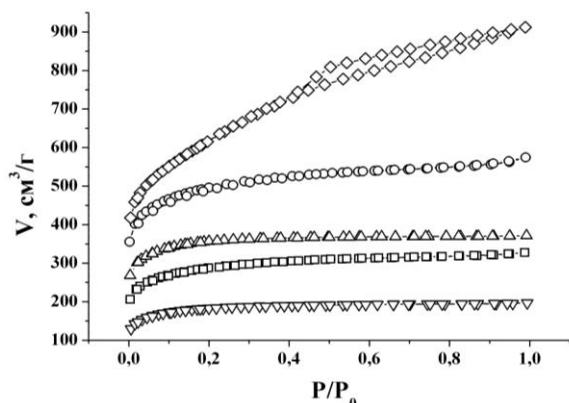


Рис. 1 – Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для НВМ: C31—□—, C32—○—, C61—△—, C62—▽—, C—◇—

Ізотерми сорбції, отримані для всіх зразків, крім С, характерні для типових мікропористих матеріалів. Для зразка С на ізотермі спостерігається петля гістерезису типу НЗ за IUPAC класифікацією [8]. Такий тип ізоTERM пов'язують із сорбційними процесами у мікропорах і капілярною конденсацією в мезо- і макропорах матеріалів органічного походження та адсорбцією на зовнішній поверхні частинок [13].

На рис. 2. представлено розподіл об'єму пор за розмірами для досліджуваних зразків. При зростанні часу карбонізації (зразки С61, С62) зменшується об'єм та розміри пор, оскільки збільшується частина лігноцелюлозною сировини, що вигорає. Зразок С володіє мікро та мезопорами, об'єм мезопор складає 80 % загального об'єму пор, в інших зразках переважає мікропориста структура.

Розрахунок структурно-сорбційні характеристики досліджуваних матеріалів (табл. 2) показує, що величина питомої поверхні є максимальною для зразка С і становить 1420 м²/г. Даний матеріал характеризується мезопористою структурою з об'ємом мезопор рівним ≈ 80 % від загального об'єму пор. Для інших матеріалів характерним є зменшення мезопор при збільшенні ступеня карбонізації. Зразки С61 та С62 є мікропористими з середнім розміром пор 1,7 нм. Зразки хімічно активованого карбонізованого вуглецю, які ізоТЕРМІЧНО витримувалися протягом 30 хв, характеризуються наявністю мікро та мезопор (рис. 2б). При нижчих концентраціях ортофосфорної кислоти матеріал (С31) відбувається зародження пор розміром 0,7-0,8 нм та 1,4-1,6 нм, а збільшення концентрації кислоти призводить до зростання їх кількості в 2 рази. Для всіх матеріалів характерним є

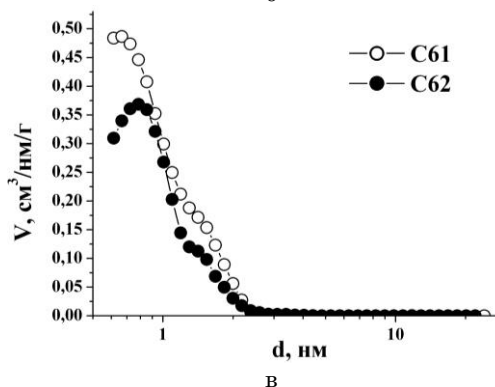
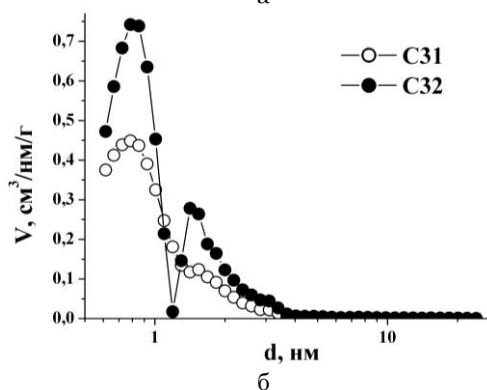
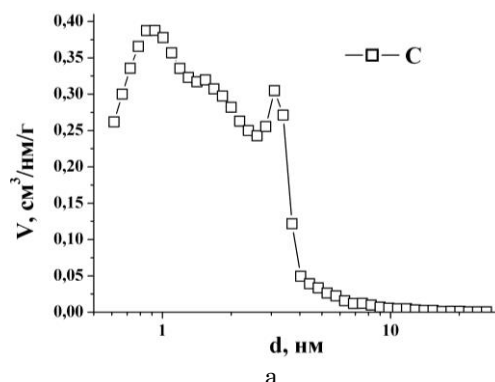


Рис. 2 – Розподіл об'єму пор за розмірами для досліджуваних НВМ, обчислений DFT методом

Таблиця 2 – Структурно-сорбційні характеристики НВМ

Зразок	$S_{ВЕТ}$, м²/г	S_{mic} , м²/г	V_t , см³/г	V_{mic} , см³/г	D_p , нм	C , Ф/г
С31	880	715	0,43	0,28	1,95	185
С32	1270	980	0,66	0,38	2,07	177
С61	966	927	0,41	0,36	1,74	175
С62	692	615	0,30	0,24	1,76	133
С	1420	454	1,10	0,21	3,11	108

збільшення мезопористої структури при збільшенні концентрації ортофосфорної кислоти, для С31 об'єм мезопор збільшується з 35 % до 53 %, для С61 від 13 % до 20 % (рис. 3).

З метою виявлення впливу морфології НВМ на його питомі енергетичні характеристики проведені гальваностатичні дослідження. На рис. 4 представлені розрядні криві досліджуваних матеріалів при постійному струмі розряду рівному 10 мА (а) та 50 мА (б). Співставивши вказані графіки, можна відмітити, що при $I = 50$ мА найбільшим внутрішнім опором володіє електродний матеріал марки С61.

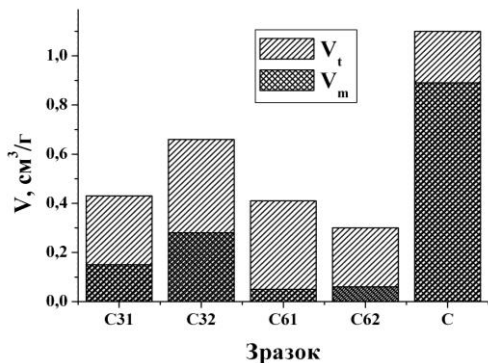


Рис. 3 – Загальний об'єм пор V_t , та об'єм мезопор V_m

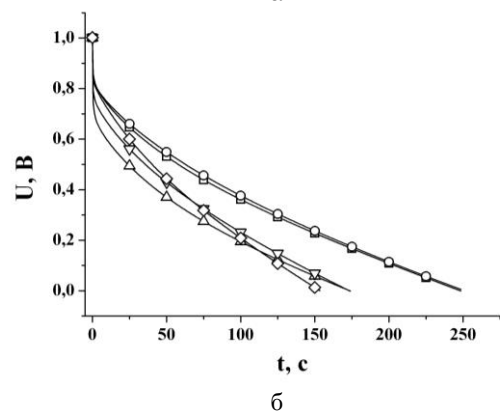
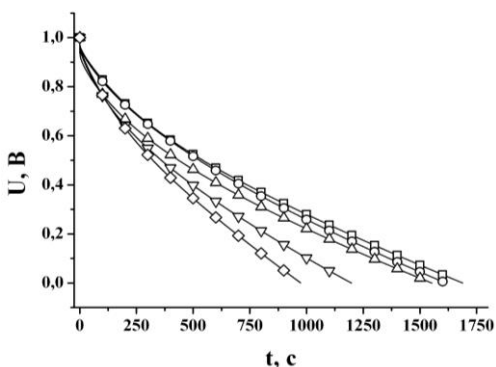


Рис. 4 – Розрядні криві СК при сталому струмі розряду рівному 10 мА (а) та 50 мА (б) для електродного матеріалу: C31—□—, C32—○—, C61—△—, C62—▽—, C—◇—

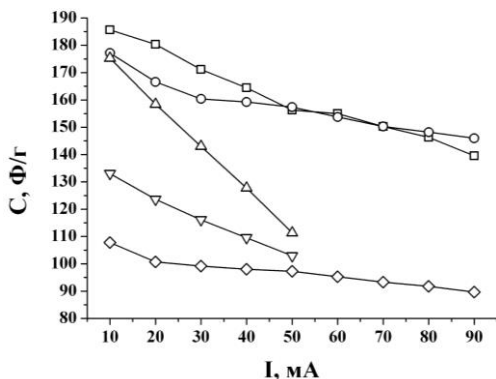


Рис. 5 – Залежність питомої ємності СК від струму розряду та умов синтезу електродного матеріалу: C31—□—, C32—○—, C61—△—, C62—▽—, C—◇—

За даними хроноамперограм було визначено питому ємність ЕК у водному електроліті. Залежність ємності від струму розряду наведена на рис. 5. Характерною ознакою для всіх кривих є їх монотонний спад при зростанні величини розрядного струму.

Однак, для матеріалів С61 та С62 кут нахилу кривих є значно більшим у порівнянні з іншими. Причина такої залежності полягає в тому, що в даних матеріалах переважають мікропори з вузьким радіусом < 2 нм (рис. 6.), і при зростанні розрядного струму відбувається збільшення внутрішнього опору конденсатора. При $I > 50$ мА спад напруги при розряді перевищує 25 %, тому всі наступні дослідження перестають бути інформативними, по відношенню до електрохімічної системи.

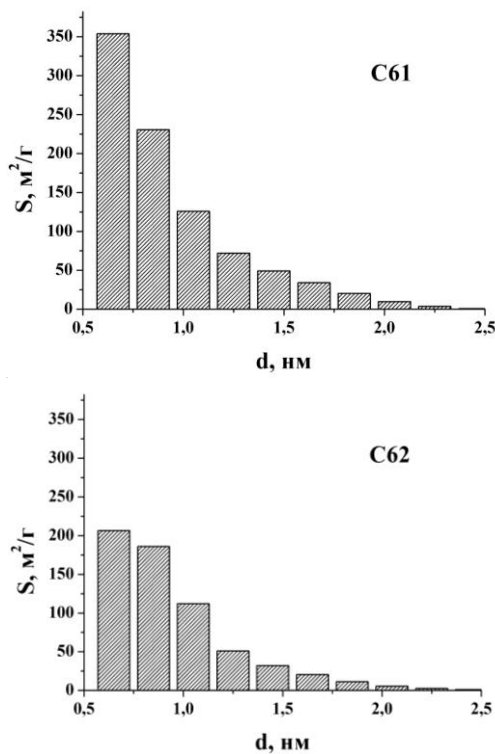


Рис. 6 – Залежність питомої площі поверхні пор від їх діаметра

Для всього діапазону розрядних струмів питома ємність для зразка С практично не змінюється, ймовірно дана закономірність пов'язана з великою кількістю мезопор, які є транспортними порами, що забезпечують доступність йонів електроліту до робочих пор при високих розрядних струмах.

В області електрохімії циклічну вольтамперометрію широко використовують для оцінки енергетичних характеристик пристроїв зберігання та перетворення електричної енергії, таких як електрохімічні конденсатори, батареї та джерела живлення. За допомогою вольтамперометрії досліджують залежність струму від прикладеного потенціалу, який періодично лінійно змінюється протягом певного часу. На рис. 7 представлено циклічні вольтамперограми СК при швидкості сканування 1 мВ/с в інтервалі від 0 до 1 В.

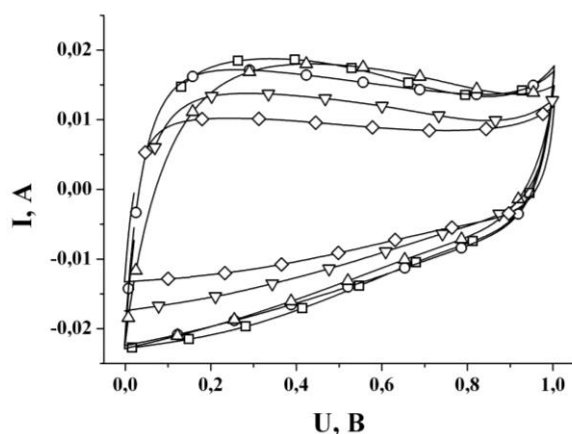


Рис. 7. – Циклічні вольтамперограми СК при швидкості сканування 1 мВ/с, для електродного матеріалу: С31—□—, С32—○—, С61—△—, С62—▽—, С—◇—

При даній швидкості сканування всі криві мають схожу форму без видимих піків, що відповідають за протікання окисно-відновних процесів у даній системі. Експериментально отримана форма вольтамперограм типова для емнісної поведінки СК. Для всіх зразків з мікропористою структурою, крім зразка С, на вольтамперограмах в області потенціалів

0,2-0,4 В, спостерігається зростання зарядного струму, і подальше його зменшення при збільшенні потенціалу СК. Даний ефект ймовірно пов'язаний із досягненням максимальної концентрації йонів електроліту у мікропорах при даних потенціалах [14]. Оскільки на вольтамперограмах інтенсивні піки не спостерігаються, тому даний факт свідчить про те, що вклад у загальну емність від фарадеївських процесів є мінімальний [6], а порівняно велике значення емності забезпечується в основному за рахунок накопичення заряду у ПЕШ.

4. ВИСНОВКИ

Первинна карбонізація сировини рослинного походження при температурі 300 °С протягом 30 хв, та подальша активація ортофосфорною кислотою, дає можливість отримати нанопористий вуглецевий матеріал з питомою емністю до 185 Ф/г.

Хімічна активація вихідної сировини ортофосфорною кислотою приводить до утворення мезопористого вуглецевого матеріалу з питомою площею поверхні 1420 м²/г, та питомою електроємністю 108 Ф/г.

З'ясовано, що збільшення концентрації ортофосфорної кислоти вдвічі, при хімічній активації карбонізованого вуглецю зумовлює спад його електроємності на 6-20 %.

Удельные энергетические характеристики нанопористого углерода, активированного ортофосфорной кислотой

Б.И. Рачий, В.К. Остафийчук, И.М. Будзуляк, Н.Я. Иваничок

*Прикарпатский национальный университет имени Василия Стефаника,
ул. Шевченко, 57, 76025 Ивано-Франковск, Украина*

В данной работе исследовали влияние количества ортофосфорной кислоты на формирование структуры нанопористых углеродных материалов (НУМ), полученных из сырья растительного происхождения. По результатам вольтамперометрии определены удельные емкостные характеристики НУМ, а также установлены условия его синтеза с оптимальными энергетическими параметрами. Показано, что уменьшение количества лигноцеллюлозных веществ в объеме прекурсора в результате карбонизации, приводит к спаду удельной емкости НУМ примерно на 6-20 %.

Ключевые слова: Нанопористый углеродный материал, Химическая активация, Ортофосфорная кислота, Удельная емкость.

Specific Energy Characteristics of Nanoporous Carbon Activated by Orthophosphoric Acid

B.I. Rachiy, V.K. Ostafiychuk, I.M. Budzulyak, N.Ya. Ivanichok

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., 76000 Ivano-Frankivsk, Ukraine

This paper investigated the effect of the amount of phosphoric acid on the structure nanoporous carbon materials (NCM) obtained from raw materials of plant origin. The results voltammetry defined specific capacitance characteristics of NCM and conditions its synthesis with optimal energy parameters established. It is shown that reducing the number of lignin-cellulose materials in precursor volume due to carbonization leads to a decline in specific capacity of NCM approximately 6-20 %.

Keywords: Nanoporous carbon material, Chemical activation, Orthophosphoric acid, Specific capacity.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. H. Marsh, E. Heintz, F. Rodriguez-Reinoso, *Introduction to Carbon Technologies* (Spain, Alicante: University of Alicante: 1997).
2. J.-B. Donnet, R.C. Bansal, M.-J. Wang, *Carbon Black: Science and Technology, Second Edition, Revised and Expanded* (New York: Marcel Dekker: 1993).
3. D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorósa, A. Linares-Solano, S. Shiraihib, H. Kuriharab, A. Oyab, *Carbon* **41**, 1765 (2003).
4. H. Teng, T.-S. Yen, L.-Y. Hsu, *Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation* (Department of Chemical Engineering, National Cheng Kung University, Tainan 70101, Taiwan).
5. F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D. Tascon, *Carbon* **39**, 1103 (2001).
6. Б.К. Остафійчук, Б.І. Рачій, І.І. Будзюляк, О.Д. Маромета, *ФХТТ* **9** № 1, 77 (2008) (B.K. Ostafiychuk, B.I. Rachiy, I.I. Budzulyak, O.D. Mahometa, *Phys. Chem. Solid State* **9** No 1, 77 (2008)).
7. Н.В. Сыч, В.В. Стрелко, Н.Н. Цыба, А.М. Пузий, *Доп. НАН України*. **7**, 144 (2009) (N.V. Sych, V.V. Strelko, N.N. Tsyba, A.M. Puzyu, *Dop. NAN Ukraine*. **7**, 144 (2009)).
8. С. Грег, К. Синг, *Адсорбция, удельная поверхность, пористость* (Москва: Мир: 1984) (S. Greg, S. Sing, *Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'* (Moskva: Mir: 1984)).
9. P. Kurzweil, *The 12-th International Seminar on "Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices"*, 18 (USA: Florida: Deerfield Beach: 2004).
10. В.А. Горлов, Л.А. Погортина, С.Е. Шилекова, С.Д. Федосеев, *Изв. АН СССР, Сер. Хим.* **3**, 713 (1990) (V.A. Kozlov, L.A. Pogortina, S.Ye. Shilova, S.D. Fedoseyev, *Izv. AN SSSR, Ser. Khim.* **3**, 713 (1990)).
11. J. Xua, L. Chena, H. Qua, Y. Jiaoa, J. Xiea, G. Xingb, *App. Surf. Sci.* **320**, 674 (2014).
12. R. Razuan, Q. Chen, K.N. Finney, N.V. Russell, V.N. Sharifi, J. Swithenbank, *Fuel Proc. Tech.* **92** No 12, 2219 (2011).
13. А.П. Карнаухов, *Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов* (Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН: 1999) (A.P. Karnaukhov, *Adsorbtsiya. Tekstura dispersnykh i poristykh materialov* (Novosibirsk: Nauka. Sib. predpriyatiye RAN: 1999)).
14. H. Wang, L. Pilon, *Electrochim. Acta* **64**, 130 (2012).