

**І.В. Семків, В.М. Ващинський, А.І. Кашуба, М.В. Соловійов, І.Є. Лопатинський, Ф.М. Гончар,
В.М. Куньо, В.Б. Стахура**

Національний університет «Львівська політехніка»

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ

Методами скануючої електронної мікроскопії та малокутової X-променевої дифрактометрії досліджено структуру пористого вуглецю, отриманого із рослинної сировини. Інтегральне дослідження елементного складу показало присутність великої кількості зв'язаного кисню на поверхні вуглецю та низький відсоток домішок. Показано, що вуглецевий матеріал володіє високорозвиненою питомою поверхнею, а основний вклад у загальний об'єм вносять пори розміром 1,232-10 нм.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, фрактальна структура, площа питомої поверхні, радіус пор.

**I.V. Semkiv, V.M. Vashchynskyi, A.I. Kashuba, M.V. Solovyov, I.E. Lopatynskyi, F.M. Honchar,
V.M. Kunyo, V.B. Stakhura**

STRUCTURAL, MORPHOLOGICAL AND ADSORPTIVE PROPERTIES OF POROUS CARBON MATERIAL

The structural and adsorption characteristics of porous carbon material (PCM) have been investigated in the article using the methods of low-temperature nitrogen adsorption and scanning electron microscopy. Microporous carbon samples have been obtained on the basis of bio-containing raw materials of plant origin. Calculations of the total volume and pore size distribution have made it possible to establish the relationship between these parameters and to draw conclusions about the possibility of using this carbon material as an electrode component for electric energy storage.

The method of small-angle X-ray scattering has also been used to study the porous structure of the sample. The fractal dimension of the surface decreases and significant changes are observed in the pore volume distribution of PCM samples with an increase in the average pore radius of the sample under study. Based on the obtained results of the study, the sample density is $\rho = 0.43 \text{ g/cm}^3$. In addition, an important characteristic of carbon material is porosity, and for the sample CSTR-36B, it is equal to $w = 0.83$.

An integral study of the elemental composition has shown the presence of a large amount of bound oxygen on the carbon surface and a low percentage of impurities. It is revealed that the carbon material has a highly developed specific surface, and the main contribution to the total volume is made by pores with a size of 1.232-10 nm.

Keywords: porous carbon material, fractal structure, specific surface area, pore radius.

Постановка проблеми. Електрохімічні конденсатори (ЕК) це одне з найбільш важливих досягнень за останні роки в області збереження і перетворення енергії [1]. На відміну від батарей, в яких перетворення енергії отримується за рахунок електрохімічних редокс реакцій, ЕК базуються на електростатичних взаємодіях, тобто електричний заряд накопичується в подвійному шарі. Перевагою цих пристроїв є їх оборотність. Оскільки електростатичні взаємодії набагато менш шкідливі для електродів і стабільності розчину, ніж електрохімічні редокс реакції, ЕК можуть бути заряджені і розряджені сотні тисяч разів [2]. Однак, головним недоліком цих пристроїв є їх відносно низька густина енергії в порівнянні з перезарядними батареями. Щоб отримати прийнятну гуштину енергії ЕК, вільна площа поверхні електроду і робоча напруга повинні бути настільки високими настільки це можливо. Щоб виконати ці вимоги використовуються електроди з високою розвиненою пористою поверхнею і надається перевага неводним електролітам. Такі електроліти можуть забезпечити потрібне високе значення електрохімічної напруги, приймаючи до уваги, що вуглець це один з найбільш стійких матеріалів електроду в широкій області потенціалу.

Окрім використання пористих вуглецевих матеріалів в якості електродів ЕК, вони важливі і в інших електроадсорбційних процесах, таких як дистиляція води [3] і інші збагачуючі процеси [4]. Електроди з високою розвиненою поверхнею повинні бути оптимізовані і за високою розвиненою поверхнею (ємність) і за розміром пор (кінетика). Відношення між цими двома факторами піднімає ряд важливих питань відносно точності моделі газової адсорбції, яку за звичай використовують для визначення площі вільної поверхні електроду, розподілу пор за розміром і ефективних розмірів іонів в порах у відношенні до їх ступеня сольватації. Наприклад, важливо знати до якого ступеня і при якому максимальному потенціалі сольватна оболонка іона повністю чи частково проникає в пору.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В роботі [5] авторами встановлено залежність

© *І.В. Семків, В.М. Ващинський, А.І. Кашуба, М.В. Соловійов, І.Є. Лопатинський, Ф.М. Гончар,
В.М. Куньо, В.Б. Стахура*

між структурно-морфологічними параметрами та частотно-температурними залежностями електропровідності пористих вуглецевих матеріалів, отриманих карбонізацією волокон конопель. Окрім того, досліджено вплив обробки азотною кислотою та додаткового відпалу на рух носіїв заряду у вуглецевих матеріалах, карбонізованих в інтервалі температур 500–1000°C.

У статті [6] методом низькотемпературної сорбції азоту та скануючої електронної мікроскопії досліджено структурно-адсорбційні характеристики пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ), отриманих шляхом термохімічної активації рослинної сировини ортофосфорною кислотою з різним масовим співвідношенням. Зразки пористого вуглецевого матеріалу можуть бути отримані шляхом карбонізації біовмісної сировини, наприклад, шкаралупи волоського горіха. Методом малокутового рентгенівського розсіювання встановлено, що фрактальна розмірність поверхні збільшується та спостерігаються суттєві зміни в розподілі об'єму пор отриманих ПВМ зі збільшенням температури карбонізації [7].

Мета статті. Дослідження структурно-морфологічних властивостей вуглецевого матеріалу та порівняння основних параметрів поверхні вуглецю, отриманих методами адсорбційної порометрії та малокутового рентгенівського розсіювання.

Постановка задачі. Для дослідження було використано пористий вуглецевий матеріал, виготовлений у National Institute of Coal (Ов'єдо, Іспанія) з присвоєною йому назвою CSTR-36B. Морфологію поверхні та елементний склад зразків досліджували з використанням растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02 (Selmi, Україна) з енергодисперсійним мікроаналізатором. Вимірювання спектрів малокутового розсіювання проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в CuK_α випромінюванні, ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу LiF, в режимі проходження пучка рентгенівського випромінювання через зразок. Вихідні сигнали детектора аналізували за допомогою електронно-обчислювального комплексу УЕВУ-3М, спряженого з комп'ютером. Для обмеження паразитного розсіювання від монокристала-монокроматора та вхідних щілин, а також зменшення інтенсивності фонового розсіювання використовували коліматори первинного та розсіяного променів. Використання колімаційної системи дозволяє проводити вимірювання спектрів малокутового розсіювання, починаючи з $s=0,1 \text{ нм}^{-1}$, де $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(2\theta)$ – хвильовий вектор, 2θ – кут розсіювання. Ширина приймальної щілини детектора 0,1 мм забезпечувала кутове розділення $\Delta 2\theta = 0,03$. Реєстрація розсіяного випромінювання проводилась в режимі сканування кроком $0,05^\circ$, час експозиції $\tau = 125 \text{ с}$. В ділянці найменших кутів розсіювання на розсіяне випромінювання накладається первинний пучок, послаблений поглинанням у зразку. З метою виключення впливу первинного пучка на інтенсивність розсіювання використовували наступне співвідношення:

$$I^*2\theta = I_{\text{exp}(2\theta)} - T \cdot I_0(2\theta), \quad (1)$$

де $I^*2\theta$ – істинна інтенсивність розсіювання, $I_{\text{exp}(2\theta)}$ – експериментальна інтенсивність розсіювання, $I_0(2\theta)$ – розподіл інтенсивності первинного пучка, $T = \frac{I_{\text{exp}(0)}}{I_0(0)}$ – коефіцієнт трансмісії (частка інтенсивності первинного пучка, що проходить через зразок при нульовому положенні детектора). Для визначення коефіцієнта трансмісії проводили вимірювання інтенсивності розсіювання в положенні детектора методом поглинальних фільтрів. Визначення структурно-адсорбційних характеристик пористих вуглецевих матеріалів проводили за допомогою сорбції азоту за температури $T = 77 \text{ К}$ на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при 453 К протягом 20 годин.

Виклад основного матеріалу. Мікрофотографії досліджуваного матеріалу за різних збільшень поверхні, зерен та мікропор розташованих у зернах показано на рис. 1-2. За малих збільшень ($\times 100$ і $\times 200$) спостерігається неоднорідність поверхні. Зерна нерегулярних форм з характерними розмірами 40–60 мкм мають хаотично розташовані на своїх поверхнях пори. Зерна менших розмірів з порами правильних геометричних форм на поверхні могли утворитися у результаті механічного руйнування більших фрагментів.

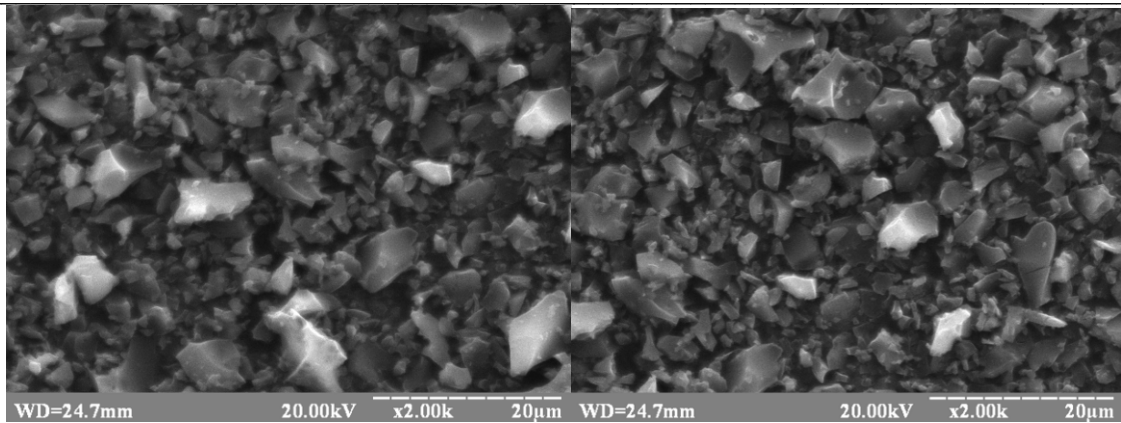


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні пористого вуглецевого матеріалу CSTR-36B за збільшення $\times 2000$

Пори мають правильну геометричну форму схожу на ямки травлення у ізотропному матеріалі та мають нерівномірне розташування (рис. 2).

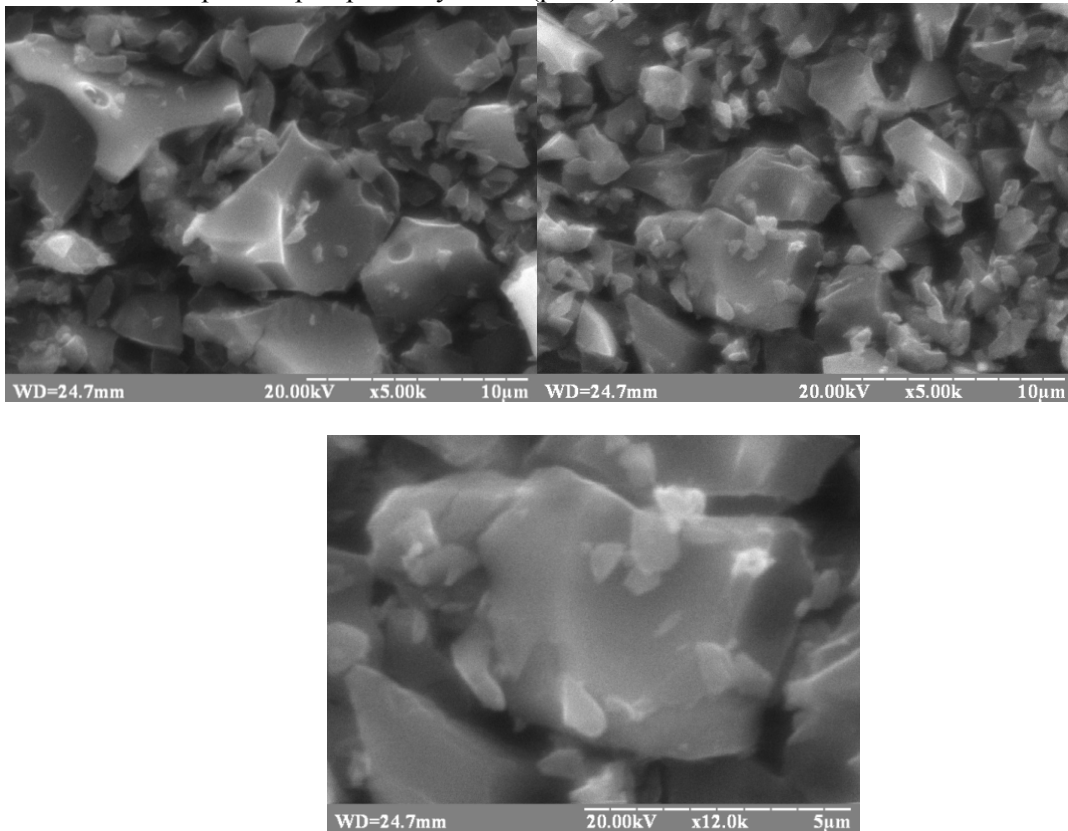


Рис. 2. Мікрофотографії поверхні CSTR-36B за різних збільшень поверхні і гранул

Спостерігаються дві групи пор з середніми діаметрами $1,5 \pm 0,4$ та 10 ± 3 мкм. Дефекти, що утворилися у результаті з'єднання декількох пор (рис. 2) мають розміри більші за 30 мкм і становлять елемент форми зерна.

Для досліджуваного ПВМ додатково проведено інтегральне дослідження елементного складу (рис. 3). Використана прискорююча напруга дозволила провести аналіз на глибину до 1 мкм. Вимірювання проводили у кількох місцях, усереднені дані масового вмісту домішок наведені у табл. 1. Сумарний вміст усіх домішок становить $0,68 \pm 0,13$ масових відсотків. Особливістю зразка є незначна кількість домішок та досить високий вміст зв'язаного кисню (рис. 3б).

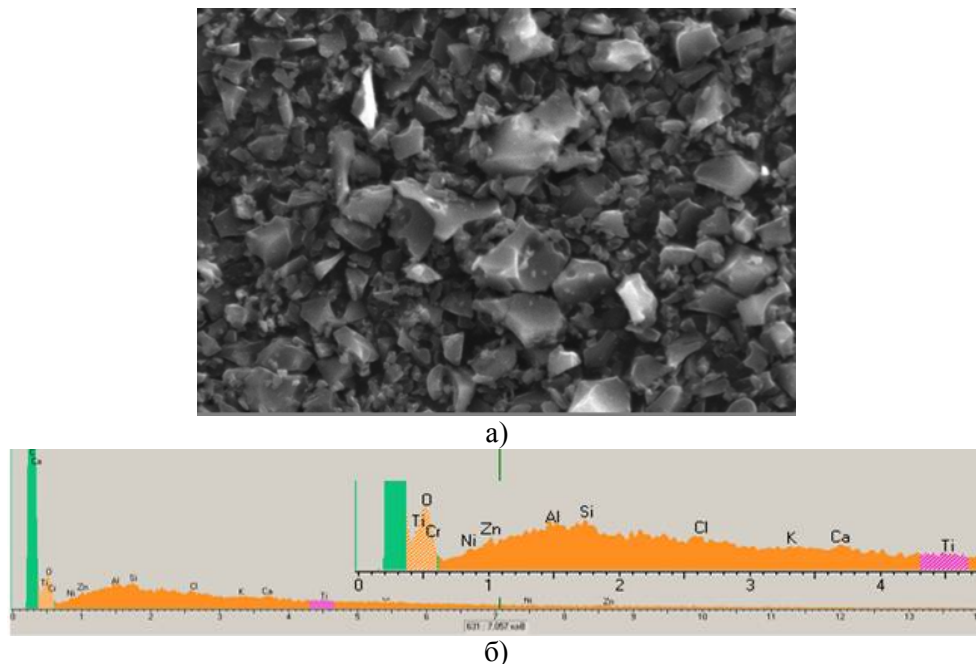


Рис. 3. Спектральні залежності характеристичного X-випромінювання (б) інтегрально зібраного з площі зразка представлені на (а).

Табл. 1

Елементний склад досліджуваного вуглецевого матеріалу

| Елемент | Інтенсивність піку | Похибка, % | Вміст, мас. % |
|---------|--------------------|------------|---------------|
| Mg | 29 | 50,18 | 0,04±0,01 |
| Al | 171 | 9,12 | 0,11±0,02 |
| Si | 194 | 8,07 | 0,16±0,01 |
| S | 42 | 30,62 | 0,05±0,01 |
| Cl | 67 | 18,72 | 0,05±0,01 |
| K | 32 | 35,25 | 0,02±0,01 |
| Ca | 113 | 10,01 | 0,07±0,02 |
| Ti | 36 | 26,13 | 0,03±0,01 |
| Cr | 28 | 29,86 | 0,02±0,01 |
| Ni | 17 | 39,18 | 0,02±0,01 |
| Zn | 34 | 17,33 | 0,11±0,01 |
| Sum | | | 0,68±0,13 |

Метод фрактального аналізу є ефективним засобом для опису геометричних і структурних властивостей фрактальних поверхонь і пористих структур [8-9]. З метою виключення впливу первинного пучка на інтенсивність розсіяння використовували методику, подану в [10]. Для її визначення методом МКРР, виникає необхідність в розрахунку інваріантів інтенсивності розсіяння.

Для розрахунку таких інваріантів, як площа поверхні та об'єм пор, розглядають асимптотичну поведінку інтенсивності на великих кутах розсіяння ($s \rightarrow \infty$), відому як закон Порода:

$$I(s) = I_p + \frac{K_p}{s^4} \quad (2)$$

де I_p – постійна величина, яка характеризує внесок атомного розсіяння в інтенсивність малокутового розсіяння, а константа Порода K_p є пропорційною до повної площі поверхні пор. Розрахунок параметрів I_p та K_p виконується шляхом побудови графіків залежностей $s^4 I(s) = f(s^4)$. Тоді, виділивши на графіках лінійні ділянки при $s \rightarrow \infty$, параметри I_p та K_p можна визначити методом найменших квадратів. Визначивши константу Порода, можна розрахувати інваріант Порода, значення якого пропорційне до об'єму пор:

© І.В. Семків, В.М. Ващинський, А.І. Кашуба, М.В. Соловійов, І.Є. Лопатинський, Ф.М. Гончар, В.М. Куньо, В.Б. Стахура

$$Q_p = \int_0^{s_{\max}} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{s_{\max}^3},$$

де s_{\max} – максимальне значення хвильового вектора. Питому площу поверхні пор обчислюють за формулою:

$$\frac{S}{m} = \frac{\pi w(1-w)K_p}{\rho_m Q_p} \quad (3)$$

де w – об'ємна частка пор, ρ_m – реальна густина матеріалу.

Крива інтенсивності розсіяння пористого вуглецевого матеріалу CSTR-36B представлена на рис. 4. Пік інтенсивності при малих значеннях хвильового вектора $s = 0,07 - 0,5 \text{ nm}^{-1}$ вказує на збільшення частки пор більших розмірів. В даному інтервалі інтенсивність лінійно спадає з показником залежності $n^{\frac{2}{3}}$, що свідчить про полідисперсний характер розподілу пор.

З графіків залежності функції розподілу радіусів пор (рис. 5) бачимо, що у вихідному зразку переважаючими є пори з радіусом $23,61 \text{ \AA}$, проте присутня незначна частка пор розмірів 65 \AA , 95 \AA та 130 \AA . Збільшення ефективних розмірів пор призводить до зменшення питомої площі поверхні.

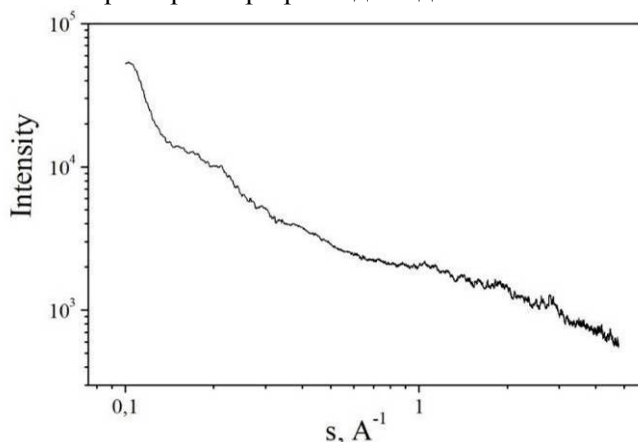


Рис. 4. Крива інтенсивності розсіяння ПВМ CSTR-36B

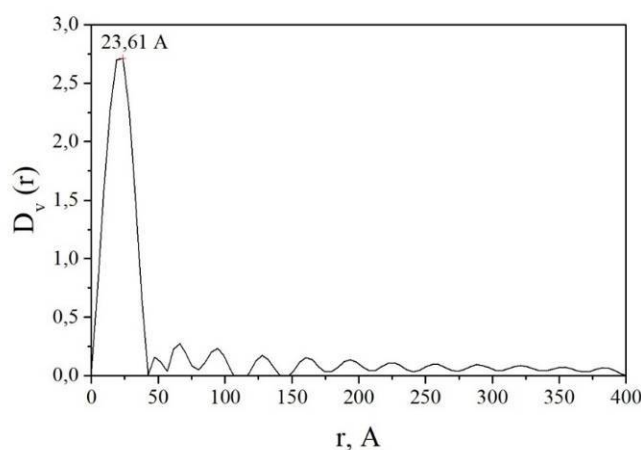


Рис. 5. Функції розподілу радіусів пор пористого вуглецевого матеріалу CSTR-36B

На основі отриманих результатів дослідження МКРР отримано густина зразка, яка для пористого вуглецевого матеріалу CSTR-36B становить $\rho = 0,43 \text{ г/см}^3$. Крім цього важливою характеристикою вуглецевого матеріалу є поруватість і для зразка CSTR-36B є рівною $w = 0,83$. Для пористого вуглецевого матеріалу CSTR-36B параметри матеріалу становлять $K_p = 98,3 \text{ \AA}^4$, $Q_p = 1980 \text{ \AA}^3$, $S = 1560 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для достовірності результатів щодо пористої структури досліджуваного ПВМ додатково були використані наступні методи адсорбційної порометрії: 1) метод ВДН, запропонований Barret, Joyner і Halenda; 2) метод ДН, запропонований Dollimore і Neal; 3) t-метод для визначення розподілу мікропор за розмірами; 4) метод DFT (Density Functional Theory), який базується на теорії функціоналу густини. На рис. 6 представлено розподіл пор за розмірами визначений

методом DFT. З отриманих даних видно, що у зразку CSTR-36В вклад у питому площу поверхні і загальний об'єм пор роблять нанопори та мікропори, розмірами 1,232-10нм. На рис. 7 зображено розподіл об'єму пор від їх діаметру.

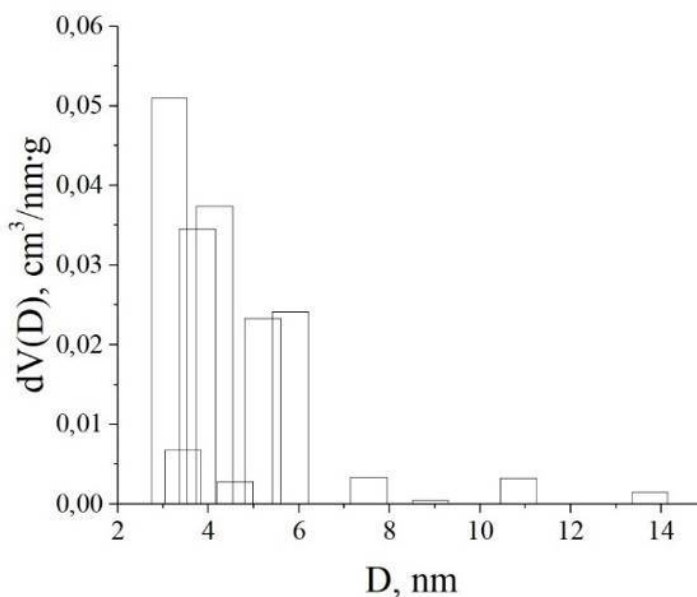


Рис. 6. Розподіл пор за розмірами у CSTR-36В

Результати обох методів структурно-морфологічних параметрів досліджуваного зразка, а саме розподіл пор за розмірами та їх середній діаметр узгоджуються та підтверджуються.

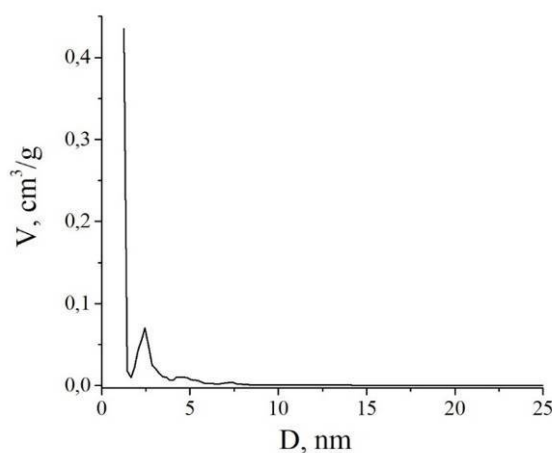


Рис. 7. Залежність об'єму пор у CSTR-36В від їх діаметру

Висновки. Досліджено морфологію поверхні та елементний склад пористого вуглецевого матеріалу CSTR-36В. На мікрофотографіях спостерігаються зерна неправильних форм з різними розмірами починаючи від сколів менших 0,5 мкм до поодиноких довжиною 100 мкм. Дослідження елементного складу зразків показали, що CSTR-36В характеризується сумарним вмістом усіх домішок – $0,68 \pm 0,13$ масових відсотків. Методом малокутового рентгенівського розсіяння з графіків залежності інтенсивності розсіяння визначено густину матеріалу, що становить $\rho = 0,43$ г/см³. Показано, що матеріал характеризується переважно мікропористою структурою, а основний вклад в загальну площу роблять пори розміром 1,232-10нм.

Список використаних джерел:

1. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Миронюк І.Ф. Наноматеріали в пристроях генерування і накопичення електричної енергії: монографія. *Ів-Фр-к: ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника*. 2007. 199 с.
2. Григорчак І.І. Молекулярні накопичувачі енергії: основні засади та новітні напрямки технологій. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2002. Т. 3, № 14. С. 7-25.

3. Farmer J. C., Fix D. V., Mack G. V., Pekala R. W., and Poco J. F. Capacitive Deionization of NaCl and NaNO₃ Solutions with Carbon Aerogel Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol 143. P. 159-169. DOI: [10.1149/1.1836402](https://doi.org/10.1149/1.1836402)
4. Andelman M. Ionic Group Derivatized Nano Porous Carbon Electrodes for Capacitive Deionization. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering.* 2014. Vol.2, № 3. P.16 - 22. DOI: [10.4236/msce.2014.23002](https://doi.org/10.4236/msce.2014.23002)
5. Kotsyubynsky V., Rachiy B., Boychuk V., Budzulyak I., Turovska L., Hodlevska M. Correlation between structural properties and electrical conductivity of porous carbon derived from hemp bast fiber. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2022. Vol.30, iss.8. P.1. – 10. DOI: [10.1080/1536383X.2022.2033729](https://doi.org/10.1080/1536383X.2022.2033729)
6. Ostafiychuk B. K., Lisovskiy R. P., Zamil A-SAH., Rachiy B. I., Kotsyubynsky V. O., Kolkovsky P. I., Merena R. I., Hrubiak A. B. Effect of orthophosphoric acid on morphology of nanoporous carbon materials. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2019. Vol. 11, № 3. P. 03036-1-03036-6. DOI: [10.21272/jnep.11\(3\).03036](https://doi.org/10.21272/jnep.11(3).03036)
7. Ivanichok N. Y., Ivanichok O. M., Kolkovsky P. I., Rachiy B. I., Sklepova S.-VS., Kulyk Yu. O., Bachuk V. V. Porous structure of carbon materials obtained from the shell of walnuts. *Physics and Chemistry of Solid State.* 2022. Vol. 23, № 1. P. 172-178. DOI: [10.15330/pcss.23.1.172-178](https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.172-178)
8. Miller S., Reifenberger R. Improved method for fractal analysis using scanning probe microscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures.* 1992. Vol. 10, № 3. P.1203-1207. DOI: [10.1116/1.585887](https://doi.org/10.1116/1.585887)
9. Van der Putten D., Moonen J.T., Brom H.B., Brokken-Zijp J.C.M., Michels M.A.I. Evidence for superlocalization on a fractal network in conductive carbon-black polymer composites. *Physical Review Letters.* 1992. Vol. 69, № 3. P.494-497. DOI: [10.1103/PhysRevLett.69.494](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.494)
10. Vashchynskiy V.M., Boychuk A.M., Vashchynska Ya.B. Structural Properties of Porous Carbon Material Formation Activated with Potassium Hydroxide. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2019. Vol. 11, № 3. P. 03012-1-03012-5. DOI: [10.21272/jnep.11\(3\).03012](https://doi.org/10.21272/jnep.11(3).03012)