

О.Д. Магомета, Б.К. Остафійчук, Я.Т. Соловко, Б.І.Рачій,
І.І. Будзуляк, Л.С. Яблонь

Дегідрогенізація нанопористого вуглецю в ізотермічних умовах

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, ivan-budzulyak@rambler.ru, тел: +(03422) 59-61-82*

Досліджено вплив ізотермічної витримки нанопористого вуглецю на процес його дегідрогенізації. Показано, що зменшення маси зразка при ізотермічній витримці протягом 5 год. при температурах 500-600 °С спричинена виділенням водню з структури нанопористого вуглецю. Основними причинами цього процесу являються розриви зв'язків С-С або С-Н за вільнорадикальним механізмом, які супроводжуються крекінгом вуглецевої матриці. Дослідження хімічного складу продуктів терморозпаду за допомогою вторинної мас-спектрометрії підтверджує втрату водню кластерами, які утворюються при бомбардуванні вихідного матеріалу іонами аргону.

Ключові слова: дегідрогенізація, нанопористий вуглець, ізотермічний процес, термогравіметрія, диференціально-термічний аналіз.

Стаття постулила до редакції 15.06.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

Вступ

Унікальна здатність атомів вуглецю утворювати валентні стани з різною гібридизацією атомних орбіталей створює передумови для формування різних наноконструкцій на основі аморфного вуглецю, які можуть містити навіть нанокластери металів [1]. Особливий інтерес представляють нанопористі вуглецеві структури типу a -C, які містять суміш нанорозмірних фрагментів із sp^1 , sp^2 і sp^3 - зв'язками, оскільки дані структури становлять значний науковий і практичний інтерес як матеріал для створення конденсаторних систем надвеликої ємності. В основному пористий вуглецевий матеріал містить переважно нанорозмірні фрагменти sp^2 - зв'язаного вуглецю при значному вмісті водню (~ 60 % від кількості атомів вуглецю) [2]. Проте, наявність водню у матриці вуглецевого матеріалу є не завжди бажаною у плані його практичного використання.

Тому метою нашої роботи було дослідження можливостей зменшення атомів водню (дегідрогенізація) у матриці аморфного вуглецевого матеріалу внаслідок ізотермічної високотемпературної витримки, встановлення причин цього процесу, а також з'ясування хімізму утворення продуктів терморозпаду.

І. Об'єкти і методи дослідження

Вихідний аморфний вуглецевий матеріал отримано із сировини рослинного походження (шкарлупа кокосу і фісташок, кісточка абрикос, слив, вишень) шляхом карбонізації при температурі 900 °С. У результаті карбонізації отримано матеріал, який містить близько 98 % вуглецю. Його властивості залежать від багатьох чинників, зокрема сорту вихідної вуглецевмісної сировини, середовища, в якому відбувається карбонізація та активація (газ, рідина), температури і тиску в реакторі [3].

Методами термогравіметрії і диференціально-термічного аналізу на синхронному термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter (фірми NETZSCH) досліджувались характеристики отриманого вуглецевого матеріалу при його нагріванні в температурному інтервалі 25-1000 °С. Крім того, зміну маси Δm і тепла досліджували на зразках, витриманих при температурах 300, 400, 500 та 600 °С протягом 5 год.

Стан і морфологію поверхні вуглецевих частинок вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-6490LV до JEOL Ltd., обладнаного енергодисперсійним мікроаналізатором INCA Energy 350 Premium із кремнієвим дрейфовим детектором, спектрометром із хвильовою дисперсією INCA Wave 500 та детектором дифракції зворотно відбитих електронів HKL Channel 5 EBSD виробництва OXFORD Instruments Analytical Ltd. Прискорююча

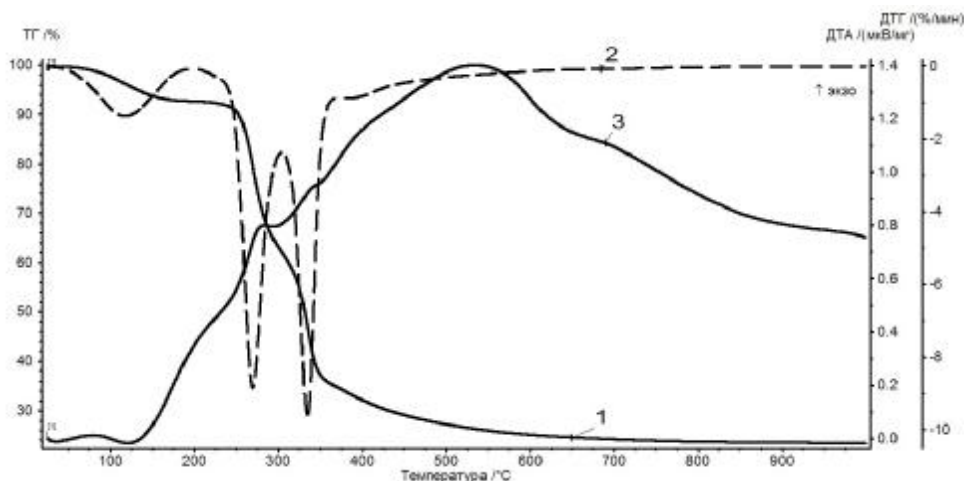


Рис. 1. Термограма подрібненої шкарлупи горіхів фісташок (1–ТГ, 2 –ДТГ, 3–ДТА).

напруга становила 20 кВ, струм пучка 7 нА. Для вивчення морфології зразка зображення реєструвалося у режимі вторинних електронів. Реєстрація зображення у відбитих електронах дозволяла оцінити наявність тих чи інших домішок у нанопористому вуглеці.

Дослідження елементного складу до і після ізотермічної витримки нанопористого вуглецю було виконано і на мас-спектрометрі MS-7201 з іонним джерелом типу Пеннінга, яке забезпечує первинний іонний струм іонів Ag^+ з енергією 3-5 кеВ та густиною ≤ 5 мкА/мм². Діаметр плями травлення становив 1-3 мм. Кут падіння первинних іонів відносно нормалі до поверхні зразків становив 45°. Тиск залишкових газів в камері об'єкту не перевищував $(7\div 8) \cdot 10^{-6}$ Па, парціальний тиск робочого газу при працюючому джерелі іонів – $(4\div 12) \cdot 10^{-5}$ Па.

II. Результати та їх обговорення

Аналіз отриманих залежностей, зокрема для шкарлупи фісташок (рис. 1, крива ТГ), дає підстави стверджувати, що при температурах від 25 °С до 350 °С маса зразків зменшується на ~ 60 %, внаслідок вигорання органіки вихідної сировини. Цьому процесу сприяє кисень, який входить до складу органічних сполук вихідної сировини, тому при температурах 250-350 °С досліджуваний зразок в основному втрачає кисень. При цьому, в даній області температур спостерігаються два екзотермічні ефекти (рис. 1, крива ДТА), які відповідають за розклад целюлози і лігніну [4]. При температурах 250-270 °С, в залежності від сорту вихідної сировини, розкладається целюлоза, а при температурах вищих 320 °С – лігнін.

Подальше збільшення температури (вище 550 °С) веде до поглинання тепла (рис. 1, крива ДТА), яке найбільш імовірно пов'язане із виділенням водню, а також із структурними перетвореннями вуглецевої матриці. Підтвердженням цьому є зміна маси вуглецевого матеріалу при його ізотермічній п'ятигодинній витримці при температурах 300, 400, 500 та 600 °С (рис. 2). Як видно з рис. 2 при даних

умовах відсутні екзо- і ендотермічні ефекти, тобто дана зміна маси не зв'язана з виділенням продуктів реакції з киснем, а тому зміна маси (табл. 1, рис. 2) найбільш ймовірно спричинена виділенням атомів водню [4].

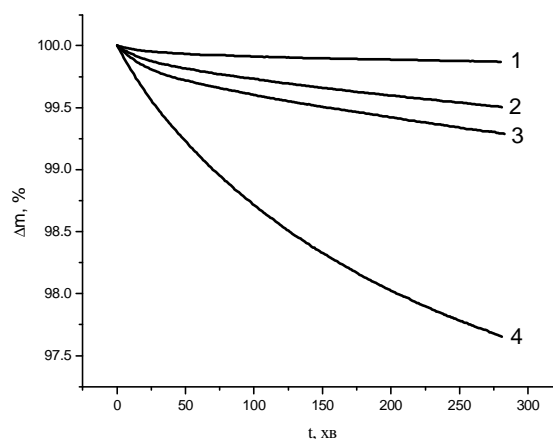


Рис. 2. Зміна маси (у %) після п'ятигодинного обгару (ізотермічні сегменти) порошкоподібного карбонізованого вуглецю при температурах: 1 – 300 °С, 2 – 400 °С, 3 – 500 і 4 – 600 °С.

Таблиця 1

Зміна маси (у % відносно кількості атомів вуглецю) від температури при п'ятигодинній витримці порошкоподібного карбонізованого вуглецю

T, °C	Δm, %
300	0,15
400	0,35
500	0,50
600	0,80

Важливими характеристиками змін, що відбуваються в структурі вихідних матеріалів на молекулярному рівні, є дані про елементний склад, зокрема значення атомних співвідношень С/Н і С/О та середньостатистичні показники (ступінь конденсованості і ступінь ароматичності вугілля).

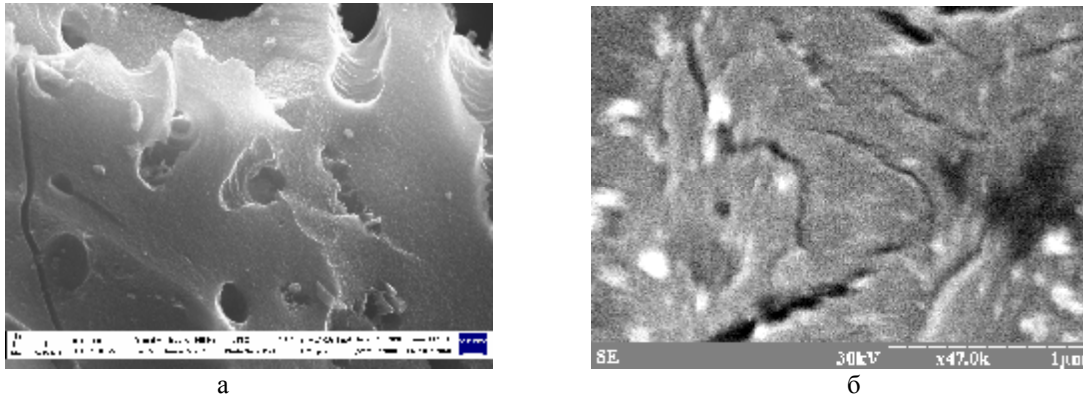


Рис. 3. РЕМ-зображення поверхні карбонізованого кокосового вуглецевого матеріалу після ізотермічної витримки: а) 180 хв при температурі 400 °С; б) 60 хв при температурі 500 °С

Ступінь ароматичності в розглядуваному температурному інтервалі змінюється мало. Хімізм утворення конденсованих ароматичних структур до кінця не досліджений, оскільки невідомо чи утворюються вони шляхом послідовного приєднання невеликих фрагментів, чи за типом реакцій поліконденсації утворених спочатку ароматичних «мономерних» сполук [2].

Крім того, поверхня активованого вугілля характеризується типом і числом функціональних кисневмісних груп. Відомо, що інтенсивне зниження вмісту водню [4], на підставі зміни атомних співвідношень С/Н, спостерігається при температурах вищих 600 °С, а С/О – до 600 °С. Видалення кисню при більш високих температурах сповільнюється, однак повного видалення кисню не вдається досягти навіть при температурі 1500 °С (при 1500 °С його вміст становить 0,09% від маси вугілля [4]).

Виділення водню з нанопористого вуглецю при ізотермічних умовах відбувається за рахунок того, що при високих температурах вуглеводні піддаються глибокому розпаду з розривом зв'язків С-С або С-Н. При цьому утворюються продукти, склад яких залежить від умов термічної дії (температури, тиску, тривалості нагрівання) і від природи вуглеводню. Наприклад, метан розпадається головним чином на вуглець і водень, при температурі вище 1600 °С, а також при тривалому нагріванні до 800-1600 °С [4]. Первинними продуктами хімічної реакції при термічному розпаді вуглеводнів є вільні радикали, які вступають потім у взаємодію між собою та з іншими молекулами. Механізм цього процесу досить складний. Хімічні реакції при термічному розпаді вуглеводнів призводять до появи тріщин на поверхні зразка (крекінгу) (рис. 3).

Із рис. 3 видно, що витримка при 400 °С не призводить до руйнування поверхні вуглецевого матеріалу. При 500 °С видно чітко порушені ділянки, тобто збільшення температури на 100 °С призвело до інтенсивних змін поверхневої структури. Це свідчить про існування оптимальної температури активаційного процесу реакції дегідрогенізації даних матеріалів. Слід відмітити, що оскільки всі зміни структури в процесі ізотермічної витримки супроводжуються вилученням водню, то не можна не

дооцінювати його роль в деградації матеріалу із-за руйнування пористої структури, яка і є визначальною в електрохімічних джерелах живлення [3].

Ще однією причиною руйнування поверхні при 500 °С (рис. 3, б) може бути інтенсивне виділення золи, яка присутня в структурі даного матеріалу. Проте, дане припущення не підтверджується даними термогравіметричного аналізу, тому найбільш ймовірно відповідальним за руйнування є процес дегідрогенізації.

Щодо хімізму утворення продуктів терморозпаду, то внаслідок піролізу целюлози [4] формується вуглецева структура із 4 атомів вуглецю, що залишаються після відщеплення від елементарних ланцюжків макромолекули С₁ і С₂ у вигляді моно- і діоксиду вуглецю. Одним із продуктів піролізу геміцелюлози є оцтова кислота, яка формує структури із 2 вуглецевих атомів. Згідно даних вторинної іонної мас-спектрометрії із вихідного аморфного вуглецевого матеріалу вибиваються кластери С₂Н₄, С₃Н₈ і С₄Н₈, а після ізотермічної витримки – СН, С₃Н₅, С₄Н₄ і С₄Н₆. Це підтверджує наші припущення про виділення водню під час ізотермічної обробки нанопористого вуглецю.

Висновки

Встановлено, що внаслідок п'ятигодинної ізотермічної витримки при температурах 300, 400, 500 і 600 °С нанопористого карбонізованого вуглецю зменшення маси обумовлена його дегідрогенізацією.

Основними причинами цього процесу являються розриви зв'язків С-С або С-Н за вільнорадикальним механізмом, які супроводжуються крекінгом вуглецевої матриці.

З'ясовано, що оптимальна температура активаційного процесу реакції дегідрогенізації даних матеріалів лежить в межах 500-600 °С.

Дослідження хімічного складу продуктів терморозпаду за допомогою вторинної мас-спектрометрії підтверджує втрату водню кластерами, які утворюються при бомбардуванні вихідного матеріалу іонами аргону.

Робота виконана за фінансової підтримки фонду CRDF(USAID) в рамках проекту UKX2-9200-IF-08 та МОН України.

Магомета О.Д. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, член-кореспондент НАН України, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Соловко Я.Т. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник кафедри матеріалознавства і

новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Рачій Б.І. – старший лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Будзуляк І.І. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Яблонь Л.С. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

- [1] С.Г. Ястребов, В.И. Иванов-Омский, Ф. Думитраче, К. Моршану. Рамановская спектроскопия аморфного углерода, модифицированная железом // *ФТП*, **37**(4), сс. 490-493 (2003).
- [2] A.C. Ferrari, J.Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Physical Review B*, **61**(20), pp. 14095-14107 (2000).
- [3] Отримання та модифікація нанопористого вуглецю для молекулярних накопичувачів електричної енергії / [А.П. Шпак, І.М. Будзуляк, Р.І. Мерена та ін.] // *Академіперіодика*, 82 с. (2006).
- [4] А.Н. Кислицын. *Пиролиз древесины. Химизм, кинетика, продукты, новые процессы.* Лесн. пром-сть, М. 312 с. (1990).

O.D. Magometa, B.K. Ostafiychuk, Y.T. Solovko, B.I. Rachiy,
I.I. Budzulyak, L.S. Yablon

The Dehydrogenation Nanoporous Carbon in Isothermal Terms

Stefanyk Precarpathion National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

The effect of isothermal aging of nanoporous carbon on process of its dehydrogenation is explored. It is shown, that decreasing of standard mass at isothermal aging for 5 h at temperatures of 500-600°C is due to a release of hydrogen from nanoporous carbon structure. The main reasons of this process are the breakages of C—C or C—H bonds through free-radical mechanism, which are accompanied by cracking of carbon matrix. The investigation of chemical composition of products of thermodecomposition by the method of second-ion mass spectrometry testifies the loss of hydrogen by clusters formed at bombardment of initial material by argon ions.