

**СИНТЕЗ И АДСОРБИОННЫЕ СВОЙСТВА
ВЫСОКОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ «КЕМЕРИТ»
ИЗ УГЛЕЙ, КОКСОВ И СОЕДИНЕНИЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ИХ
СТРУКТУРУ.**

А.В. Самаров¹, Ч.Н. Барнаков¹, А.П. Козлов¹, З.Р. Исмагилов^{1,2,3}

¹Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
г. Кемерово

²Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

В настоящее время пористые углеродные материалы (ПУМ) получили широкое распространение в качестве гемосорбентов, носителей катализаторов, материалов для электродов энергонакопительных устройств, композиционных материалов, адсорбентов для хроматографии, хранения газов и т.д. [1]. Однако известны способы получения ПУМ путем коксования (пиролиза) твердых органических материалов, в том числе гумусовых углей, твердых нефтяных остатков, а также их коксов, с последующей активацией их водяным паром или углекислым газом имеют главный недостаток: невозможность получения наноструктурированных углеродных материалов с высокой удельной поверхностью по БЭТ (более 2500 м²/г).

В научной [2,3,4] литературе описаны только два типа подобных пористых углеродных материалов с такими уникальными характеристиками: это пористые углеродные материалы AX-21 фирмы "Амосо" (США), получаемые окислением нефтяного пека (кокса) азотной кислотой (концентрация 20-80 масс%) и последующей обработкой щелочью (КОН) с получением плава, который пиролизуется при 600-900⁰С и полученные в лабораторных условиях чешскими исследователями пористые углеродные материалы из тефлона (фторопласта) [5]. Последние получают обработкой тефлона амальгамой лития при 100⁰С [6]. М.М.Дубинин [7] назвал оба эти типа пористых углеродных материалов микропористыми адсорбентами с предельно развитым для углеродных адсорбентов объемом микропор в 1,2-1,4 см³/г с полушириной в 1,2-1,4 нм. Однако, из-за сложной технологии пористые углеродные материалы из тефлона вообще не производятся (требуется длительная обработка горячей амальгамой, последующая очистка и отмыка от LiF и т.д.), а многочисленные работы с AX-21 появились лишь в самое последнее время в связи с перспективами использования этого относительно дорогого адсорбента для хранения водорода и метана в транспортных средствах с топливными ячейками.

Поставленная задача была решена [8] введением гидроксильной группы в ароматические структуры углеродных материалов путем сульфирования

или окисления, либо совместно – окисление и сульфирование ароматических структур как углеродистого сырья, такого как, гумусовые угли, а также углеродного - каменные угли и их коксы, а также нефтяные коксы.

В данной работе методом щелочно-кислотной карбонизации были получены образцы ПУМ «Кемерит», имеющие высокую удельную поверхность (до 3100 м²/г по БЭТ). Более подробная информация по синтезу углеродного материала «Кемерит» представлена в патенте [8]. В качестве предшественников (исходных веществ) использовались угли марок Ж и Г и индивидуальные органические соединения моделирующие их структуру (фенол, 8-оксихинолин), которые можно выделить из угля.

Технический анализ угля проведен методами соответствующими международной организации стандартизации ИСО 602-74, 562-74; элементный - ИСО 625-75 и представлен в табл. 1.

Таблица 1: Характеристика углей

марка угля	W ^a , масс. %	A ^d , масс. %	V ^{daf} , масс. %	C ^{daf} , масс. %	H ^{daf} , масс. %
Ж	1,0	11,8	30,1	85,4	5,6
Г	3,0	7,8	30,8	72,0	4,9

Измерения удельной поверхности проводили на установке ASAP-2400 (Micromeritics) по адсорбции азота при 77 К после предварительной тренировки образцов проводили при 200°C и остаточном давлении менее 0,001 мм.рт.ст. до прекращения газовыделения без контакта с атмосферой после тренировки. Расчет проводили по изотермам адсорбции по методике [9] в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,995 мм.рт.ст. На рис. 1 показаны типичные изотермы адсорбции и десорбции азота на пористом углеродном материале «Кемерит».

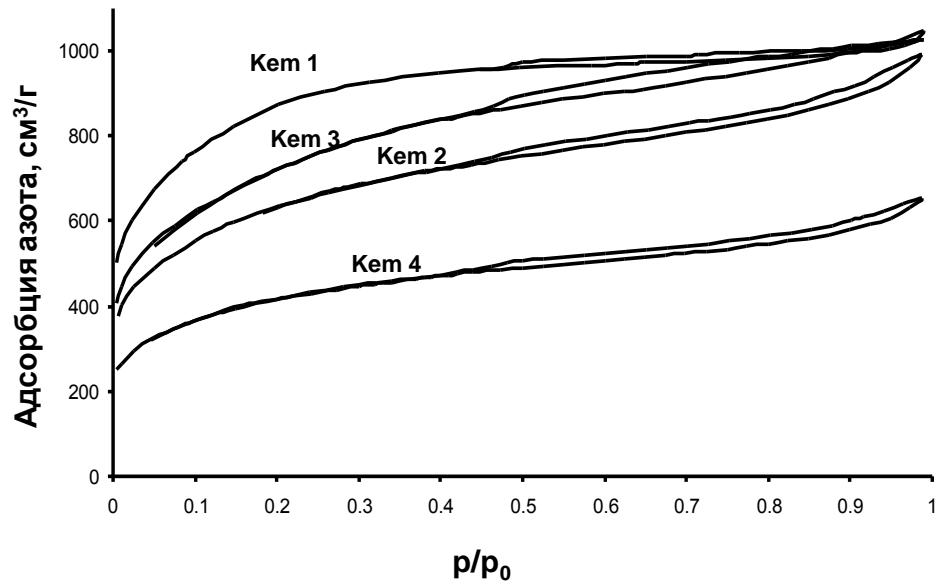


Рис. 1. Изотермы адсорбции/десорбции азота при 77К на образцах ПУМ «Кемерит».

Из данных изотерм по методу БЭТ [10] (по имени авторов уравнения - Брунауэра, Эммета, Тейлора) были вычислены текстурные характеристики синтезированных материалов (табл. 2). На сегодняшний день метод БЭТ является наиболее распространенным для измерения удельной поверхности различных ПУМ [11,12], что позволяет сравнивать их адсорбционные свойства друг с другом, при условии, что использовался один и тот же адсорбтив (например, азот).

Таблица 2. Текстурные характеристики ПУМ «Кемерит»

Образец	Исходный материал	$S_{БЭТ}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	S_{μ} , $\text{м}^2/\text{г}$	V_{μ} , $\text{см}^3/\text{г}$
Kem-1	Уголь марки Ж	3100	1,60	3050	1,12
Kem-2	Уголь марки Г	2240	1,53	1871	0,98
Kem-3	Фенол	2550	1,59	2235	1,21
Kem-4	8-оксихинолин	1470	1,01	1225	0,63

Представленные на рис. 1 изотермы адсорбции/десорбции азота характерны для изотерм I типа по классификации IUPAC, которые типичны именно для микропористых систем. Удельная поверхность $S_{БЭТ}$ и суммарный объем пор V_{Σ} этих образцов имеют $2500 - 3000 \text{ м}^2/\text{г}$ и $1,6 \text{ см}^3/\text{г}$, соответственно, такие высокие значения обеспечиваются, главным образом, за счет микропор. То есть, по изотермам адсорбции/десорбции образцы ПУМ, обозначенные как

Кем 1-4, отличаются только количеством поглощенного адсорбата. Поэтому участие гидроксильной группы ароматического кольца при образовании наноструктурированного углеродного материала совершенно очевидно. Эти адсорбенты можно охарактеризовать по следующим показателям: Индекс ТОС (Total Organic Carbon) 800 – 1500; йодное число 2700 – 3200; фенольное число 10 – 12 ; адсорбция метиленового голубого, мг/г 500 – 550. Это позволяет утверждать, что мы имеем новое поколение углеродных адсорбентов.

Список литературы

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод: Новосибирск:1995. -518 с.: ил.
2. H. Marsh, D. S. Yan, T. M. O'Grady, A. Wennerberg, Carbon, 20 (1982) 419;
3. H. Marsh, D. S. Yan, T. M. O'Grady, A. Wennerberg, Carbon, 22 (1984) 603.
4. J. Janstra, F. P. Dousek, V. Patzelova, Carbon, 13 (1975) 377.
5. Zukal, A. Varhanikova, F. P. Dousek, J. Janstra, V. Patzelova, Carbon, 22 (1984) 115.
6. D. Atkinson, A.I.McLeod, K.S.W.Sing, A. Capon, Carbon, 20 (1982) 339.
7. М. М. Дубинин, О. Кадлец, Л. И. Катаева, Б.А. Онусайтис, Изв. АН СССР, сер. Хим., 1988 №5, с. 977.
8. Пат. 2206394 Российская Федерация, МПК 7 B01 J 20/20, C01 B 31/12. Способ получения наноструктурированного углеродного материала / Барнаков Ч. Н., Сеит-Аблаева С. К., Козлов А. П., Рокосов Ю. В., Фенелонов В. Б., Пармон В. Н.
9. С.Грэгг, К.С.В.Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, Мир, М., 1984.
10. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов.-Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002.-414 с.
11. M. Endo, T. Maeda, T. Takeda, etc. Capacitance and Pore size distribution in aqueous and nonaqueous electrolytes using various activated carbon electrodes // J. Electrochem. Soc.- 2001. – V. 148 – P. A910-A914.
12. M. Inagaki. Pores in carbon materials-importance of their control // New Carbon Mater.- 2009 – V. 24 – P. 193-232.