

Г. И. Емельянова*, Л. Е. Горленко*, В. В. Лунин*, Н. Н. Рожкова**, А. Янковска***

НЕТРАДИЦИОННЫЕ МЕТОДЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СВОЙСТВ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Введение

Практически все используемые в промышленности в качестве адсорбентов, катализаторов и наполнителей природные угли и синтезированные углеродсодержащие материалы (УМ) подвергаются предварительной активации путем высокотемпературной обработки в окислительной либо восстановительной среде. При этом достигается увеличение пористости, площади удельной поверхности, изменяется состав поверхностных функциональных групп. Отрицательными моментами такой активации являются потери, вследствие эффекта выгорания, значительной части исходного углерода и, что весьма существенно, отсутствие возможности управлять процессом, т. е. созданием заранее прогнозируемых свойств УМ. Применение нетрадиционных методов модифицирования, таких как низкотемпературное озонирование, действие кислородной и инертной плазмы тлеющего разряда, ВЧ- и СВЧ-разрядов и ультразвука позволяют избежать этих недостатков.

Изучены синтетические УМ, в том числе карбонизованные (КУВ) и активированные углеродные волокна (АУВ), ленты углеродные (ЛУ и ЛУП) на основе полиакрилонитрила (ПАН), активированные угли из сахарозы (АУ), бурые угли, коксы и карельские шунгиты. Для выяснения основных закономерностей и интерпретации экспериментальных результатов были использованы методы: кинетический, адсорбционный, химического анализа кислотных групп на поверхности, методы ИК- и ЭПР-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Удельная поверхность и пористость

Как показали проведенные исследования (Атякшева и др., 1987; Емельянова и др., 2004; Горленко и др., 2005), озонирование оказывает наиболее существенное влияние на величину удельной поверхности и по-

ристость УМ по сравнению с другими методами. В зависимости от природы УМ, температуры, концентрации и времени озонирования (рис. 1, 2) наблюдается значительный рост площади удельной поверхности (табл. 1). Уменьшение было отмечено только для АУ, полученного на основе сахарозы, и АУВ ($S = 1900 \text{ м}^2/\text{г}$), что связано, вероятно, с закупоркой пор продуктами деструкции в первом случае и выгоранием аморфной фазы – во втором (Атякшева и др., 1982).

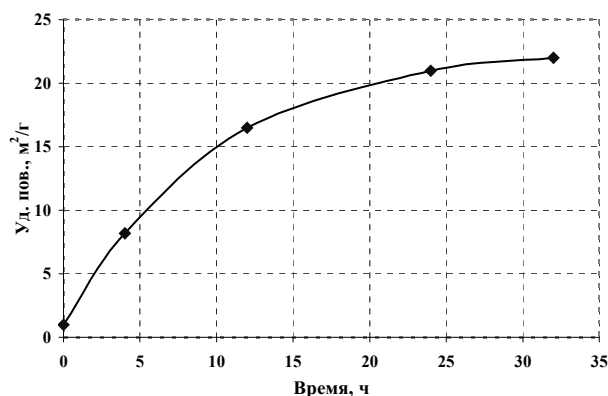


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности ЛУП-2 от времени озонирования при температуре 80 °С. Концентрация озона 5% об.

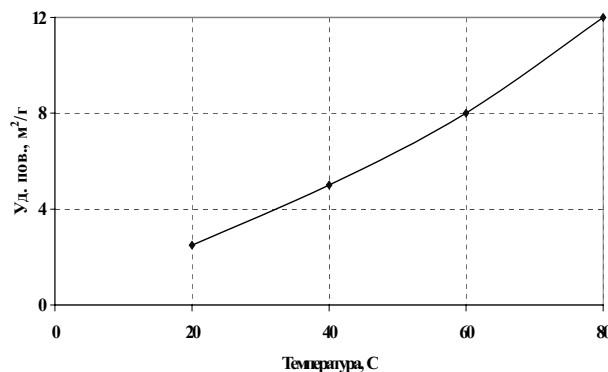


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности ЛУП-2 от температуры озонирования. Концентрация озона 5% об. Время озонирования 5 ч

* МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва.

** Институт геологии Карельского научного центра РАН, Петрозаводск.

*** Вроцлавский Политехнический университет, Вроцлав, Польша.

Таблица 1

Влияние озонирования на величину удельной поверхности углеродных материалов

Образец	Температура, К	$S_{\text{исх}}/S_{\text{озон}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Условия озонирования
АУ из сахарозы	153–473	380/80	160 °С, 6 ч
КУВ (ПАН)	273–353	2,7/5,8	80 °С, 0,5 ч
АУВ (ПАН)	193–353	1900/1283	80 °С, 2 ч
ЛУ-3 (ПАН)	353–523	0,9/11,5	80 °С, 5 ч
ЛУП-2 (ПАН)	293–523	1,0/22,9	80 °С, 32 ч
Шунгит Ш-III (96–98% С)	293–333	14,9/19,6	20 °С, 22 ч
Шунгит Ш-IM (90% С)	293–333	307/368	20 °С, 8 ч
Шунгит Ш-II (60% С)	293–333	0,4/5,8	20 °С, 2 ч
Шунгит 3-III (28–32% С)	293–333	30,3/35,5	20 °С, 2 ч, 8 ч
Бурый уголь	293	2,1/5,7	20 °С, 2 ч
Кокс, 500 °С	293	2,6/14,4	20 °С, 2 ч
Кокс, 800 °С	293	13,8/9,3	20 °С, 2 ч

П р и м е ч а н и е . АУ – активированный уголь; УВ – углеродное волокно; активированное (АУВ), карбонизованное (КУВ), ЛУ – ленты углеродные; Шунгит Ш-III – шунгит I (м. Шуньга), Шунгит Ш-IM – шунгит I (м. Максово); Шунгит Ш-II – шунгит II (м. Шуньга); Шунгит 3-III – шунгит III (м. Зажогово). $S_{\text{исх}}/S_{\text{озон}}$ – удельная поверхность до и после озонирования (метод БЭТ).

В процессе озонирования происходят изменения в распределении пор по размерам (Gorlenko et al., 2002, 2004): озонирование бурых углей и коксов приводит к многократному увеличению общего объема пор (по C_6H_6 и CO_2), причем этот эффект более значителен для угля, чем для кокса. Суммарный объем пор после озонирования – 0,15 $\text{см}^3/\text{г}$ и 0,25 $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно. Рост объема пор происходит за счет увеличения количества микро- и мезопор. Озонирование незначительно влияет на количество субмикропор в буром угле, однако почти вдвое сокращает содержание их в коксе.

Исходные УВ содержат в основном микро- и макропоры. Например, содержание мезопор в исходном ЛУП-2 – 12%, после озонирования количество их возрастает до 14%. Увеличивается количество макропор с размером 5000 нм, а уменьшаются поры больше 10 000 нм. Суммарный объем пор до озонирования – 0,7 $\text{см}^3/\text{г}$, после озонирования – 0,96 $\text{см}^3/\text{г}$.

Для исходного шунгитового углерода (ШУ) характерна мезопористая структура с преобладанием пор размером 10–50 нм. После озонирования наряду с ростом общего количества мезопор наблюдается значительный рост микропор, в том числе с диаметром менее 0,4 нм. Суммарный объем микро- и мезопор увеличивается более чем в 2 раза и достигает 0,07 $\text{см}^3/\text{г}$. Количество микропор, рассчитанное по адсорбции воды для ШУ, после озонирования в 3–4 раза превышает исходную величину, по адсорбции CO_2 – в 6 раз. Наряду с ростом полярных свойств поверхности, по-видимому, имеет место хемсорбция CO_2 . Количество адсорбированного бензола увеличивается в два раза. Поскольку для бензола характерен специфический тип адсорбции при участии π -связей, то очевидно, что число таких связей возрастает. Это подтверждают и данные ИК-спектроскопии, согласно которым степень ароматичности ШУ после озонирования увеличивается.

На рис. 3, 4 приведены электронномикроскопические изображения и типичные электронограммы шунгитового углерода до и после озонирования. Исходный порошок характеризуется наличием частиц с размерами от 20 нм до 2 мкм и параметрами электро-

нограмм, типичными для углерода Шуньги (табл. 2). После озонирования размеры частиц фактически не изменяются (рис. 4, а), однако наблюдается неоднородный контраст в пределах одной частицы, связанный с появлением пор размером 20–50 нм. Помимо этого, увеличиваются значения полуширины дифракционного пика (002), что свидетельствует об относительном уменьшении размеров областей когерентного рассеяния в направлении, перпендикулярном графеновым слоям, и, соответственно, об увеличении размеров структурной нанопористости.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и полуширина дифракционных максимумов углерода шунгитовых порошков

Исходный шунгит		Озонированный шунгит	
d (нм)	Полуширина пика	d (нм)	Полуширина пика
0,351	7,2	0,350	8,7
0,208	6,0	0,207	5,2
0,121	–	0,121	–

Плазмохимическое модифицирование в зоне послесвечения кислородной плазмы ВЧ- и СВЧ-разрядов слабо сказывается на величине удельной поверхности. При обработке в плазме тлеющего разряда с поверхности углерода практически исчезают все функциональные группы, что подтверждают данные ИК-спектроскопии (Емельянова и др., 2004).

Состав и содержание кислородных комплексов на поверхности углеродных материалов

Окисление углерода озono-кислородными смесями позволяет существенно изменить количество и состав кислородсодержащих групп на поверхности (Атякшева, Емельянова, 1982; Атякшева и др., 1987; Емельянова и др., 2004). Образование этих групп наиболее интенсивно происходит в интервале температур 0–20 °С. В зависимости от типа УМ количество групп после озонирования может возрасти в 10 и более раз в расчете на единицу веса. Эффект проявляется тем сильнее, чем меньше

удельная поверхность исходного волокна (табл. 3). Для АУВ с поверхностью более $1900 \text{ м}^2/\text{г}$ рост кислородсодержащих групп незначителен. Количество данного вида групп на единице поверхности для большинства изученных УМ составляет приблизительно $1\text{--}5 \cdot 10^{-3} \text{ ммоль}/\text{м}^2$. Среднее суммарное содержание групп, по

данным химического анализа, составляет $\sim 1 \cdot 10^{-2} \text{ ммоль}/\text{м}^2$ и практически не изменяется после озонирования. Исключение составили АУВ и сажи, для которых содержание групп на единице поверхности до озонирования ниже на 1–2 порядка, однако эта величина возрастает, приближаясь к средней, после озонирования.

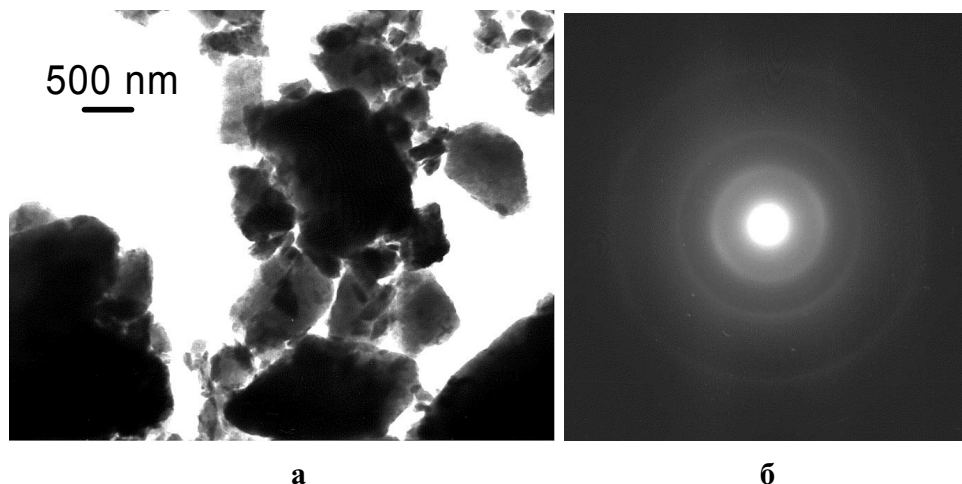


Рис. 3. Электронномикроскопическое изображение исходного порошка (а) шунгита (Ш-Ш) и типичная электронограмма ШУ (б)

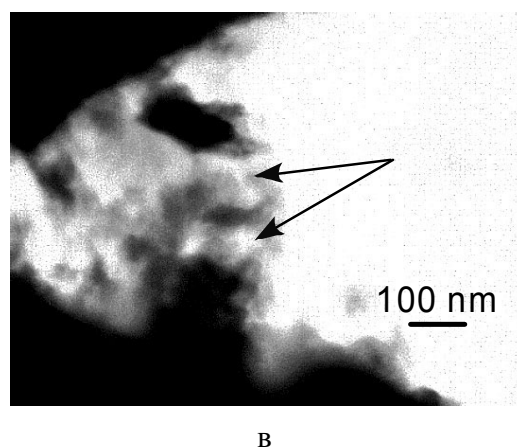
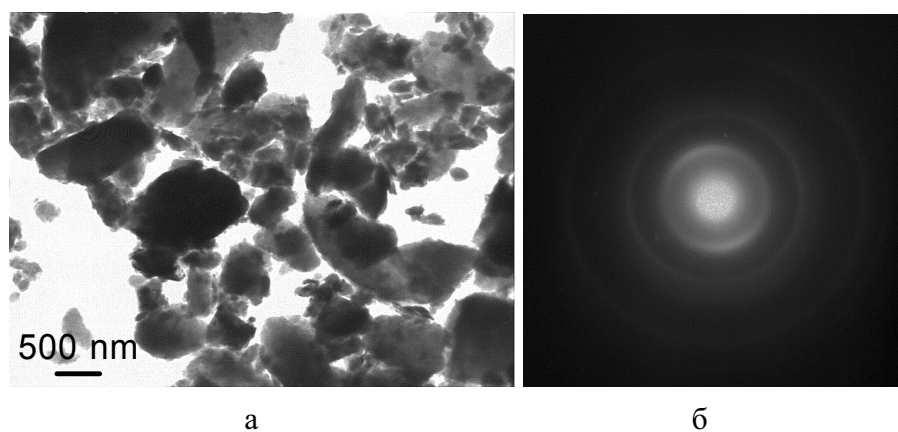


Рис. 4. Электронномикроскопические изображения озонированного порошка шунгита (а, в) и типичная электронограмма шунгитового углерода (б)

Стрелками отмечены поры размерами от 20 до 50 нм

Таблица 3

Содержание функциональных групп на поверхности углеродных материалов, ммоль/г

Углеродные материалы	-COOH		-C=O		Сумма	
	исх.	озон.	исх.	озон.	исх.	озон.
АУ (сахароза)	1,6	5,1	0,9	1,8	2,5	6,9
АУ СКТ	0,8	1,7	0,3	0,9	1,1	2,6
АГ-3	1,0	2,3	0,6	1,6	1,6	3,9
АУВ ПАН	0,05	0,75	0,04	0,05	0,3	2,4
КУВ ПАН	0,002	0,05	0,008	0,04	0,011	0,09
УВ ПАН	0,006	0,02	0,007	0,03	0,013	0,046
ЛУ-3	0,002	0,03	0,003	0,004	0,005	0,034

Таблица 4

Содержание кислородсодержащих групп на поверхности шунгита

Ш-ШШ, ммоль/	NaHCO ₃ карбокс. группы, ×10 ²		Na ₂ CO ₃ – NaHCO ₃ лактон., ×10 ²		NaOH – Na ₂ CO ₃ фенольн., ×10 ²		Σ кисл. групп, ×10 ²	
	Г	М ²	Г	М ²	Г	М ²	Г	М ²
Исходн. S = 14,9 м ² /г	2,2	0,15	2,3	0,15	4,3	0,29	8,8	0,53
Озон. 2 ч. S = 19,6 м ² /г	0,5	0,03	3,5	0,18	6,7	0,34	10,2	0,52

В результате озонирования наблюдается существенный рост фенильных гидроксильных, карбоксильных, карбонильных и лактонных групп (табл. 4). По данным ИК-спектроскопии отмечено образование на поверхности большого количества «нефункционального кислорода», включая нестабильные соединения пероксидного типа (Рожкова и др., 2004).

Действие кислородной плазмы высокочастотного и тлеющего разрядов во многом аналогично действию озона, однако все эффекты выражены значительно слабее. Степень выгорания увеличивается, рост поверхности значительно ниже, количество функциональных групп заметно уменьшается.

Адгезионные свойства углеродных материалов

Озонирование и плазмохимическая обработка значительно улучшают адгезионные свойства УМ, используемых для приготовления углепластиков (Емельянова и др., 1976; Атякшева и др., 1988). Проведенные исследования позволили выявить оптимальные условия (время, температура, концентрация озона), при которых адгезионные свойства волокна заметно возрастают. Модифицирование озоном увеличивает механическую прочность углепластиков, изготовленных на основе таких УВ, в 3–4 раза (рис. 5, 6).

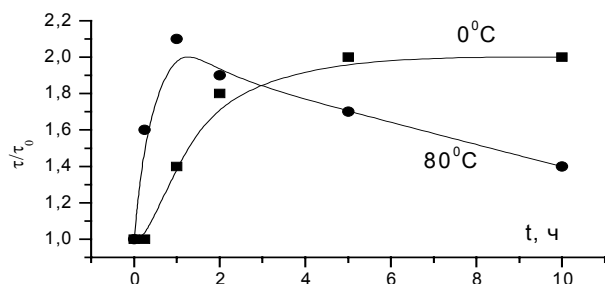


Рис. 5. Зависимость относительного увеличения прочности углепластика на сдвиг от времени озонирования углеродного волокна при 0 и 80 °C

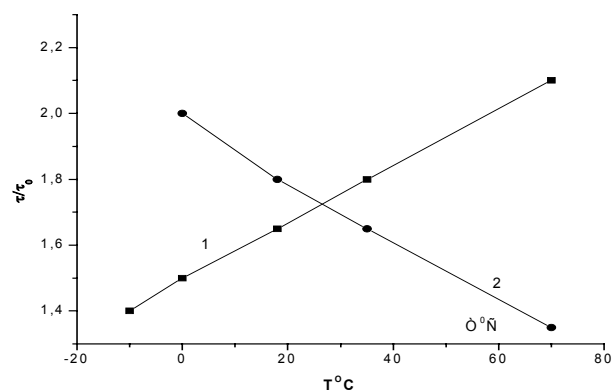


Рис. 6. Зависимость относительного увеличения прочности углепластика на сдвиг от температуры озонирования УВ в течение 0,5 (1) и 5 (2) ч

Влияние ультразвука

Ультразвуковая обработка водных растворов, содержащих диспергированные шунгиты, позволяет выделить и сконцентрировать наноструктуры ШУ. Размеры наночастиц и их агрегатов (10–400 нм) зависят от условий концентрирования (Rozhkova, 2005).

Каталитическая активность

Как было показано (Барышников и др., 1997; Патраков и др., 2002), после озонирования на 30–40% повышается степень деструкции органической массы угля с образованием дополнительного количества растворимых кислородсодержащих веществ. Инициаторами радикального процесса в массе угля, по всей видимости, являются перекисные группы, образующиеся при озонировании. Скорость процесса при этом возрастает на порядок.

Предварительное озонирование бурого угля позволяет в 1,5–2 раза увеличить степень его конверсии в процессе каталитической гидрогенизации в присутствии железного катализатора и повысить примерно в три раза выход дистиллятивных продуктов.

Ультразвуковая обработка приводит к увеличению каталитической активности ШУ в реакциях термоллиза органических соединений (Rozhkova, 2002).

Заключение

Использование нетрадиционных методов модифицирования позволяет создавать углеродные материалы с заранее прогнозируемыми свойствами благодаря возможности варьировать пористость, площадь удельной поверхности, состав и содержание

кислородсодержащих групп, что значительно улучшает их адсорбционные, каталитические и адгезионные свойства. Самым простым, эффективным и экологически чистым методом модифицирования природных углеродсодержащих материалов является озонирование.

Авторы выражают благодарность В. В. Ковалевскому (Институт геологии Карельского НЦ РАН) за проведение экспериментов по ПЭМ озонированных образцов шунгита.

ЛИТЕРАТУРА

Атякишева Л. Ф., Горленко Л. Е., Лазарева Т. С. и др. Закономерности изменения содержания функциональных групп на поверхности углеродного волокна при взаимодействии с озоном // Вестн. МГУ, сер. 2, химия. 1987. Т. 28, № 2. С. 122–126.

Атякишева Л. Ф., Емельянова Г. И. Изменение структурных характеристик углеродных материалов под воздействием озона // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56, № 10. С. 2627.

Атякишева Л. Ф., Лазарева Т. С., Емельянова Г. И. и др. Влияние низкотемпературной обработки углеродного озона на межслоевую прочность углепластиков // МКМ. 1988. № 1. С. 166–169.

Барышников С. В., Шарыпов В. И., Емельянова Г. И. и др. Влияние низкотемпературного окисления и озонирования на реакционную способность бурого угля // 3-й междунар. симпоз. «Катализ в превращениях угля». Ч. 1. Новосибирск, 1997. С. 202–208.

Горленко Л. Е., Емельянова Г. И., Тихонов Н. А. и др. Влияние низкотемпературного газозафазного окисления шунгитов на их структуру и каталитическую активность // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79, № 8. С. 1400–1405.

Емельянова Г. И., Атякишева Л. Ф., Горбачева В. О., Федоркина С. Г. Влияние озона на физико-химические свойства углеродных волокон // Химические волокна. 1976. № 3. С. 48–50.

Емельянова Г. И., Горленко Л. Е., Тихонов Н. А. и др. Окислительное модифицирование шунгитов // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78, № 7. С. 1232–1239.

Патраков Ю. Ф., Семенова С. А., Камьянов В. Ф. Окислительная модификация озоном и низкотемпературной кислородной плазмой витринитов углей различных стадий метаморфизма // Химия твердого топлива. 2002. № 1. С. 32.

Рожкова Н. Н., Емельянова Г. И., Горленко Л. Е., Лунин В. Шунгитовый углерод и его модифицирование // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 5. С. 107–115.

Gorlenko L. E., Emel'yanova G. I., Lunin V. V. et al. Action of brown coal and its humic acids in some coal Technologies // IV International Conference «Catalysis and Adsorption in Fuel Processing and Environmental Protection», Kudowa Zdroj, Poland, 2002, № 57. September 18–21. P. 235.

Gorlenko L. E., Emel'yanova G. I., Lunin V. V. et al. Effect of ozonation on the structure and adsorption properties of brown coals // 3rd International Conference «New Carbon and Composite materials 2004», Poland, Ustron-Zawodzie, 9–12 May, 2004. P. 11.

Rozhkova N. N. Complex Study of Carbon Nanoparticles in Aqueous Dispersions // The First International Nanocarbon Workshop, July 30–31, 2005, Hayama, Japan. P. 23–25.

Rozhkova N. N. Activation of Fullerene-like Structures in Shungite Carbon. Carbon'02. An International conference Beijing China, September 15–19, 2002, Program and Short abstr. P. 81, Ext. abstr. (CD).