

УДК 541.1

А.П. Козлов, Ч.Н. Барнаков

## СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО МИКРОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С ПОМОЩЬЮ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

В последнее время большое внимание уделяется работам, связанным с допированием пористых углеродных материалов (ПУМ) атомами азота. Подобная модификация поверхности ПУМ приводит к заметным улучшениям электрохимических характеристик и адсорбционных свойств углеродного материала. [1, 2].

Из предлагаемых методов введения азота в структуру углеродного материала, пожалуй, самое широкое распространение получили методы физического и химического осаждения. Например, в работе [3] рассматривается способ получения азотсодержащих образцов путем допирования исходного углеродного материала азотом в результате взаимодействия углеродного материала с аммиаком или аминами при высокой температуре или в плазме. В результате такой обработки, в зависимости от взятого углеродного материала наблюдалось увеличение удельной поверхности (до 800-2200 м<sup>2</sup>/г) и объема микропор (до 0,38-0,83 см<sup>3</sup>/г) при одновременном увеличении размера микропор. Содержание азота при этом увеличилось с 0,16-0,29 до 3-6 % масс. В этой же работе после термообработ-

ки исходного полимерного волокна, уже содержащего 0,62 % масс. азота, получены образцы активированных углеродных волокон с удельной поверхностью 560-1800 м<sup>2</sup>/г и объемом микропор 0,24-0,65 см<sup>3</sup>/г, содержание азота при этом варьировалось в интервале 1,18-9,27 масс. %.

Нами предлагается вводить азот в структуру пористого материала с помощью механической обработки. Механическое воздействие на твердые материалы вызывает сразу два явления – диспергирование материалов и образование дефектов в кристаллической решетке вещества [4]. Последнее приводит к заметному увеличению реакционной способности материалов за счет запаса энергии. Существует, например, предположение, что в механических активаторах ударного действия могут реализовываться условия, близкие к гидротермальным.

Цель данной работы – показать возможность модифицирования пористого углеродного материала в результате введения атомов азота в структуру образцов при механическом воздействии.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследо-

дования использовались не содержащие азот образцы ПУМ, которые получены из разных предшественников, но имели близкие характеристики пористости. Первый образец (ПУМ-1) получен из поливинилхлорида в результате термокаталитического синтеза [5, 6] (карбонизация при температуре 700°C в присутствии щелочи – гидроокиси натрия или калия). Второй образец (ПУМ-2) – из смеси фенола и фурфурола по аналогичной методике. Характеристики образцов ПУМ представлены в таблице 1.

Механическую обработку образцов проводили в планетарной мельнице АГО-2 (разработка Института химии твердого тела и механохимии СО РАН). В качестве воздействующих тел использовали стальные шары диаметром 10 мм. Ускорение шаров составляло 60г. Время пребывания обрабатываемого материала в зоне воздействия – 10 мин.

Перед загрузкой в мельницу образец ПУМ сушили до влажности не более 10 %, затем смешивали с мочевиной в соответствии с заданным соотношением и подвергали механической обработке. Количество мочевины составляло от 10 до

Таблица 1. Характеристика азотсодержащих пористых углеродных материалов

№	Исходный	Количество мочевины % масс.	Содержание N, % масс.	S <sub>Σ</sub> <sup>*</sup> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>μ</sub> <sup>*</sup> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> <sup>*</sup> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>μ</sub> <sup>*</sup> , см <sup>3</sup> /г	Выход продукта, % масс.
1	ПУМ 2	0	0	2440 1710	1360 1300	2,07 1,21	0,80 0,71	98
2	ПУМ 1	10	0,32	2380 2140	1790 1700	2,13 1,63	1,18 0,95	85
3	ПУМ 2	15	0,89	2440 1580	1360 1350	2,07 0,99	0,80 0,69	83
4	ПУМ 1	22	0,88	2380 1950	1790 1620	2,13 1,39	1,18 0,87	76
5	ПУМ 2	41	2,57	2440 1370	1360 1310	2,07 0,72	0,80 0,63	60

\* верхнее/нижнее число – значение до/после механической обработки

43 % от массы сухого ПУМ. После механической обработки смесь выгружали, промывали водой и сушили при температуре 110°C в течение трех часов. Для полученных после механической обработки образцов рассчитывали выход продукта (отношение массы образца после обработки к массе смеси ПУМ и мочевины до обработки), определяли содержание азота и характеристики пористости.

Элементный анализ образцов определяли на приборе CarloErba с CHN анализатором. Текстурные характеристики образцов ПУМ определялись из изотерм адсорбции азота при 77 K, снятых на установке ASAP-2400 Micrometrics, после вакуумной тренировки при 180°C и остаточном давлении не более 0,001 мм.рт.ст. Из этих изотерм рассчитывалась удельная поверхность по методу БЭТ ( $S_{\Sigma}$ ) [7]. Удельная поверхность микропор ( $S_{\mu}$ ) и объем микропор ( $V_{\mu}$ ) рассчитывались по сравни-

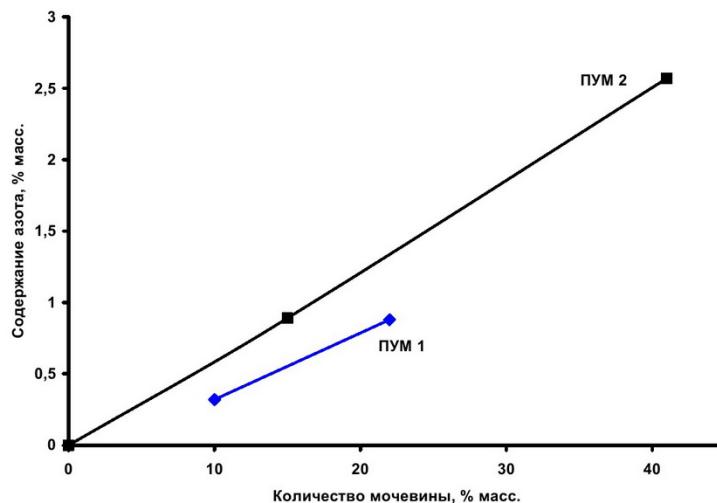


Рис.1. Влияние количества мочевины на содержание азота в ПУМ

реакционная способность (количество введенного азота) образца ПУМ 2 оказалась выше, чем образца ПУМ 1 при прочих равных условиях. Максимальная концентрация введенного азота составила 2,5 % масс. и получена при наибольшем количестве мочевины (41 %). Из данных, представленных на рис. 2 видно, что механическое воз-

ровне, увеличивая, таким образом, долю микропор в образце. Примечательно, что микропоры образца ПУМ 2 оказались более стойкими к механическому воздействию, в то время как показатели общей площади поверхности и общего объема пор снизились более чем в 2 раза. Особо стоит отметить, что после механоактивационной обра-

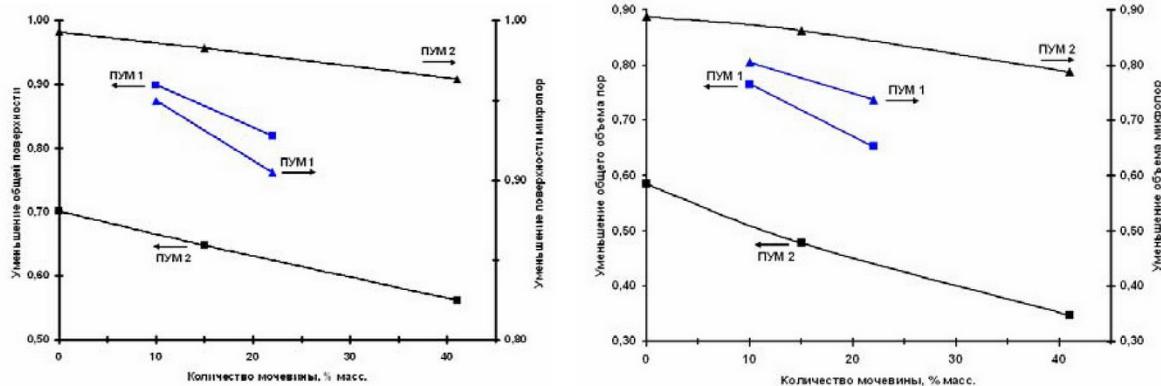


Рис.2. Влияние количества мочевины на характеристики пористости ПУМ

тельному методу, изложенному в [7]. Суммарный объем мезопор ( $V_{\Sigma}$ ) определяли по предельному значению адсорбции азота при относительном давлении  $P/P_0=0,98$  [7, 8].

#### Результаты и обсуждение

Полученные результаты показывают, что механическая обработка ПУМ совместно с мочевиной приводит к введению азота в образец. При этом количество вводимого азота определяется соотношением Мочевина/ПУМ (см. рис.1), а

действие приводит к снижению всех характеристик пористости. При этом наиболее сильно уменьшаются значения общей удельной поверхности и общего объема пор, в то время как удельная поверхность и объем микропор уменьшаются незначительно (менее 10%). Увеличение количества мочевины в смеси при механической обработке приводит к еще большему снижению всех показателей, однако параметры микропор по-прежнему остаются на высоком

уровне, увеличивая, таким образом, долю микропор в образце. Примечательно, что микропоры образца ПУМ 2 оказались более стойкими к механическому воздействию, в то время как показатели общей площади поверхности и общего объема пор снизились более чем в 2 раза. Особо стоит отметить, что после механоактивационной обра-

ботки образца ПУМ увеличивается способность этого материала к прессованию. Таким образом, можно заключить, что механическая обработка образцов ПУМ в присутствии мочевины приводит к внедрению азота в структуру материала. Одновременно наблюдается снижение характеристик пористости, преимущественно за счет разрушения пор большого размера. Увеличение количества мочевины еще больше усиливает эти процессы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hulicova D, Yamashita J, Soneda Y, Hatori H, Kodama M.* Supercapacitors prepared from melamine-based carbon. *Chem. Mat.* 2005;18; 470-478
2. *Jia YF, Xiao B, Thomas KM.* Adsorption of metal ions on nitrogen surface functional groups in activated carbons. *Langmuir* 2002;17; 1241-1247
3. Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. Christian L. Mangun, Kelly R. Benak, James Economy, Kenneth L. Foster. *Carbon* 2001, 39, pp. 1809-1820.
4. *Ломовский О.И.* Механохимические методы в решении экологических задач. Химия в интересах устойчивого развития. 1994, №1, с.473-482.
5. Патент РФ № 2206394 Способ получения наноструктурированного углеродного материала. Барнаков Ч.Н., Сеит-Аблаева С.К., Козлов А.П., Рокосов Ю.В., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. Опубл. 20.06.2003. Бюл. № 17.
6. *Барнаков Ч.Н., Козлов А.П., Сеит-Аблаева С.К., Фенелонов В.Б., Черепанова С.В., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н.* Новое поколение пористых углеродных материалов из нефтяного кокса и соединений, моделирующих его структуру. *Нефтехимия*, 2004, № 6, с.436-439.
7. *Gregg S.J., Sing K.S. W.* Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London. 1982.
8. *Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.Yu.* Mesopore size and Surface area calculation for hexagonal mesophases (type MCM -41 FSM -16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data // Micropore and Mesopore Mat., 1999, V.28, p.57.

Авторы статьи:

Козлов Алексей Петрович - канд.хим.наук, доц. каф. ПМиАХП, с.н.с. Института угля и углехимии СО РАН	Барнаков Чингиз Николаевич - канд.хим.наук, с.н.с. Института угля и углехимии СО РАН
---	---