

УДК 544.23.022.522, 546.26-162, 53.092, 53.06

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ КРЕКИНГОМ

*Работягов К. В.¹, Сай Е. В.¹, Максимова Е. М.², Наухацкий И. А.²,
Карпенко Н. И.², Шевченко А. И.², Мазин А. С.^{2,3}*

¹*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия*

²*Физико-технический институт (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия*

³*Научно-образовательный центр ноосферологии и устойчивого ноосферного развития (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия*

E-mail: rabotyagov@simfi.net

В работе исследована сорбционная способность пористых углеродных материалов, полученных при утилизации изношенных резинотехнических изделий. Изучена зависимость их электропроводности от величины давления при прессовании. Методом рентгенофазового анализа определены модификации углерода, входящие в состав полученных материалов.

Ключевые слова: фуллерены, пористые углеродные материалы, фуллерен содержащие материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость расширения методов создания устройств, способных напрямую превращать энергию солнечного света в электрическую, приводит к применению технологий композиционных материалов (КМ), обладающих комплексом свойств и особенностей, отличающихся от традиционных и, в совокупности, открывающих широкие возможности как для совершенствования существующих конструкций самого разнообразного назначения, так и для разработки новых конструкций и технологических процессов [1].

Отдельный интерес вызывают пористые композиционные материалы, особенно те их виды, в состав которых входят углеродные макромолекулы: фуллерены, нанотрубки, слоистые структуры [2]. Разработка светопоглощающих систем на их основе представляется крайне выгодной ввиду набора уникальных свойств, таких как высокая устойчивость к атмосферным воздействиям; развитая поверхность и, соответственно, высокая адгезионная способность; один из наиболее высоких коэффициентов светопоглощения; термическая стабильность.

Целью данной работы является изучение пористых углеродных материалов (ПУМ), полученных при низкотемпературном каталитическом крекинге изношенных

резинотехнических изделий (ИРТИ) [3], в качестве носителей макромолекулярных матриц для создания *нано-p-n*-переходов фотоэлектрогенерирующих слоёв.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В период с 2009 по 2011 гг. была разработана технология низкотемпературного крекинга ИРТИ на комбинированном железо-медь-цинковом катализаторе, одним из продуктов применения которой стал ПУМ со свойствами, характерными для газовых и туннельных саж, при том что сам материал был близок к аморфному углероду пиролизного типа. Сделать подобное отнесение можно, анализируя основные параметры, характеризующие активные угли: величину удельной поверхности и сорбционную ёмкость. Если удельная поверхность зависит от размера частиц, не имея при этом однозначной зависимости из-за пористости материала, то сорбционную ёмкость можно рассчитать, измеряя характеристики поглощения различных веществ сорбентом из газов и растворов.

В качестве тестовых веществ для изучения коэффициента поглощения и полной сорбционной ёмкости (СЕ) были выбраны: иод, фенол, бриллиантовый зелёный, нитрат железа(III) и контрольная смесь алициклических и ароматических углеводородов (C_xH_y). Для всех веществ использовались стандартные методики определения исходных и остаточных концентраций. Для бриллиантового зелёного (БЗ) дополнительно использован метод калиброванных растворов, а для фенола – фотометрическое определение оптической плотности комплекса фенолята железа(III) [4, 5].

Электропроводящие свойства синтезированного материала изучались посредством измерения проводимости в системе металл-образец-металл. В качестве контактных металлических групп были использованы алюминиевые и медные контактные площадки, которые составляли единую цепь с токоведущими проводами. Линейность и зависимость вольт-амперных характеристик от природы контактов определялась на измерительном приборе «Измеритель характеристик полупроводниковых приборов Л2-56» [6].

Запись спектра образца производилась на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3 (схема фокусировки по Брэггу-Брентано с использованием графитового монохроматора) в угловой области 2θ от 7° до 110° . Использовалась рентгеновская трубка с медным анодом $\lambda(K_\alpha) = 0,154184$ нм. Первичный и вторичный пучок ограничивался щелями: горизонтальной – 0,25 мм, вертикальной – 6 мм, щелями Соллера – 0,5 мм. Скорость вращения детектора – $0,5^\circ/\text{min}$, постоянная времени – $1 \cdot 10^3$ imp/s. Скорость вращения образца – 120 оборотов в минуту (ось в плоскости съёмки).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значение СЕ полученного ПУМ в сравнении с активными углями для бриллиантового зеленого составляет 10 %, а для фенола – 40% (Табл. 1). Такой результат может быть обусловлен малой активностью поверхности. С целью её увеличения была проведена активация гидротермическим методом. На поглотительную способность к углеводородам такой подход практически не повлиял. Поглощение ПУМ неполярного сорбата – иода, в сравнении с углями

марок БАУ-А и БАУ-Ац, составило 67 %. Существенный рост СЕ пришелся на полярные сорбаты. Так, значения СЕ для ионов Fe^{3+} оказались сопоставимы со свойствами лучших алюмосиликатных сорбентов и вдвое превосходят такие распространенные поглотители ионов, как бентониты и кремнеземы. В целом процесс гидротермальной активации увеличил СЕ в 5 раз. Отклонение от среднего значения СЕ в случае с нитратом железа(III) может быть связано со значительной удельной кислотностью ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/ кг) ПУМ [7, 8].

Таблица 1

Значения полной сорбционной ёмкости (моль/кг)

сорбат \ тип ПУМ	C_xH_y	иод	фенол	БЗ	нитрат железа(III)
молотый неактивированный	9,40	0,58	0,96	0,07	0,09
молотый активированный	9,61	2,70	3,82	0,94	1,70
комовый активированный	6,58	1,65	-	-	1,07

Возможным объяснением такого поведения сорбента может стать присутствие в его составе макромолекулярных агрегатов либо большого количества аморфного углерода, что подтверждается данными рентгенофазовых исследований (Рис. 1).

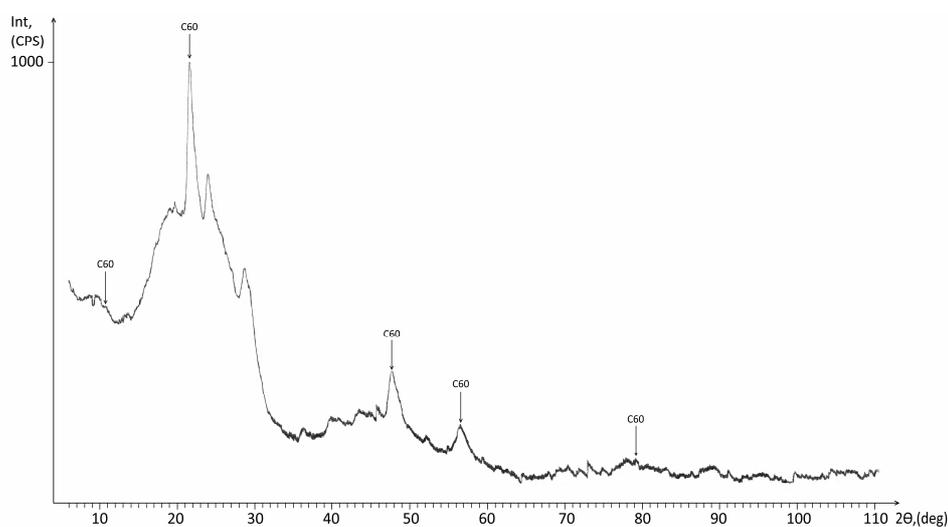


Рис. 1. Рентгенограмма образца ПУМ.

В таблице 2 представлены основные компоненты анализируемого образца, восемь из которых в совокупности составляют 90 % его массы.

Таблица 2

Основные компоненты ПУМ

COD ID [9]	Состав	Международное название	Массовая доля, %
1100004	C	Carbon Lonsdaleite	28,9
9014004	C	Carbon	12,2
9012588	C	Carbon	13,2
2101499	C		12,9
1101021	C	Carbon Graphite 3R	9,7
9012594	C	Carbon	7,7
9011073	C60	Buckminsterfullerene	2,7
9012241	C	Supercubane	2,2
9012593	C	Carbon	2,0
9012592	C	Carbon	0,7
1011060	C	Carbon Graphite 2H	0,4
9012590	C	Carbon	0,4

Как видно из таблицы, в образце ПУМ присутствуют кристаллические и макромолекулярные компоненты, что позволяет отнести их к фуллерен содержащим материалам.

Важным свойством углеродных материалов служит их электропроводность. Особенность порошкового углерода, послужившая причиной его использования в звукопринимающих устройствах, состоит в зависимости величины удельного сопротивления от внешнего давления. Нами проводилось изучение влияния давления на электропроводность ПУМ в диапазоне 0–50 кг/см² (Рис. 2).

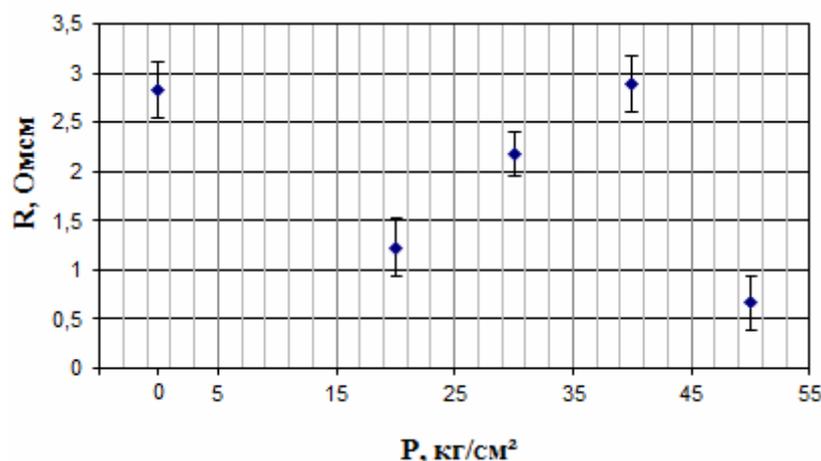


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления ПУМ от давления.

При малом давлении прессования не наблюдается отклонений электропроводности от ожидаемых значений. Однако при давлениях выше 20 кг/см^2 начинается значительное увеличение сопротивления, прекращающееся после сдавливания выше 40 кг/см^2 . Такое поведение порошкового материала свидетельствует о сохранении структуры газовой сажи. Причиной подобного поведения может служить предположение, что разрушение углеродных глобул количественно превосходит увеличение площади их контакта, уменьшая общее сечение проводящего слоя, соответственно, увеличивая сопротивление. После преодоления барьера начинается рост проводимости за счёт сближения остатков разрушенных глобул и увеличения их взаимного контакта.

Особенности изменения электропроводности, хорошо известный высокий коэффициент светопоглощения, легирование электрондонорными и акцепторными добавками с возможностью создания нано-p-n-переходов открывают возможность использования утилизационного ПУМ в производстве фотоэлектрогенерирующих покрытий. Наличие в составе ПУМ углеродных макромолекул и структурированных соединений графита делают возможным применение данного материала в качестве химически иммобилизованного пигмента с высоким коэффициентом светопоглощения для создания эффективных теплообменников.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Полученный пористый углеродный материал включает в свой состав значительные количества аморфной и макромолекулярной форм, что в сочетании с легкостью варьирования размера гранул делает его перспективным сорбентом для очистки воды.
2. Величина удельной электропроводности легко изменяется в зависимости от условий прессования, что дает возможность использовать пористый углеродный материал в производстве фотоэлектрогенерирующих покрытий.

Список литературы

1. Фенелонов В. Б. Пористый углерод / В. Б. Фенелонов изд. Ин-та катализа СО РАН, Новосибирск, 1995. – 513 с.
2. Карнаухов А. П., Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А. П. Карнаухов – Наука, Новосибирск, 1999. – 470 с.
3. Спосіб переробки гумовмістних відходів № 57640. Заявка на корисну модель № u 2010 09017 от 19.07.2010. Бюл. № 5 10.03.2011 Украина МПК 2011/01 B29B 17/00
4. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный: ГОСТ 4453 – 74. – [Введен 1977. 01.07.]. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 9 с.
5. Симонова В. В. Адсорбция фенола из водных растворов модифицированными углями / В. В.Симонова, Т. Г. Шендрик // Химия твердого топлива. – 2002. – Т. 5, С. 52–64.
6. Мазин А. С. Наноструктурированные полупроводники, полученные порошковым методом / А. С. Мазин, А. И. Шевченко, В. М. Воскресенский, В. С. Гурченко, А. В. Куропаткин, Е. И. Теруков, В. П. Афанасьев // Учёные записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия "Физико-математические науки". – 2014. – Т. 27 (66), № 2. – С. 107–114.

7. Крымова В. В. Исследование процессов адсорбции Fe^{3+} на бентонитах / В. В. Крымова, Э. А. Щербин // Ученые записки Таврического национального университета имени В. И. Вернадского. – 2012. – Т. 25 (64), № 4. – С. 248–254.
8. Работягов К. В. Сорбционные свойства утилизационного технического углерода / К. В. Работягов // II Международная конференция "Прикладная физико-неорганическая химия" Украина, Севастополь, 23–26.09.2013. – С. 320–321.
9. Crystallography Open Database. <http://www.crystallography.net>

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES FOR POROUS CARBON MATERIALS OBTAINED BY LOW- TEMPERATURE CRECKING

***Rabotyagov K. V.¹, Say E. V.¹, Maksimova E. M.², Nauhacky I. A.², Karpenko N. I.²,
Shevchenko A. I.², Mazinov A. S.^{1,2}***

¹*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation*

²*Physics and Technology Institute of V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea*

³*Research and Education Centre for Noospherology and Sustainable Development of V.I. Vernadsky
Crimean Federal University, Simferopol, Crimea*

E-mail: rabotyagov@simfi.net

The need to expand the methods of creation for devices, that are capable of directly convert sunlight energy into electrical, leads to the use of composite materials technology. Porous composite materials cause separate interest, because they contain the carbon macromolecules: fullerenes, nanotubes, layered structure. Development of light-absorbing systems based on them is extremely profitable. It is advantageous in view of a set of unique properties such as: high resistance to weathering; developed surface and high adhesion; high coefficient of light absorption; thermal stability.

The aim of this work is to study of porous carbon materials, which were prepared by low-temperature catalytic cracking from the worn rubber products. In addition, their properties for use as a macromolecular matrix in the nano p-n junction that are applicable for third generation solar cells was consideration too.

After comparison of our carbon materials, which were produce by means of utilization the car's rubber, we can with a high degree of certainty to claim that this material is intermediate between amorphous and crystalline carbon compounds, similar to soot. However, unlike the latter, carbonaceous material has a lump structure and can be obtained in the granules form of a set size, by varying the grinding conditions. This property makes it a promising sorbent, especially given the possibility of modification.

Features of change of the electrical conductivity by varying the amount of pressing and a high coefficient of light absorption open up the possibility of using the recycling carbon material in the production of functional layers for solar cell. I.e. it allows us to create different types of materials by doping chemical elements from other periodic groups. Thereby we can construct both donor and acceptor additives for the ability to create p-n-junction. Plus, the presence of carbon macromolecules and structured graphites in samples opens the possibility to use this material as a chemical pigment with high light absorption for efficient heat exchangers, thermal solar collectors.

Keywords: fullerenes, porous carbon materials, fullerene-containing materials.

References

1. Fenelonov V.B., *Porous carbon*, 513 p. (The Institute of Catalysis SO RAS, Novosibirsk, 1995) (in Russ.).
2. Karnaukhov A.P., *Adsorption. The texture of dispersed and porous materials*, 470 p. (Nauka, Novosibirsk, 1999) (in Russ.).
3. Method for processing the hemovmisnyh waste №57640. Application for utility model № u 2010 09017 from 19.07.2010. Bull.№5 10.03.2011 Ukraine MPK 2011/01 B29B 17/00 (in Ukr.).
4. Coal activated lightening woody powdery: GOST 4453 – 74. – [Intoduced 1977. 01.07.]. – М.: Sstandards Publishing House, 9 p. (1993) (in Russ.).
5. Simonova V.V., Shendrik T.G., Adsorption of phenol from water solutions modified by coals, *Solid Fuel Chemistry*, **5**, 52 (2002) (in Russ.).
6. Mazinov A.S., Shevchenko A.I., Voskresensky V.M., Gurchenko V.S., Kuropatkin A.V., Terukov E.I., Afanasyev V.P., Nanostructured Semiconductors obtained by the Powder method, *Scientific notes of V.I. Vernadsky Tauride National University*, **66**, 107 (2014) (in Russ.).
7. Krymova V.V., Sherbin E.A., The study of adsorption processes Fe³⁺ on bentonites, *Scientific notes of V.I. Vernadsky Tauride National University*, **64**, 248 (2012.) (in Russ.).
8. Rabotyagov K.V. Sorption properties of utilization technical carbon, *II International Conference "Applied physic-inorganic chemistry"* (Ukraine, Sevastopol, 23–26.09.2013), p. 320 (in Russ.).
9. Crystallography Open Database. <http://www.crystallography.net>