

06

Метод микроволнового синтеза для получения температурно-активированных углеродных материалов

© И.Г. Дьячкова,¹ Д.А. Золотов,¹ А.С. Кумсков,¹ И.С. Волчков,¹ Е.В. Матвеев,² В.Е. Асадчиков¹

¹ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
119333 Москва, Россия

² Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий,
105187 Москва, Россия
e-mail: sig74@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 октября 2023 г.

В окончательной редакции 15 апреля 2024 г.

Принято к публикации 16 апреля 2024 г.

Проведены отработка и усовершенствование сверхвысокочастотного (СВЧ) синтеза активированного углеродного материала из образцов хлопкового пуха с приоритетной задачей определения условий и выполнения „полной активации“ при СВЧ карбонизации. С использованием таких методов, как оптическая и электронная микроскопия, рентгеновская микрофотография, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ и оценка адсорбции по метиленовому синему, исследованы морфология, элементный и фазовый составы, а также адсорбционная активность образцов карбонизированного хлопкового пуха при разных режимах СВЧ воздействия. Экспериментально показано, что СВЧ активацию можно проводить одноэтапно. Предполагается, что более глубокая степень очистки или использование более чистого сырья позволит достичь более высоких показателей адсорбционной активности.

Ключевые слова: хлопковый пух, СВЧ, карбонизация, активация.

DOI: 10.61011/JTF.2024.06.58128.266-23

Введение

При производстве пористых углеродных материалов одним из используемых методов нагрева является микроволновое (СВЧ) воздействие [1,2]. Различные процессы, происходящие при микроволновом воздействии, такие, как пиролиз, карбонизация, активация, являются определяющими для качества получаемых активированных углеродных материалов (АУМ) [2–5]. Последние разработки в классе пористых углей — АУМ, получаемые из биомассы, которые традиционно используются в качестве адсорбентов или катализаторов, в настоящее время нашли широкое применение в производстве материалов для аккумулялирования водорода и суперконденсаторов [6,7]. Эти активированные угли обладают более совершенной формой (устойчивость макро/мезо/микропористого углерода) и улучшенными свойствами (химическая и термическая стабильность, низкая плотность). Кроме того, вышеназванные углеродные материалы отличаются экологичностью, доступностью получения, а также простотой и экономичностью обработки [7,8].

В связи с растущим спросом на активированные угли в традиционных областях применения и развитием новых технологий с использованием этих материалов, в контексте актуальной энергетической и экологической ситуации, снижение энергозатрат и экологического воздействия процессов, используемых для производства и регенерации АУМ, имеет принципиальное значение [9].

Процесс получения активированных углей состоит из этапов карбонизации и активации исходного сырья.

Основные методы карбонизации и активации углеродных материалов можно разделить на химические (пропитка кислотами и щелочами), физические, или термические (активация при высокой температуре в среде воздуха, водяного пара или CO₂) и физико-химические (сочетание обоих методов, например, карбонизации путем нагрева пропитанного реагентом исходного сырья с последующей физической активацией в кислородсодержащей среде).

Химическая активация обычно предпочтительна из-за простоты, более высокой скорости активации, высокого выхода, более низкой температуры процесса и лучшего развития пористой структуры. При этом недостатками химической активации являются коррозионная активность реагентов и необходимость промывки продукта.

В качестве источников тепла во всех указанных методах могут быть использованы традиционные термические печи или установки микроволнового (СВЧ) нагрева. В последнее время микроволновый метод нагрева в сочетании с химической пропиткой исходного сырья становится альтернативой традиционному способу подготовки благодаря быстрому, селективному, равномерному и объемному нагреву, а также высокой управляемости. СВЧ нагрев увеличивает выход углерода, улучшает качество активированных углей, обеспечивает высокую энергоэффективность, минимизирует образование и выбросы вредных веществ, тем самым делая технологию более экологически чистой. Таким образом,

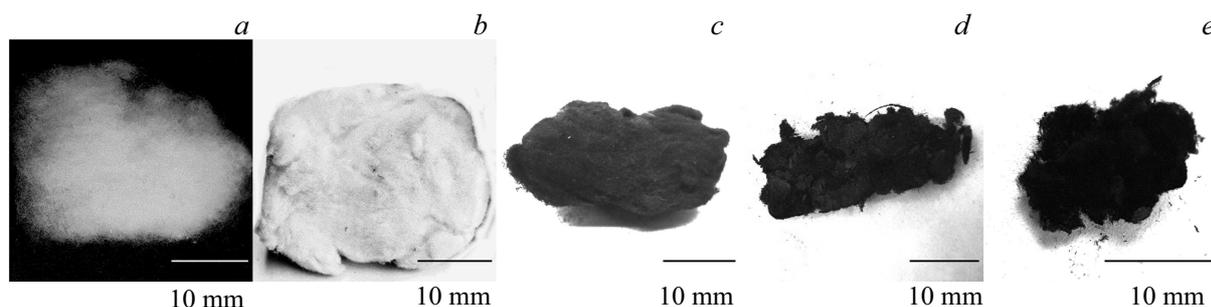


Рис. 1. Фотографии исследуемых образцов хлопкового пуха: *a* — исходный (№ 1); *b* — обработанный 5% раствором H_3PO_4 (№ 2); *c* — СВЧ-карбонизированный (№ 3); *d* — СВЧ-карбонизированный с частичной активацией (№ 4); *e* — СВЧ-карбонизированный с частичной активацией (№ 5).

эта технология представляется энергоэффективным альтернативным решением для получения готовых материалов [10–12]. Кроме того, применение микроволнового нагрева в производстве АУМ позволяет получить ряд преимуществ, а именно сокращение времени обработки исходного сырья (прекурсоров) [13–15], объемный характер нагрева [16], увеличение пористости поверхности активированных углей [17], отсутствие необходимости измельчать исходное сырье [5] и т.д.

Однако ввиду неупорядоченного характера и локальной гетерогенности, описание микроструктуры активированных углей затруднено. Дефектные пластины графенового типа рассматриваются как элементарные строительные блоки этих углеродных материалов. Отдельные графеноподобные слои часто складываются вместе на очень короткой длине, что приводит к образованию доменов, где межслоевые пространства образуют микропористость (микропоры размером от 0.4 до 2 nm). Пустоты между беспорядочно расположенными доменами, сшитыми вместе, образуют в зависимости от их размера супермикропористость и мезопоры (от 2 до 100–200 nm) АУМ [18–20]. Мезопоры возникают в результате организации наноразмерных доменов или даже отдельных частиц, состоящих из нескольких доменов, а также в результате влияния природных (минеральная фракция) и привнесенных (активирующие агенты) включений [21,22]. Так, на сегодняшний день оптимизация характеристик АУМ носит почти исключительно эмпирический характер.

Тем не менее, опираясь на многочисленные экспериментальные данные, можно подобрать способы и режимы для синтеза АУМ с характеристиками, необходимыми для конкретного применения. Настоящая работа направлена на отработку и усовершенствование СВЧ синтеза АУМ из прекурсоров растительной биомассы для использования в системах хранения энергии с приоритетной задачей определения условий и выполнения „полной активации“ при СВЧ карбонизации. Физический смысл „полной активации“ заключается в наиболее полном удалении смол и других высокомолекулярных продуктов пиролиза из пор углеродного материала, что увеличивает площадь его активной поверхности. С этой

целью в настоящей работе исследовались морфология, элементный и фазовый составы, а также адсорбционная активность образцов карбонизированного хлопкового пуха при разных режимах СВЧ воздействия. Был применен комплексный подход с использованием таких методов, как оптическая и электронная микроскопия, рентгеновская микротомография, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ и оценка адсорбции по метиленовому синему.

1. Образцы и методы исследований

В качестве материала на основе углерода был использован хлопковый пух, являющийся отходом текстильного производства. Исходные образцы представляли собой навески из хлопкового пуха белого цвета с сухой массой 3.0 g (рис. 1, *a*, образец № 1). В качестве активирующего агента в рамках дополнительной химической активации использовалась ортофосфорная кислота H_3PO_4 (кислота ортофосфорная Ч ГОСТ 6552-80 (изм. 1–2; производитель Chongqing Chuandong Chemical (Group) Co., Ltd, Китай). Данный активатор оказывает минимальное воздействие на окружающую среду [23]. Кроме того, ортофосфорная кислота деполимеризует целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин, стимулирует образование поперечных связей между углеродными полимерами через реакции дегидратации и конденсации, стимулирует образование фосфатов и полифосфатов, связывающих биополимерные фрагменты, способствует расширению микро- и мезопор в активированном угле [24,25]. Образцы пропитывались 5% раствором H_3PO_4 на водяной бане при $97^\circ C$, 1.5 h, отжимались и формовались в виде шариков диаметром ~ 30 mm, массой ~ 9 g во влажном состоянии (рис. 1, *b*, образец № 2). Данное значение концентрации (5% H_3PO_4) было определено эмпирически по температурной динамике процесса СВЧ обработки (температура определялась методом спектральной пирометрии), проценту выхода углеродного материала после карбонизации и интегральной адсорбционной емкости активированных углеродных материалов. Установлено, что в целом более низкая концентрация H_3PO_4 снижает

процент выхода продукта из-за высокой степени обгара, а более высокая концентрация негативно сказывается на температурной динамике СВЧ карбонизации — процесс СВЧ карбонизации и активации идет менее стабильно.

Процесс микроволновой пиролизной карбонизации проводился как в инертной газовой среде, для чего использовался газ аргон, так и без нее. При этом состав рабочей газовой среды подбирали эмпирически, основываясь на предварительных множественных экспериментах, добиваясь ее устойчивости к разрядам в условиях воздействия СВЧ электромагнитного поля.

После окончания карбонизации производилась фотофиксация и взвешивание всех образцов. Процедура взвешивания проводилась на лабораторных весах ВМЗ13М-II ОКБ Веста с точностью 1 мг и максимальным измеряемым весом 310 г.

СВЧ обработка образцов хлопкового пуха проводилась в резонаторной СВЧ камере лучевого типа и СВЧ установке волноводного типа (НИИ ПМТ). При испытаниях в резонаторной СВЧ камере образец, пропитанный в 5% H_3PO_4 , карбонизировался в средах аргона Ar, 10 min, и углекислого газа CO_2 , 10 min (рис. 1, с, образец № 3). При полной карбонизации образец хлопкового пуха приобретает графитно-серый цвет. Масса образца № 3 после карбонизации составила 0.785 г. Процесс СВЧ карбонизации с частичной активацией образца, пропитанного в 5% H_3PO_4 , проводился в среде CO_2 5 min и 2 min на воздухе (рис. 1, d, образец № 4). Остаточная масса этого образца составила 0.308 г. Визуально в объеме данного образца можно выделить области двух оттенков — темно-черного и графитно-серого. Предполагается, что большая глубина „черного цвета“ у частично активированных областей обусловлена тем, что поверхность хлопковых волокон становится более развитой (увеличивается количество микро-, мезо- и макропор), и видимый свет поглощается ей в большей степени, чем у областей, не имеющих столь развитую поверхность (они выглядят более серыми). Таким образом, при СВЧ карбонизации из-за высоких скоростей протекания процессов происходит образование структуры, неоднородной по объему.

Прохождение „полной“ активации, характеризующейся высокой однородностью свойств (адсорбции, пористости, элементного состава) по всему объему образца, требует достижения более высокой равномерности и создания максимально возможной плотности потока мощности электромагнитного поля в пространственной области взаимодействия микроволн и образца. Предварительные расчеты и анализ литературы [26] показали, что в этой связи эффективнее использовать волноводную СВЧ систему, для чего на базе НИИ ПМТ была разработана новая установка на основе одномодового прямоугольного волновода, работающая на частоте $f = 2.45$ GHz. Размер образца для данной установки был ограничен размерами рабочей зоны (18 × 45 mm). Поэтому для испытаний был взят образец хлопкового

пуха массой 1.0 g, который после пропитки 5% раствором H_3PO_4 отжимался и формовался в виде цилиндра диаметром ~ 15 mm, высотой 40 mm и массой ~ 2.9 g во влажном состоянии. Далее образец, помещенный в кварцевую трубку, карбонизировался в СВЧ установке в среде CO_2 в течение 180 s (рис. 1, e, образец № 5). Масса карбонизированного образца составила 0.110 g.

Для определения адсорбционной активности СВЧ карбонизированных образцов использовали спектрофотометрический метод, по интенсивности поглощения света. Исследование проводили по индикатору метиленовому синему (МС) согласно ГОСТ 4453-74Н [27]. Интенсивность поглощения света характеризуется оптической плотностью. При неизменной толщине слоя окрашенного вещества и при определенной длине волны света (665 nm, чтобы поглощение было максимальным) оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации вещества. Измеряли оптическую плотность анализируемой пробы и, используя градуировочный график (график зависимости оптической плотности от концентрации раствора), определяли концентрацию вещества в пробе. Адсорбционная активность по МС — характеристика адсорбента, показывающая, какую максимальную массу адсорбата (красителя метиленового синего) способен адсорбировать на поверхности адсорбент, [mg/g]. При этом углеродный материал считается активированным, если его адсорбционная активность превышает 225 mg/g (ГОСТ 4453-74). В настоящей работе для различных условий карбонизации определялись локальные или интегральные значения адсорбционной активности образцов. При локальной оценке проба требуемого объема образца (№ 4,5) отбиралась из областей наиболее глубокого черного цвета. Для интегральной оценки адсорбционной активности образец (№ 3) измельчался вручную лезвием до фрагментов размером < 0.15 mm (оценка размеров по РЭМ изображениям), что позволило избежать „слипания“ порошка при дозировании и обеспечить оптимальную площадь доступной поверхности. Получившийся порошок перемешивался и отбирался необходимый объем пробы.

Образцы углеродных материалов исследовались в оптическом микроскопе (ОМ) Биолам М-1 (ЛОМО, Россия) в отраженном свете. Запись изображений осуществлялась с использованием камеры TC-1000 с максимальным разрешением 3664×2748 и чувствительным элементом 10 Mp, 1/2" CMOS. Увеличение объекта планхроматической коррекции составляло 10, 40 и 100 крат, а максимальное разрешение — порядка $0.05 \mu\text{m}$.

Рентгеномографические (РТ) исследования проводились на микротомографе „ТОМАС“ (ФНИЦ „КФ“ РАН, Россия) [28]. Параметры эксперимента: трубка Cu (размер фокуса 20×2.0 mm, режим $40 \text{ kV} \times 40 \text{ mA}$); длина волны — 1.54 \AA ($E = 8.047 \text{ keV}$); монохроматор — пиролитический графит, отражение (0001); детектор Ximea XiRay11 (размер пикселя $9 \times 9 \mu\text{m}$, поле зрения $36 \times 24 \text{ mm}$); экспозиция — 3.5 s на проекцию; диапазон измерений — 400 проекций с шагом 0.5° ($0^\circ - 200^\circ$).

Исследования элементного состава образцов проводились на рентгеновском микротомографе „ДИТОМ-М“ (ФНИЦ „Киф“ РАН, Россия) [29] методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА). Параметры эксперимента: трубка Cu (размер фокуса 20×2.0 mm), режим $40 \text{ kV} \times 40 \text{ mA}$; длина волны — 1.54 \AA ($E = 8.047 \text{ keV}$); монохроматор — кремний, отражение (111); размер пучка — 8.0×1.0 mm; детектор-спектрометр Amptek 123SDD (нижний предел $\sim 1 \text{ keV}$, энергетическое разрешение $\sim 150 \text{ eV}$); экспозиция — 600 s на измерение.

Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с возможностью энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) исследовались структура и химический состав отдельных волокон и фибрилл карбонизированных образцов хлопкового пуха. Использовались автоэмиссионный растровый электронный микроскоп FEI Scios (Thermo Fisher Scientific, США, детектор Эверхардта–Торнли) в режиме вторичных электронов, при ускоряющих напряжениях от 2 до 20 kV и просвечивающий электронный микроскоп с полевой эмиссией FEI Tecnai Osiris (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 kV . Просвечивающий электронный микроскоп оборудован системой детекторов, позволяющих получать карты распределения химических элементов большой площади за несколько минут. Образцы для ПЭМ исследований диспергировали в ацетоне ультразвуком и наносили на медные сетки с микродырчатыми аморфными пленками углерода (SPI, США).

Исследования фазового состава образцов проводились на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония). Параметры эксперимента: трубка Cu, режим $40 \text{ kV} \times 15 \text{ mA}$; длина волны — 1.54 \AA ($E = 8.047 \text{ keV}$); режим θ – 2θ -сканирования; интервал углов $2\theta = 10$ – 40° , шаг 0.01° ; экспозиция — 1 s на шаг.

Идентификация фаз проводилась с использованием баз данных ICDD PDF-4 [30].

2. Результаты и обсуждение

Измерения интегральной адсорбции полностью СВЧ карбонизированного образца (№ 3, графитно-серый цвет) дали значение его адсорбционной активности по метиленовому синему 126 mg/g . В ходе нагрева образца (№ 4) в камерной СВЧ установке лучевого типа с использованием двухэтапного режима обработки CO_2 +воздух произошла его полная карбонизация (образец приобретает графитно-серый цвет), при этом в некоторых областях наблюдается более глубокий „черный“ цвет. Как показали измерения локальной адсорбции, эти области имеют более высокую адсорбционную активность по МС 451 mg/g . Это позволило сделать вывод о корреляции глубины „черного“ цвета и адсорбционной активности, что может свидетельствовать о прохождении в этих областях частичной активации.

Образец № 5, для которого была сделана попытка реализовать „полную активацию“ одноэтапно в среде CO_2 с использованием волноводной СВЧ установки, также неоднороден по объему и содержит области, прошедшие карбонизацию (графитно-серый цвет) и активацию (черный цвет). Измеренная локальная адсорбционная активность областей с „черным“ цветом в образце № 5 оказалась сопоставима со значением, полученным для образца № 4, и составила 452 mg/g .

Результаты исследования изменения морфологии и структуры волокон образцов хлопкового пуха в процессе пиролизной СВЧ карбонизации представлены на рис. 2.

Анализ полученных разными методами данных позволяет сделать следующие заключения. На поверхности волокон образцов хлопкового пуха хорошо просматривается фибриллярная структура. Фибриллы расположены параллельно друг другу и винтообразно закручиваются под углом относительно оси волокна. Ширина волокон составляет от 3 до 20 \mu m . Волокна образца № 4 имеют поры размером от сотен нанометров до единиц микрометров (рис. 2, *d*). Для образца № 5 наблюдается сильно развитая, пористая поверхность волокна (рис. 2, *e*) с размерами пор от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Что подтверждается минимальным коэффициентом поглощения $\mu \sim 0.3 \text{ mm}^{-1}$ (РТ изображение) по сравнению с другими исследуемыми образцами. При этом волокно сохраняет целостность формы.

Из представленных на рис. 2 изображений можно заключить, что все исследованные образцы имеют загрязнения. Причем наличие минеральных веществ и микроэлементов в хлопковом волокне является естественным. На РТ изображении исходного образца (рис. 2, *a*) наблюдаются области с повышенным по сравнению с основным объемом коэффициентом поглощения $\mu \sim 1.5 \text{ mm}^{-1}$. Однако и после СВЧ карбонизации наблюдаются загрязнения в виде примесей, которые осаждаются на волокнах внешней поверхности образца и волокнах приповерхностного слоя (рис. 2, *c–e*). Вероятно, при стремительном протекании СВЧ нагрева одномоментно образуется высокая концентрация жидких и летучих продуктов пиролиза, которые мигрируют и частично осаждаются на поверхности волокон. Это, в свою очередь, приводит к смыканию волокон с образованием сплошных структур, затрудняющих дальнейший выход продуктов пиролиза из объема образца.

Примеси, которые могут присутствовать в исследуемых образцах хлопкового пуха, по происхождению можно разделить на три группы: элементы минерального питания; загрязнения хлопковых волокон в процессе роста и хранения; химические реактивы, используемые при подготовке образцов к процессу карбонизации. Как видно из спектра РФЛА в исходном образце (рис. 3, № 1) присутствуют следующие макро- и микроэлементы, относящиеся к минеральному питанию растений: Mg, Al, P, S, Ca, Fe. По данным ЭРМ (рис. 4, *a*) элементный состав типичных частиц загрязнений (O, Cl, Ca, Mg) в различных сочетаниях и пропорциях соответствует

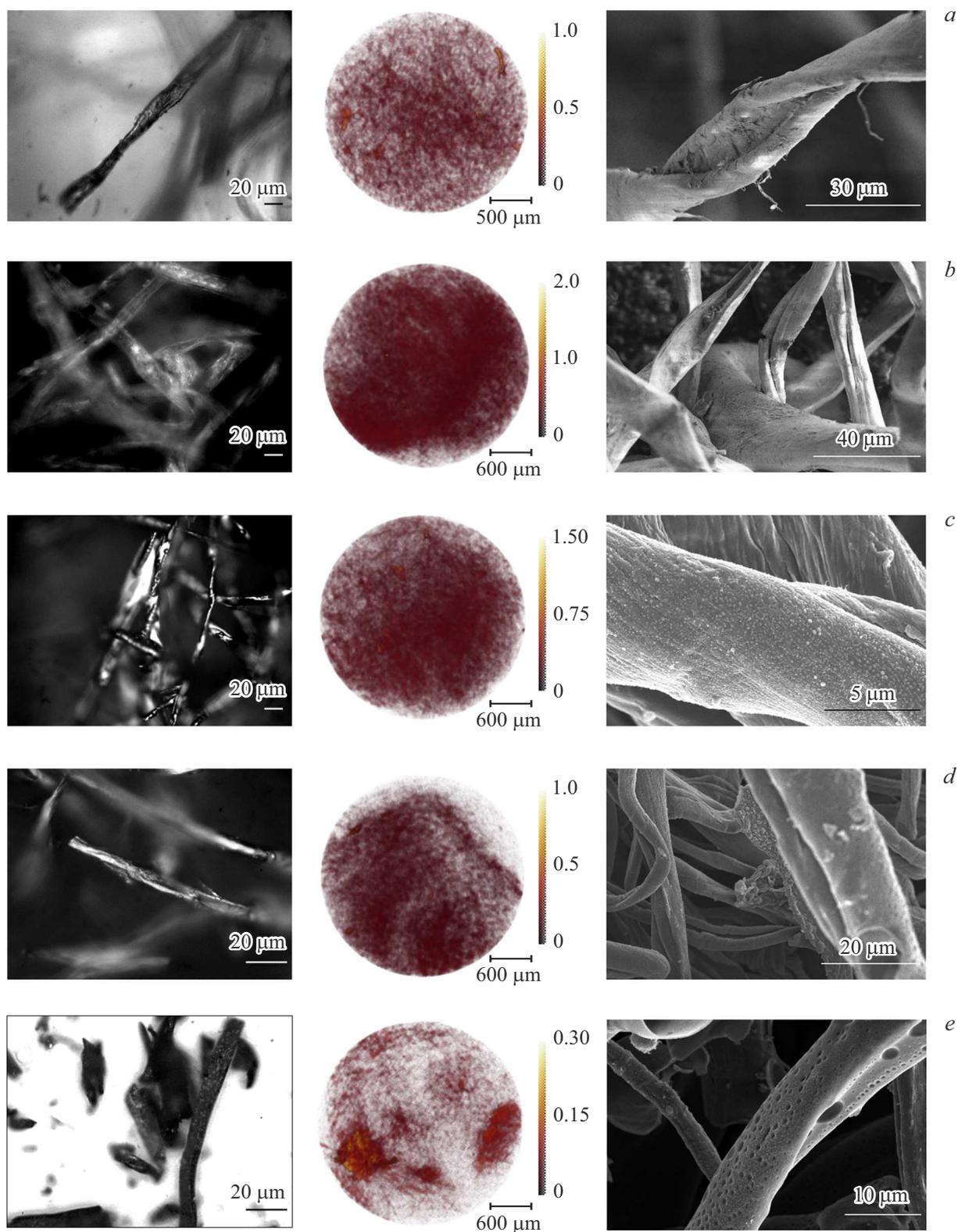


Рис. 2. Оптические (слева), РТ (в центре) и РЭМ (справа) изображения образцов хлопкового пуха: *a* — исходный (№ 1); *b* — обработанный 5% раствором H_3PO_4 (№ 2); *c* — СВЧ-карбонизированный (№ 3); *d* — СВЧ-карбонизированный с частичной активацией (№ 4); *e* — СВЧ-карбонизированный с частичной активацией (№ 5).

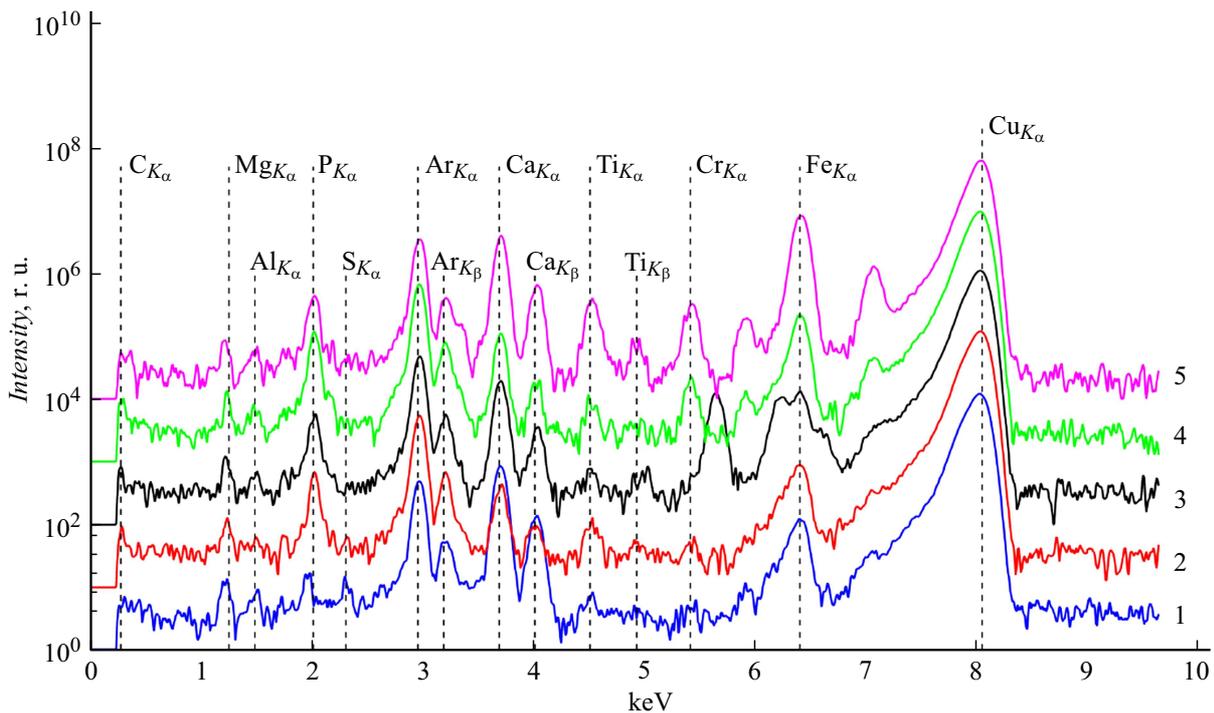


Рис. 3. Рентгенофлуоресцентные спектры исследуемых образцов хлопкового пуха: № 1 — исходный; № 2 — обработанный 5% раствором H_3PO_4 ; № 3 — СВЧ-карбонизированный; № 4 — СВЧ-карбонизированный с частичной активацией; № 5 — СВЧ-карбонизированный с частичной активацией. Пики от Ar (воздух) и Cu (анод рентгеновской трубки) — аппаратные. Спектры разнесены ($\times 10$) по оси интенсивности для наглядности.

перечню микро- и макроэлементов питания клетки, что свидетельствует об их преимущественно природном происхождении. Пики меди на ЭРМ спектрах соответствуют сетке для ПЭМ исследований. После предварительной обработки образцов хлопкового пуха в 5%-ном водном растворе ортофосфорной кислоты часть частиц загрязнений удаляется из образца, при этом возрастает содержание фосфора (рис. 3, № 2), что подтверждается ЭРМ спектром (рис. 4, *b*). Использование двухэтапного режима обработки CO_2 +воздух приводит к повышению содержания в карбонизированном образце примесей (рис. 3, № 3, рис. 4, *c*). После СВЧ карбонизации практически все элементы минерального питания обнаруживаются в примесях углеродного остатка (рис. 3, № 3–5, рис. 4, *c–e*). Однако для образца № 5 примесь локализована в виде декорирующих волокна сферических наночастиц, диаметром от 20 до 600 nm (рис. 4, *e*).

Результаты количественного анализа элементного состава волокна образца № 5 показали, что оно состоит в основном ($\sim 93\%$) из углерода. Содержание кислорода невелико ($\sim 5\%$). Содержание же остальных элементов примеси, локализованной в частицах на поверхности волокон, оценивается в среднем как менее 1% (см. таблицу).

В ранее проведенных нами исследованиях фазового состава [14] было установлено, что в процессе карбонизации в образце (№ 3) происходит локализация графитоподобных микрокристаллитов: графита с гекса-

Количественный анализ элементного состава образца № 5

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	93.00	95.54
O	4.73	3.65
Al	0.08	0.04
Si	0.12	0.05
P	0.99	0.40
K	0.07	0.02
Ca	0.94	0.29
Fe	0.07	0.01

гональной и тетрагональной кристаллическими решетками. При этом основной фазой в карбонизированном образце является аморфный углерод. Также [15] было обнаружено для образца (№ 4) образование многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), наноразмерная трубчатая морфология которых обеспечивает развитую удельную поверхность АУМ, что приводит к увеличению адсорбционной активности. При карбонизации образца (№ 5) хлопкового пуха, обработанного СВЧ излучением в волноводной установке, выявлено присутствие фазы С-графита (PDF 01-089-8491) [31] (рис. 5), однако в отличие от предыдущих образцов, это фаза является переходной между графитом и алмазом, т.е. высокотемпературной или же образующейся при высоком давлении. При этом графит не полностью кристаллический,

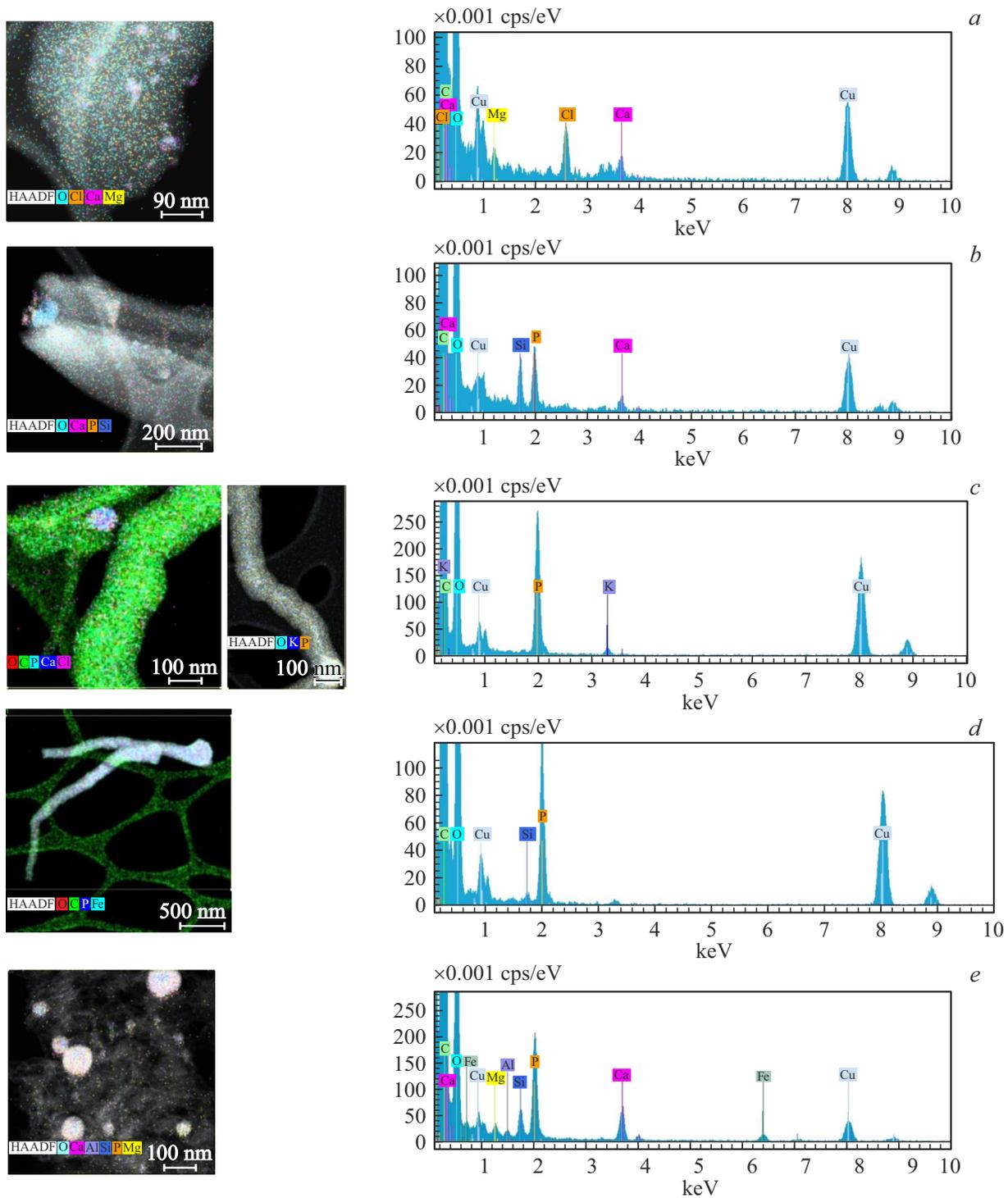


Рис. 4. Карты распределения элементов и ЭРМ спектры для образцов хлопкового пуха: *a* — исходный (№ 1); *b* — обработанный 5% раствором H_3PO_4 (№ 2); *c* — СВЧ-карбонизированный (№ 3); *d* — СВЧ-карбонизированный с частичной активацией (№ 4); *e* — СВЧ-карбонизированный с частичной активацией (№ 5).

а на малых углах дифракции наблюдается его пик, а также небольшое гало, указывающее на частичную аморфизацию образца.

Образование фуллерена C_{70} (PDF 00-048-1206) [32] представляется логичным ввиду образования фазы, пе-

реходной между графитом и алмазом, так как для образования фуллеренов также нужны высокие давления. Видимо, это происходит в процессе СВЧ карбонизации образца, вероятно, в результате резкого повышения давления в канале из-за образования паров воды и лету-

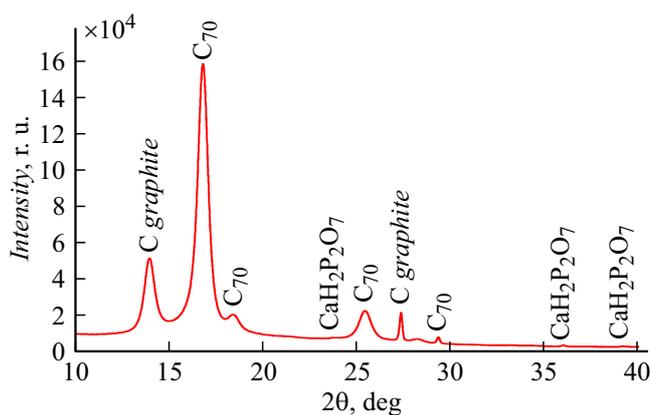


Рис. 5. Рентгенограмма образца № 5.

чих соединений. Известно, что структуры C_{70} обладают высокой сорбционной способностью [33,34], причем как самостоятельный сорбент они значительно эффективней, чем активный уголь [35]. Фуллерены C_{70} могут агрегировать в агломераты на поверхности нановолокон [36], и схожая картина поверхности наблюдалась при исследовании образца № 5 методом РЭМ (рис. 6). Сферические частицы на поверхности волокон имеют в составе фосфаты и кальций (рис. 4, e), что позволяет сделать предположение о формировании подобных агломератов фуллеренов с минеральными примесями.

Кроме того, рентгеновские данные (рис. 5) показывают, что содержание в образце № 5 фазы кальций гидроген фосфата крайне мало, что особенно заметно по сравнению с предыдущими образцами [15], однако на всем протяжении углов дифракции наблюдаются устойчивые пики водорода, что говорит об образовании объемных кристаллитов водорода в данном образце. Их количество невелико, а их ориентация в образце различна. Этого не наблюдается у предыдущих образцов, карбонизированных в установке, выполненной на основе резонаторной камеры. Общее с предыдущими образцами только наличие Са (кальция) в той же фазе.

Заключение

В работе выполнены исследования и сравнительный анализ особенностей микроволновой карбонизации образцов хлопкового пуха, проведенной в микроволновой камерной в режиме стоячей волны и в микроволновой волноводной в режиме бегущей волны установках. На основе исследования зависимостей адсорбционной активности и выхода по массе готового продукта показано, что при карбонизации СВЧ методом как в камерной, так и в волноводной установках удается провести активацию образцов, причем одноэтапно, в отличие от классического термического метода. Однако карбонизация образцов целлюлозы в волноводной установке позволила получить углеродные структуры, содержащие меньшее количество примесных элементов, кроме того, локализованных в частицах на поверхности волокон, а не распределенных по объему. Проведенные исследования показали, что основными источниками примесных элементов, которые могут присутствовать в углеродном остатке, являются элементы минерального питания растения и химические реактивы, применяемые при подготовке образцов к процессу карбонизации. Наиболее трудноудаляемыми примесями, идентифицируемыми в углеродном остатке, являются Р и Са. Использование более чистого исходного сырья позволит получать готовый активированный материал без проведения дополнительной стадии очистки, что повысит энергоэффективность метода.

Результаты исследований показали, что все образцы в активированных областях имеют высокопористую структуру поверхности волокна, причем при карбонизации образцов хлопкового пуха, обработанных СВЧ излучением, выявлено образование разных углеродных структур. При карбонизации в установке, выполненной на основе резонаторной камеры, обнаружено образование МУНТ, а в волноводной установке выявлено образование фуллеренов C_{70} . Что, в свою очередь, приводит к увеличению адсорбционной активности полученных активированных материалов.

Таким образом, полученные в работе данные сравнительного анализа свойств карбонизированного разными

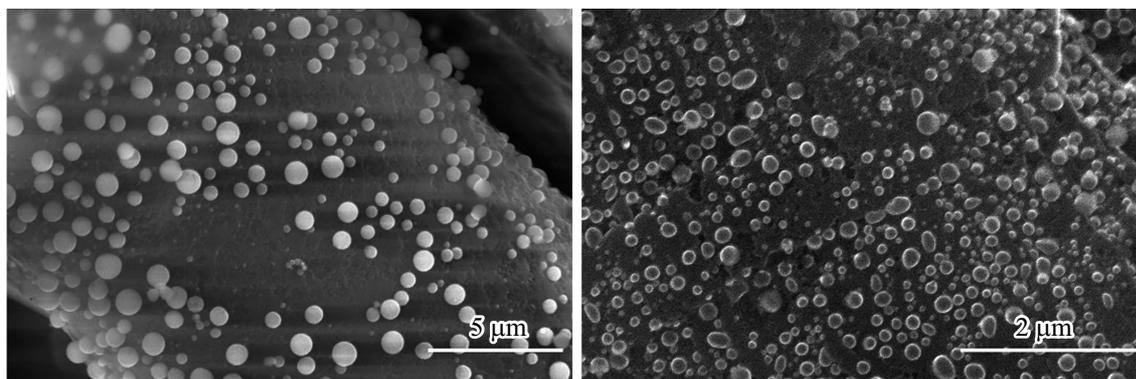


Рис. 6. РЭМ изображение поверхности волокна образца № 5.

способами углеродного материала из высокомолекулярного органического сырья подтверждают перспективность применения микроволн для целей пиролитической карбонизации.

Финансирование работы

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“ (в части оптических, рентгеновских и электронных исследований), в рамках задания Минобрнауки России FNER-2022-0002 (в части получения углеродных образцов и исследования адсорбционной активности).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Lin, S. Zhao, S. Cheng. *Environ Sci. Pollut. Res.*, **29**, 48839 (2022). DOI: 10.1007/s11356-022-19334-4
- [2] Y.F. Huang, P.T. Chiueh, S.L. Lo. *Sustain. Environ. Res.*, **26**, 103 (2016). DOI: 10.1016/j.serj.2016.04.012
- [3] N. Sasi Kumar, D. Grekov, P. Pre, B.J. Alappat. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **124**, 109743 (2020). DOI: 10.1016/j.rser.2020.109743
- [4] Y. Zhang, S. Fan, T. Liu, W. Fu, B. Li. *Sustainable Energy Technol. Assessments*, **50**, 101873 (2022). DOI: 10.1016/j.seta.2021.101873
- [5] F. Motasemi, M.T. Afzal. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **28**, 317 (2013). DOI: 10.1016/j.rser.2013.08.008
- [6] S. Sathish, R. Nirmala, H.Y. Kim, R. Navamathavan. *Carbon Lett.*, **32**, 1151 (2022). DOI: 10.1007/s42823-022-00348-4
- [7] K. Chen, Z.J. He, Z.H. Liu, A.J. Ragauskas, B.Z. Li, Y.J. Yuan. *Chem. Sus. Chem.*, **15** (21), e202201284 (2022). DOI: 10.1002/cssc.202201284
- [8] D.S. Priya, L.J. Kennedy, G.T. Anand. *Mater. Today Sustainability*, 100320 (2023). DOI: 10.1016/j.mtsust.2023.100320
- [9] Электронный ресурс. Режим доступа: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/activated-carbon-market>
- [10] J.A. Menendez, A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernandez, L. Zubizarreta, E.G. Calvo, J.M. Bermúdez. *Fuel Process. Technol.*, **91**, 1 (2010). DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.08.021
- [11] M.A.A. Zaini, M.J. Kamaruddin. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **101**, 238 (2013). DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.003
- [12] T. Kim, J. Lee, K.H. Lee. *Carbon Lett.*, **15**, 15 (2014). DOI: 10.5714/CL.2014.15.1.015
- [13] S.M. Villota, H. Lei, E. Villota, M. Qian, J. Lavarias, V. Taylan, I. Agulto, W. Mateo, M. Valentin, M. Denson. *ACS Omega*, **4**, 7088 (2019). DOI: 10.1021/acsomega.8b03514
- [14] В.Е. Асадчиков, И.Г. Дьячкова, Д.А. Золотов, А.С. Кумсков, А.Л. Васильев, В.В. Берестов. *Кристаллография*, **67**, 597 (2022). DOI: 10.31857/S002347612204004X [V.E. Asadchikov, I.G. Dyachkova, D.A. Zolotov, A.S. Kumskov, A.L. Vasilyev, V.V. Berestov. *Crystallogr. Rep.*, **67** (4), 556 (2022). DOI: 10.1134/s1063774522040046]
- [15] И.Г. Дьячкова, Д.А. Золотов, А.С. Кумсков, И.С. Волчков, В.В. Берестов, Е.В. Матвеев. *УФН*, **193** (12), 1325 (2023). DOI: 10.3367/UFN.2023.02.039323 [I.G. Dyachkova, D.A. Zolotov, A.S. Kumskov, I.S. Volchkov, V.V. Berestov, E.V. Matveev. *Phys. Usp.*, **66** (12), 000 (2023). DOI: 10.3367/UFN.2023.02.039323]
- [16] E.M. Villota, H. Lei, M. Qian, Z. Yang, S.M.A. Villota, Y. Zhang, G. Yadavalli. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 1318 (2017). DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03669
- [17] K.Y. Foo, B.H. Hameed. *Chem. Eng. J.*, **180**, 66 (2012). DOI: 10.1016/j.cej.2011.11.002
- [18] P. Pre, G. Huchet, D. Jeulin, J.N. Rouzaud, M. Sennour, A. Thorel. *Carbon*, **52**, 239 (2013). DOI: 10.1016/j.carbon.2012.09.026
- [19] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing. *Pure Appl. Chem.*, **87**, 1051 (2015). DOI: 10.1515/pac-2014-1117
- [20] M. Oschatz, P. Pre, S. Dörfler, W. Nickel, P. Beaunier, J.N. Rouzaud, C. Fischer, E. Brunner, S. Kaskel. *Carbon*, **105**, 314 (2016). DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.041
- [21] T.C. Petersen, I.K. Snook, I. Yarovsky, D.G. McCulloch, B. O'Malley. *J. Phys. Chem.*, **111**, 802 (2007). DOI: 10.1021/jp063973f
- [22] C. Prehal, C. Koczwarra, N. Jäckel, H. Amenitsch, V. Presser, O. Paris. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 15549 (2017). DOI: 10.1039/C7CP00736A
- [23] S. Yorgun, D. Yıldız, Y.E. Şimşek. *Energy Sources*, **38**, 2035 (2016). DOI: 10.1080/15567036.2015.1030477
- [24] A.M. de Yuso, B. Rubio, M.T. Izquierdo. *Fuel Process Technol.*, **119**, 74 (2014). DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.10.024
- [25] I. Demiral, C.A. Samdan. *Anadolu. Univ. J. Sci. Technol. A Appl. Sci. Eng.*, **17** (1), 125 (2016). DOI: 10.18038/btda.64281
- [26] А.В. Мамонтов, В.Н. Нефедов, С.А. Хриткин. *Измерительная техника*, **7**, 55 (2018). [V. Mamontov, V.N. Nefedov, S.A. Khritkin. *Measurement Techniques*, **61**, 723 (2018). DOI: 10.1007/s11018-018-1491-5]
- [27] ГОСТ 4453-74 *Уголь активированный осветляющий древесный порошкообразный* (Изд-во стандартов, М., 1993)
- [28] А.В. Бузмаков, В.Е. Асадчиков, Д.А. Золотов, Б.С. Рошин, Ю.М. Дымшиц, В.А. Шнишков, М.В. Чукалина, А.С. Ингачева, Д.Е. Ичалова, Ю.С. Кривоносов, И.Г. Дьячкова, М. Балцер, М. Касселе, С. Чилингарян, А. Копманн. *Кристаллография*, **63**, 1007 (2018). [A.V. Buzmakov, V.E. Asadchikov, D.A. Zolotov, B.S. Roshchin, Yu.M. Dymshits, V.A. Shishkov, M.V. Chukalina, A.S. Ingacheva, D.E. Ichalova, Yu.S. Krivonosov, I.G. Dyachkova, M. Balzer, M. Castele, S. Chilingaryan, A. Kopmann. *Crystallogr. Rep.*, **63**, 1057 (2018). DOI: 10.1134/S106377451806007X]
- [29] Д.А. Золотов, В.Е. Асадчиков, А.В. Бузмаков, И.Г. Дьячкова, Э.В. Суворов. *Письма в ЖЭТФ*, **113**, 161 (2021). DOI: 10.31857/S1234567821030046 [D.A. Zolotov, V.E. Asadchikov, A.V. Buzmakov, I.G. Dyachkova, E.V. Suvorov. *JETP Lett.*, **113**, 149 (2021). DOI: 10.1134/S0021364021030115]
- [30] S. Gates-Rector, T. Blanton. *Powder Diffr.*, **34**, 352 (2019). DOI: 10.1017/S0885715619000812
- [31] J. Fayos. *J. Solid State Chem.*, **148**, 278 (1999). DOI: 10.1006/jssc.1999.8448

- [32] G.V. Narasimha Rao, V.S. Sastry, M. Premila, A. Bharathi, C.S. Sundar, Y. Hariharan, V. Seshagiri, T.S. Radhakrishnan. *Powder Diffr.*, **11**, 5 (1996). DOI: 10.1017/S0885715600008782
- [33] В.В. Самонин, В.Ю. Никонова, А.Н. Ким, Н.А. Грун. *Известия СПбГТИ (ТУ)*, **8**, (2010).
- [34] Е.М. Слущкер. *Адсорбционные свойства наноструктурированных углеродных материалов фуллероидного типа* (автореф. канд. дисс., СПбГТИ(ТУ), СПб., 2005)
- [35] В.И. Березкин, И.В. Викторовский, А.Я. Вуль, Л.В. Голубев, В.Н. Петрова, Л.О. Хорошко. *ФТП*, **37** (7), 802 (2003). [V.I. Berezkin, I.V. Viktorovskii, A.Ya. Vul', L.V. Golubev, V.N. Petrova, L.O. Khoroshko. *Semiconductors*, **37** (7), 775 (2003). DOI: 10.1134/1.1592849]
- [36] T. Konno, T. Wakahara, K. Miyazawa, K. Marumoto. *New Carbon Mater.*, **33**, 310 (2018). DOI: 10.1016/S1872-5805(18)60341-5