

УДК677.499:66.097.5

Модификация мезо-микропористой структуры 3D-тканого углеродного материала

**Александров К.С.¹,
инженер-технолог,
Вознесенский Э.Ф.², д.т.н.,
доц., проф. каф. ПТНиП,
Каралин Э.А.², д.т.н., доц.,
проф. каф ОХТ**

¹ООО «ФЕРРИ БАТТ»,
г. Казань, Российская Федерация,
²Казанский национальный
исследовательский
технологический университет,
г. Казань, Российская Федерация

Реферат. Создание новых сорбентов и гетерогенных катализаторов, а также увеличение эффективности уже существующих решений является актуальной задачей для технологий сорбционной очистки и химической промышленности. Интерес представляет создание текстильных материалов из углеродных волокон с развитой мезо- и микропористой структурой. Известен ряд методик получения мезо- и микропористых углей на основе пиролиза органических прекурсоров. В данной работе экспериментально установлена возможность развития мезо- и микропористости структуры цельнотканого 3D-полотна из углеродных волокон до величины удельной поверхности 130 м²/г. Полученный материал может рассматриваться как перспективный сорбент или носитель катализатора в газофазных процессах. Интерес для дальнейших исследований представляет исследования сорбционных свойств материала и его применимость в каталитических процессах в качестве носителя катализатора.

Ключевые слова: 3D-текстиль, карбонизация, мезо-микропористые структуры, углеволокнистые материалы.

Введение

Создание новых сорбентов и гетерогенных катализаторов, а также увеличение эффективности уже существующих решений является актуальной задачей для технологий сорбционной очистки и химической промышленности. Интерес представляет создание материалов с развитой мезо- и микропористой структурой, а также низким газо- и гидродинамическим сопротивлением. Перспективной основой для решения данных задач являются технические текстильные материалы. Структуры текстильных переплетений обеспечивают высокую интенсивность массо- и теплообменных процессов, упрощают задачу по отделению катализатора от реакционной смеси, позволяют промышленно изготавливать изделия требуемой стабильной формы [1].

Текстильные материалы из углеродных волокон, благодаря химической и термической стабильности, механической прочности, малому весу и низкому коэффициенту термодформаций, представляют большой интерес для применения их в качестве носителей ка-

тализаторов и сорбентов [2–5], кроме того углеволокно обладает электропроводностью, что позволяет создавать на его основе так называемые электрокатализаторы и электростатические фильтры [6].

Известно, что с уменьшением геометрических размеров элементарных волокон волокнистой системы и повышением ее удельной поверхности существенно возрастает скорость внутреннего массообмена и доступность активных центров [7, 8]. Удельная поверхность и текстура углеродного волокна, полученного пиролизом ПАН-прекурсора, существенно ниже требуемой для носителей катализаторов и сорбентов. Определенная авторами по методу БЭТ [9] удельная поверхность промышленных углеродных волокон составила 0,2–0,02 г/м².

Одним из путей получения углеволокнистого материала с развитой удельной поверхностью является удаление части углеродного вещества с волокон путем химического травления. Однако углеродные волокна на основе ПАН-прекурсора устойчивы к окислению и имеют однородную структуру, что определяется высокой температурой графитации. Повышению температуры графитации вызывает снижение количества пор и доли аморфного углерода между микрофиламентами с повышением степени ориентации кристаллитов вдоль оси волокна. Следовательно, повышение удельной поверхности мезо- и микропористости путем травления неизбежно будет сопровождаться разрушением волокна или существенным снижением его механической прочности [10].

Известен ряд методик получения мезо- и микропористых углей на основе пиролиза органических прекурсоров, таких как поливинилденхлорид [11], полиакрилонитрил [12], фенольные смол [13] и полифурфуроловый спирт [14, 15].

Для проведения исследований выбрана методика карбонизации полифурфуролового спирта, разработанная Баклановой О.Н. и соавт. в институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, которая продемонстрировала положительные результаты при получении гранулированных мезо-микропористых углеродных носителей катализаторов [14]. Авторами продемонстрированы перспективы регулирования содержания мезо- и микропористого компонента в модифицированном продукте.

Целью представленной работы является разработка методики модификации углеродного 3D-тканого материала путем введения в структуру дополнительной мезо-микропористой фазы. Для получения мезо-микропористой структуры предложена пропитка макропористой структуры материала 3D-ткачества из углеродных волокон органическим прекурсором с высоким отношением С/Н с последующей карбонизацией.

Экспериментальная часть

В качестве первичной подложки использовался фрагмент цельнотканого 3D-полотна производства ООО НПО «ПК», г. Кострома [16].

Карбонизацию органического прекурсора проводили в трубчатой печи с инертной атмосферой. Реакционный объем представляет собой кварцевую трубу с двумя водоохлаждаемыми торцевыми уплотнениями с возможностью подачи и отвода газа. Подача газа

осуществлялась через электронный регулятор расхода газа марки РРГ-10.

В качестве прекурсора выбран фурфуроловый спирт (ФС). Полифурфуроловый спирт, полученный полимеризацией ФС, является одним из немногих термореактивных полимеров, которые образуют углерод с довольно высоким выходом при карбонизации. Молекулярный размер мономера ФС, при комнатной температуре, составляет всего $8,43 \times 6,44 \times 4,28 \text{ \AA}$ [17]. ФС легко растворяется в воде и во многих органических растворителях, что делает его перспективным прекурсором модифицирования поверхности носителя.

Проведены исследования процессов формирования микропористой структуры на матрице из углеродного 3D-тканого материала. Для этого подложку пропитывали в водном растворе прекурсора, после чего следовали стадии полимеризации/поликонденсации и карбонизации. Внешний вид образца после карбонизации представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – Образец модифицированного углеродного цельнотканого 3D-полотна

Морфология углеволокнистого материала исследована методом оптической микроскопии. Текстурные характеристики образца определялись методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на автоматическом анализаторе удельной поверхности и размера пор NOVA 2200e (Quantachrom). Перед измерением проводилась дегазация образцов при температуре ($\sim 290^\circ \text{C}$) и остаточном давлении 0,1 мм.рт.ст. в течение 2,5 часов. Измерения проводили при 77 К. Расчет удельной поверхности образцов проводили по методу БЭТ.

Результаты и обсуждения

По результатам микроскопии (рис. 2) видно, что после модификации волокна имеют более сглаженную поверхность, что говорит о заполнении пор на поверхности УВ-модификатором.

Полученные результаты низкотемпературной адсорбции-десорбции азота показали, что модифицированные образцы обладают существенно большей удельной поверхностью в сравнении с исходными ($128,2\text{--}131,4 \text{ м}^2/\text{г}$ против $0,2\text{--}0,02 \text{ м}^2/\text{г}$), подавляющее большинство поверхности представлено микропорами со средним диаметром 2,2 нм (табл. 1, рис. 3, 4).

Выводы

Таким образом, экспериментально установлена возможность развития мезо- и микропористой структуры цельнотканого 3D-полотна из углеродных волокон до величины удельной поверхности $130 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученный материал может рассматриваться как перспектив-

ный сорбент или носитель катализатора в газофазных процессах. Интерес для дальнейших исследований представляет исследования сорбционных свойств материала и его применимость в каталитических процессах в качестве носителя катализатора.

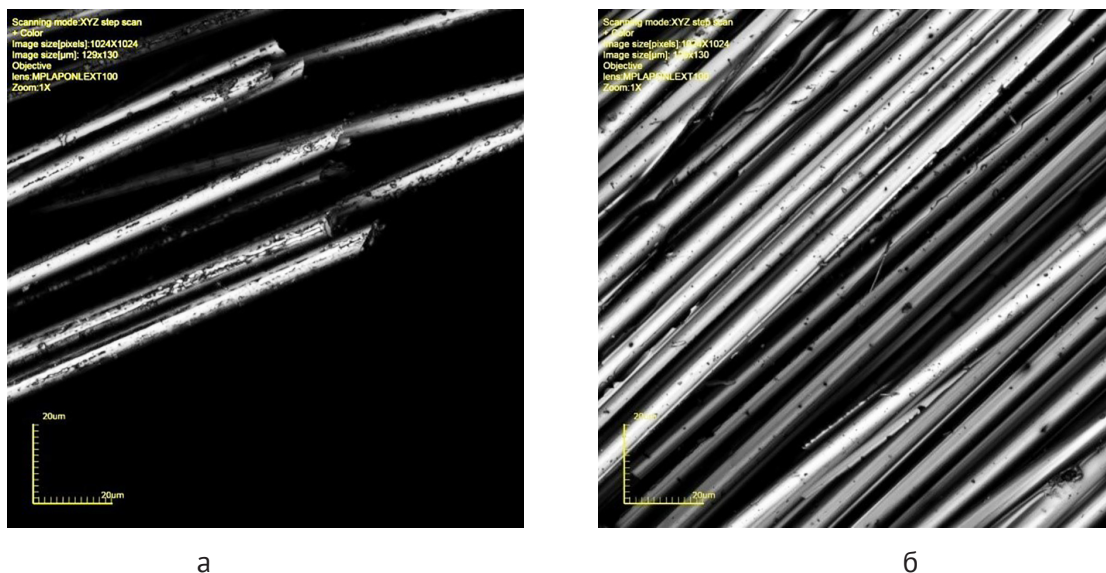


Рисунок 2 – Результаты микроскопии углеродоволокон:
а – исходного УВ; б – модифицированного УВ

Таблица 1 – Текстуальные характеристики образца модифицированного материала

$S_{BET}, \text{м}^2/\text{г}$	t -метод (микропоры)		QSDFT		Объем пор по азоту, $\text{см}^3/\text{г}$ $P/P_0 = 0,9900$
	$S_{\mu}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\mu}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\Sigma}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	
128,2–131,4	111,5–115,9	0,0480–0,0506	107,3–110,0	0,0577–0,0680	0,0701–0,0713

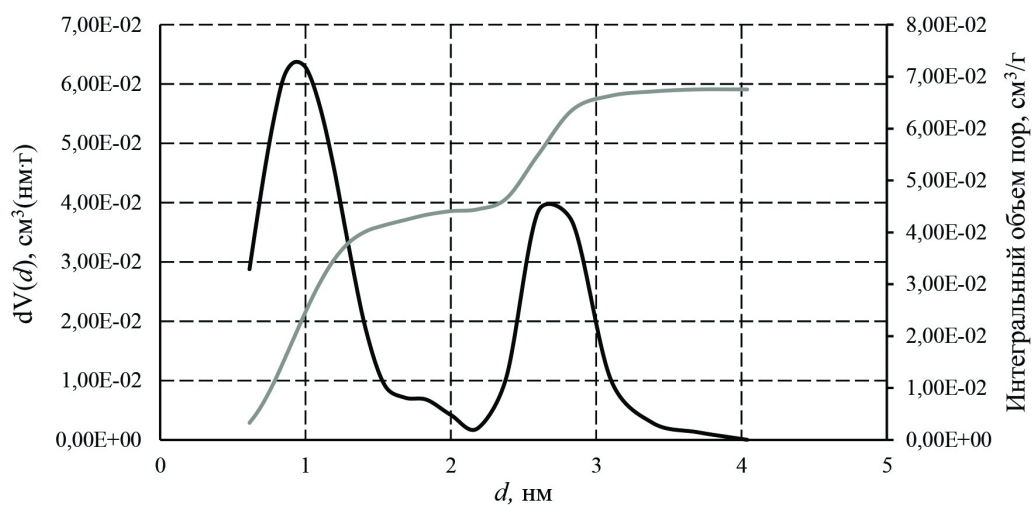


Рисунок 3 – Распределение пор по размерам, согласно их объему

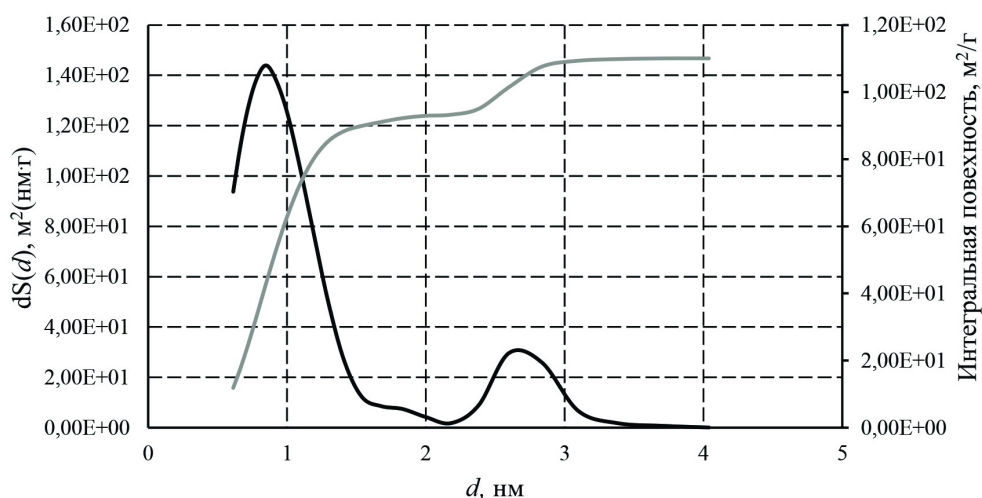


Рисунок 4 – Распределение пор по размерам, согласно удельной поверхности

Список использованных источников

1. Reichelt, E. Generalized correlations for mass transfer and pressure drop in fiber-based catalyst supports / E.Reichelt, M. Jahn//Chemical Engineering Journal. –2017. – № 325. – P. 655–664.
2. Kawasaki, T. CO₂ hydrate heat cycle using a carbon fiber supported catalyst for gas hydrate formation processes /T.Kawasaki, S. Obara, // Applied Energy. –2020. – № 269. – P. 115–125.
3. Gaidai, S. V. Activity of carbon-fiber-supported Fe–Co catalysts in the CO₂ methanation reaction / S. V. Gaidai, V. S. Gryn'ko, M. G. Zhudenko, A. G. Dyachenko, V. M. Tkach, O. V. Ishchenko // Journal of Superhard Materials. –2017. – № 39. –P. 122–128.
4. Song, W. Effect of lanthanum promoter on the catalytic performance of levulinic acid hydrogenation over Ru/carbon fiber catalyst / W. Song ,Z. Chen,W. Lai, Rodríguez-Ramos, I., X. Yi, W. Weng, W. Fang //Applied Catalysis A: General. –2017. – № 540. – P. 21–30.
5. Beltrame, T. F. Electrochemical nitrate reduction of brines: Improving selectivity to N₂ by the use of Pd/activated carbon fiber catalyst. / T. F. Beltrame, F. M. Zoppas, M. C. Gomes, J. Z. Ferreira, F. A. Marchesini, A. M. Bernardes // Chemosphere. –2021. – № 279. – P. 1–8.
6. Lou, M. Ionicliquidpolyoxometalate-enhancedPd/N,P-codopedcoal-basedcarbonfibercatalystsforformicacidelectrooxidation / M. Lou, R. Wang, L. Yang, D. Jia, Z. Sun , L. Wang, H. Shi // AppliedSurfaceScience. – 2020. –№516. – P. 1–8.
7. Гребенников, С. Ф. Пористая структура активированных углеродных волокон / С. Ф. Гребенников, Н. Н. Удальцова, Е. А. Устинов // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 10. – С. 1615–1618.
8. Li, J. Micropores regulating enables advanced carbon sphere catalyst for Zn-air

batteries / J. Li, S. YiR. Rajagopalan, Z. Zhang, Y.T ang, H. Wang //Green Energy & Environment. – 2021.

9. Гарифуллин, А. Р. Повышение площади удельной поверхности углеродного волокна обработкой ВЧЕ разрядом пониженного давления / А.Р. Гарифуллин, Р.Ф.Шарафеев, И.Ш. Абдуллин // XLI Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и УТС (10 – 14 февраля 2014 г.): сборник тезисов докладов – М.: ЗАО НТЦ «ПЛАЗМАИОФАН», 2014 г. – С. 271.

10. Горина, В. А. Влияние активации на удельную поверхность и пористую структуру углеродных волокон на основе вискозы и ПАН-волокна (УКН-5000) / В. А. Горина, Е. Г. Чеблакова, В. Б. Пешнева // . – 2013. – Т. 8, № 6. – С. 63–67.

11. Zhang, K. Optimizing the synthesis of composite polyvinylidene dichloride-based selective surface flow carbon membranes for gas separation / K. Zhang, J. D. Way // Journal of Membrane Science. – 2011. – № 369. – P. 243–249.

12. Song , C. W. Effect of carbonization atmosphere on the structure changes of PAN carbon membranes / C. W. Song, T. H. Wang, Y. H. Qiu, J. S. Qiu, H. Cheng // J. Porous Mater. – 2009. – № 16. – P. 197–203.

13. Teixeira, M. Composite phenolic resin-based carbon molecular sieve membranes for gas separation / M. Teixeira, M. C. Campo, D. A. Pacheco Tanaka, M. A. LlosaTanco, C. Magen, A. Mendes // Carbon. – 2011. – № 49. – P. 4348–4358.

14. Плаксин, Г. В. Углеродные материалы семейства сибунит и некоторые методы регулирования их свойств / Г. В. Плаксин, О. Н. Бакланова, А. В. Лавренов, В. А. Лихолобов // Химия твердого топлива. – 2014. – № 6. – С. 26.

15. Cheng, L.-T. Effect of acid treatment on structure and morphology of carbons prepared from pyrolysis of polyfurfuryl alcohol / L.-T. Cheng, W. J. Tseng // Journal of Polymer Research. – 2009. – № 17. – P. 391–399.

16. Балашов, А.Б. Совершенствование геометрической модели структуры 3d-ткани в ПО «Преформа» / А.Б. Балашов, П.А Хилов, В.А. Крупенников, А.М. Киселев, Н.В. Киселев, М.В. Киселев // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2021. – № 1 (391). – С. 119–123.

17. Anderson, C.J. Effect of pyrolysis temperature and operating temperature on the performance of nanoporous carbon membranes / C.J. Anderson, S.J. Pas, G. Arora, S.E. Kentish, A.J. Hill, S.I. Sandler, G.W. Stevens // J. Membr. Sci. – 2008. – № 322. – P. 19–27.