

УДК 661.66 : 616.477

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-34-39

## Влияние режимов активации на удельную поверхность и развитие микропористой структуры углеродных волокон на основе вискозы

© 2015 г. В.А. Горина, Е.Г. Чеблакова

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», г. Москва

Статья поступила в редакцию 26.02.15 г., доработана 29.04.15 г., подписана в печать 20.05.15 г.

Методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 проведены исследования удельной поверхности и пористой структуры углеродных волокон на основе вискозы производства Красноярского завода химических волокон. Показана зависимость величины их удельной поверхности и характера распределения пор по размерам от режимов газовой активации в токе диоксида углерода при температуре 900 °С. Установлено, что при активации адсорбционная поверхность углеродных волокон может вырасти от 0,3 до 1900 м<sup>2</sup>/г. Выявлено, что увеличение времени активации ведет к повышению удельной поверхности волокон за счет появления большого количества новых микропор и развития микропористой структуры.

**Ключевые слова:** углеродные волокна, активация, удельная поверхность, сорбционная емкость, пористая структура, микропоры.

**Горина В.А.** – науч. сотр. Испытательного центра АО «НИИГрафит» (111524, г. Москва, ул. Электродная, 2). E-mail: valentgor@bk.ru.

**Чеблакова Е.Г.** – канд. хим. наук, начальник этого Центра. E-mail: labchim76@yandex.ru.

**Для цитирования:** Горина В.А., Чеблакова Е.Г. Влияние режимов активации на удельную поверхность и развитие микропористой структуры углеродных волокон на основе вискозы // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 4. С. 34–39. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-34-39.

Gorina V.A., Cheblakova E.G.

### **Influence of activation modes on the specific surface and development of a microporous structure of viscose-based carbon fibers**

Specific surface and porous structure of carbon fibers based on viscose produced by the Krasnoyarsk Plant of Chemical Fibers are investigated by low-temperature nitrogen absorption using an ASAP 2020 device. The dependence of their specific surface and character of the pore-size distribution on the modes of gas-phase activation in the carbon dioxide stream at 900°C is shown. It is established that the adsorption surface of carbon fibers can grow from 0,3 to 1900 m<sup>2</sup>/g in the course of activation. It is revealed that an increase in the activation time leads to an increase in the specific surface of fibers due to the appearance of numerous new micropores and development of the microporous structure.

**Keywords:** carbon fibers, activation, specific surface, sorption capacity, porous structure, micropores.

**Gorina V.A.** – researcher of Testing Centre of SC «Research Institute of Graphite-Based structural Materials “NIIGraphit”» (111524, Russia, Moscow, Elektrodnyaya str., 2). E-mail: valentgor@bk.ru.

**Cheblakova E.G.** – Cand. Sci. (Tech.), superior of Testing Centre SC “NIIGraphit”. E-mail: elcheblakova@yandex.ru.

**Citation:** Gorina V.A., Cheblakova E.G. Vliyaniye rezhimov aktivatsii na udel'nuyu poverkhnost' i razvitie mikroporistoi struktury uglerodnykh volokon na osnove viskozy. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 4. P. 34–39. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-34-39.

## Введение

Углеродные волокна (УВ) являются одними из наиболее важных и интересных материалов, которые применяются в различных отраслях промышленности, что обусловлено уникальным комплексом физико-химических характеристик, которыми они обладают.

Высокая сорбционная способность и химическая стойкость УВ позволяют использовать их при

фильтрации агрессивных сред и очистке газов, в системах улавливания вредных выбросов и защиты органов дыхания, для изготовления защитных костюмов, а также выделения из технологических газов и жидкостей ценных компонентов (комплексных ионов металлов платиновой группы, золота, хрома). Из модифицированных УВ изготавливают электроды, термопары, жесткие и гибкие

электронагреватели, экраны, поглощающие электромагнитное излучение, изделия для электро- и радиотехники. В настоящее время углеродные волокна используют для термозащиты космических кораблей, самолетов, ракет, изготовления их носовых частей, деталей двигателей, а также в качестве армирующих элементов композиционных материалов [1, 2].

Углеродные материалы также широко востребованы в медицине. Это связано с тем, что они не токсичны и не канцерогенны, легко и быстро стерилизуются, не подвергаются коррозии и не выделяют экстрагируемых продуктов при контакте с живыми тканями. Материалы и композиции на основе углеродных волокон с успехом применяются при изготовлении эндопротезов, имплантатов и перевязочных материалов для ортопедии, в травматологии, офтальмохирургии, нейрохирургии и челюстно-лицевой хирургии [3].

При использовании УВ в качестве сорбентов к ним предъявляется особое требование — высокая сорбционная способность, характеризующаяся такими величинами, как удельная поверхность и сорбционная емкость. Для получения необходимых значений этих параметров карбонизованные и графитированные УВ подвергают активации. Активация — это процессы, направленные на развитие пористой структуры материалов. Варьируя условия активации (температуру, время, атмосферу, специальные добавки-модификаторы), можно контролировать общую пористость полученных материалов и их внутреннюю структуру, которая характеризуется распределением пор по размерам [4—6].

Целью настоящей работы являлось исследование изменения пористой структуры углеродных волокон в процессе их активации.

## Экспериментальная часть

В качестве объекта для изучения было использовано волокно на основе гидратцеллюлозы (вискозы) производства Красноярского завода химических волокон, прошедшее карбонизацию и графитацию с конечной температурой обработки 1600 °С.

Газофазная активация этих волокон проводилась при температуре 900 °С в токе диоксида уг-

лерода. Ее длительность варьировалась от 40 до 60 мин. Нагрев волокон до температуры опыта и их охлаждение осуществлялись в токе аргона. Условия проведения процесса были подобраны таким образом, чтобы после активации УВ имели большую удельную поверхность и сохраняли высокую механическую прочность. Влияние режимов активации на удельную поверхность УВ подробно освещено в [6]. Процессы, происходящие при окислении волокон, детально описаны в работах [6—13].

Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) и пористость ( $P$ ) образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 фирмы «Micromeritics» (США). Изотермы адсорбции—десорбции азота фиксировали в интервале относительных давлений  $p/p_s = 0,0\div 1,0$  при температуре 77 К. Величину  $S_{уд}$  оценивали методом БЭТ исходя из изотермы адсорбции при  $p/p_s = 0,05\div 0,30$ .

Объем мезопор и их распределение по размерам рассчитывали с помощью метода Баррета, Джойнера и Халенды (ВЖН) при  $p/p_s = 0,35\div 0,95$ , а для микропор использовали способ Хорвата—Кавазое [8] и находили эти показатели по изотерме адсорбции—десорбции азота в интервале  $p/p_s = 0,00\div 0,01$ .

Исследование структуры поверхности углеродных волокон проводили на сканирующем электронном микроскопе марки «Hitachi TM-3000» (Япония).

## Результаты и их обсуждение

Характеристики пористой структуры углеродного волокна до активации представлены ниже:

Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г .....	0,32
Сорбционная емкость, см <sup>3</sup> /г.....	0,07
Общий объем пор с $d < 480 \text{ \AA}$ , см <sup>3</sup> /г .....	$9 \cdot 10^{-4}$
Средний диаметр пор, $\text{\AA}$ .....	248
Общий объем пор с $d < 20 \text{ \AA}$ , см <sup>3</sup> /г .....	$2 \cdot 10^{-5}$

Исходное УВ — малопористое вещество. Его изотерма адсорбции—десорбции представлена на рис. 1. Она относится к 4-му типу по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ) [14]. На адсорбционной ветви наблюдается медленный

рост величин сорбции с повышением  $p/p_s$ , а в области давлений, близких к давлению насыщения, адсорбция резко возрастает. Петля гистерезиса указывает на наличие значительного количества мезопор размером 2–50 нм, в которых происходит необратимая капиллярная конденсация. В рассматриваемой изотерме петля гистерезиса соответствует типу *B* и характерна для материалов с щелевидной формой пор.

Распределение относительного объема пор по диаметру для исходного углеродного волокна приведено на рис. 2. На графике можно отметить наличие нескольких максимумов, что свидетельствует о присутствии в образцах нескольких групп пор, различающихся по среднему значению диаметра ( $d$ ).

На фотографии структуры исходного УВ (рис. 3) хорошо видны фибриллы, имеющие довольно плотный внутренний объем и гладкую поверхность.

Для исследования влияния режима активации на изменение структуры УВ были выбраны 3 значения времени окисления при постоянной температуре 900 °С:  $\tau = 40, 50$  и 60 мин. Изменение

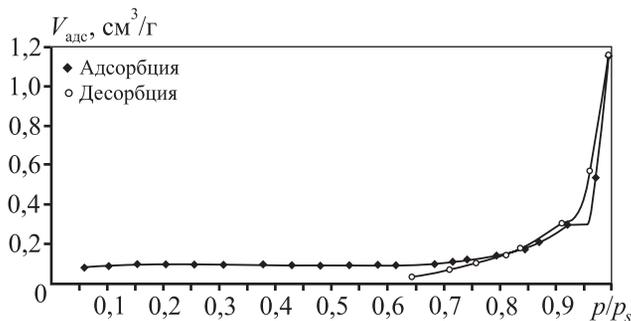


Рис. 1. Изотерма адсорбции–десорбции азота исходного углеродного волокна

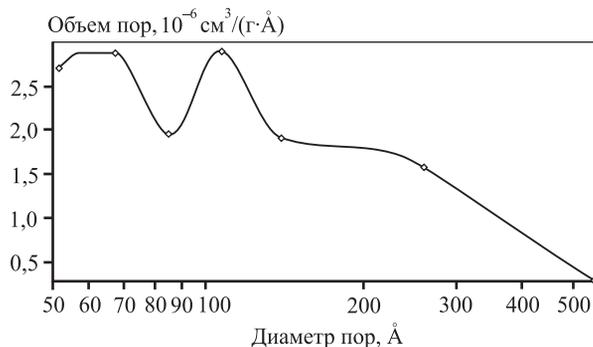


Рис. 2. Распределение относительного объема пор по диаметру для исходного углеродного волокна

Таблица 1. Характеристики углеродных волокон после активации

$\tau$ , мин	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Сорбционная емкость, см <sup>3</sup> /г
40	784	178
50	1241	287
60	1655	380

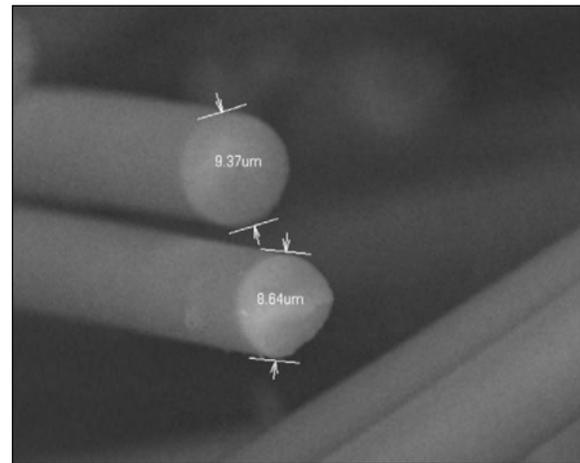


Рис. 3. Фотография исходного углеродного волокна ( $\times 5000$ )

массы исходных образцов при этом составило 27, 34 и 54 % соответственно. Скорость окисления, вычисленная по потере массы УВ, практически одинакова —  $1,1 \cdot 10^{-4}$  г/(г·с). В результате активации волокон существенно изменились значения удельной поверхности и сорбционной емкости (табл. 1).

В процессе активирования при  $t = 850 \div 950$  °С происходит диффузия  $CO_2$  в порах УВ, сопровождающаяся химическим взаимодействием с углеродом. В первую очередь выгорает наименее плотный (аморфный) углерод и появляются микропоры  $d < 2$  нм нерегулярного строения. Они имеют высокое соотношение удельной поверхности к объему и, следовательно, вносят наибольший вклад в значение измеряемой величины  $S_{уд}$  активированных волокон.

На фотографиях УВ после активации (рис. 4) видно, как изменилась их структура по сравнению с исходной (см. рис. 3). Поверхность фибрилл с увеличением продолжительности активации становится все более рыхлой, образуются дополнительные транспортные поры, обеспечивающие доступ газа-окислителя к более глубоким слоям УВ. Хоро-

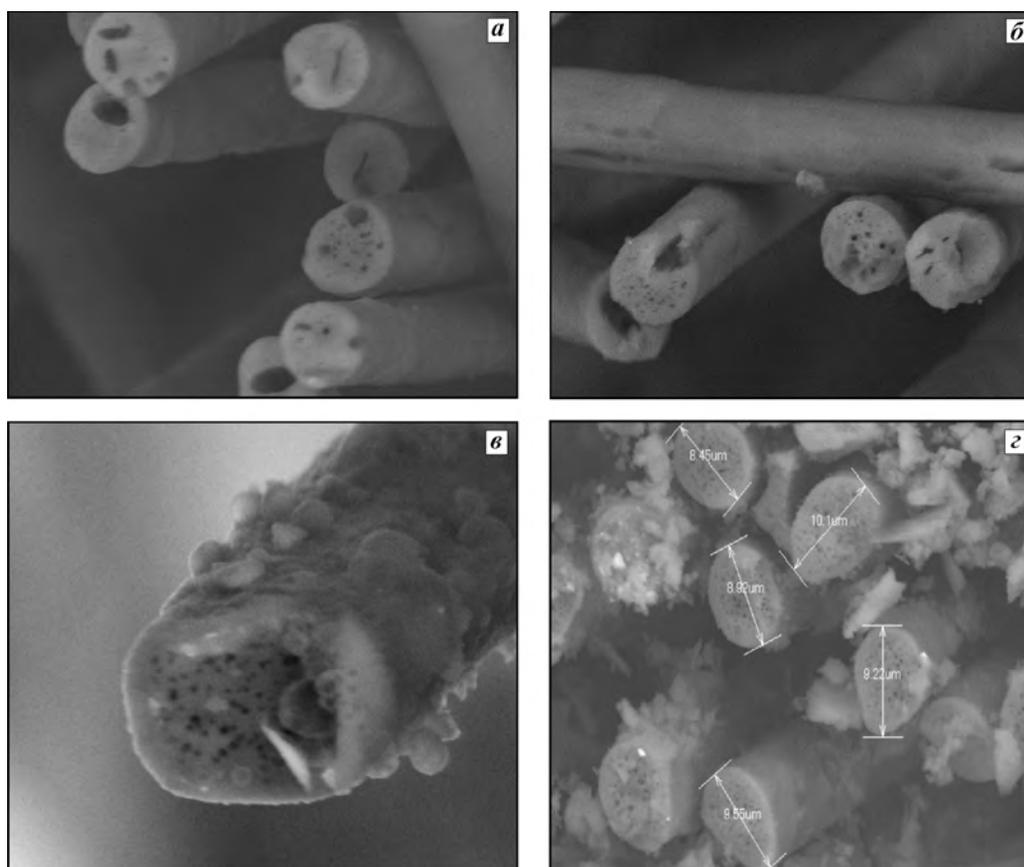


Рис. 4. Углеродное волокно, активированное в течение 40 (а), 50 (б) и 60 (в, г) мин  
а, б – увеличение 5000<sup>х</sup>; в, г – 12000<sup>х</sup>

Таблица 2. Характеристики пористой структуры активированного углеродного волокна

τ, мин	Общий объем пор $d < 480 \text{ \AA}$ , см <sup>3</sup> /г	Мезопоры $d_{\text{ср}}, \text{ \AA}$	Общий объем пор $d < 20 \text{ \AA}$ , см <sup>3</sup> /г	Микропоры $d_{\text{ср}}, \text{ \AA}$
40	0,41	40,5	0,26	6,9
50	0,62	34,5	0,38	6,8
60	0,83	32,8	0,46	6,7

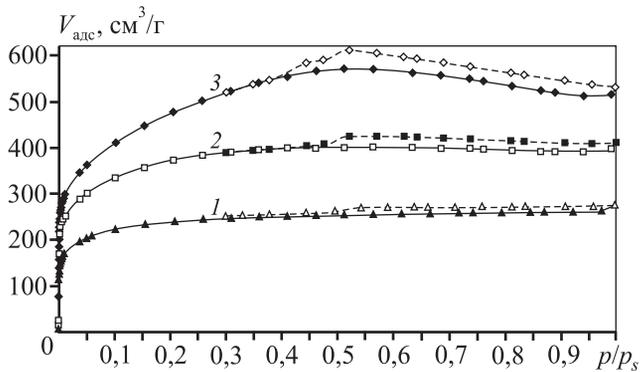
шо заметны появившиеся микропоры, ориентированные вдоль осей фибрилл. Они имеют характерное игольчатое строение, а их количество сильно возрастает с увеличением времени процесса.

Изотерма адсорбции азота на волокнах после активации (рис. 5) имеет вид, характерный для физической адсорбции микропористыми телами (1-й тип изотермы) по вышеуказанной классификации. На ней наблюдаются крутой подъем при низких относительных давлениях (менее 0,03) и наличие почти горизонтального плато, свидетельствующего о заполнении микропор адсорбатом (азотом). Имеющийся небольшой гистерезис может говорить о частичном разрушении структуры волокна в процессе адсорбции.

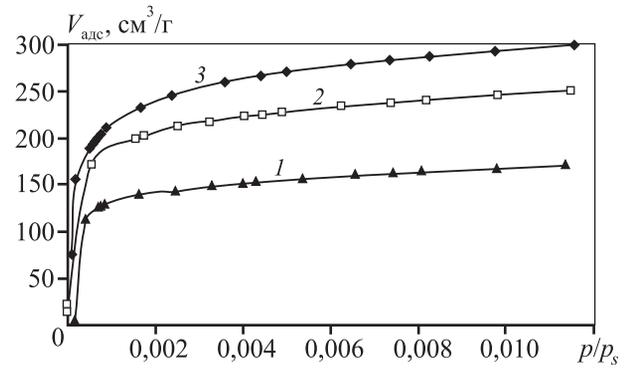
Изотермы, хотя и принадлежат к одному и тому же 1-му типу, отличаются друг от друга количеством адсорбированного вещества. Такое различие может быть проиллюстрировано значениями общего объема пор определенного размера, представленными в табл. 2. Общий объем пор измерен при давлении насыщения  $p/p_s = 0,97$  при адсорбции и десорбции азота.

Можно заметить, что соотношение объемов микро- и мезопор в активированном волокне остается практически постоянным и не зависит от времени активации. Доля микропор составляет в среднем 61 % от измеренного общего объема пор.

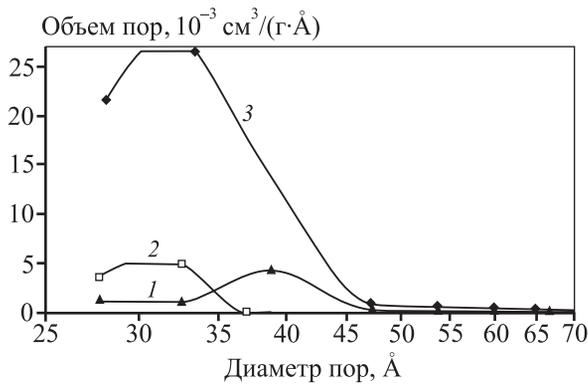
В результате активации изменился характер распределения мезопор по размерам (рис. 6): про-



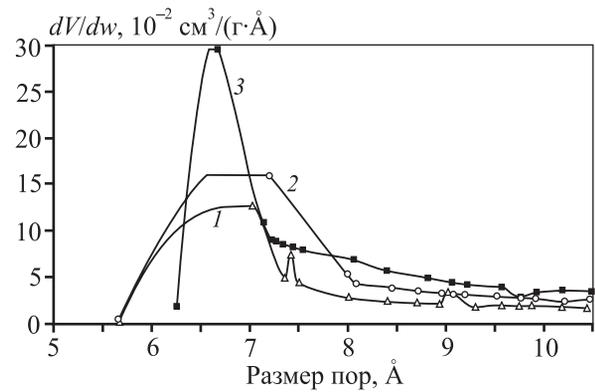
**Рис. 5.** Изотермы адсорбции–десорбции углеродных волокон после активации  
1 –  $\tau = 40$  мин, 2 – 50 мин, 3 – 60 мин



**Рис. 7.** Начальные участки изотерм активированных углеродных волокон  
1 –  $\tau = 40$  мин, 2 – 50 мин, 3 – 60 мин



**Рис. 6.** Распределение относительного объема пор по диаметру для активированных углеродных волокон  
1 –  $\tau = 40$  мин, 2 – 50 мин, 3 – 60 мин



**Рис. 8.** Распределение микропор по размерам для активированных углеродных волокон  
1 –  $\tau = 40$  мин, 2 – 50 мин, 3 – 60 мин

изошло смещение максимума их распределения по диаметру в область меньших значений.

На рис. 7 представлены начальные участки изотерм адсорбции–десорбции азота для активированных волокон. В интервале  $p/p_s = 0 \div 0,01$  происходит заполнение микропор по специфическому объемному механизму без образования адсорбционной пленки на их поверхности.

В последнее время микропоры дополнительно разделяют на ультрамикропоры ( $d < 1$  нм) и супермикропоры ( $d = 1 \div 2$  нм). При этом только ультрамикропоры (ширина которых допускает размещение всего 2–3 молекул  $N_2$ ) рассматриваются как «истинные микропоры» [3, 15]. В нашем случае можно говорить о том, что мы имеем дело именно с ультрамикропорами, а следовательно, можем применить объемную модель заполнения в последующих расчетах [12].

С увеличением времени активации возрастает объем микропор, образующихся в УВ при окисле-

нии. Значительное увеличение удельной поверхности вызвано образованием новых микропор, а не развитием уже существующих, что наглядно иллюстрирует рис. 8.

Преобладающий размер микропор остается практически одинаковым, однако их объем существенно возрастает с увеличением времени активации. Таким образом, варьируя только длительность активации для одного и того же исходного УВ, можно получать материал с контролируемым соотношением пор разного размера. Следует заметить, что волокна, приобретая в процессе активации большие значения удельной поверхности, сильно теряют в прочности [3], что сужает область их дальнейшего применения.

## Заключение

В результате исследований влияния активации углеродных волокон на основе вискозы в токе

диоксида углерода на их удельную поверхность и пористую структуру установлено следующее:

— в процессе активации волокон изменяется их пористая структура: образуются микропоры, а среднее значение диаметров мезопор смещается в область более низких значений;

— увеличение удельной поверхности УВ в ходе активации вызвано появлением большого количества новых микропор, а не развитием уже существовавших;

— варьируя условия активации для одного и того же исходного материала, можно получать материал с необходимым распределением пор по размерам.

## Литература

1. Костиков В.И. Углерод-углеродные композиционные материалы // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1989. Т. 34. No. 5. С. 492—499.
2. Углеродные волокна и углекомпозиаты / Пер. с англ. под ред. Э. Фитцера. М.: Мир, 1988.
3. Золкин П.И., Островский В.С. Углеродные материалы в медицине. М.: Металлургиздат, 2014.
4. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: ИК СО РАН, 1995.
5. Кузнецов Б.Х. Синтез и применение углеродных сорбентов. М.: Химия, 1999.
6. Ляшенко С.Е., Соболева И.В., Дробышев В.М. Исследование свойств синтезируемых углеволоконистых адсорбентов на основе гидратцеллюлозного волокна с целью управления процессом активации // Успехи современного естествознания. 2014. No. 1. С. 70—73.
7. Горина В.А., Чеблакова Е.Г., Золкин П.И. Влияние режимов термической обработки на удельную поверхность и пористую структуру углеродных волокон на основе вискозы // Порошковая металлургия. 2012. No. 4. С. 62—65.
8. Фридман Л.И. Углеволоконистые адсорбенты, теоретические основы получения // Хим. волокна. 2010. No. 5. С. 30—32.
9. Shibagaki K., Motojima S., Umemoto Y., Nishitanib Y. Outermost surface microstructure of as-grown, heat-treated and partially oxidized carbon microcoils // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 1337—1342.
10. Beck N.V., Meech S.E., Norman P.R., Pears L.A. Characterisation of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorption // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 531—540.
11. Shibagaki K., Motojima S. Surface properties of carbon micro-coils oxidized by a low concentration of oxygen gas // Carbon. 2000. Vol. 38. P. 2087—2093.
12. Horvath G., Kawazoe K. Characterization of powder surfaces // J. Chem. Eng. Jap. 1983. Vol. 16. No. 6. P. 470—474.
13. Zielke U., Huttinger K.J., Hoffman W.P. Surface-oxidized carbon fibers. Surface structure and chemistry // Carbon. 1996. Vol. 34. P. 983—998.
14. Грэг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
15. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость // Современные проблемы теории адсорбции. М.: Наука, 1995. С. 34—42.

## References

1. Kostikov V.I. Uglyerod-uglyerodnye kompozitsionnye materialy [The carbon-carbon composites]. Zhurnal Vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva. 1989. Vol. 34. No. 5. P. 492—499.
2. Uglyerodnye volokna i uglekompozity [Carbon fiber and uglekompozity]. Ed. E.Fittser. Moscow: Mir, 1988.
3. Zolkin P.I., Ostrovskiy V.S. Uglyerodnye materialy v meditsine [Carbon materials in medicine]. Moscow: Metallurgizdat, 2014.
4. Fenelonov V.B. Poristy uglerod [The porous carbon]. Novosibirsk: IK SO RAN, 1995.
5. Kuznetsov B.H. Sintez i primeneniye uglyerodnykh sorbentov [Synthesis and use of carbon adsorbents]. Moscow: Himiya, 1999.
6. Lyashenko S.E., Soboleva I.V., Drobyshev V.M. Issledovanie svoystv sinteziruemykh uglevoloknistykh adsorbentov na osnove gidratsellyuloznogo volokna s tsel'yu upravleniya protsessom aktivatsii [Studying the properties of carbon fiber synthesized adsorbents based on rayon to manage the activation process]. Uspehi sovremennogo estestvoznaniya. 2014. No.1. P. 70—73.
7. Gorina V.A., Cheblakova E.G., Zolkin P.I. Vliyaniye rezhimov termicheskoy obrabotki na udel'nuyu poverhnost' i poristuyu strukturu uglyerodnykh volokon na osnove viskozoy [Effect of heat treatment on the specific surface area and pore structure of the carbon fibers based on viscose]. Poroshkovaya metallurgiya. 2012. No. 4. P.62—65.
8. Fridman L.I. Uglevoloknistyye adsorbenty, teoreticheskie osnovy polucheniya [Carbon fiber adsorbents, theoretical bases of reception]. Khimicheskie volokna. 2010. No. 5. P. 30—32.
9. Shibagaki K., Motojima S., Umemoto Y., Nishitanib Y. Outermost surface microstructure of as-grown, heat-treated and partially oxidized carbon microcoils. Carbon. 2001. Vol. 39. P. 1337—1342.
10. Beck N.V., Meech S.E., Norman P.R., Pears L.A. Characterisation of surface oxides on carbon and their influence on dynamic adsorption. Carbon. 2002. Vol. 40. P. 531—540.
11. Shibagaki K., Motojima S. Surface properties of carbon micro-coils oxidized by a low concentration of oxygen gas. Carbon. 2000. Vol. 38. P. 2087—2093.
12. Horvath G., Kawazoe K. Characterization of powder surfaces. J. Chem. Eng. Jap. 1983. Vol. 16. No. 6. P. 470—474.
13. Zielke U., Huttinger K.J., Hoffman W.P. Surface-oxidized carbon fibers. Surface structure and chemistry. Carbon. 1996. Vol. 34. P. 983—998.
14. Greg S., Sing K. Adsorbtsiya, udel'naya poverhnost', poristost' [Adsorption, surface area and porosity]. Moscow: Mir, 1984.
15. Dubinin M.M. Adsorbtsiya i poristost'. In: Sovremennyye problemy teorii adsorbtsii [Adsorption and porosity]. In: Modern problems of the theory of adsorption]. Moscow: Nauka, 1995. P. 34—42.