

## ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Возможности СВЧ-метода активации углеродных материалов  
в сравнении с традиционным термическимИ.Г. Дьячкова, Д.А. Золотов, А.С. Кумсков,  
И.С. Волчков, В.В. Берестов, Е.В. Матвеев

Микроволновое (СВЧ) воздействие является одним из возможных перспективных способов нагрева, который может использоваться для создания пористых углеродных материалов. Активированные углеродные материалы, полученные с помощью СВЧ-нагрева, способны служить в качестве адсорбента или материала электродов в таких устройствах хранения энергии, как суперконденсаторы. В работе исследуются процессы карбонизации и активации хлопкового пуха с помощью микроволн. Проводится сравнение с традиционным термическим методом нагрева, а также с серийно выпускаемым высокопористым углеродным волокном Бусофит Т-1.

**Ключевые слова:** хлопковый пух, Бусофит, СВЧ, карбонизация, активация, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, адсорбционная активность

PACS numbers: 61.05.C–, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 78.70.Gq

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2023.02.039323>

## Содержание

1. Введение (1325).
  2. Описание образцов (1326).
  3. Методы исследования (1327).
    - 3.1. Электронная микроскопия.
    - 3.2. Рентгенофазовый анализ.
    - 3.3. Адсорбционная активность.
  4. Результаты и обсуждение (1328).
  5. Заключение (1333).
- Список литературы (1334).

## 1. Введение

За последние два десятилетия было проведено много исследований, посвящённых поиску эффективных способов преобразования отходов и биомассы в ценные продукты. Разработка углеродсодержащих материалов, активированных углеродных материалов (АУМ) в частности, относится к числу наиболее перспективных решений. АУМ — новое поколение материалов с уникаль-

ными тепловыми, механическими и электрическими свойствами, а также функциональными возможностями. Они имеют настраиваемую текстуру поверхности и функциональность, способность развивать высокую удельную поверхность (более  $3000 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ) [1], высокую адсорбционную активность [2], хорошую пористость [3], высокую механическую прочность [4]. АУМ стали важным классом пористых материалов с многочисленными применениями в промышленных процессах, таких как очистка воды и воздуха [5–7], хранение и разделение газа [8, 9]. Эти материалы также широко используются как адсорбенты [10, 11], в суперконденсаторах [12, 13] и композитах [14], в химических сенсорах [15], в медицине и катализе [17, 18] и т.д.

Высокая удельная площадь поверхности АУМ наряду с оптимальным размером пор и высокой электропроводностью являются основополагающими свойствами для построения высокоэффективных суперконденсаторов [19]. Текстурные и структурные свойства АУМ определяются природой прекурсоров, способами и условиями их карбонизации и активации, а также последующей обработкой. На сегодняшний день оптимизация характеристик этих материалов носит почти эмпирический характер. Тем не менее, опираясь на экспериментальные данные, сегодня можно выбрать материалы со свойствами, предназначенными для конкретных применений.

Разнообразие прекурсоров АУМ велико. Формально всё сырьё можно разделить на две группы: полученное из ископаемых источников и биосырьё [20–23]. Использование сельскохозяйственных отходов для производства активированного угля снижает стоимость его получения. Традиционно получение пористых углеродных материалов основано на термохимических процессах пиролиза и активации, происходящих при температурах 300–

И.Г. Дьячкова<sup>(1,a)</sup>, Д.А. Золотов<sup>(1,b)</sup>, А.С. Кумсков<sup>(1,c)</sup>,  
И.С. Волчков<sup>(1,d)</sup>, В.В. Берестов<sup>(2,e)</sup>, Е.В. Матвеев<sup>(2,f)</sup>  
<sup>(1)</sup> Федеральный научно-исследовательский центр  
"Кристаллография и фотоника" РАН,  
Ленинский просп. 59, 119333 Москва, Российская Федерация  
<sup>(2)</sup> Научно-исследовательский институт  
перспективных материалов и технологий,  
ул. Щербаковская 53, 105187 Москва, Российская Федерация  
E-mail: <sup>(a)</sup> sig74@mail.ru, <sup>(b)</sup> zolotovden@crys.ras.ru,  
<sup>(c)</sup> a.kumskov@gmail.com, <sup>(d)</sup> Volch2862@gmail.com,  
<sup>(e)</sup> vberestov97@gmail.com, <sup>(f)</sup> naegor@gmail.com

Статья поступила 26 декабря 2022 г.,  
после доработки 14 февраля 2023 г.

1000 °С и сопровождающихся рядом сложных реакций и превращений, приводящих к образованию углеродной массы с высокоразвитой пористостью и, соответственно, большой площадью поверхности. Таким образом, при условии доступности и разнообразия биосырья и богатых органикой отходов для синтеза АУМ экономическая эффективность промышленного производства обусловлена процессами нагрева и иногда промывки (химической активации) [24]. В связи с растущим спросом на АУМ и развитием новых технологий с использованием этих материалов [25], в контексте актуальной энергетической и экологической ситуации снижение энергозатрат и процессов экологического воздействия, используемых для производства и регенерации АУМ, имеет первостепенное значение. Поскольку микроволновое воздействие на диэлектрические объекты обладает рядом преимуществ (адресный, объёмный и безынерционный характер нагрева) перед традиционными способами термообработки, СВЧ-нагрев представляется энергоэффективным альтернативным решением для получения АУМ.

Основной целью настоящей работы является исследование синтеза недорогого и качественного активированного углеродного материала из хлопкового пуха, который является отходом текстильного производства. Для этого использовались разные методы карбонизации и активации, а именно традиционный термический и новый СВЧ, с акцентом на влияние последнего режима нагрева на структуру и свойства конечного продукта в сравнении с традиционным методом. В работе используется метод сравнительного анализа, в рамках которого свойства образцов, полученных СВЧ-методом, сопоставляются с аналогичными свойствами образцов, полученных традиционным (термическим) методом (в том числе образца углеволокнистого сорбента Бусофит Т-1 серийного производства). При этом двухэтапная карбонизация и активация, выполняемая термическим методом, по умолчанию подразумевает "полную" активацию, характеризующуюся высокой однородностью свойств (по величине адсорбции, морфологии, пористости, элементному составу) по всему объёму образца.

Указанные параметры принимаются в качестве исходных при сравнении с результатами СВЧ-карбонизации. В то же время при СВЧ-карбонизации из-за высоких скоростей протекания процессов происходит образование структуры, свойства которой являются менее однородными по объёму по сравнению с термическим методом. В частности, в объёме образца содержатся области (условно называемые "чёрными"), свойства которых соответствуют свойствам образцов, прошедших карбонизацию и активацию традиционным методом — по порядку величины адсорбции, по "глубине" чёрного цвета, по элементному составу, микроструктуре и т.п. Наличие областей со схожими свойствами при СВЧ-карбонизации и позволяет сделать вывод о частичном прохождении активации совместно с карбонизацией (в термическом методе обработки эти процессы разделены).

Для определения и сравнения физико-химических свойств полученного разными способами активированного углеродного материала использовались следующие методы: электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ (РФА) и анализ адсорбционной активности.

## 2. Описание образцов

Исследовались образцы, полученные в ходе карбонизации (с последующей активацией) хлопкового пуха, представляющего собой отходы текстильного производства, термическим и СВЧ-методом, а также серийный образец Бусофит Т-1, представляющий собой активированную углеродную ткань (табл. 1).

Исходный материал представлял собой шарики из хлопкового пуха сухой массой 3,0 г.

Карбонизация и частичная активация СВЧ-методом производились внутри разборного кварцевого реактора, установленного внутри специализированной СВЧ-камеры [26]. Карбонизация и последующая активация термическим методом производились внутри трубчатой электропечи LF-50/500-1200 по стандартной технологии [26]. Для более интенсивной карбонизации сырья в качестве химического активирующего агента использовалась

**Таблица 1.** Исследуемые образцы, их остаточная масса, режимы и условия воздействия

| Номер | Название                                       | Пропитка                       | Режим обработки                                                                                                         | <i>m</i> , г | Примечание                                                                                    |
|-------|------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1     | Исходный                                       | Пух сухой                      | —                                                                                                                       | 3,0          | Шарики из хлопкового пуха                                                                     |
| 2     | Исходный, обработанный 5 % раствором $H_3PO_4$ | 5 % $H_3PO_4$<br>Пух (влажный) | —                                                                                                                       | —            | Пух пропитанный, влажный                                                                      |
| 3     | СВЧ-К                                          | 5 % $H_3PO_4$<br>Пух (влажный) | $10'Ag + 10'CO_2$                                                                                                       | 0,785        | Пух пропитанный, влажный. Чёрных областей нет                                                 |
| 4     | СВЧ-А                                          | 3 % $H_3PO_4$<br>Пух (высушен) | $5'CO_2 + 120''$ воздух                                                                                                 | 0,308        | Пух пропитанный, высушенный. Образец полностью карбонизирован в камере, много чёрных областей |
| 5     | Т-К                                            | 5 % $H_3PO_4$<br>Пух (влажный) | Нагрев от 20 до 900 °С со скоростью $10^\circ C \text{ мин}^{-1}$ в токе аргона $0,8 \text{ л мин}^{-1}$ (около 50 мин) | 0,945        | Только карбонизирован                                                                         |
| 6     | Т-А                                            | 5 % $H_3PO_4$<br>Пух (влажный) | В токе $CO_2$ при 900 °С, поток $0,8 \text{ л мин}^{-1}$ (40 мин)                                                       | 0,286        | Карбонизация с последующей активацией                                                         |
| 7     | Б-А                                            | —                              | Серийное производство                                                                                                   | —            | Бусофит Т-1 — углеволокнистый сорбент                                                         |

ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Известно, что дегидратирующие агенты, в том числе ортофосфорная кислота, при взаимодействии с компонентами растительной биомассы катализируют развитие реакций дегидратации и конденсации, ответственных за процесс карбонизации материала, что приводит к увеличению выхода карбонизированного продукта и уменьшению содержания элементного кислорода [27].

Для обеспечения инертной атмосферы использовали газ аргон. После карбонизации и активации полученные образцы взвешивали на лабораторных весах II класса точности. Режимы СВЧ-карбонизации и активации выбирались эмпирически, на основе предварительных исследований, причём прохождение стадии активации определялось по остаточной массе образца и наличию чёрных областей. Понятие "чёрные области" вводится только для СВЧ-карбонизированных образцов. Визуально в объёме таких образцов можно выделить области двух оттенков: глубоко чёрного и графитно-серого. Предположительно, большая глубина "чёрного цвета" у частично активированных областей обусловлена тем, что поверхность карбонизированных волокон становится более развитой и свет поглощается ею в большей степени, чем у областей, не прошедших активацию (они кажутся более серыми за счёт менее развитой поверхности и налёта примесных элементов).

В то же время образцы, прошедшие двухэтапную карбонизацию и активацию термическим методом, по умолчанию имеют однородный глубоко чёрный цвет, что подтверждается визуально и инструментально.

Карбонизацию пропитанного 5 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  образца хлопкового пуха (СВЧ-К) проводили при скорости потока  $\text{Ar}$  0,8 л мин<sup>-1</sup> в течение 10 мин и в среде  $\text{CO}_2$  также в течение 10 мин при СВЧ-мощности ~ 500 Вт. Масса образца после карбонизации 0,785 г. Для проведения СВЧ-карбонизации с частичной активацией образец хлопкового пуха (СВЧ-А) пропитывали раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$  концентрацией 3 % на водяной бане в течение 60 мин, после чего высушивали в течение суток. Процесс карбонизации с частичной активацией проводили в два этапа: в среде  $\text{CO}_2$  в течение 5 мин, а затем на воздухе в течение 120 с при СВЧ-мощности ~ 500 Вт. Масса образца после активации 0,308 г.

Термическую карбонизацию пропитанного 5 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  образца хлопкового пуха (Т-К) проводили в потоке  $\text{Ar}$  0,8 л мин<sup>-1</sup> в течение 50 мин при нагреве от 20 до 900 °С со скоростью 10 °С мин<sup>-1</sup>. Масса образца после карбонизации 0,945 г. Последующую термическую активацию карбонизированного образца (Т-А) проводили в потоке  $\text{CO}_2$  при 900 °С, поток 0,8 л мин<sup>-1</sup> в течение 40 мин. Масса образца после активации 0,286 г.

Поскольку наиболее распространёнными и востребованными материалами на основе углерода являются ткани, то в работе использовали углеродную ткань (УТ) типа "Бусофит". Сравнительные исследования проводились на активированной углеродной ткани "Бусофит Т-1" (Б-А) (ОАО "Химволокно", г. Светлогорск, Республика Беларусь), которая представляет собой высокопористое углеродное волокно, состоящее из тонких нитей диаметром от 5 до 15 мкм, образованных преимущественно атомами углерода. Данная ткань имеет большую прочность на растяжение, низкий удельный вес, коэффициент температурного расширения и химическую инертность, а также большую удельную поверх-

ность (1130 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>, метод БЭТ) с объёмом пор 0,3–0,8 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> [28]. Адсорбционная активность по метиленовому синему не менее 300 мг г<sup>-1</sup>.

### 3. Методы исследования

#### 3.1. Электронная микроскопия

Структуру волокон углеродных материалов изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ). При этом использовали автоэмиссионный растровый электронно-ионный микроскоп FEI Scios (Thermo Fisher Scientific, США), режим вторичных электронов, при ускоряющих напряжениях от 2 до 20 кВ и просвечивающий электронный микроскоп с полевой эмиссией FEI Tecnai Osiris (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Просвечивающий электронный микроскоп оборудован специальной системой детекторов, позволяющих получать карты распределения химических элементов. Для исследований методами ПЭМ образцы помещали на медные сетки с тонкой подложкой из аморфного углерода.

#### 3.2. Рентгенофазовый анализ

Для определения фазового состава, а также оценки соотношения кристаллической и аморфной фаз образцы углеродных материалов исследовали на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония). Источником излучения служила рентгеновская трубка с медным анодом ( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) при ускоряющем напряжении 40 кВ и токе 15 мА. Измерения проводили в геометрии Брэгга–Брентано в режиме  $\theta$ – $2\theta$ -сканирования. Интервал углов  $2\theta$  составлял 5–60°, шаг 0,01°, экспозиция 1 с на шаг. Для идентификации фаз применяли базу данных ICDD PDF-4 [29].

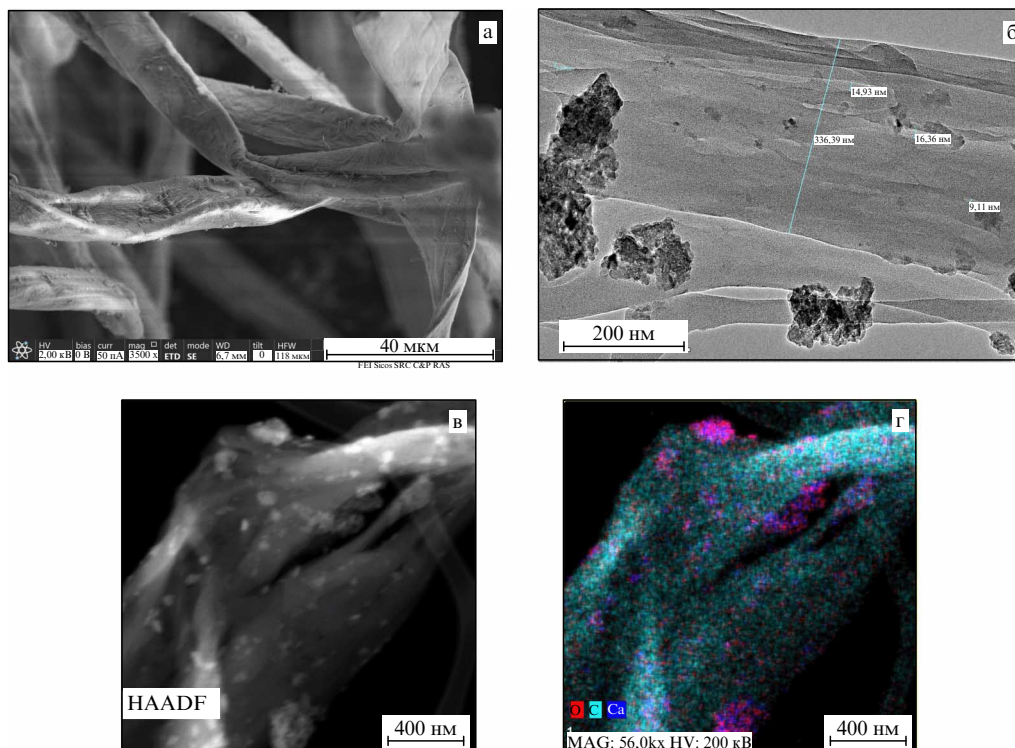
#### 3.3. Адсорбционная активность

Адсорбционную активность образцов углеродных материалов после процессов карбонизации и активации определяли спектрофотометрическим методом по индикатору — метиленовому синему (МС) [30]. Хлорид метилтиониния, обычно называемый метиленовым синим, представляет собой соль, используемую в качестве красителя. Количество адсорбированного красителя из раствора при контакте с сорбентом (углеродным материалом) определяли по градуировочной кривой. Концентрацию веществ в водном растворе определяли в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 мм, измеряя оптическую плотность в максимуме поглощения для МС при длине волны 665 нм. Исследование зависимостей адсорбции МС на исследуемых образцах во времени проводили в статических условиях, периодически перемешивая, при соотношении сорбент/раствор = 1:10.

Адсорбционную активность ( $X$ , мг г<sup>-1</sup>) по индикатору МС рассчитывали по формуле

$$X = \frac{(C_1 - C_2K) 0,025}{m}, \quad (1)$$

где  $C_1$  — массовая концентрация исходного раствора индикатора [мг л<sup>-1</sup>];  $C_2$  — массовая концентрация раствора после осветления материалом образца [мг л<sup>-1</sup>];



**Рис. 1.** Исходный хлопковый пух: (а) РЭМ-изображение, общий вид; (б) ПЭМ-изображение одиночных фибрилл; (в) ПРЭМ-изображение, место проведения элементного анализа; (г) карта распределения элементов.

$K$  — коэффициент разбавления раствора ( $K = 10$ ); 0,025 — объём раствора индикатора, взятого для осветления [л];  $m$  — масса навески образца [г].

Процедура анализа и вычисления адсорбционной активности образцов по индикатору подробно описана в [31].

#### 4. Результаты и обсуждение

По данным метода РЭМ образцы исходного хлопкового пуха, а также обработанного 5 % раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$  представляют собой закручивающиеся к центру волокна шириной от 7 до 20 мкм (рис. 1а, 2а). На поверхности волокон обоих образцов хорошо просматривается фибриллярная структура. Фибриллы расположены параллельно друг другу и винтообразно закручиваются под углом относительно оси волокна.

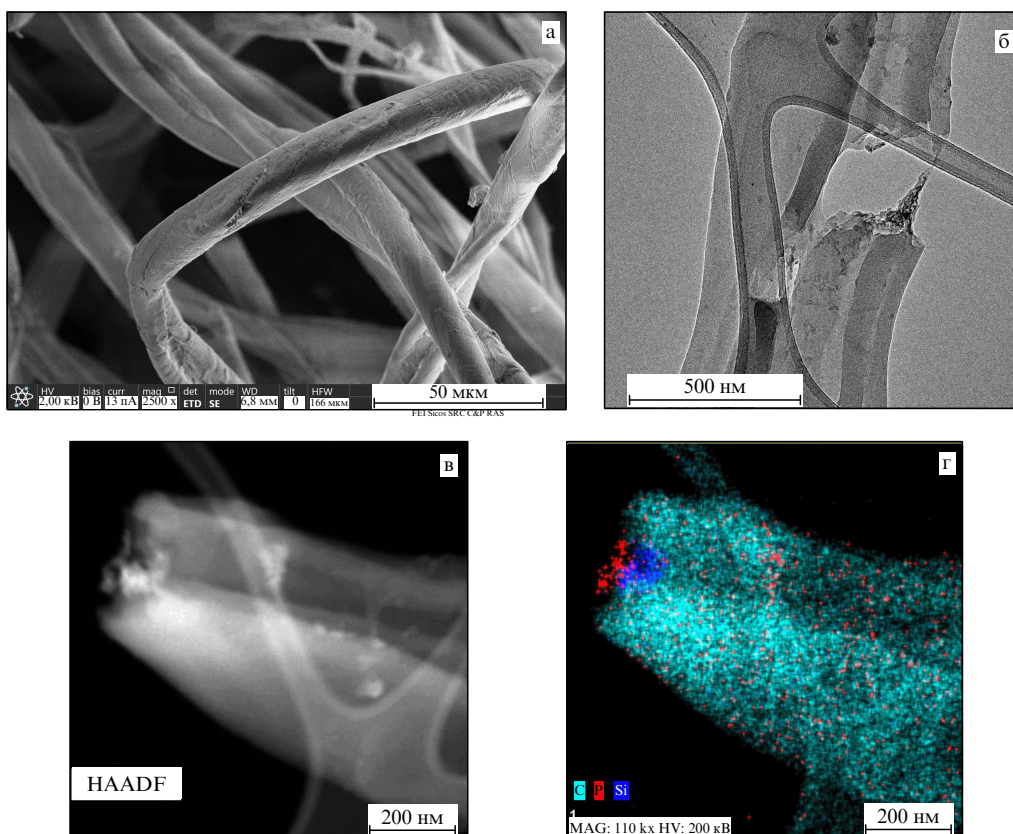
ПЭМ-исследования отдельных фибрилл образца исходного хлопкового пуха показали, что они имеют вытянутую форму и диаметр  $\sim 150\text{--}350$  нм. В целом они однородны, аморфны и имеют мезопоры размером 10–20 нм (рис. 1б). Фибриллы образца хлопкового пуха, обработанного 5 % раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , имеют схожую форму и мезопоры (рис. 2б). На ПРЭМ-изображениях фибрилл видно, что они декорированы наночастицами (рис. 1в, 2в).

Карты распределения элементов (рис. 1г, 2г) и энергодисперсионные рентгеновские спектры (рис. 3а, б) указывают на преобладание в исходном образце углерода и/или его оксида, а также подтверждают наличие хлора, кальция, магния и кислорода, и в обработанном 5 % раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — углерода и/или его оксида, а также подтверждают наличие фосфора, кальция, кремния и кислорода.

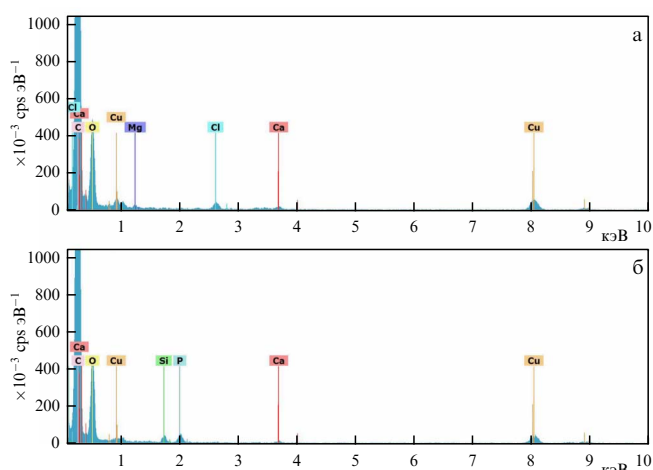
Присутствие пиков меди на всех представленных ЭРМ-спектрах связано с использованием медной сетки для электронно-микроскопических исследований.

Согласно результатам РФА, образец исходного хлопкового пуха состоит из трёх фаз: наиболее интенсивной фазы углерода, согласно форме пиков, являющейся аморфноподобной (C-amorphous), а также более кристаллических фаз кальция (Ca) и графита (C-graphite) (рис. 4а). Учитывая природу образца, можно предположить, что аморфный углерод представляет собой слой "оболочки" хлопковых нитей, из которых состоит образец. Графит и кальций располагаются под слоем такой оболочки, в результате чего рефлексы от них менее интенсивные. Это частично подтверждается результатами ПЭМ- и РЭМ-исследований, поскольку они имеют более локальный характер. Так, на карте распределения элементов, полученной с помощью ЭРМ (рис. 1г), видно, что распределение углерода по образцу сплошное, в то время как по кальцию заметны лишь области локального скопления. Стоит отметить, что интенсивность рефлексов объясняется не только расположением фаз, но и их количеством. Так, очевидно, что содержание фазы аморфного углерода в данном образце велико.

По данным РФА образец исходного хлопкового пуха, обработанный 5 % раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , также состоит из фаз, имеющих в исходном образце (рис. 4б). Стоит отметить, что интенсивность пиков фаз не схожа: интенсивность пиков аморфноподобного углерода значительно снизилась, в то время как интенсивность пиков C и Ca выросла. Кроме того, наблюдаются три новых пика, предположительно соответствующие  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (Calcium Hydrogen Phosphate) (рис. 4б). Можно предположить, что обработка исходного хлопкового пуха 5 % раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$  приводит к частичному растворению



**Рис. 2.** Хлопковый пух, обработанный 5% раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : (а) РЭМ-изображение, общий вид; (б) ПЭМ-изображение одиночных фибрилл; (в) ПРЭМ-изображение, место проведения элементного анализа; (г) карта распределения элементов.



**Рис. 3.** ЭРМ-спектры: (а) исходного образца; (б) обработанного 5% раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

оболочки, состоящей из аморфного углерода, после чего раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  вступает в реакцию с локальными скоплениями Ca, которых стало заметно больше после истончения слоя аморфного углерода, образуя новые фазы (реакция типа  $2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ). Частично подтравленная структура образца, обработанного 5% раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , заметна на ПЭМ-изображении (рис. 2б), что косвенно подтверждает предположение о растворении части аморфной оболочки углерода в растворе 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

6 УФН, т. 193, № 12

РЭМ-исследования выявили следующие структурные особенности карбонизированных образцов хлопкового пуха. Для Т-К образца ширина волокна составила от 5 до 20 мкм при толщине стенок волокон 300–800 нм (рис. 5а), в то время как для СВЧ-К образца наблюдается утончение стенок волокон до  $\sim 300$ –500 нм (рис. 5б). Эти данные хорошо коррелируют с измеренными массами образцов после карбонизации, так как остаточная масса Т-К образца на 17% превышает массу СВЧ-К образца. Кроме того, в стенках волокна СВЧ-К образца обнаружены микропоры размером 2–7 мкм (рис. 5в) и мезопоры размером 10–110 нм (рис. 5г).

ПЭМ-исследования отдельных фибрилл карбонизированных образцов показали, что они в основном однородны, аморфны, вытянутой формы, диаметром 50–200 нм (рис. 5д, е). Некоторые имеют внутренний канал диаметром 20–50 нм. В фибриллах СВЧ-К образца наблюдаются мезопоры размером 5–60 нм (рис. 5д). Для Т-К образца обнаружены фибриллы, декорированные наночастицами диаметром 100–200 нм (рис. 5е).

Карты распределения элементов (рис. 6а, б) и энергодисперсионные рентгеновские спектры (рис. 6в, г) указывают на преобладание в карбонизированных образцах углерода, фосфора и/или их оксидов, а также подтверждают наличие кислорода. Наблюдаемые наночастицы в образце Т-К состоят из кальция, фосфора и/или их оксидов (рис. 6б).

Образец СВЧ-К (СВЧ карбонизированный) полностью аморфен по результатам РФА (рис. 7а). Структура образца крайне схожа с рентгенограммой стеклоуглерода или диоксида углерода, которые также

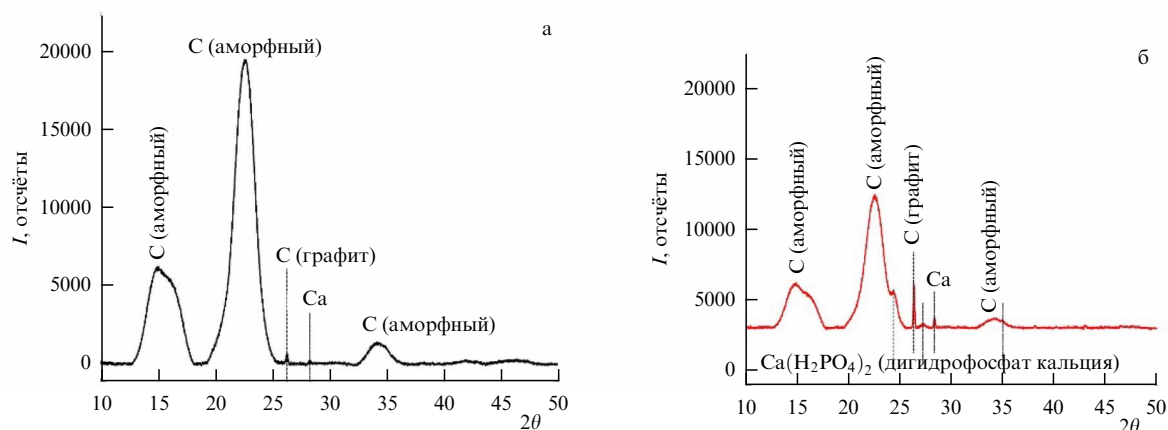


Рис. 4. Дифрактограммы образцов хлопкового пуха: (а) исходный; (б) пропитанный 5 % раствором ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

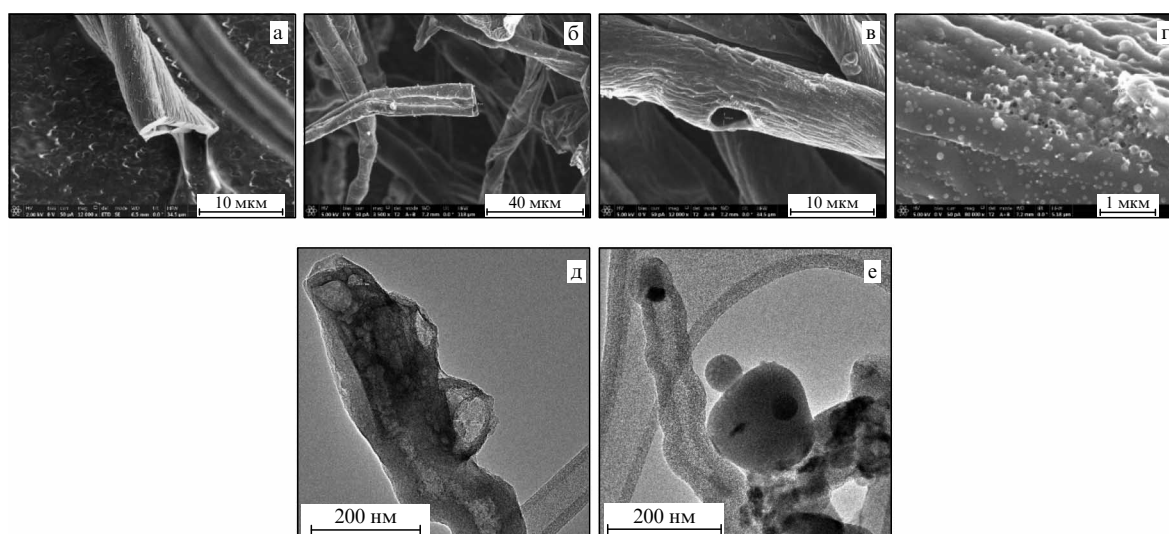


Рис. 5. Волокна карбонизированного хлопкового пуха: (а) РЭМ-изображение Т-К образца; (б – г) РЭМ-изображение СВЧ-К образца; (д) ПЭМ-изображение СВЧ-К образца; (е) ПЭМ-изображение Т-К образца.

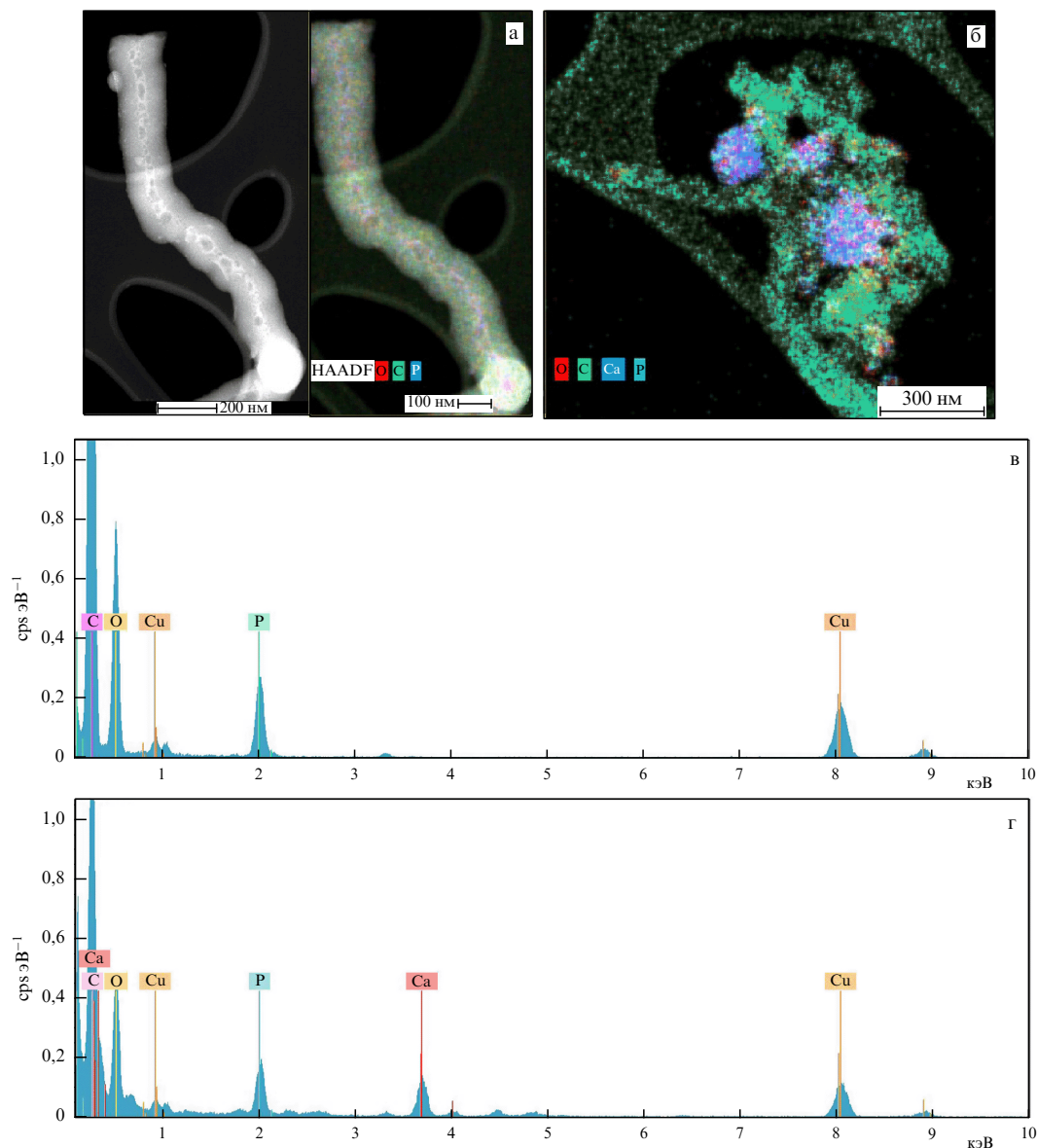
могут являться аморфными, что подтверждается РЭМ- и ПЭМ-исследованиями, на изображениях которых (рис. 5б, в, д) хорошо заметна общая структура образца типа оболочка/сердцевина, а также общая структура оболочки, схожая со структурой отожжённой тонкой плёнки. Рентгенофазовый анализ (рис. 7а), как и метод ЭРМ (рис. 6в), не показал присутствие кальция, а также не показал наличие кристаллического графита. Судя по положению пиков на дифрактограмме, основной фазой в образце СВЧ-К является аморфный углерод.

Анализ дифрактограммы РФА образца Т-К (термически карбонизированный) (рис. 7б) показал, что он схож с образцом СВЧ-К наличием аморфных гало, характерных для стеклоглерода или диоксида углерода. При этом на рентгенограмме хорошо различимы также пики графита, кальция и дигидрофосфата кальция, что может быть связано с условиями обработки образцов. И образец Т-К, и образец СВЧ-К проходили обработку в смешанной среде  $\text{CO}_2 + \text{Ag}$ . Однако обработка образца Т-К проводилась не только в смешанной среде, но и при нагреве. В результате в образце присутствуют и аморфная масса, характерная для образца СВЧ-К, и кристаллическая, состоящая из смеси кальция, графита и дигид-

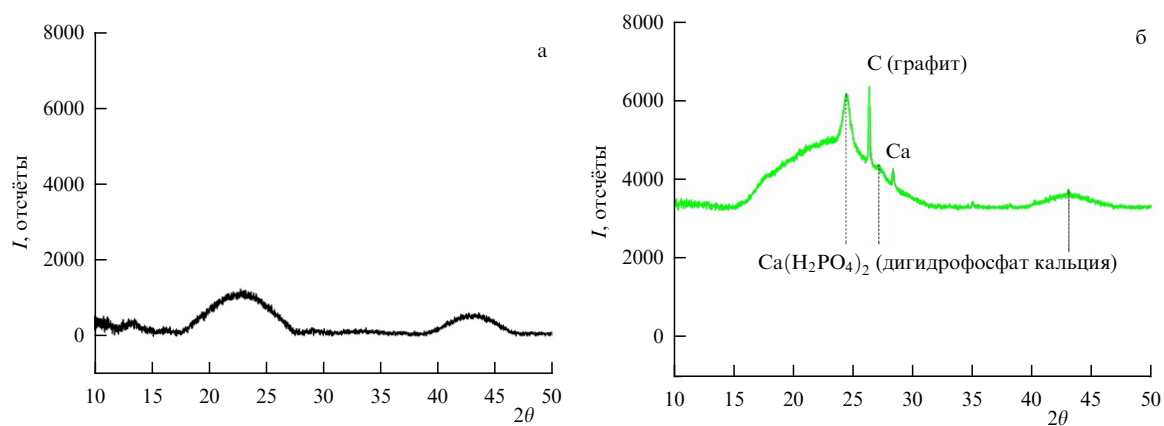
рофосфата кальция (хорошо заметно на РЭМ-изображении (рис. 5а), где видно "сплавление" с аморфной массой основного массива). Можно предположить, что в смешанной среде при отсутствии термического нагрева происходит окисление углеродного массива с образованием толстой аморфной углеродной оболочки. В случае же нагрева полного "окисления" не происходит, либо под влиянием температуры аморфная плёнка распадается.

РЭМ-исследования активированных образцов показали следующие их структурные особенности. Образец СВЧ-А (СВЧ активированный) представляет собой закручивающиеся к центру волокна с внутренним каналом диаметром 0,8–2,2 мкм и шириной 2–7 мкм, что меньше почти в три раза ширины волокон СВЧ-К образца. Наблюдается однозначная корреляция с разницей по остаточной массе, так для СВЧ-К образца она в 2,5 раза больше, чем у СВЧ-А образца. На поверхности волокон хорошо просматривается фибриллярная структура. Волокна имеют поры размером 0,5–1,2 мкм (рис. 8а).

Структура образца Т-А (термически активированный) представляет собой два типа волокон. Первый тип — закручивающиеся к центру волокна, на поверхности которых хорошо просматривается фибриллярная струк-



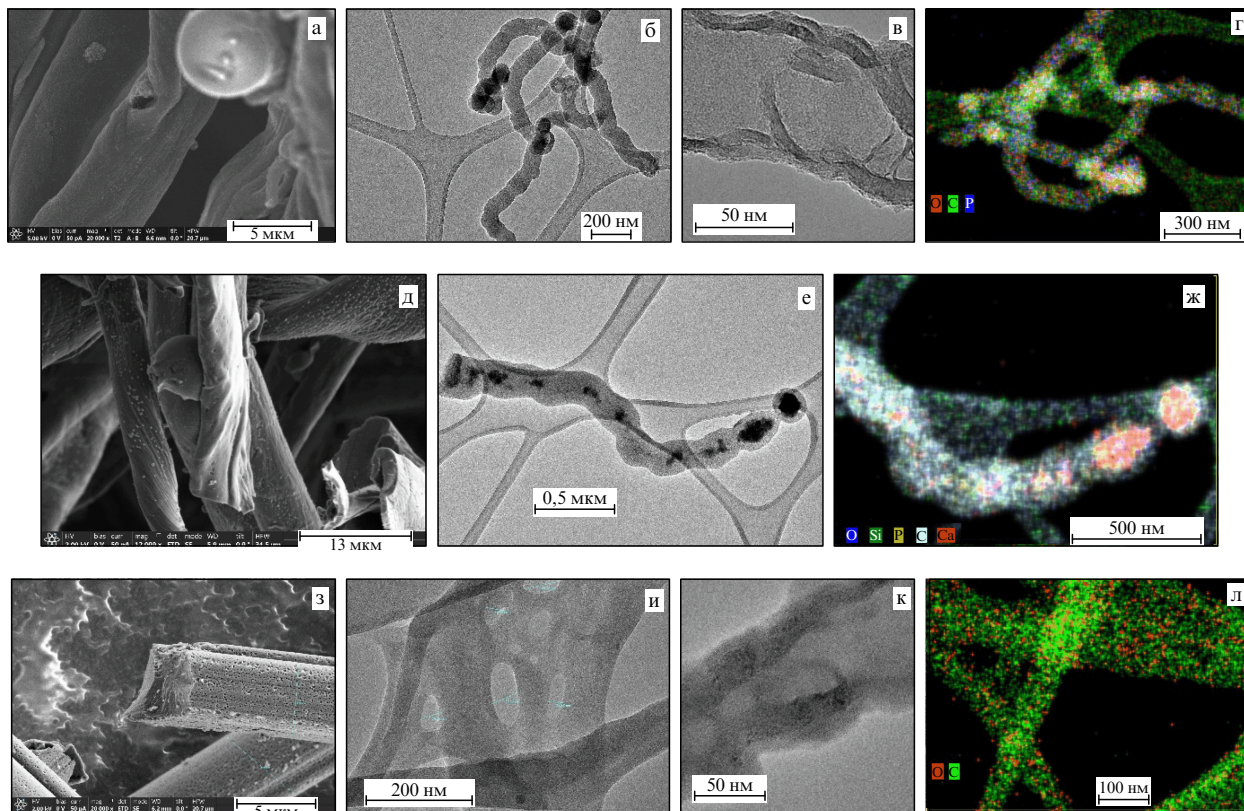
**Рис. 6.** ЭРМ-анализ карбонизованного хлопкового пуха: (а) ПРЭМ-изображение и карта распределения элементов СВЧ-К образца; (б) карта распределения элементов Т-К образца; (в) ЭРМ-спектр СВЧ-К образца; (г) ЭРМ-спектр Т-К образца.



**Рис. 7.** Дифрактограммы карбонизованных образцов хлопкового пуха: (а) СВЧ-К; (б) Т-К.

тура с внутренним каналом или без него. Ширина волокон составляет 5–10 мкм, что в два раза меньше ширины волокон Т-К образца. Второй тип значительно

меньше — волокна без фибриллярной структуры и внутреннего канала. Такие волокна имеют многочисленные поры размером 0,11–1,33 мкм (рис. 8д).



**Рис. 8.** Активированные образцы: (а) РЭМ-изображение СВЧ-А образца; (б) ПЭМ-изображение СВЧ-А образца; (в) ПЭМ-изображение МУНТ в СВЧ-А образце; (г) карта распределения элементов СВЧ-А образца; (д) РЭМ-изображение Т-А образца; (е) ПЭМ-изображение Т-А образца; (ж) карта распределения элементов Т-А образца; (з) РЭМ-изображение Б-А образца; (и) ПЭМ-изображение Б-А образца; (к) ПЭМ-изображение МУНТ с коническими стенками в Б-А образце; (л) карта распределения элементов Б-А образца.

Наконец, образец Б-А (Бусофит активированный) представляет собой волокна диаметром 3–8 мкм с большим количеством пор размером 50–200 нм. На поверхности волокон хорошо просматривается фибриллярная структура. Фибриллы расположены параллельно друг другу (рис. 8з).

По данным ПЭМ-исследований отдельные фибриллы СВЧ-А образца имеют диаметр 50–120 нм (рис. 8б), что в четыре раза меньше, чем диаметр фибрилл Т-А образца, который составил 200–480 нм (рис. 8е). Диаметр фибрилл образца Б-А — 50–300 нм (рис. 8и). Некоторые фибриллы имеют внутренний канал, а также мезопоры, для СВЧ-А образца размером 20–50 нм (рис. 8б) и 30–200 нм для Т-А образца (рис. 8е). Фибриллы Б-А образца насыщены мезопорами размером 10–70 нм (рис. 8и). В СВЧ-А (рис. 8в) и Б-А (рис. 8к) образцах обнаружены многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). В образце Т-А, так же как и в Т-К, отдельные фибриллы декорированы наночастицами кальция диаметром 100–200 нм или такие частицы заполняют каналы фибрилл (рис. 8ж).

Из анализа результатов проведённых электронно-микроскопических исследований можно отметить главные структурные особенности всех активированных образцов — повышенная концентрация мезопор и наличие в образцах СВЧ-А и Б-А многостенных углеродных нанотрубок.

Элементные составы волокон образцов СВЧ-А (рис. 8г) и Б-А (рис. 8л) схожи и включают в себя углерод и кислород, за исключением присутствия в образце СВЧ-А фосфора, что является следствием про-

питки его ортофосфорной кислотой. В образце Т-А преобладают углерод, фосфор, кальций, кремний и кислород (рис. 8ж). Интеркалирующий элемент — кальций. Наблюдаемые частицы состоят из кальция, фосфора и/или их оксидов.

На рисунке 9 представлены дифрактограммы для всех трёх исследуемых активированных образцов углеродных материалов. У образца СВЧ-А (рис. 9а), по результатам РФА, присутствует незначительное аморфное гало, соответствующее таковому у образцов СВЧ-К и Т-К, а также незначительный пик на  $17,44^\circ$  ( $2\theta$ ), схожий с одним из пиков  $\text{Ca}_3(\text{HPO}_4)_2$ , наблюдаемых на образцах Т-А и Б-А. В образце СВЧ-А присутствуют пики: кальция, Graphite-2H, Calcium Hydrogen Phosphate. Фаза Carbo-lite отсутствует. Можно предположить, что условия для образования структуры, близкой к структуре образца Б-А, соответствуют используемым при обработке образцов СВЧ-А и Т-А. Однако в случае образца СВЧ-А выдержка была недостаточной. Косвенно об этом говорит наличие аморфного гало, т.е. аморфная фаза не успела "разложиться".

На приведённой дифрактограмме для образца СВЧ-А (рис. 9б) наблюдаются три пика, характерные для МУНТ [(002), (100) и (004)], причём самый сильный пик в области угла  $26,3^\circ$  в спектре графита соответствует дифракции на плоскостях, образуемых его  $\text{sp}^2$ -углеродными слоями (графеновыми слоями). Надо отметить, что асимметричный пик в районе  $2\theta = 11,7^\circ$ , характерный для углеродных аморфных структур, отсутствует, малоинтенсивные пики при углах  $44^\circ$  и  $54^\circ$  можно отнести к МУНТ — (100) и (004) соответственно. Обра-

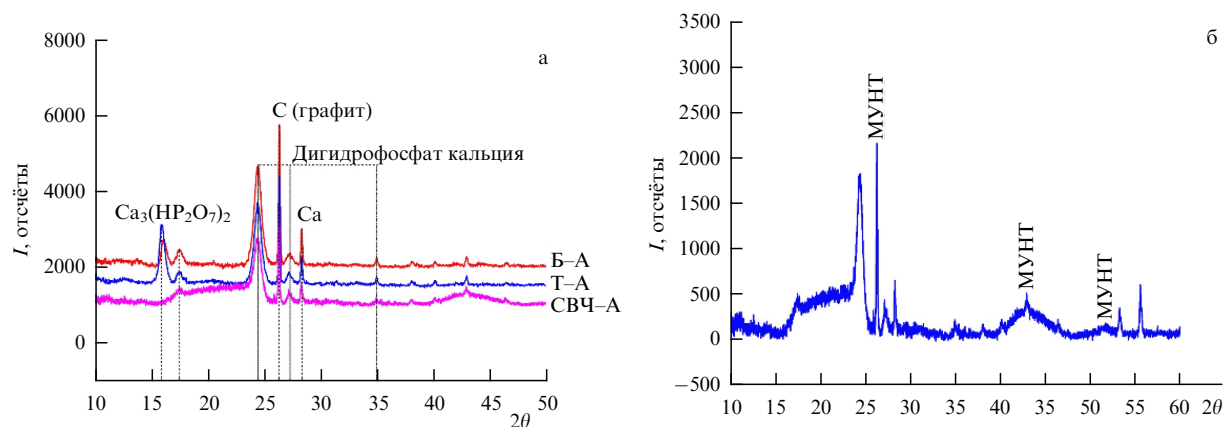


Рис. 9. Дифрактограммы активированных образцов: (а) СВЧ-А, Т-А, Б-А (разнесены по оси ординат); (б) пики МУНТ для образца СВЧ-А.

зец СВЧ-А, согласно результатам рентгенофазового анализа, имеет повышенную степень аморфности графитоподобной фазы относительно образцов Т-А и Б-А, что может говорить о присутствии в структуре образца СВЧ-А МУНТ, так как многостенные углеродные нанотрубки отличаются большей аморфностью, в сравнении с кристаллическими углеродом или графитом.

РФА показал хорошую сходимость рентгенограмм образцов Б-А и Т-А. В обоих случаях присутствуют пики, соответствующие фазам графита, кальция и дигидрофосфата кальция. Однако добавляются пики, предположительно соответствующие фазе  $\text{Ca}_3(\text{HPO}_7)_2$ . Данная фаза является синтетической и в идеальных условиях образуется при отжиге  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  на воздухе в течение часа при температуре  $240^\circ\text{C}$ . Температурные условия обработки выше, чем эталонные условия для образования фазы  $\text{Ca}_3(\text{HPO}_7)_2$ , однако среда, в которой происходил отжиг, отличается от эталонной.

Можно обратить внимание, что по результатам РЭМ-анализа на волокнах образцов Т-А (рис. 8д) и Б-А (рис. 8з) присутствуют поры, которые, вероятно, и могут являться областями скопления  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , образовавшимися новой фазой под действием происходящей реакции. Такие области наблюдаются в основном на образцах Т-А и Б-А и, в меньшем количестве, на образце СВЧ-А (рис. 8а). На волокнах образца Б-А подобные области больше похожи на "прожиги", как будто реакция происходила с выделением тепла. У Т-А образца эти области крупнее, но их меньше, и они не расположены по всей поверхности волокна. Возможно, что верхний слой волокон у указанных образцов состоит из  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , который и начинает "протравливаться" в процессе локального образования новой фазы.

Наконец, для всех карбонизированных и активированных разными методами образцов в работе были определены значения адсорбционной активности по МС (табл. 2).

Таблица 2. Адсорбционная активность исследуемых образцов

| Образец                            | Адсорбционная активность $X$ , $\text{мг г}^{-1}$ |
|------------------------------------|---------------------------------------------------|
| СВЧ-К (СВЧ карбонизированный)      | < 100                                             |
| Т-К (термически карбонизированный) | 20                                                |
| СВЧ-А (СВЧ активированный)         | 452                                               |
| Т-А (термически активированный)    | 577                                               |
| Серийный образец Б-А (Бусофит)     | 300                                               |

Отметим, что адсорбционная активность образцов определялась непосредственно после процессов карбонизации и активации материала. Из представленных результатов видно, что адсорбционная активность СВЧ карбонизированного образца почти в пять раз выше значения активности термически карбонизированного образца. При этом на процесс СВЧ-карбонизации затрачивалось в 2,5 раза меньше времени (20 мин на СВЧ-карбонизацию против 50 мин на термическую).

При СВЧ-обработке в течение 5 мин в среде  $\text{CO}_2$  и в два этапа на воздухе по 1 мин в областях более активного температурного воздействия появляются области глубокого чёрного цвета, характерные для активированных углей. Адсорбционная активность таких областей по МС составила  $451,6 \text{ мг г}^{-1}$ , что сопоставимо с активностью термически активированного образца ( $576,84 \text{ мг г}^{-1}$ ) и серийного углеволокнистого сорбента "Бусофит Т-1" ( $300,44 \text{ мг г}^{-1}$ ). Это позволило сделать вывод о взаимосвязи (положительной корреляции) глубины "чёрного" цвета и адсорбционной активности, что может свидетельствовать о прохождении в указанных областях частичной активации. Большая глубина "чёрного" цвета у частично активированных областей может быть обусловлена тем, что поверхность хлопковых волокон становится более развитой (увеличивается количество нано-, мезо- и микропор) и видимый свет поглощается ею более активно по сравнению с областями (графитно-серого цвета), не имеющими настолько развитую поверхность.

Отметим, что появление участков с глубоким чёрным цветом и повышенной адсорбционной активностью (частичная активация) при СВЧ-обработке происходит в один этап (в среде  $\text{CO}_2$  и на воздухе), в отличие от термической активации, использующей два этапа (карбонизация + активация) со сменой газа  $\text{Ar}$  на  $\text{CO}_2$ . При этом время, затраченное на СВЧ-обработку, с получением частично активированного образца составило 7 мин, а для термической активации понадобилось 90 мин, при большем выходе готового материала:  $0,308 \text{ г}$  при СВЧ и  $0,286 \text{ г}$  при термической активации.

## 5. Заключение

В работе были проведены сравнительные исследования морфологии поверхности, элементного состава и адсорбционной активности волокон хлопкового пуха, прошедших СВЧ и термическую обработку, с целью карбонизации и последующей активации материала, а также серийного углеволокнистого сорбента "Бусофит Т-1".

Из результатов РЭМ- и ПЭМ-исследований можно сделать вывод, что все активированные образцы имеют высокопористую аморфную структуру поверхности волокна, причём оптимальный размер мезопор, приближённый к серийному образцу "Бусофит Т-1" (10–70 нм), имеет СВЧ-А образец (20–50 нм), что важно для хороших адсорбентов. Кроме того, термически активированный образец имеет больше загрязнений, что влечёт за собой дополнительную стадию его очистки.

Также обнаружено образование многостенных углеродных нанотрубок в СВЧ-активированном образце, по аналогии с серийным "Бусофитом", т.е. микроволновый нагрев является перспективным методом создания нанотрубок в АУМ. Их наноразмерная трубчатая морфология обеспечивает развитую удельную поверхность активированного углеродного материала. Удельная поверхность углеродных нанотрубок в основном обеспечена мезопорами и ассоциируется с внешней поверхностью трубок, а также полостями, возникающими при сплетении нанотрубок и в некоторых случаях наличием центрального канала, так что большая часть пор в материале образует сеть из переплетённых нанотрубок. Таким образом, активированный углеродный материал, содержащий нанотрубки, имеет заметно развитую мезо- и микропористость, что приводит к увеличению адсорбционной активности [32].

Из результатов проведённого экспериментального анализа активированных образцов можно сделать вывод, что хлопковый пух может быть использован как потенциальное экономичное сырьё для производства активированного углеродного материала, поскольку является отходом текстильного производства. В ходе обработки режимов СВЧ-метода установлено, что карбонизация всего объёма образца хлопкового пуха (масса 3 г), пропитанного ортофосфорной кислотой, происходит в течение 20 мин последовательно в два этапа в средах Ag и CO<sub>2</sub>. СВЧ-метод с использованием H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в качестве активирующего агента хорошо подходит для получения активированного углеродного материала из хлопкового пуха. Также установлено, что СВЧ-активацию можно проводить одноэтапно в среде CO<sub>2</sub>, в отличие от классического термического метода, и таким образом ускорить и, соответственно, удешевить процесс производства АУМ.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части электронных и рентгеновских исследова-

ний в рамках задания Министерства науки и высшего образования РФ FNER-2022-0002 в части получения углеродных образцов и исследования адсорбционной активности.

## Список литературы

1. Daud W M A W, Ali W S W, Sulaiman M Z *Carbon* **38** 1925 (2000)
2. Chen Y et al. *Adv. Colloid Interface Sci.* **163** 39 (2011)
3. Malik R, Ramteke D S, Wate S R *Waste Management* **27** 1129 (2007)
4. Acharya J et al. *Chem. Eng. J.* **150** 25 (2009)
5. Namasivayam C, Kavitha D *Dyes Pigments* **54** 47 (2002)
6. Abdelkader A et al. *Appl. Petrochem. Res.* **11** 137 (2021)
7. Prakash M O et al. *Mater. Today Proc.* **39** 1476 (2021)
8. Marsh H, Rodríguez-Reinoso F *Activated Carbon* (Amsterdam: Elsevier, 2006)
9. Bansal R C, Goyal M *Activated Carbon Adsorption* (Boca Raton, FL: Taylor and Francis, 2005)
10. Lu C, Su F *Separat. Purificat. Technol.* **58** 113 (2007)
11. Pal A et al. *Appl. Thermal Eng.* **122** 389 (2017)
12. Cuentas-Gallegos A K et al. *Electrochem. Commun.* **9** 2088 (2007)
13. Teo E Y L et al. *Electrochim. Acta* **192** 110 (2016)
14. Shim B S, Starkovich J, Kotov N *Composit. Sci. Technol.* **66** 1174 (2006)
15. Vaezi M R, Sadrnezhaad S K *Mater. Sci. Eng. B* **140** 73 (2007)
16. Bottani E J, Tascón J M D (Eds) *Adsorption by Carbons* (Amsterdam: Elsevier, 2011)
17. Raymundo-Piñero E, Leroux F, Béguin F *Adv. Mater.* **18** 1877 (2006)
18. Wang L, Schnepf Z, Titirici M M J. *Mater. Chem. A* **1** 5269 (2013)
19. Li Z, Xu K, Pan Y *Nanotechnol. Rev.* **8** (1) 35 (2019)
20. Kwiatkowski J F (Ed.) *Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications* (New York: Nova Sci. Publ., 2011)
21. Ioannidou O, Zabaniotou A *Renew. Sustain. Energy Rev.* **11** 1966 (2007)
22. González-García P *Renew. Sustain. Energy Rev.* **82** 1393 (2018)
23. Danish M, Ahmad T *Renew. Sustain. Energy Rev.* **87** 1 (2018)
24. Kumar N S et al. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **124** 109743 (2020)
25. Wang X et al. *Chemosphere* **287** 131995 (2022)
26. Матвеев Е В и др. *Перспективные материалы* (11) 54 (2021); Матвеев Е В et al. *Inorg. Mater. Appl. Res.* **13** 549 (2022)
27. Вервикишко Д Е "Корреляции между нанопористой структурой углеродных материалов и функциональными характеристиками суперконденсаторов на их основе", Дисс. ... канд. техн. наук (М.: Объединенный ин-т высоких температур РАН, 2014)
28. Золотухин И В, Калинин Ю Е *Углеродные нанотрубки и нановолокна* (Воронеж: Воронежский гос. технический ун-т, 2006)
29. Gates-Rector S, Blanton T *Powder Diffraction* **34** 352 (2019)
30. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. Active adsorbing powder charcoal. Specifications. Дата введения 1976-01-01; <https://www.gostinfo.ru/catalog/Details/?id=4163182>
31. Асадчиков В Е и др. *Кристаллография* **67** 597 (2022); Asadchikov V E et al. *Crystallogr. Rep.* **67** 556 (2022)
32. Шорникова О Н, Максимова Н В, Авдеев В В *Связующие для полимерных композиционных материалов* (М.: МГУ, 2010)

## Potential of the microwave method for the activation of carbon materials in comparison with the traditional thermal method

I.G. Dyachkova<sup>(1,a)</sup>, D.A. Zolotov<sup>(1,b)</sup>, A.S. Kumskov<sup>(1,c)</sup>, I.S. Volchkov<sup>(1,d)</sup>, V.V. Berestov<sup>(2,e)</sup>, E.V. Matveev<sup>(2,f)</sup>

<sup>(1)</sup> Federal Scientific Research Center Crystallography and Photonics, Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 59, 119333 Moscow, Russian Federation

<sup>(2)</sup> Research Institute of Advanced Materials and Technologies, ul. Shcherbakovskaya 53, 105187 Moscow, Russian Federation

E-mail: <sup>(a)</sup> sig74@mail.ru, <sup>(b)</sup> zolotovden@crys.ras.ru, <sup>(c)</sup> a.kumskov@gmail.com, <sup>(d)</sup> Volch2862@gmail.com,

<sup>(e)</sup> vberestov97@gmail.com, <sup>(f)</sup> naegor@gmail.com

Microwave exposure is one possible promising heating method that can be used to create porous carbon materials. Activated carbon materials obtained by microwave heating can serve as an adsorbent or electrode material in energy storage devices such as supercapacitors. The paper investigates the processes of carbonization and activation of cotton lint using microwaves. A comparison is made with the traditional thermal method of heating, as well as with the mass-produced highly porous carbon fiber Busofit T1.

**Keywords:** cotton lint, Busofit, microwaves, carbonization, activation, electron microscopy, X-ray phase analysis, adsorption activity

PACS numbers: 61..05.C–, 68.37.Hk, 68.37.Lp, 78.70.Gq

Bibliography — 32 references

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **193** (12) 1325–1334 (2023)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFN.2023.02.039323>

Received 26 December 2022, revised 14 February 2023

*Physics–Uspekhi* **66** (12) (2023)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFN.2023.02.039323>