

## ПОЛУЧЕНИЕ И ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА СИНТЕТИЧЕСКИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕЙ НА ОСНОВЕ СТИРОЛДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА

С.В. Журавский, М.Т. Картель, К. Ласло\*, Ю.А. Тарасенко

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины  
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164

\* Будапештский университет технологий и экономики, 1521 Венгрия

*Разработана методика получения синтетических азотсодержащих активных углей на базе сополимера стирола и дивинилбензола путем его термохимической карбонизации, импрегнирования азотсодержащими соединениями (мочевинной) и последующей термообработки или активирования. Определены поэтапные выходы продуктов, структурно-сорбционные характеристики, а также содержание и его химическое состояние азота.*

### Введение

Активные угли (АУ) являются полифункциональными материалами широкого применения, поскольку проявляют сорбционные, ионообменные, комплексообразующие, восстановительные и каталитические свойства.

Сейчас уже достоверно установлено [1–3], что на многие сорбционно-электрохимические и сорбционно-каталитические процессы, происходящие с участием АУ, существенно влияет наличие в их составе различных элементов (О, S, N, P, В и др.) в виде матричных гетероатомов или поверхностных функциональных групп. Так, введение в АУ гетероатомов азота делает их намного более активными в процессах, сопровождающихся электронным переносом (восстановление молекулярного кислорода и ионов электроположительных металлов, окисление летучих гидридов и органических веществ, а также во многих других процессах) [4–8]. Поэтому одной из важных (технологических) задач является получение АУ, содержащих в своем составе атомы азота в различных химических состояниях.

Азотсодержащие АУ можно получать различными путями:

- 1) карбонизацией и активированием азотсодержащих сополимеров и смол (матрицы акрилонитрила, винилпиридина и др.) [9];
- 2) термообработкой готовых углей в атмосфере азотсодержащих газов ( $(\text{CN})_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) [6–8];
- 3) термообработкой окисленных углей, импрегнированных азотсодержащими модификаторами (мочевина, меламин и др.) [10, 11].

Получаемые по первому методу азотсодержащие угли СКН имеют уникальную пористую структуру, развитую химию поверхности и высокие механические свойства, однако их получение сопряжено с использованием экологически небезопасного в переработке продукта – винилпиридиновой ионообменной смолы ВП-1Ап. Кроме того, использование азотсодержащих полимеров в качестве исходного материала для получения АУ экономически не всегда целесообразно из-за их высокой стоимости.

Что касается второго метода, то здесь наиболее подходящим модификатором мог бы служить аммиак. Аммиак является дешевым исходным сырьем, однако его использование сопряжено с большими сложностями из-за высокой токсичности, низкой

реакционной способности и необходимости использования аппаратуры высокого давления.

Из общих (технологических) соображений необходимыми условиями для экономически оправданного использования модификаторов является простота химических процессов и аппаратного оформления, а так же малые затраты на реактивы и электроэнергию. Рациональным подходом в задаче синтеза азотсодержащих АУ может быть моделирование процессов модифицирования исходных полимерных материалов азотсодержащими веществами на стадии карбонизации. В качестве азотсодержащей добавки, например, можно использовать мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , как доступное соединение с высоким (46,6 %) содержанием азота.

Обычно для получения АУ типа СКС (рис. 1) используют хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола (ХМС), который вначале сульфатируют, а полученный продукт (сХМС) последовательно подвергают карбонизации и активированию [12]. Дальнейшее окисление полученного активированного угля СКСа (например азотной кислотой) приводит к образованию его окисленных форм (СКСо), которые можно снова восстановить до СКСа, подвергая окисленную форму дополнительной термообработке с получением активной формы (СКСа), однако с несколько иными структурно-сорбционными параметрами.



Рис. 1. Схема получения углей СКС.

Поэтому цель настоящей работы – синтезировать функционализированные азотом АУ на основе стиролдивинилбензольного сополимера и мочевины.

#### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали пористый хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола (ХМС) (дивинилбензол 10 %, порообразователь (этилбензин) 90 %), изготовленный на государственном предприятии "Смолы" (г.Днепропетровск). Внешний вид: белые сферические гранулы диаметром 0,5-1,0 мм. Влажность сырого материала ~ 22 %. Исходные ХМС и сХМС являются макропористыми материалами с невысокой удельной поверхностью ( $S_{уд}$ ).

Для сульфирования ХМС использовали 98 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ч.д.а.). При окислении АУ применяли 20 % раствор  $\text{HNO}_3$  (ч.д.а.). Для пропитки образцов использовали насыщенный при комнатной температуре водный раствор  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (ч.д.а.). Все образцы на всех стадиях получали при одинаковых условиях и режимах.



Для определения насыпной плотности взвешивали 10 см<sup>3</sup> материала, полученную массу делили на 10 и получали насыпную плотность в г/см<sup>3</sup>. Содержание влаги определяли как разницу в весе образцов до и после выдержки образцов при температуре 130°C до постоянного веса. В работе определяли два значения выхода продуктов (по массе) – поэтапный *a* и общий *b*:

*a* – отношение веса конечного продукта после завершения процесса (стадии) к весу исходного материала до процесса (стадии),

*b* – отношение массы конечного продукта после завершения процесса к массе исходного ХМС (с учетом выхода продукта на каждой стадии при получении данного материала).

Структурно-сорбционные характеристики образцов были рассчитаны по программе “Quantachrome NovaWin2 – Data Acquisition and Reduction for NOVA instruments” из изотерм адсорбции и десорбции азота, полученных на приборе “Quantachrome Nova2000” (распределение пор рассчитывалось по методу DFT). Для установления химического состояния атомов азота и его количества в полученных углях был применен метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

#### Стадии получения активного угля СКС

**Сульфирование.** Хлорметилированный сополимер (ХМС) объемом 100 см<sup>3</sup> засыпали в двугорлый стеклянный реактор емкостью 1 л, снабженный термометром и мешалкой, и приливали 200 мл 98 %-ной серной кислоты. Затем включали мешалку, а реактор присоединяли к водоструйному насосу для отсасывания выделяющихся газов. Реакционную смесь нагревали до рабочей температуры ~180° в течение примерно получаса. Затем сульфирование продолжали в течение 3 ч. После завершения процесса нагрев отключали, давая реакционной смеси остыть, и промывали водой комнатной температуры до прозрачных сливов. Сульфированный сополимер (сХМС) выдерживали в сушильном шкафу при температуре 130°C до постоянного веса.

**Карбонизация.** Для этого 50 см<sup>3</sup> сульфированного сополимера (сХМС) засыпали в кварцевый реактор, через который пропускали аргон со скоростью 300 – 400 мл/мин. Реактор помещали в трубчатую печь и включали нагрев. Температуру в печи поднимали до 800°C в течение 1,5 часа. Этот режим поддерживали еще 30 мин., периодически вращая реактор. Затем реактор с карбонизатором вынимали из печи и охлаждали в токе аргона до комнатной температуры.

**Активирование.** Для этого 50 см<sup>3</sup> карбонизата засыпали в кварцевый реактор, который помещали в трубчатую печь, разогретую до 800°C, и выдерживали 30 мин., пропуская водяной пар. Реактор периодически вращали. Затем реактор с активатором (СКСа) вынимали из печи и в токе аргона охлаждали до комнатной температуры.

**Окисление.** Уголь помещали в стеклянную коническую колбу и заливали раствором 20 %-ой азотной кислоты в соотношении 1:5 (по объему). Кипячение смеси проводили в течение 4 ч. После завершения процесса уголь промывали водой до нейтральной реакции. Затем окисленный уголь (СКСо) выдерживали в сушильном шкафу при 130°C до постоянного веса.

**Термообработка образцов.** Прокаливание окисленных углей проводили в трубчатой печи (кварцевый реактор) по методике, аналогичной процессу карбонизации пропитанного мочевиной сополимера.

Мочевину (как и любой азотсодержащий агент) можно вводить на каждой из перечисленных стадий (рис. 1). Однако наиболее целесообразно вводить мочевину в сХМС, так как он обладает большим количеством сульфо- и карбоксильных групп, с помощью которых происходит первичное закрепление мочевины на образцах (рис. 2).

В этом случае также объединяются стадии карбонизации и прокаливания пропитанного мочевиной материала, что важно для технологии получения подобных материалов в промышленных масштабах.

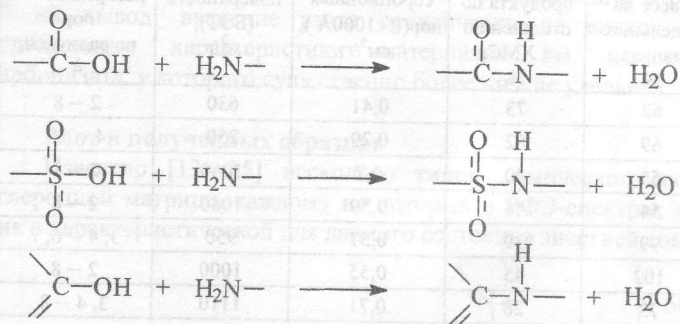


Рис. 2. Связывание поверхностных групп сульфированного сополимера с аминогруппами мочевины.

Поэтому введение мочевины было осуществлено согласно схеме (рис. 3), номера в которой соответствуют образцам из табл. 1.

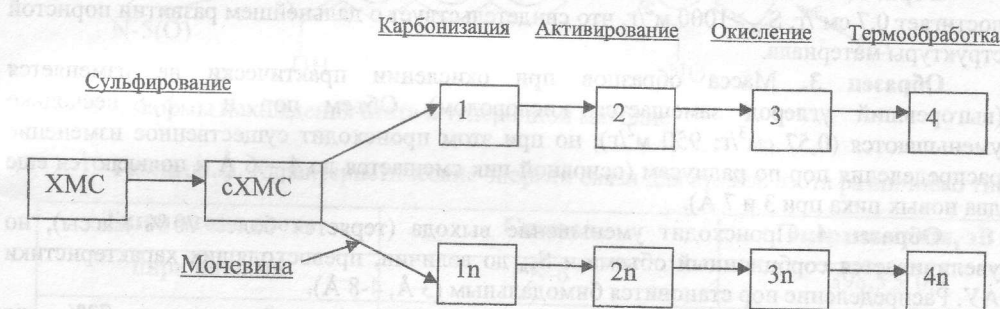


Рис. 3. Схема получения азотсодержащих углей.

**Пропитка мочевиной.** Образец высушенного сульфированного сополимера (50 см<sup>3</sup>) взвешивали, добавляли мочевины (весовое соотношение “мочевина / сополимер” составляло 0,5) в виде ее насыщенного при комнатной температуре раствора. Пропитанный материал нагревали на электроплитке в фарфоровой чашке при постоянном перемешивании и температуре не выше 150°C до полного высушивания смеси.

## Результаты и их обсуждение

### Структурно-сорбционные характеристики

По разработанной методике было синтезировано 8 образцов углеродных материалов, причем 4 из них (с индексом “n”) являются азотсодержащими. Полученные данные определения выходов материалов на всех стадиях синтеза, насыщенная плотность, а также рассчитанные из изотерм низкотемпературной адсорбции азота объемы сорбционных пор, удельная поверхность и распределение пор по радиусам полученных образцов представлены в табл.1.

**Таблица 1.** Характеристики процесса и пористая структура полученных образцов

| № образца (рис. 3) | Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> | Выход по массе на отдельных стадиях, % | Общий выход продукта по отношению к ХМС, % | Объем сорбционных пор ( $R < 1000 \text{ \AA}$ ), см <sup>3</sup> /г | Удельная поверхность (БЭТ), м <sup>2</sup> /г | Пик распределения пор по радиусам, \AA |
|--------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1                  | 0,57                                  | 62                                     | 73                                         | 0,41                                                                 | 630                                           | 2 – 8                                  |
| 1n                 | 0,61                                  | 69                                     | 82                                         | 0,29                                                                 | 250                                           | 4 – 10                                 |
| 2                  | 0,41                                  | 55                                     | 40                                         | 0,7                                                                  | 1060                                          | 2 – 8                                  |
| 2n                 | 0,42                                  | 54                                     | 44                                         | 0,59                                                                 | 1080                                          | 2 – 8                                  |
| 3                  | 0,45                                  | 99                                     | 39                                         | 0,57                                                                 | 950                                           | 3, 4 – 6, 7                            |
| 3n                 | 0,44                                  | 102                                    | 45                                         | 0,55                                                                 | 1000                                          | 2 – 8                                  |
| 4                  | 0,4                                   | 73                                     | 28                                         | 0,71                                                                 | 1110                                          | 3, 4 – 8                               |
| 4n                 | 0,39                                  | 75                                     | 34                                         | 0,66                                                                 | 1140                                          | 2 – 8                                  |

**Образец 1.** При карбонизации теряется 30 % массы (выход 73 %); происходит развитие пористости и поверхности за счет образования мезо- и микропор (объем пор 0,41 см<sup>3</sup>/г); пик распределения приходится на 2 – 8 \AA.

**Образец 2.** После активирования выход АУ СКСа составляет 40%, объем пор достигает 0,7 см<sup>3</sup>/г,  $S_{уд} > 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , что свидетельствует о дальнейшем развитии пористой структуры материала.

**Образец 3.** Масса образцов при окислении практически не изменяется (выгоревший углерод замещается кислородом). Объем пор и  $S_{уд}$  несколько уменьшаются (0,57 см<sup>3</sup>/г; 950 м<sup>2</sup>/г), но при этом происходит существенное изменение распределения пор по радиусам (основной пик смещается до 4 – 6 \AA и появляются еще два новых пика при 3 и 7 \AA).

**Образец 4.** Происходит уменьшение выхода (теряется более 70 % массы), но увеличивается сорбционный объем и  $S_{уд}$  до величин, превосходящих характеристики АУ. Распределение пор становится бимодальным (3 \AA, 4-8 \AA).

**Образец 1n.** Общий выход составляет 82 % (по сравнению с 73% для неимпрегнированного мочевиной карбонизата). При этом объем пор становится 0,29 см<sup>3</sup>/г а  $S_{уд}$  250 м<sup>2</sup>/г, что существенно меньше, чем те же показатели для неимпрегнированного материала. Следует также отметить, что появляется иное распределение пор в образцах: (4 – 10 \AA) по сравнению с 2 – 8 \AA.

**Образец 2n.** После активирования вдвое уменьшается выход материала (44 %) и резко возрастают объем пор и  $S_{уд}$  (0,59 см<sup>3</sup>/г; 1080 м<sup>2</sup>/г). Пик распределения пор приходится на 2 – 8 \AA, т.е. практически так же, как и у неимпрегнированного активата (образец 2).

**Образец 3n.** При окислении выход продукта почти не изменяется (45 %), несколько уменьшается объем сорбционных пор (0,55 см<sup>3</sup>/г) и  $S_{уд}$  (1000 м<sup>2</sup>/г); распределение пор по радиусам сохраняется. Если сравнивать эти данные с характеристиками окисленного образца 3, у которого выход составляет 30 %, объем пор и  $S_{уд}$  0,57 см<sup>3</sup>/г 950 м<sup>2</sup>/г (с распределением 3 \AA; 4 – 6 \AA; 7 \AA), то получается фактически такой же материал, но с иным распределением пор.

**Образец 4n.** Здесь термообработка приводит к уменьшению выхода (34 %), увеличению объема пор (0,66 см<sup>3</sup>/г) и  $S_{уд}$  (1140 м<sup>2</sup>/г) при неизменном распределении пор. По отношению к термообработанному образцу 4 выход становится несколько больше (34 %),  $S_{уд}$  также становится выше, однако объем пор уменьшается, что связано



со смещением максимума распределения пор ( $2 - 8 \text{ \AA}$ ) по сравнению с  $4 - 8 \text{ \AA}$  для образца 4.

Если сравнивать азотсодержащие и не содержащие азота угли, то можно сделать общий вывод: введение азота практически не влияет на выход и структурно-сорбционные характеристики материалов (за исключением азотсодержащего карбонизата, у которого существенно более низкие удельная поверхность и объем пор).

#### Азот в полученных образцах

Известно [13 – 15] несколько типов химического состояния атомов азота в углеродной матрице, каждому из которых в РФЭ-спектрах отвечает соответствующий пик с характеристической для данного состояния энергией связи (рис. 4, табл. 2).

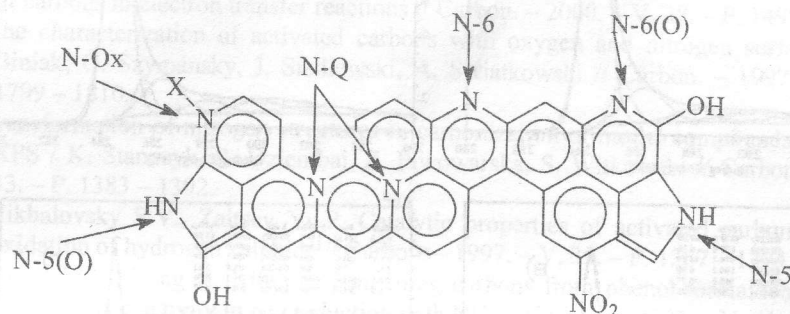


Рис. 4. Формы нахождения азота в углеродной матрице.

Таблица. 2. Характеристические энергии связи для атомов азота различного типа

| Типы атома азота         | Символ           | Энергия связи, эВ |
|--------------------------|------------------|-------------------|
| пиридиновый              | N-6              | $398,5 \pm 0,4$   |
| пиррольный               | N-5              | $400,5 \pm 0,3$   |
| пиридоновый              | N-6(O)           | 400,5             |
| пирролидоновый           | N-5(O)           | $399,6 \pm 0,2$   |
| четвертичный             | N-Q              | $401,1 \pm 0,3$   |
| N-оксид                  | N-Ox             | 402,5 – 403,7     |
| NO <sub>2</sub> - группа | -NO <sub>2</sub> | 405 – 406         |

Расчеты процентного содержания азота, полученные из анализа интенсивностей пиков характеристических энергий связей в РФЭ-спектрах (рис. 5) образцов, представлены в табл. 3. Из этих данных можно видеть, как изменяется состояние атомов азота в образцах после различных обработок углеродных материалов.

При карбонизации сульфированного стиролдивинилбензольного сополимера, пропитанного мочевиной (образец 1n), происходит встраивание атомов азота в углеродную матрицу в различном химическом состоянии. Наибольшее количество азота содержится в виде «четвертичного» (N-Q) (57,61 %) и пиридинового (N-6) (17,8 %) типов, а также в виде N-Ox (12,2 %). При последующем активировании образца 1n водяным паром при температуре  $800^\circ\text{C}$  (образец 2n) наблюдается уменьшение доли N-Q атомов азота из-за «выгорания» части матрицы и превращения части N-Q азота в N-5 и

N-6(O) типы, что видно из сдвига пика 401,1 эВ к 400,85 эВ. Наблюдается увеличение доли азота N-6 и исчезновение азота N-5(O) типа. При последующем окислении образца 2n получается образец 3n, для которого характерно снижение долей N-6 и (N-5, N-6(O), N-Q)-серии, а также резкое увеличение доли NO<sub>2</sub>-групп.

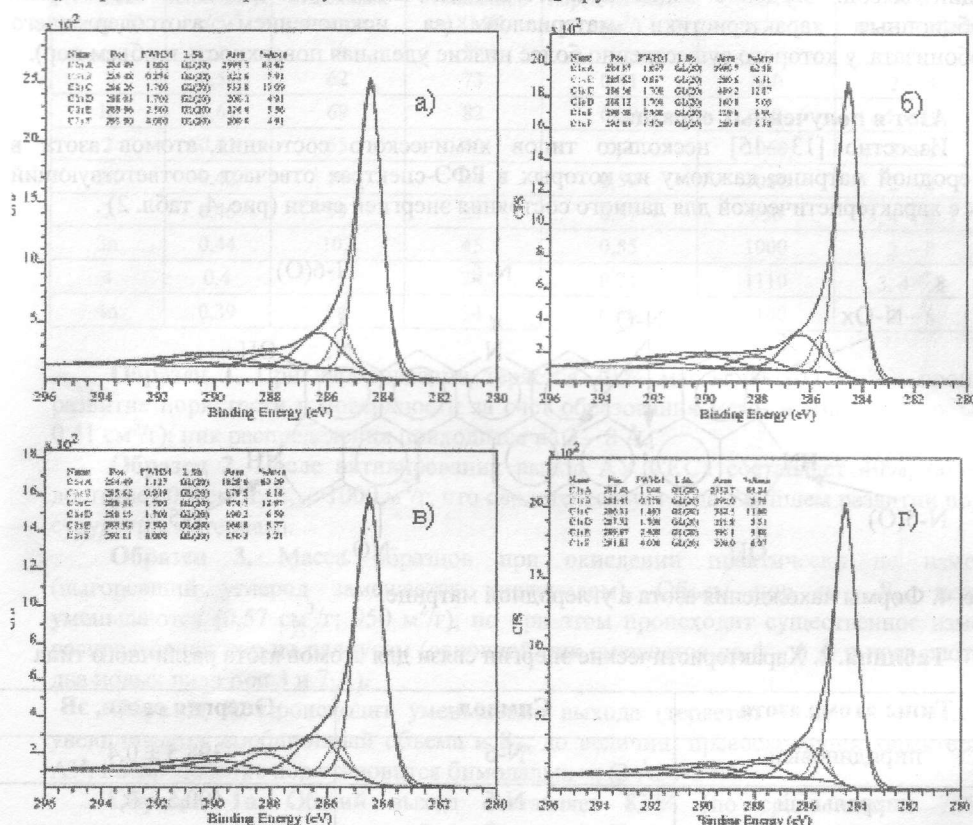


Рис. 5. Энергетические состояния атомов азота в углях на основе ХМС на стадиях карбонизации (а), активации водяным паром (б), окисления азотной кислотой (в), термообработки окисленного образца в инертной атмосфере (г).

Таблица 3. Оценка количественных вкладов различных химических состояний азота от общего содержания азота в образце

| Образец | N-6, % | N-5, N-6(O), % | N-Q, % | N-5(O), % | N-Ox, % | -NO <sub>2</sub> , % | Общее содержание азота, % |
|---------|--------|----------------|--------|-----------|---------|----------------------|---------------------------|
| 1n      | 17,81  | -              | 57,61  | 8,12      | 12,2    | 4,26                 | 1,9                       |
| 2n      | 28,99  | 56,15          | -      | -         | 10,54   | 4,32                 | 1,2                       |
| 3n      | 12,02  | 36,51          | 10,62  | 6,58      | 34,26   | 2,7                  |                           |
| 4n      | 30,36  | 43,82          | 15,4   | 7,45      | 2,96    | 2,3                  |                           |

Дальнейшая термическая обработка (образец 4n) приводит к большой потере NO<sub>2</sub>-групп и к существенному возрастанию доли N-6, и N-Q атомов.

#### 4. Заключение

С помощью модифицирования углеродных материалов мочевиной возможно получать азотсодержащие угли. Такие угли обладают развитой пористой структурой, аналогичной структуре углей, получаемых из стиролдивинилбензольного сополимера, но при этом образцы содержат до 4 % атомов азота, химическое состояние которого можно регулировать. Предложенный метод пригоден для получения азотсодержащих углеродных мезопористых материалов с высокой поверхностью для применения в качестве сорбентов и катализаторов.

#### Литература

1. Strelko V.V., Kuts V.S., Thrower P.A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorous in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions // *Carbon*. – 2000. – V. 38. – P. 1499 – 1524.
2. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups / S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski // *Carbon*. – 1997. – V. 35. – P. 1799 – 1810.
3. Transformation of nitrogen structures in carbonization of model compounds determined by XPS / K. Stanczyk, R. Dziembaj, Z. Piwowarska, S. Witkowski // *Carbon*. – 1995. – V. 33. – P. 1383 – 1392.
4. Mikhalovsky S.V., Zaitsev Yu.P. Catalytic properties of activated carbons I. Gas-phase oxidation of hydrogen sulphide // *Carbon*. – 1997. – V. 35. – P. 1367 – 1374.
5. Huang M.C., Teng H. Nitrogen-containing carbons from phenol-formaldehyde resins and their catalytic activity in NO reduction with  $\text{NH}_3$  // *Carbon*. – 2003. – V. 41. – P. 951 – 957.
6. Ammonia injection enhances capacity of activated carbon for hydrogen sulfide and methyl mercaptane / A. Turk, E. Sakalis, J. Lessuck, H. Karamitos, O. Rado // *Envir. Sci. Techn.* – 1989. – V. 23. – P. 1242 – 1250.
7. Stöhr B., Boehm H.P., Schlögl R. Enhancement of the catalytic activity of activated carbons in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of a superoxide species as a possible intermediate // *Carbon*. – 1991. – V. 26. – P. 707 – 720.
8. Ammoxidation of active carbons for improvement of supercapacitor characteristics / K. Jurewicz, K. Babel, A. Ziolkowski, H. Wachowska // *Electrochim. Acta*. – 2003. – V. 48. – P. 1491 – 1498.
9. Sano H., Ishibashi K. Preparation and application N-containing active carbon // *Osaka Kogyo Gijyutsu Shimjo Kiho*. – 1976. – V. 27. – P. 529 – 534.
10. Bituminous coal based activated carbons modified with nitrogen as adsorbents of hydrogen sulphide / A. Bagreev, J.A. Menendez, S. Kopyl, I. Dukhno, Yu. Zitsev, Yu. Tarasenko, T.J. Badosz // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – P. 469 – 476.
11. Adsorption of polar and nonpolar gases of different sizes on nitrogen-containing activated carbon / K. Boki, S. Tanada, O. Nobuhiro, S. Tsutsui, R. Yamasaki, M. Nakamura // *J. Coll. Interf. Sci.* – 1987. – V. 120. – P. 286 – 288.
12. Картель Н.Т. Углеродные гемосорбенты на основе синтетических активных углей // *Рукопись. дисс. д-ра хим. наук*, Киев, ИОНХ АН УССР, 1988, 443.
13. The development of functionality in model chars during gasification in  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  / F. Kapteijn, J.A. Moulijn, S. Matzner, H.-P. Boehm // *Carbon*. – 1999. – V. 37. – P. 1143 – 1150.
14. Change of chemical bonding of nitrogen of polymeric N-heterocyclic compounds during pyrolysis / H. Schmiers, J. Friebe, P. Streubel, R. Hesse, R. Köpsel // *Carbon*. – 1999. – P. 1965 – 1978.



15. Structural characterization of N-containing activated carbon fibers prepared from a low softening point petroleum pitch and a melamine resin / E. Raymundo-Pinero, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, J. Find, U. Wild, R. Schlögl // Carbon. – 2002. – P. 597 – 608.

## **OBTAINING AND PORE STRUCTURE OF NITROGEN-CONTAINING SYNTHETIC CARBONS ON THE BASIS OF COPOLYMER OF STYRENE AND DIVINYLBENZENE**

S.Zhuravsky, N.Kartel, K.Laszlo\*, Yu.Tarasenko

*Institute of Surface Chemistry NAS Ukraine,  
17 Generala Naumova str., Kyiv, 03164, Ukraine*

*\* Budapest University of Technology and Economics, 1521 Hungary*

*The procedure of obtaining of synthetic N-containing carbons designed on the basis of copolymer of styrene and divinylbenzene by result of its thermochemical carbonization, impregnation by N-containing compounds (urea), and following heat treatment or activation. The yields of carbons, volumes of sorption pores, specific surface and content of nitrogen are obtained.*

## **ОДЕРЖАННЯ ТА ПОРУВАТА СТРУКТУРА СИНТЕТИЧНОГО АЗОТВІСНОГО ВУГІЛЛЯ НА ОСНОВІ СТИРОЛДИВІНІЛБЕНЗОЛЬНОГО СПІВПОЛІМЕРУ**

С.В.Журавський, М.Т.Картель, К.Ласло\*, Ю.А.Тарасенко

*Інститут хімії поверхні ім. А.А. Чуйко НАН України  
вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164*

*\* Будапештський університет технологій і економіки, 1521 Угорщина*

*Розроблено методику одержання синтетичного азотвмісного активного вугілля на базі співполімеру стиролу та дивінілбензолу шляхом його термохімічної карбонізації, імпрегнування азотвмісними сполуками (сечовиною) і наступної термообробки або активування. Визначені постадійні виходи продуктів, структурно-сорбційні характеристики, а також вміст і хімічний стан азоту.*