

PACS numbers: 61.05.cf, 61.05.cp, 61.43.Gt, 68.35.Ct, 68.37.Hk, 81.05.U-, 87.85.J-

Дослідження структури активованого вугілля з рослинної сировини методами рентгенівської дифрактометрії та малокутового розсіяння

I. М. Бордун¹, М. М. Садова¹, А. К. Борисюк¹, Ю. О. Кулик²

¹Національний університет «Львівська політехніка»,
вул. Степана Бандери, 12,
79013 Львів, Україна

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50,
79005 Львів, Україна

Досліджено активоване вугілля, вихідними матеріалами для одержання якого були відходи перероблення кукурудзи, — качани, листки та стебла, — і сухий буряковий жом. Показано, що після карбонізації й активації водяною парою подрібнене вугілля є достатньо однорідним, незалежно від структури вихідної сировини. Встановлено, що на усіх рентгенівських дифрактограмах спостерігаються широкі дифузні максимуми, близькі за положенням до рефлексів полікристалічного графіту. Аналіза дифрактограм уможливила встановити, що досліджуване вугілля характеризується мікронеоднорідною структурою, сформованою з графітоподібних і графенових нанокристалів, розподілених в аморфній фазі. Основний внесок у кристалоподібну складову структури роблять тривимірні графітоподібні кристаліти, частка яких складає від 75% у вугіллі з бурякового жому до 82% у вугіллі зі стебел кукурудзи. Пористу структуру розраховано на основі аналізу спектрів малокутового розсіяння Рентгенових променів. Показано хаотичний розподіл пор і відсутність кореляції у їхньому взаємному розміщенні, що є властивим для полідисперсних систем із широким розподілом пор за розмірами. Встановлено, що функції розподілу пор для вугілля на основі стебел і качанів кукурудзи характеризуються наявністю чіткого максимуму при $r = 4,7$ нм і $r = 5,2$ нм відповідно, а на основі бурякового жому — при $r = 3,8$ нм. Розподіл пор активованого вугілля на основі листків кукурудзи має бімодальний характер із розщепленням основного максимуму на підмаксимуми з $r = 2,5$ нм та $r = 5,4$ нм. На основі закону Порода, що описує асимптотичну поведінку інтенсивності малокутового розсіяння Рентгенових променів, встановлено, що вугілля зі стебел кукурудзи характеризується питомою площею поверхні у 617 м²/г, з листків кукурудзи — 409 м²/г, з бурякового жому — 342 м²/г, а з ка-

чанів кукурудзи — 165 м²/г.

The structural characteristics of activated carbon, source materials for which were corn-processing waste—cobs, leaves and stems, and dry beet pulp, are investigated. As shown, after carbonization and activation with water vapour, crushed carbon is sufficiently uniform regardless of the structure of the raw. As established, all the observed x-ray diffraction broad diffuse maxima are similar in position to the reflections of polycrystalline graphite. Diffraction analysis reveals the presence of nanostructured phases. Their characteristic dimensions are calculated by the Selyakov–Scherrer formula. As revealed, the investigated carbon has microheterogeneous structure formed by the graphite-like and graphene nanocrystals dispersed inside the amorphous phase. The main contribution to the crystal-like structure is given by the three-dimensional graphite-like crystallites, which share is from 75% in an activated carbon of beet pulp to 82% in a carbon of corn stalks. The porous structure of the investigated carbon is calculated by analysing small-angle x-ray scattering spectra. The calculation of pores' distribution functions in the investigated materials is carried out within the model of the polydisperse spherical particles. As found, these functions for the activated carbon of corn stalks and cobs are characterized by a distinct maximum at $r = 4.7$ nm and $r = 5.2$ nm, respectively, and at $r = 3.8$ nm, for the carbon of beet pulp. The pores' distribution for the activated carbon of corn leaves has bimodal nature with main maximum expanding and splitting on two maxima at $r = 2.5$ nm and $r = 5.4$ nm. The specific surface area of activated carbon is calculated using the Porod law. As established, the carbon of corn stalks is characterized by a specific surface area of 617 м²/g, of corn leaves, 409 м²/g, of beet pulp, 342 м²/g, and of corncobs, 165 м²/g.

В работе исследован активированный уголь, исходными материалами для получения которого были отходы переработки кукурузы, — стержни початков, листья и стебли, — и сухой свекловичный жом. Показано, что после карбонизации и активации водяным паром измельчённый уголь является достаточно однородным, независимо от структуры исходного сырья. Установлено, что на всех рентгеновских дифрактограммах наблюдаются широкие диффузные максимумы, близкие по положению к рефлексам поликристаллического графита. Анализ дифрактограмм позволил установить, что исследуемый уголь характеризуется микронеоднородной структурой, сформированной из графитоподобных и графеновых нанокристаллов, распределённых в аморфной фазе. Основной вклад в кристаллоподобную составляющую структуры дают трёхмерные графитоподобные кристаллиты, доля которых составляет от 75% в угле из свекловичного жома до 82% в угле из стеблей кукурузы. Пористая структура рассчитана на основе анализа спектров малогоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Показано хаотичное распределение пор и отсутствие корреляции в их взаимном размещении, что свойственно полидисперсным системам с широким распределением пор по размерам. Установлено, что функции распределения пор для угля на основе стеблей и стержней початков кукурузы характеризуются наличием чёткого максимума при $r = 4,7$ нм и $r = 5,2$ нм соответ-

ственно, а на основі свекольного жома — при $r = 3,8$ нм. Розподілення пор активованого угля на основі листків кукурузи має бимодальний характер з розщепленням основного максимуму на підмаксимуми з $r = 2,5$ нм і $r = 5,4$ нм. На основі закону Порода, який описує асимптотичне поведіння інтенсивності малоуглового розсіяння рентгеновських променів, встановлено, що уголь із стебел кукурузи характеризується удільною площею поверхні в $617 \text{ м}^2/\text{г}$, із листків кукурузи — $409 \text{ м}^2/\text{г}$, із свековичного жома — $342 \text{ м}^2/\text{г}$, а із стержней початків кукурузи — $165 \text{ м}^2/\text{г}$.

Ключові слова: активоване вугілля, рентгенівська дифракція, малокутове розсіяння, нанокристаліти, пориста структура.

Key words: activated carbon, x-ray diffraction, small-angle scattering, nanocrystallites, porous structure.

Ключевые слова: активированный уголь, рентгеновская дифракция, малоугловое рассеяние, нанокристаллиты, пористая структура.

(Отримано 22 травня 2017 р.)

1. ВСТУП

Загострення екологічної ситуації, необхідність комплексного очищення як питної води, так і стічних вод, очищення газових викидів, розроблення нанотехнологій з використанням високопористих матеріалів, підвищення енергоємних і потужнісних характеристик електрохімічних джерел живлення та суперконденсаторів вимагають нових підходів та методів створення промислових адсорбентів та матеріалів з розвиненою поверхнею. Не слід забувати і про раціональний підхід до використання природних ресурсів, а також застосування процесів рекуперації вуглеводнів. Одним із оптимальних способів об'єднання цих завдань може стати комплексне використання активованого вугілля (АВ), одержаного внаслідок карбонізації та активації матеріалів рослинного походження і, у першу чергу, відходів переробки сільськогосподарської продукції.

В світі щорічно утворюється велика кількість відходів рослинного походження та побічних продуктів сільськогосподарської промисловості: кісточки фруктових дерев, винограду, шкарлупа горіхів, відходи кукурудзи тощо. Основна метода їх перероблення — спалювання, що не лише забруднює довкілля, але і не дає можливості одержувати нову продукцію. Все це сприяє розвитку досліджень, покликаних утилізувати такі відходи шляхом карбонізації та одержання АВ [1–3]. Даний напрям є перспективним, оскільки рослинні відходи, хоча і не піддаються регенерації, але їхні запаси постійно поповнюються.

Дослідження структури та морфологічних особливостей вугільних матеріалів проводять як адсорбційними, так і рентгенівськими методами [4–6]. Поєднання методів рентгенівської дифракції та малокутового рентгенівського розсіяння дає змогу зробити висновки як про особливості матеріалу на нанорівні, так і про його пористу структуру.

Метою даної роботи було одержання та вивчення рентгенівськими методами структурних характеристик АВ, вихідними матеріалами для якого були відходи переробки кукурудзи, — качани (АВК), листки (АВЛ), стебла (АВС), — і сухий буряковий жом (АВЖ).

Такий вибір вихідних матеріалів було зумовлено тим, що кукурудза — одна з найпоширеніших і важливих сільськогосподарських культур у світі. Найбільшу частку в урожаї зернових України також складає кукурудза, валовий збір якої, за оцінками експертів Українського клубу аграрного бізнесу, становитиме у 2017 році 27,3 млн. тон. Ще одним виробництвом, у якому обсяги сировини та допоміжних речовин у декілька разів перевищують вихід готової продукції, є цукрове виробництво. При середньому виході цукру у 10–12% до маси переробленого буряка утворюється біля 83% свіжого бурякового жому, 5,4% меласи, 12% фільтраційного осаду, 15% транспортерно-мийного осаду тощо. Тобто основним твердим побічним продуктом при одержанні цукру є буряковий жом [7].

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Як вихідну сировину для піролізу використовували кукурудзяні качани, стебла та листки і висушений буряковий жом. Стебла і листки спочатку промивали у дистильованій воді кімнатної температури до візуально чистого зливу. Висушували у сушильній шафі в атмосфері повітря за температури 100–110°C до постійної маси. Далі і кукурудзу, і буряковий жом подрібнювали до розміру частинок у 5–10 мм. Для піролізу сировини використовувався тигель з неіржавійної сталі, який розташовувався у трубчастий реактор, виготовлений також із неіржавійної сталі. Активація відбувалася за допомогою водяної пари, носієм якої був аргон. Тривалість активації становила 2 години за температури $800 \pm 5^\circ\text{C}$. Одержані активовані матеріали промивали дистильованою водою та висушували.

Фотографування як вихідної сировини, так і одержаного вугілля здійснювали за допомогою растрового електронного мікроскопа з камерою низького вакууму та системою енергодисперсійної мікроаналізи РЕМ-106.

Рентгенодифракційні криві вуглецевих матеріалів було одер-

жано за допомогою дифрактометра ДРОН-3 в CuK_α -випромінненні ($\lambda = 0,1542$ нм), монохроматизованому відбиванням від площини (002) монокристалу пірографіту, встановленого на дифрагованому пучку. Дифрактограми вимірювали в режимі неперервного сканування детектора з швидкістю у 2 град./хв. в діапазоні кутів дифракції $2\vartheta = 5\text{--}120^\circ$. Оброблення дифракційних спектрів (згладжування, віднімання фону, визначення положень і півширин максимумів, розкладання складних максимумів на окремі компоненти) проводили за допомогою пакету програм DHN_PDS.

Вимірювання спектрів МРПІ проводилися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в CuK_α -випромінненні ($\lambda = 0,1542$ нм), монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу LiF, в режимі проходження пучка Рентгенового випроміннення через зразок. Для обмеження зони паразитного розсіяння монокристалу-монохроматора, входних щілин і зменшення інтенсивності фонового розсіяння в повітрі використовували коліматори первинного та розсіяного променів. Використання колімаційної системи уможливило проводити вимірювання спектрів малокутового розсіяння, починаючи з $s = 0,1$ нм⁻¹, де $s = 4\pi\lambda^{-1}\sin(\vartheta)$ — модуль хвильового вектора, 2ϑ — кут розсіяння. Перед детектором встановлювали щілину у 0,1 мм, що відповідає просторовому розрізненню детектора $\Delta 2\vartheta = 0,03^\circ$. Реєстрація розсіяного випроміннення проводилася в режимі сканування з кроком у $0,05^\circ$; час експозиції — $\tau = 125$ с. В ділянці найменших кутів розсіяння на розсіяне випроміннення накладається первинний пучок, послаблений поглинанням у зразку. З метою виключення впливу первинного пучка на інтенсивність розсіяння використовували наступне співвідношення:

$$I^*(2\vartheta) = I_{\text{exp.}}(2\vartheta) - TI_0(2\vartheta),$$

де $I^*(2\vartheta)$ — істинна інтенсивність розсіяння, $I_{\text{exp.}}(2\vartheta)$ — експериментальна інтенсивність розсіяння, $I_0(2\vartheta)$ — розподіл інтенсивності первинного пучка, $T = I_{\text{exp.}}(0)/I_0(0)$ — коефіцієнт трансмісії (частка інтенсивності первинного пучка, що проходить через зразок при нульовому положенні детектора). Для визначення коефіцієнта трансмісії проводили вимірювання інтенсивності розсіяння в положенні детектора $2\vartheta = 0^\circ$ методом поглинальних фільтрів. В одержані криві інтенсивності розсіяння внесено колімаційну поправку на висоту приймальної щілини детектора.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Відходи переробки сільгосппродукції, які використовували у даному дослідженні, мають різну вихідну структуру. І якщо стебла

та листки кукурудзи є достатньо однорідними за будовою, то про качани цього сказати не можна.

Як видно з рис. 1, а, на якому наведено електронну фотографію зрізу качана, його структура змінюється при переході від зовнішньої твердої оболонки до внутрішньої високопористої частини. Однак після карбонізації й активації водяною парою подріб-

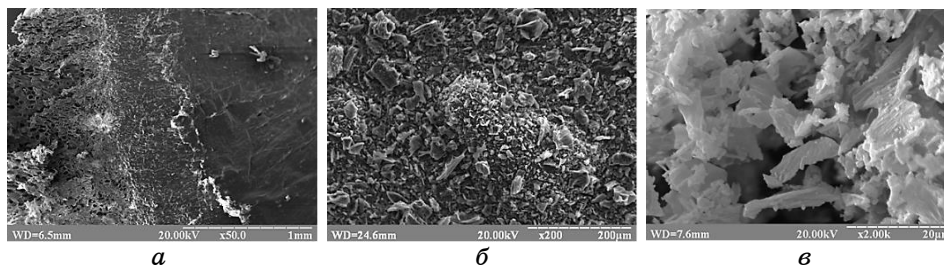


Рис. 1. Зображення РЕМ-зрізу качана кукурудзи (а), активованого вугілля АВК (б) та АВЖ (в).¹

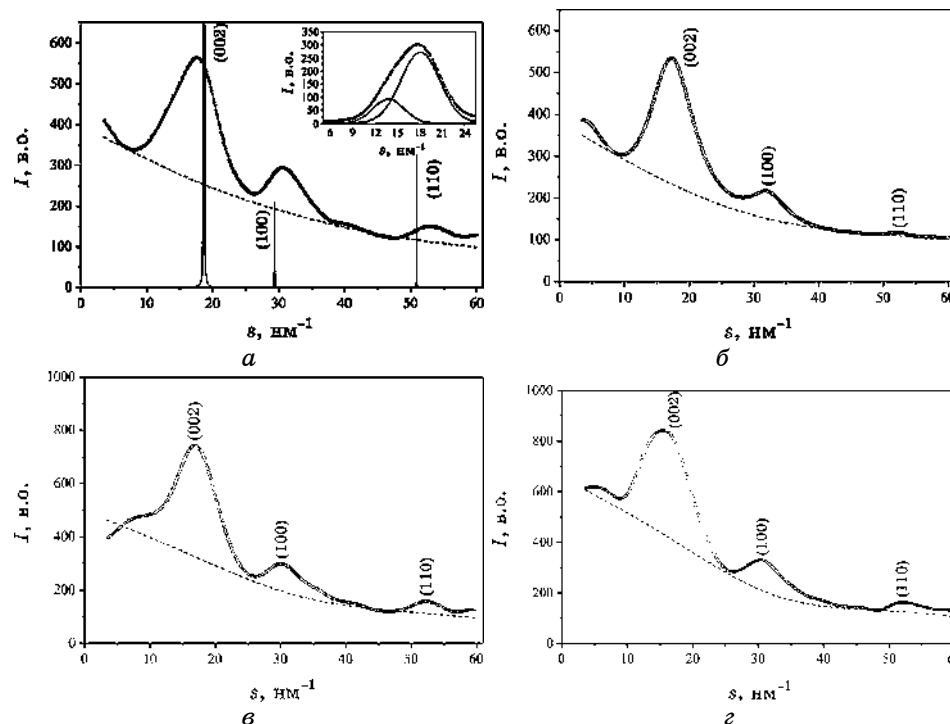


Рис. 2. Дифракційні спектри АВЖ (а), АВК (б), АВЛ (в) і АВК (г) (пунктирна лінія відповідає інтенсивності фонового розсіяння).²

нене вугілля АВК з качана кукурудзи є досить однорідним (рис. 1, б).

Електронні фотографії одержаного вугілля АВЖ з бурякового жому наведено на рис. 1, в. Як видно з нього, одержане АВ за формою частинок повторює частинки висушеного та подрібненого жому. Це говорить про можливість карбонізації й активації жому, оскільки на рис. 1, в не спостерігаються великі макропори, що, найімовірніше, свідчить про утворення під час активації добре розвиненої мезо- та мікропористої структури.

Для аналізу таких структурних особливостей використано рентгенодифракційні методи. Рентгенівські дифрактограми досліджуваних матеріалів показано на рис. 2. Як видно, на дифрактограмах усіх матеріалів спостерігаються широкі дифузні максимуми, що свідчить про аморфну (рентгеноаморфну) структуру зразків [6, 8, 9]. Для порівняльної аналізи на рис. 2 наведено положення рефлексів полікристалічного графіту, що відповідають тривимірній (002) і двовимірній (100), (110) дифракції від графенових шарів. Можна виокремити ряд характерних особливостей дифракційних спектрів:

- 1) істотне розмивання максимумів, близьких за положенням до рефлексів полікристалічного графіту;
- 2) зміщення основного максимуму в бік менших кутів розсіяння відносно рефлексу (002);
- 3) монотонне підвищення інтенсивності фонового розсіяння у ділянці малих кутів розсіяння.

Поява інтенсивного дифузного максимуму поблизу лінії (002) графіту свідчить про формування графітоподібних нанокристалітів, що містять декілька паралельних графенових шарів. Зсув максимуму в бік менших кутів розсіяння є зумовленим збільшенням міжшарової віддалі внаслідок послаблення Ван-дер-Ваальсової взаємодії, що викликано азимутальною розорієнтацією сусідніх шарів один відносно одного. Згідно з результатами дослідження структури природних вуглецевих матеріалів [4], немонотонна зміна інтенсивності фонового розсіяння свідчить про існування аморфної вуглецевої фази. Водночас, на дифрактограмах зразків присутні асиметричні за формою дифузні максимуми, локалізовані поряд ліній (100) та (110) графіту. Слід відзначити зміщення положень максимумів у бік більших кутів розсіяння відносно ліній (100) та (110), що спричинює зменшення відповідних міжплощинних відстаней (табл. 1).

Схожа поведінка дифракційних кривих прослідковується і для інших вуглецевих матеріалів, як природних [10], так і одержаних карбонізацією рослинної сировини [11–14]. Згідно з [10], одержані результати можуть свідчити про розсіяння випадково орієнтованими графеновими шарами як окремими елементами

ТАБЛИЦЯ 1. Структурні параметри вуглецевих матеріалів.³

Зразок	(<i>hkl</i>)	<i>d</i> , нм	<i>N</i>	<i>L</i> , нм	<i>X</i> , в.о.
Графіт	(002)	0,337	—	—	—
	(100)	0,214	—	—	—
АВЖ	(002)	0,347	4	1,11 ± 0,03	0,75
	(100)	0,205	—	2,24 ± 0,02	0,25
АВС	(002)	0,358	4	0,97 ± 0,03	0,82
	(100)	0,197	—	2,15 ± 0,07	0,18
АВЛ	(002)	0,350	4	1,00 ± 0,06	0,80
	(100)	0,208	—	2,91 ± 0,05	0,20
АВК	(002)	0,388	3	0,86 ± 0,05	0,78
	(100)	0,204	—	2,54 ± 0,06	0,22

Примітка. Індеси (002) та (100) відносяться до графітових і графенових наночастинок відповідно; *d* — міжплощинна віддаль, *L* — розмір кристалітів, *n* — кількість паралельних шарів у графітових кристалітах, *X* — внесок графітових (графенових) частинок у кристалічну складову матеріалу.

структури даних матеріалів.

Для визначення характерних розмірів наноструктурних фаз використовуємо формулу Селякова–Шеррера, записану у вигляді:

$$L = k \frac{2\pi}{\Delta s_{002}}, \quad (1)$$

де $k = 1$ відповідає дифракції на тривимірних частинках (графіто-подібні нанокристали) і стосується максимуму (002) та $k = 1,84$ — для максимумів (100) та (110), пов'язаних з двовимірною дифракцією на окремих графенових шарах, Δs_{002} — інтегральна півширина максимуму. Число паралельних шарів у нанокристалах оцінювали за формулою:

$$n = 1 + \frac{L_{002}}{d_{002}}. \quad (2)$$

Розглянемо особливості дифракційних спектрів кожного матеріалу зокрема. На рисунку 2, *a* представлено дифрактограму зразка АВЖ, одержаного карбонізацією бурякового жому. Слід звернути увагу на асиметричну форму основного максимуму, що виявляється в існуванні напливу зі сторони менших кутів. На вставці до рис. 2, *a* даний максимум представлений у вигляді суперпозиції двох підмаксимумів, профіль яких описувався Лоренцевою функцією. Більш інтенсивний субпік відповідає розсіянню від тривимірних нанокристалів; його положення відповідає міжшаровій віддалі $d_{002} = 0,347$ нм; розмір нанокристалів близький до $L_{002} \approx 1,1$ нм, а число упорядкованих графенових шарів не пе-

ревищує $n = 4$ (табл. 1). Менший за інтенсивністю субпік, зміщений до менших кутів розсіяння, відповідає міжплощинній відстані $d \approx 0,455$ нм, що значно перевищує віддаль між шарами в нанокристалітах. Поява даного максимуму може свідчити про появу вуглецевих кластерів з відмінним від графіту типом атомового впорядкування, зокрема областей аморфної фази з лінійним або тривимірним розміщенням атомів Карбону, в яких переважає sp - або sp^3 -тип гібридизації. Для визначення характерних розмірів випадково орієнтованих двовимірних частинок аналізували профіль максимуму (100) і, як видно з даних табл. 1, їх розмір не перевищує $L_{100} \approx 2,2$ нм. Слід зауважити, що згідно з [10], з відношення інтенсивностей максимумів I_{002}/I_{100} можна оцінити внесок кожної з кристалоподобних складових у дифракційному спектрі. Зокрема, для вугілля АВЖ приблизно 75% кристалічної фази відповідає тривимірним графітоподібним нанокристалітам, а 25% — хаотично розподіленим графеновим шарам.

Подібний характер розподілу інтенсивності дифузних максимумів спостерігається у вугіллі АВС, одержаному карбонізацією стовбурів кукурудзи (рис. 2, б). На дифрактограмі спостерігається зміщення основного максимуму в бік менших кутів відносно рефлексу (002); другий і третій максимуми відповідно зміщені вправо відносно рефлексів (100) та (110). Отже, і в даному випадку кристалічна складова вугілля являє собою суміш графітоподібних кристалітів і випадково орієнтованих графенових шарів. Можна зазначити збільшення міжшарової віддалі та деяке зменшення розміру нанокристалітів, що вказує на послаблення взаємодії між шарами (табл. 1). Водночас, розмір двовимірних шарів виявляє тенденцію до збільшення.

Деякі особливості спостерігаються на дифракційному спектрі вуглецевого матеріалу АВС, одержаного карбонізацією листків кукурудзи (рис. 2, в). Зокрема, в ділянці малих кутів розсіяння з'являється дифузний максимум, положення якого відповідає міжплощинній віддалі $d \approx 2d_{002} = 0,72$ нм. Можна припустити, що поява даного максимуму вказує на формування в аморфній фазі кластерів відповідного розміру.

Для вуглецевого матеріалу АВК, одержаного карбонізацією качанів кукурудзи, на дифракційній кривій спостерігається істотне розширення та зміщення основного максимуму. Міжшарова віддаль у графітоподібних кристалітах збільшується до значення $d_{002} \approx 0,388$ нм, а їхній розмір зменшується до $L_{002} \approx 0,8$ нм.

Таким чином, на підставі аналізу рентгеноструктурних даних досліджувані матеріали характеризуються мікронеоднорідною будовою, що виявляється у формуванні графітоподібних і графенових нанокристалів, розподілених в аморфній фазі. Слід відзначити, що домінувальний внесок (від 75 до 82%) у кристалоподоб-

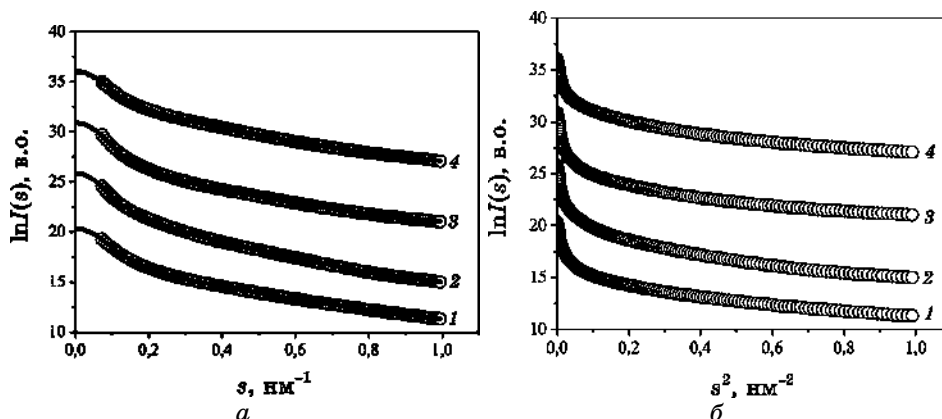


Рис. 3. Спектри МРП, побудовані в координатах $\ln I(s) = f(s)$ (а) та $\ln I(s) = F(s^2)$ (б). 1 — АВЖ; 2 — АВК; 3 — АВЛ; 4 — АВС. Кожна з кривих 2–4 зміщена вгору на 5 в.о. відносно попередньої кривої.⁴

ну складову дають тривимірні графітоподібні кристаліти.

Оскільки одержане АВ характеризується розупорядкованою мікроструктурою, то більш детальну інформацію про його пористу структуру можна одержати з використанням даних МРП, що уможливило оцінити питому поверхню та розподіл пор.

На рисунку 3, а показано криві інтенсивності МРП $I(s)$ досліджуваних зразків після введення колімаційної поправки на висоту приймальної щілини детектора, тобто переходу від щілинної до точкової колімації. Одержані спектри мають форму кривих, що монотонно спадають у всьому досліджуваному інтервалі кутів розсіяння. Така поведінка свідчить про хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей (пор) і, відповідно, відсутність кореляції у їх взаємному розміщенні.

В ділянці найменших кутів розсіяння виконується наближення Гінье [15]:

$$I(s) = I(0) \exp\left(-\frac{1}{3} s^2 R_g^2\right), \quad (3)$$

де R_g — радіус інерції розсіювальних частинок, $I(0)$ — інтенсивність розсіяння при $s = 0$. У логаритмічних координатах формула (3) матиме наступний вигляд:

$$\ln I(s) = \ln I(0) - \frac{1}{3} s^2 R_g^2. \quad (4)$$

Для монодисперсних систем залежність (4), побудована у координатах $\ln I(s) = F(s^2)$, матиме лінійний характер. На рисунку 3, б наведено спектри МРП досліджуваних зразків АВ у цих коор-

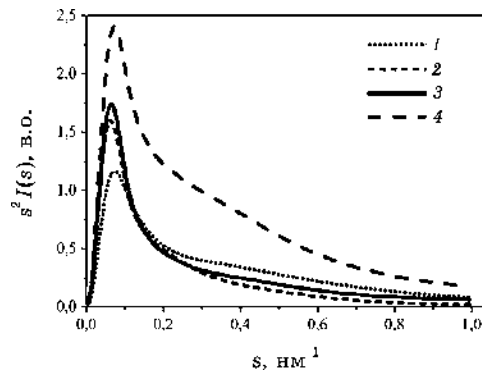


Рис. 4. Криві інтенсивності зразків АВ, побудовані в координатах $s^2 I(s) = f(s)$. 1 — АВЖ; 2 — АВК; 3 — AVL; 4 — AVC.⁵

динатах. Як бачимо, усі криві мають істотно нелінійний характер, що є властивим для полідисперсних систем з широким розподілом пор за розмірами.

Для порівняльної аналізи кривих інтенсивності розсіяння їх зручно представити в координатах $s^2 I(s) = f(s)$ (рис. 4).

Як видно, криві мають асиметричну форму, що свідчить про наявність в зразку пор різного розміру. Зокрема, вугілля AVC характеризується найбільшою інтенсивністю розсіяння як в ділянці малих ($s < 0,2 \text{ нм}^{-1}$), так і більших ($s > 0,2 \text{ нм}^{-1}$) кутів розсіяння. Із врахуванням того, що інтенсивність розсіяння є пропорційною до концентрації пор, вугілля AVC відзначається найвищим ступенем пористості. Для вугілля АВЖ спостерігаємо зниження інтенсивності розсіяння на малих кутах ($s < 0,2 \text{ нм}^{-1}$) порівняно з вугіллями AVL та AVK, однак в діапазоні ($s > 0,2 \text{ нм}^{-1}$) маємо зворотню картину. Таким чином, вугілля АВЖ характеризується збільшенням частки пор малого розміру порівняно з вугіллями AVL та AVK.

Відомо, що інтенсивність розсіяння полідисперсною системою частинок (пор) безпосередньо пов'язана з об'ємною функцією розподілу їхніх розмірів [15]:

$$I(s) = \int_0^{R_{\max}} i_0(sr) m^2(r) D_v(r) dr, \quad (5)$$

де $i_0(sr)$ — формфактор розсіяння, $m(r)$ — функція, що пов'язує ефективний розмір частинки та її об'єм (зокрема, для сферичних частинок $m(r) = 4\pi r^3/3$), $D_v(r)$ — об'ємна функція розподілу, R_{\max} — максимальний радіус частинки.

Для визначення функції $D_v(r)$ з інтегрального рівняння (5) використовують методу непрямого Фур'є-перетвору. Дану методу

було реалізовано в пакеті прикладних програм оброблення даних малокутового розсіяння GNOM. В роботі розрахунок функцій розподілу пор в досліджуваних матеріялах проводили в рамках моделю полідисперсних сферичних частинок (пор). Значення максимального радіуса пор R_{\max} підбирали таким, щоб забезпечити мінімальне відхилення модельної інтенсивності розсіяння, розрахованої за формулою (5), від експериментальної інтенсивності розсіяння. Зокрема, на рис. 3, а суцільними лініями зображено модельні криві інтенсивності, які збігаються з експериментальними кривими у всьому кутовому інтервалі. Крім того, програма GNOM уможливує екстраполювати $I(s)$ до $s=0$ і відповідно визначити інваріанти розсіяння: радіус інерції R_g та повну довжину розсіяння $I(0)$.

Розраховані функції розподілу пор досліджуваних видів АВ за розмірами зображені на рис. 5. Зокрема, для вугілля АВС спостерігається чітко виражений максимум при $r=4,7$ нм. Одержаний результат свідчить, що основний внесок у формування пористої структури зразка вносять мезопори з радіусом у 4,7 нм. Окрім того, спостерігається широкий максимум в інтервалі $r=10-50$ нм, що вказує на присутність в зразку пор заданих радіусів. Слід відзначити, що вугілля АВС характеризується найбільшим амплітудним значенням функції $D_v(r)$. З рівняння (5) прослідковується пропорційна залежність між $I(s)$ та $D_v(r)$; тому можна стверджувати, що вугілля АВС відзначається найбільшою концентрацією мезопор.

Схожий розподіл радіусів пор спостерігається і для вугілля АВЖ. Видно, що основний внесок у пористий об'єм вносять пори радіусом у 3,8 нм та мезопори з широким розподілом радіусів в інтервалі 10–50 нм. Однак амплітуда функції $D_v(r)$ вугілля АВЖ істотно зменшується порівняно з АВС, що вказує на зменшення

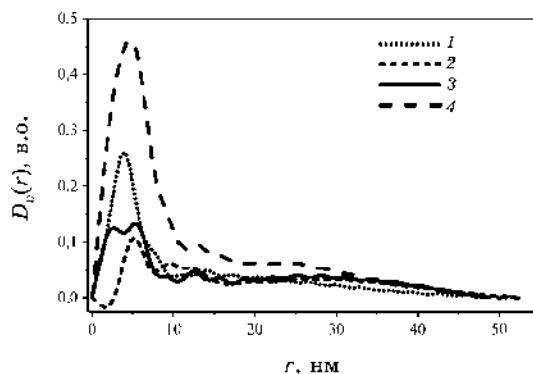


Рис. 5. Функції розподілу пор за розмірами. 1 — АВЖ; 2 — АВК; 3 — АВЛ; 4 — АВС.⁶

концентрації мезопор найменших радіусів.

Як видно з рисунку 5, функції розподілу пор для вугілля АВЛ та АВК істотно відрізняються від попередніх. Зокрема, розподіл пор АВЛ виявляє бімодальний характер — спостерігається розширення та розщеплення основного максимуму на підмаксимуми з $r = 2,5$ нм та $r = 5,4$ нм. Окрім того, знижується амплітуда функції $D_v(r)$, в той же час в діапазоні радіусів 10–50 нм розподіл не зазнає істотних змін у порівнянні з АВЖ. Отже, можна стверджувати про збільшення внеску мезопор радіусами у 10–50 нм у формування пористої будови даного матеріалу. У вугіллі АВК спостерігаємо більш розмитий розподіл розмірів пор з максимумами $r = 5,2$ нм, $r = 9,4$ нм, $r = 12,3$ нм та $r = 30,0$ нм. Можна стверджувати, що пористий об'єм даного зразку формується в основному порами більших розмірів порівняно з попередніми зразками.

Ще однією важливою характеристикою пористої структури, що визначає адсорбційні властивості АВ, є питома площа поверхні та об'єм пор [16, 17]. Для їх розрахунку розглянемо асимптотичну поведінку інтенсивності розсіяння, оскільки для $s \rightarrow \infty$ виконується співвідношення, відоме як закон Порода [18]:

$$I(s) = I_p + \frac{K_p}{s^4}, \quad (6)$$

де I_p — постійна величина, яка характеризує внесок атомового розсіяння в інтенсивність малокутового розсіяння, а константа Порода K_p є пропорційною до повної площі поверхні пор [18]. Розрахунок параметрів I_p та K_p виконується шляхом побудови графіків залежностей $s^4 I(s) = F(s^4)$, що показано на рис. 6. Тоді, виділивши на графіках лінійні ділянки при $s \rightarrow \infty$, параметри I_p та

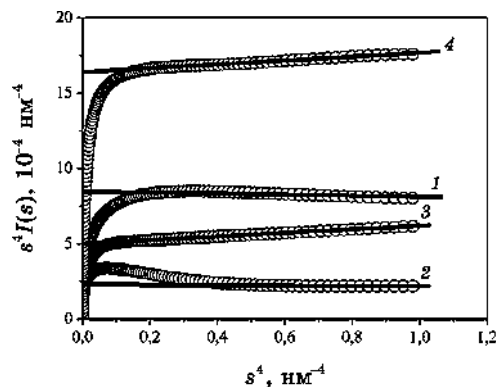


Рис. 6. Криві МРРП, побудовані в координатах $s^4 I(s) = F(s^4)$. 1 — АВЖ; 2 — АВК; 3 — АВЛ; 4 — АВС.⁷

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри пористої структури вуглецевих матеріалів.⁸

Зразок	W	ρ_m , г/см ³	V_p , см ³ /г	S/m , м ² /г	r_p , нм	R_g , нм	$I(0)$, 10 ⁻¹⁰
АВС	0,66	0,64	1,56	617	4,7	25,7	0,14
АВЖ	0,52	0,91	1,10	342	3,8	26,2	0,07
АВЛ	0,61	0,74	1,35	409	2,5 5,4	27,6	0,12
АВК	0,57	0,81	1,23	165	5,2	28,4	0,11

Примітка. w — частка поруватого об'єму, ρ_m — реальна густина зразків, V_p — питомий об'єм, S/m — питома площа поверхні пор, r_p — радіус мезопор, R_g — радіус інерції, $I(0)$ — повна довжина розсіяння.

K_p можна визначити методом найменших квадратів. Визначивши константу Порода, можна розрахувати інваріант Порода:

$$Q_p = \int_0^{s_{\max}} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{s_{\max}}, \quad (7)$$

де s_{\max} — максимальне значення модуля хвильового вектора. Питому площу поверхні пор обчислюють за формулою:

$$\frac{S}{m} = \pi w \frac{K_p}{\rho_m Q_p}, \quad (8)$$

де $w = 1 - \rho_m/\rho_x$ — об'ємна частка пор, ρ_m — реальна густина, ρ_x — структурна густина ($\rho_x \approx 1,9$ г/см³).

Як видно з графіків на рис. 6, вугілля АВС характеризується найбільшим значенням константи Порода K_p , а отже, і найбільшою площею пор. Із врахуванням домінуючого внеску мезопор у площу поверхні одержаний результат добре узгоджується з даними щодо функції розподілу пор. Слід зауважити, що і для інших видів вугілля спостерігається вказане узгодження.

Результати обчислень параметрів пористої структури зразків наведено в табл. 2.

4. ВИСНОВКИ

Аналіза рентгеноструктурних даних показала аморфну структуру усіх видів досліджуваного АВ, оскільки на усіх дифрактограмах спостерігаються широкі дифузні максимуми, близькі за положенням до рефлексів полікристалічного графіту. Поява інтенсивного дифузного максимуму поблизу лінії (002) графіту свідчить про формування графітоподібних нанокристалів, що містять декілька паралельних графенових шарів. Дифузні максимуми біля ліній (100) та (110) пов'язані з двовимірною дифракцією на

окремих графенових шарах. Домінуювальний внесок (від 75 до 82%, залежно від виду АВ) у кристалоподібну складову структури вносять тривимірні графітоподібні кристаліти. Отже, усі досліджувані матеріали характеризуються мікронеоднорідною будовою, що проявляється у формуванні графітоподібних та графенових нанокристалів, розподілених в аморфній фазі.

Розподіл пор у досліджуваному АВ розраховано на основі спектрів МРРП. Показано, що вугілля АВС, АВК та АВЖ характеризується наявністю чіткого максимуму при $r = 4,7$ нм, $r = 5,2$ нм та $r = 3,8$ нм відповідно. Розподіл пор АВЛ виявляє бімодальний характер — спостерігається розширення та розщеплення основного максимуму на підмаксимуми з $r = 2,5$ нм та $r = 5,4$ нм.

Для розрахунку питомої площі поверхні досліджуваного АВ використано асимптотичну поведінку інтенсивності МРРП, яка описується законом Порода. Встановлено, що вугілля АВС характеризується питомою площею у $617 \text{ м}^2/\text{г}$, АВЛ — $409 \text{ м}^2/\text{г}$, АВЖ — $342 \text{ м}^2/\text{г}$ і АВК — $165 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таким чином, виконана аналіза літературних даних і проведені експериментальні дослідження показали, що відходи переробки кукурудзи — стебла, листя, качани, і побічний продукт цукрового виробництва — буряковий жом, є перспективними матеріалами для одержання АВ, яке може мати широкий спектр застосування.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, and S. Pattabhi, *Bioresour. Technol.*, **87**, No. 1: 129 (2003).
2. O. Ioannidou and A. Zabaniotou, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **11**, No. 9: 1966 (2007).
3. P. Pragua, S. Shipal, and Y. Maheshkumar, *Res. J. Chem. Sci.*, **3**, No. 12: 12 (2013).
4. M. H. Oliveira Jr., P. F. Barbieri, I. L. Torriani, and F. C. Marques, *Thin Solid Films*, **516**, Nos. 2–4: 316 (2007).
5. Н. Д. Лисенко, О. В. Швець, П. С. Яремов, В. Г. Ільїн, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **7**, вип. 3: 727 (2009).
6. G. T. K. Fey, Y. D. Cho, C. L. Chen, K. P. Huang, Y. C. Lin, T. P. Kumar, and S. H. Chan, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, **2**, No. 1: 20 (2011).
7. И. Ф. Бугаенко, В. И. Тужилкин, *Общая технология отрасли. Научные основы технологии сахара* (Санкт-Петербург: ГИОРД: 2007).
8. T. Liu, R. Luo, W. Qiao, S.-H. Yoon, and I. Mochida, *Electrochim. Acta*, **55**, No. 5: 1696 (2010).
9. В. І. Мандзюк, Ю. О. Кулик, Н. І. Нагірна, І. П. Яремій, *ФХТТ*, **13**, № 3: 616 (2012).
10. А. И. Китайгородский, *Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел* (Москва–Ленинград: Изд-во технико-теорет. лит.: 1952).

11. Л. С. Парфеньева, Б. И. Смирнов, И. А. Смирнов, D. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A. R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F. M. Varela-Feria, and A. I. Krivchikov, *ФТТ*, **48**, № 11: 1938 (2006).
12. P. Greil, T. Lifka, and A. Kaindl, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, No. 14: 1961 (1998).
13. C. E. Byrne and D. C. Nagle, *Carbon*, **35**, No. 2: 267 (1997).
14. A. K. Kercher and D. C. Nagle, *Carbon*, **41**, No. 1: 15 (2003).
15. Д. И. Свергун, Л. А. Фейгин, *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние* (Москва: Наука: 1986).
16. Б. Я. Венгрин, И. И. Григорчак, Ю. О. Кулик, С. И. Мудрый, Р. Я. Швець, *ФХТТ*, **8**, No. 2: 418 (2007).
17. В. І. Мандзюк, Н. І. Нагірна, Ю. О. Кулик, Р. П. Лісовський, *Наук. вісник ЧНУ*, **2**, No. 1: 85 (2012).
18. G. Porod, *Colloid Polym. Sci.*, **124**, No. 2: 83 (1951).

REFERENCES

1. K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, and S. Pattabhi, *Bioresour. Technol.*, **87**, No. 1: 129 (2003).
2. O. Ioannidou and A. Zabaniotou, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **11**, No. 9: 1966 (2007).
3. P. Pragua, S. Shipal, and Y. Maheshkumar, *Res. J. Chem. Sci.*, **3**, No. 12: 12 (2013).
4. M. H. Oliveira Jr., P. F. Barbieri, I. L. Torriani, and F. C. Marques, *Thin Solid Films*, **516**, Nos. 2–4: 316 (2007).
5. N. D. Lysenko, O. V. Shvets', P. S. Yaremov, and V. G. Il'yin, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **7**, No. 3: 727 (2009) (in Ukrainian).
6. G. T. K. Fey, Y. D. Cho, C. L. Chen, K. P. Huang, Y. C. Lin, T. P. Kumar, and S. H. Chan, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, **2**, No. 1: 20 (2011).
7. I. F. Bugaenko and V. I. Tuzhilkin, *Obshchaya Tekhnologiya Otrastli. Nauchnyye Osnovy Tekhnologii Sakhara* (Sankt-Petersburg: GIORД: 2007) (in Russian).
8. T. Liu, R. Luo, W. Qiao, S.-H. Yoon, and I. Mochida, *Electrochim. Acta*, **55**, No. 5: 1696 (2010).
9. V. I. Mandzyuk, Yu. O. Kulik, N. I. Nagirna, and I. P. Yaremiy, *FKhTT*, **13**, No. 3: 616 (2012) (in Ukrainian).
10. A. I. Kitaigorodski, *Rentgenostrukturnyi Analiz Melkokristallicheskikh i Amorfnykh Tel* (Moscow–Leningrad: Izd-vo Tekhniko-Teoret. Lit.: 1952) (in Russian).
11. L. S. Parfen'eva, B. I. Smirnov, I. A. Smirnov D. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha, A. R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F. M. Varela-Feria, and A. I. Krivchikov, *Fiz. Tverd. Tela*, **48**, No. 11: 1938 (2006) (in Russian).
12. P. Greil, T. Lifka, and A. Kaindl, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, No. 14: 1961 (1998).
13. C. E. Byrne and D. C. Nagle, *Carbon*, **35**, No. 2: 267 (1997).
14. A. K. Kercher and D. C. Nagle, *Carbon*, **41**, No. 1: 15 (2003).
15. D. I. Svergun and L. A. Feigin, *Rentgenovskoe i Neitronnoye Malouglovoe*

Rasseyanie (Moscow: Nauka: 1986) (in Russian).

16. B. Ya. Vengrin, I. I. Grigorchak, Yu. O. Kulik, S. I. Mudryi, and R. Ya. Shvets', *FKhTT*, **8**, No. 2: 418 (2007) (in Ukrainian).
17. V. I. Mandzyuk, N. I. Nagirna, Yu. O. Kulik, R. P. Lisovs'kyi, *Nauk. Visnyk ChNU*, **2**, No. 1: 85 (2012) (in Ukrainian).
18. G. Porod, *Colloid Polym. Sci.*, **124**, No. 2: 83 (1951).

¹*Lviv Polytechnic' National University,*
12, Stepan Bandera Str.,
79013 Lviv, Ukraine

²*Ivan Franko National University of Lviv,*
50, Drahomanov Str.,
79005 Lviv, Ukraine

¹ Fig. 1. SEM images of slice of corncob (a), activated carbon ACC (б), and ACP (в).

² Fig. 2. Diffraction spectra of ACP (a), ACS (б), ACL (в), and ACC (г) (dash line corresponds to the intensity of background scattering).

³ TABLE 1. The structural parameters of carbon materials.

⁴ Fig. 3. SAXS spectra in coordinates $\ln I(s) = f(s)$ (a) and $\ln I(s) = F(s^2)$ (б). 1—ACP; 2—ACC; 3—ACL; 4—ACS. Each 2–4 curves are shifted up on 5 a.u. relative to the previous curve.

⁵ Fig. 4. SAXS spectra in coordinates $s^2 I(s) = f(s)$. 1—ACP; 2—ACC; 3—ACL; 4—ACS.

⁶ Fig. 5. Functions of pore-sizes' distribution. 1—ACP; 2—ACC; 3—ACL; 4—ACS.

⁷ Fig. 6. SAXS spectra in coordinates $s^4 I(s) = F(s^4)$. 1—ACP; 2—ACC; 3—ACL; 4—ACS.

⁸ TABLE 2. The parameters of porous structure of carbon materials.