

УДК 620.22-022.532
DOI: 10.17277/vestnik.2025.04.pp.698-712

ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПАКТИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

И. Н. Шубин✉

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
i.shubin77@yandex.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия*

Ключевые слова: активированный углеродный материал; компактирование; пористость; связующие компоненты; удельная поверхность.

Аннотация: Проведена высокотемпературная щелочная активация углеродного материала в инертной среде, его компактирование с использованием различных связующих материалов – поливинилового спирта, поливинилацетата и базальтового волокна. Исследованы физико-структурные характеристики компактированного активированного углеродного материала полученных ранее экспериментальных образцов, а именно удельная поверхность и пористость (общий объем пор и их размер) методом БЭТ и однородность распределения компонентов экспериментальных образцов методом синхронного термического анализа (ТГ- и ДСК-анализом). Представлены результаты исследований. Установлены неравномерность распределения и нелинейное влияние связующих компонентов на физико-структурные характеристики исследованных компактированных активированных углеродных материалов по их объему.

Введение

Определение физико-структурных характеристик – одно из приоритетных направлений при разработке новых многофункциональных материалов, поскольку лишь их знание позволяет реализовать весь имеющийся потенциал данных материалов в полном объеме. К таким материалам принято относить активированные углеродные материалы, обработка которых различными активаторами (из которых наиболее часто используют кислоты, щелочи, водяной пар, их комбинации и т.д.) радикально меняет целый ряд ключевых и востребованных характеристик [1 – 4]. К ним можно отнести удельную поверхность, объем пор и их размер и другие, то есть характеристики, наиболее востребованные в химической и нефтегазовой отраслях, медицине, радиоэлектронике, сельском хозяйстве, энергетике и пр. [5].

При этом, как отмечают многие авторы, одним из наиболее эффективных и доступных вариантов получения активированных углеродных материалов является высокотемпературная щелочная активация специально подготовленного углеродного сырья – углеродных наноматериалов, фенолформальдегидной смолы, природных углей, декстрина, древесных отходов, графена, в инертной среде [6 – 10].

Однако на практике наиболее часто проводится характеристика лишь отдельных свойств функциональных материалов или режимных параметров их получения, влияющих на характеристики данных материалов, причем результаты исследований различных авторов, как правило, не увязываются с другими. Присутствует слабая привязка к промышленному производству и условиям реального применения. Например, многими авторами проводились исследования, направленные на определение наиболее рациональной температуры процесса активации, – при температуре 300...500 °C [11]; 600...800 °C [12], 700...900 °C [13], 750 °C [14, 15], 800...900 °C [16 – 19].

Продолжительность процесса активации (от 1,5 до 3 ч) рассматривалась в работах [6, 20, 21], причем были установлены наиболее эффективные режимные параметры для определенного типа исходного сырья и его соотношения с активатором.

Авторы целого ряда работ [21 – 24] анализировали рациональность использования различных активирующих компонентов (NaOH , KOH , KHCO_3 и K_2CO_3) для получения наиболее высокой удельной поверхности и пористости углеродного материала, а также влияние различных инертных газов (He , Ar и N_2) на процесс активации, отмечая при этом рациональность использования в данном процессе именно KOH и N_2 .

В исследованиях [25 – 28] установлен положительный эффект от одновременного применения нескольких активаторов (например $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$) при протекании процесса активации. В результате выявлена возможность снижения температуры процесса активации без ухудшения характеристик активируемого углеродного материала, что является важным режимным параметром при возможной практической реализации данного процесса.

В условиях реального применения, активированные углеродные материалы используются в различной форме: в виде порошка, гранул, волокон, для поглощения, разделения или очистки, а также в качестве носителей катализаторов и лекарственных средств, топливных ячеек и т.д. Однако при этом к ним дополнительно предъявляются высокие требования по возможности формования и связующим – для удобства дальнейшего использования в готовых изделиях и повышения их сорбционных характеристик [3, 5, 29 – 34].

Так, одной из актуальных прикладных задач является всестороннее исследование влияния связующего компонента, используемого для получения компактированных образцов, на итоговые характеристики компактированного активированного углеродного материала. При этом обычно делается ряд допущений, согласно которым:

- связующий компонент равномерно распределяется по объему основного (углеродного) материала;
- физико-структурные характеристики исследуемого компактированного образца (блочка, черенка или гранулы) одинаковы в любой его точке.

Комплексное направление исследований физико-структурных свойств, являясь по сути малоизученным, представляется весьма интересным и перспективным как с практической точки зрения (возможность промышленной реализации процесса), так и с точки зрения фундаментальных исследований. Актуальность подобных работ и поставленных вопросов, по мнению автора, предполагает проведение нескольких связанных, но независимых направлений исследований.

Цель работы – исследование распределения связующего компонента и его влияние на физико-структурные характеристики компактированного активированного углеродного материала.

Объекты и методы исследования

Проведенные экспериментальные исследования состояли из двух этапов, включающих несколько стадий.

1. *Методика получения экспериментальных образцов активированного и компактированного углеродных материалов.* На данном этапе осуществлялась подготовка исследуемых образцов на следующих стадиях:

– высокотемпературная активация углеродного материала, проводящаяся при температуре 400...750 °C в течение 120 мин (основная стадия) в инертной среде (активируемая реакционная смесь – карбонизат на основе декстрина и гидроксида калия в соотношении 1 : 3) [6, 28];

– компактирование активированного углеродного материала со связующим компонентом, заключающееся в получении формованных образцов в виде блоков с применением связующих: поливинилового спирта (ПВС) ГОСТ 10779–78, поливинилацетата (ПВА) ТУ 2242-011-39778023–2015, базальтового волокна (БВ) ТУ 5952-036-05328981–2006 в количестве 20 %, и предполагающее ступенчатый нагрев при температуре 75...190 °C, прессование при давлении 1,5...7,5 кН и выдержку в течение 3...210 мин с последующим охлаждением и сушкой [33, 35].

Связующие компоненты вносились в активированный углеродный материал (в виде раствора для ПВА и ПВС, волокна размером $(3\dots6 \pm 1,5)$ мм, диаметром $(9 \pm 1,5)$ мкм для БВ) и перемешивались в механическом диспергаторе до однородного состава.

Выбор количества связующего и режимных параметров прессования продиктован получением устойчивых от разрушения образцов и возможностью последующего корректного сравнения результатов, а самих связующих – их инертностью, доступностью и слабой активностью по отношению к активированному углеродному материалу (то есть при использовании данных связующих пористая структура активированного углеродного материала остается максимально доступной). При этом получены блочки массой 17...18, 26...27 и 31...32 г со связующими ПВС, БВ и ПВА соответственно. Различие в массе образцов обусловлено технологией их получения [32];

– подготовка экспериментальных образцов, включающая разрезание полученных на предыдущей стадии блоков и отбор проб согласно схеме, показанной на рис. 1. Выбор места отбора проб (точки Т1 – Т4) продиктован желанием проследить возможное изменение физико-структурных характеристик компактированного активированного углеродного материала по всему объему полученного блока и однородность его состава. В свою очередь каждой из точек (Т1 – Т4) соответствовало усредненное значение по результатам анализа нескольких блоков (в работе анализировались партии по 4 блока с каждым из связующих компонентов). В результате получены следующие экспериментальные образцы:

- точки Т1 и Т2 – пробы из внутреннего объема блока;
- точки Т3 и Т4 – пробы с внешней поверхности блока, цилиндрической и торцевой соответственно.

2. *Диагностика экспериментальных образцов.* Данный этап исследований включал две стадии:

– определение физико-структурных характеристик – пористости (общего объема пор и их размера) и удельной поверхности, с помощью аналитического комплекса Altamira Instruments Top 200 (США) по типовой методике с использованием метода анализа по БЭТ;

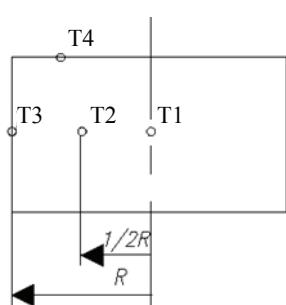


Рис. 1. Схема отбора проб из экспериментальных образцов

– определение состава экспериментальных образцов и однородности распределения входящих в них компонентов – с помощью синхронного термического анализа на дериватографе STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH Feinmahltechnik, GmbH, Selb, Германия) по типовой методике (скорость нагрева 10 °C/мин, диапазон измерения образцов 40...900 °C, атмосфера – воздух).

Результаты исследования и обсуждение

В результате проведенных экспериментов по определению физико-структурных параметров компактированного активированного углеродного материала получены значения пористости и удельной поверхности, представленные на рис. 2. Следует отметить, что в качестве результатов исследований представлены усредненные значения, полученные по нескольким экспериментальным образцам.

Проанализируем полученные результаты определения удельной поверхности (см. рис. 2, а):

– для компактированного с использованием связующего ПВС активированного углеродного материала – наблюдается 1,5-кратное снижение удельной поверхности от внутренней части блочка к его периферии, что может быть результатом концентрации связующего компонента на внешней поверхности (выдавливание в результате прессования на периферию);

– для материала с ПВА – незначительное снижение удельной поверхности от внутренней части блочка к периферии, что может свидетельствовать о более равномерном распределении связующего компонента или наличии эффективных транспортных пор. При этом по сравнению с ПВС удельная поверхность внутренней части блочка в два раза ниже и становится сравнимой (несколько ниже) на периферии;

– при использовании БВ удельная поверхность практически стабильна по всему объему блочка, что может говорить о равномерной транспортной доступности (и соответственно распределении связующего компонента) при применении базальтового волокна.

При анализе объема пор (см. рис. 2, а, б) по образцу с ПВС наблюдается аналогичная (удельной поверхности) картина со снижением пористости в 1,5 – 2 раза от внутренней части блочка к его периферии, и в качестве причины можно предположить накопление связующего компонента в порах активированного материала по его периферии, что подтверждается снижением объема пор и удельной поверхности. Для образцов со связующими ПВА и БВ картина в целом напоминает ситуацию с ПВС – падение пористости от внутренней части блочка к его периферии примерно на треть, но менее выраженное. Но при этом пористость компактированного активированного углеродного материала как с использованием ПВА, так и БВ, в 1,3 – 2 раза ниже, чем при применении ПВС.

Рассматривая значения размера пор исследованных образцов (см. рис. 2, в), отметим общую картину для связующих ПВА и БВ – снижение размера от центра блочка к его периферии, но при этом для ПВС размер пор практически стабилен по всему объему образцов. Это вносит некоторую неоднозначность и противоречивость в полученные значения. В общем, можно сказать, что наблюдается относительная «стабильность» размера пор (вывод на основе довольно небольшого диапазона значений) независимо от используемого связующего компонента и места отбора пробы. Однако наличие влияния на пористость исследованных образцов связующего или режимных параметров процесса компактирования нельзя исключать.

Заметная разница в характеристиках материалов со связующими ПВА и ПВС (несмотря на общее подобие связующих компонентов и метод их внесения в углеродный материал) может быть вызвана, по мнению автора, целым рядом причин или их совокупностью: различиями в технологии приготовления компактированных

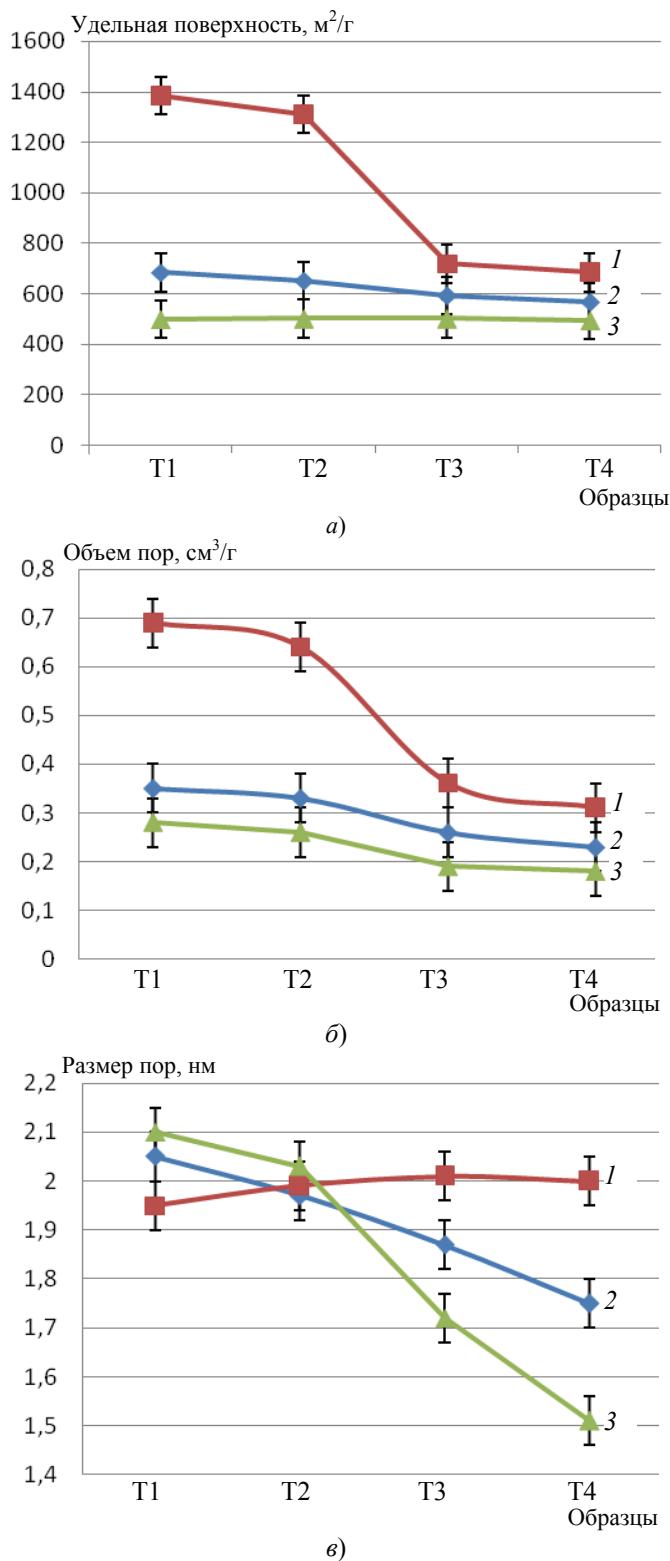


Рис. 2. Значения удельной поверхности (а), объема (б) и размера (в) пор исследованных образцов: 1 – ПВС; 2 – ПВА; 3 – БВ

материалов, свойствами самих связующих или не до конца понятной природы распределения данных компонентов по объему активированного углеродного материала при прессовании, что в свою очередь предполагает проведение дополнительных исследований.

Рассматривая результаты, полученные с помощью синхронного термического анализа, можно сделать следующие выводы: при использовании в качестве связующего ПВС отмечается его ярко выраженное неравномерное распределение (смещение от центральной части к периферии), что подтверждается предварительными исследованиями удельной поверхности и пористости, то есть смещение кривых ТГ – ДСК в левую сторону (больше связующего – более выраженная и ранняя деградация материала). В то же время для связующих ПВА и БВ характерно их более равномерное распределение по объему исследованных образцов, с небольшим смещением его количества также к периферии (что в целом подтверждается результатами анализа) (рис. 3). При этом наличие нескольких пиков на ДСК кривых (материалы со связующими ПВА и ПВС) можно объяснить синергитическим эффектом от количества связующего и обработки материала давлением, проявляющимся применительно к скомпактированному материалу.

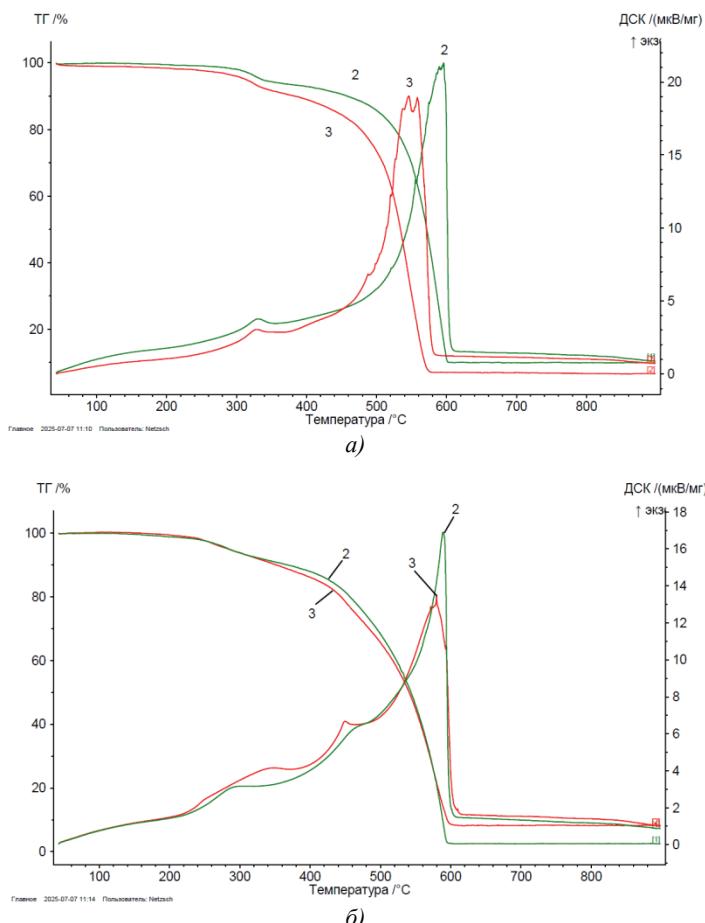


Рис. 3. Результаты синхронного термического анализа при использовании связующего (начало):

a – ПВА; *б* – ПВС (показаны примеры результатов анализа (по одному образцу) для проб с внутренней и наружной поверхности блочка (соответственно точки Т2 и Т3))

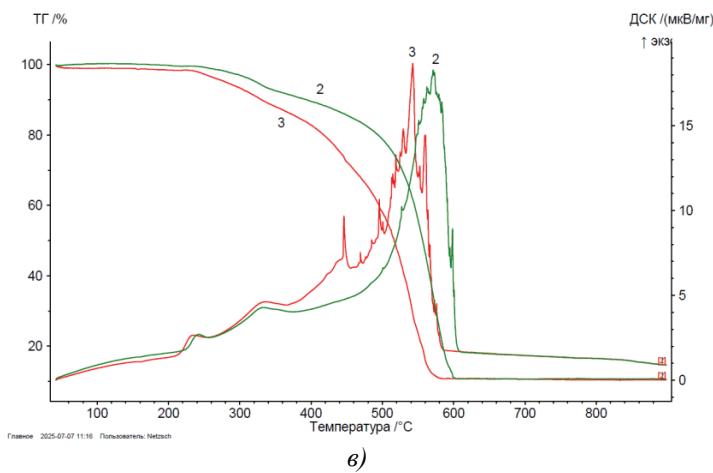


Рис. 3. Окончание: в – БВ

Тогда как подобный эффект для материала со связующим БВ можно отнести к последствиям компактирования, причем неравномерного по объему образца и более высокой термостабильностью. При этом анализируя температуру деструкции и фазовые переходы, можно выделить несколько участков, подобных для проб, с внутренней и внешней частями образцов, что объясняется природой взаимодействия углеродного материала со связующим приложением давления (компактировании). Однако уточнение подобных эффектов, скорее всего, потребует проведения дополнительных исследований.

Это еще более заметно при проведении корреляции полученных значений по параметрам удельной поверхности и пористости отдельно по каждому из использованных связующих (рис. 4).

Полученные результаты сравним с результатами ранее проведенных исследований по определению физико-структурных характеристик исходного активированного углеродного материала (табл. 1) и параметрами типовых промышленных активированных углей [5, 6, 31, 35, 36].

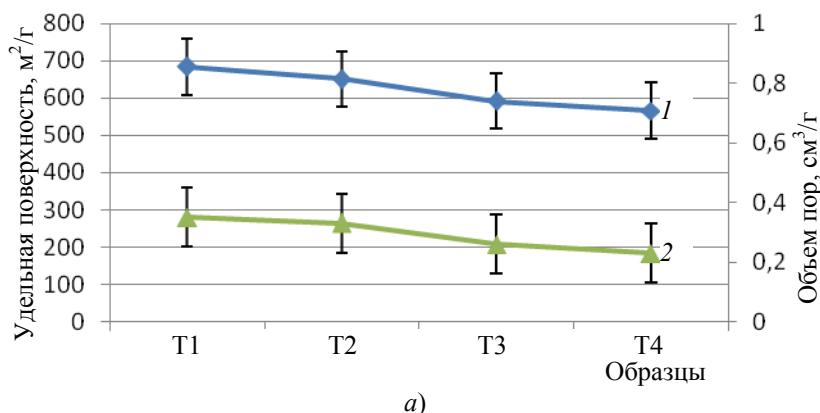


Рис. 4. Значения физико-структурных характеристик исследованных образцов при использовании связующего ПВА (а) (начало):
1 – удельная поверхность, 2 – объем пор

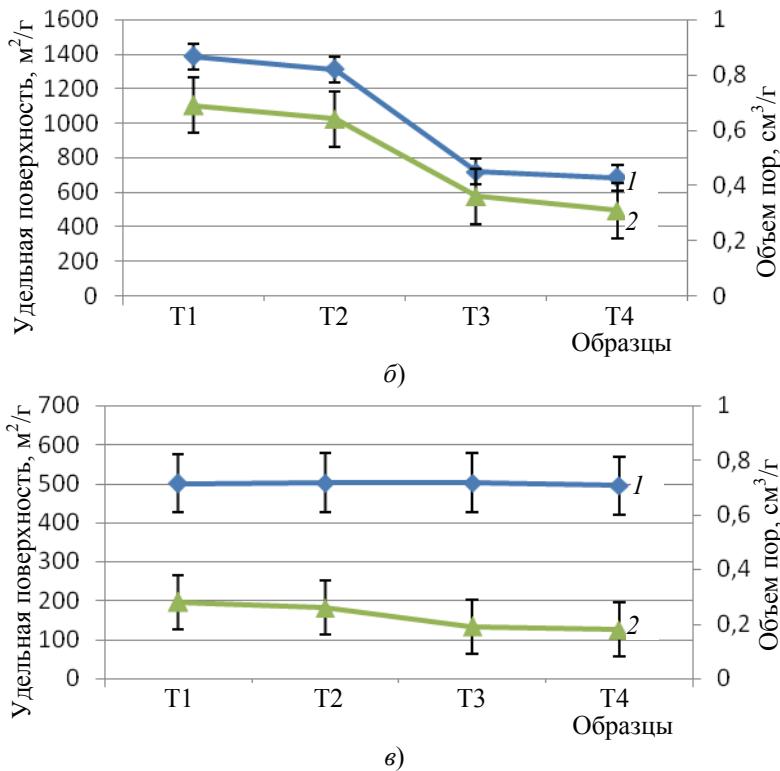


Рис. 4. Окончание: ПВС (δ), БВ (ε):
1 – удельная поверхность, 2 – объем пор

Таблица 1

Физико-структурные характеристики активированного и компактированного с различными связующими активированного углеродного материала

| Материал | Удельная поверхность, м ² /г | Общий объем пор, см ³ /г |
|--|---|-------------------------------------|
| Промышленные активированные угли ¹ | 600...2000 | 0,5...1,2 |
| Исходный активированный углеродный материал ² | 2700 | 1,25 |
| Компактированный активированный углеродный материал: | | |
| ПВА ³ | 570...735 | 0,21...0,35 |
| ПВС ³ | 685...1390 | 0,31...0,7 |
| БВ ³ | 481...532 | 0,17...0,29 |

П р и м е ч а н и е : 1, 2, 3 – усредненные значения соответственно по типовым маркам промышленных активированных углей, для активированного углеродного материала и по объему образца для компактированного с различными связующими активированного углеродного материала.

Из представленных данных очевидно, что у компактированного с различными связующими активированного углеродного материала отмечается значительное снижение характеристик по удельной поверхности в 2 – 5 и 2 – 6 раз, по объему пор в 1,5 – 4 и 1,5 – 6 раз по отношению к активированному углеродному материалу и промышленным угольным сорбентам соответственно.

Рассматривая размер пор исследованных образцов, компактированный материал можно отнести к микропористому: с диаметром пор 1,51...2,07 нм, 1,87 нм и до 3,2 нм для полученного компактированного с различными связующими углеродного материала, активированного углеродного материала и промышленных активированных углей (микропористый диапазон) соответственно.

При этом в целом ряде работ отмечается значительная сорбционная активность компактированных активированных углеродных материалов как по органическим, так и неорганическим загрязнителям, превышающая показатели типовых промышленных углей [30, 36].

Рассматривая причины снижения характеристик, а часть их очевидна и понятна (воздействие давления на активированный углеродный материал при компактировании, использование связующих, являющихся, по сути, балластом), полученные результаты являются во многом интересными, несмотря на противоречия. В связи с этим предполагается проведение на следующих этапах дополнительных исследований, которые позволят ответить на целый ряд вопросов, например: какова причина и природа неравномерного распределения связующего компонента по объему блочка (избыток связующего, не оптимальность его количества или режимных параметров)? Каково влияние количества связующего на характеристики компактированного материала, например на транспортную доступность пор? Что оказывает большее влияния на параметры активированного углеродного материала при компактировании – связующее или режимные параметры? Изменяется ли сорбционная активность по объему компактированного образца? Каковы механизмы и особенности процесса сорбции, одинаковы ли они по всему объему образца (блочка)? Какие методики диагностики будут являться наиболее корректными при исследовании подобных материалов?

Заключение

Проведенные исследования физико-структурных характеристик компактированного активированного углеродного материала, полученного в результате высокотемпературной щелочной активации и последующего компактирования с использованием связующих (поливинилового спирта, поливинилацентата и базальтового волокна) позволили экспериментально определить параметры удельной поверхности и пористости (685...1390, 570...735, 483...532 м²/г; 0,31...0,7, 0,21...0,35, 0,17...0,29 см³/г; 1,94...2,03, 1,75...2,05, 1,51...2,07 нм) для материалов с ПВС, ПВА и БВ соответственно.

В свою очередь синхронный термический анализ отчасти подтвердил неоднородность состава компактированных образцов по их объему (для ПВС), что хорошо коррелируется со снижением удельной поверхности и пористости исследованных образцов от центральной части к периферии, а также показал более сложную природу взаимодействия связующих ПВА и БВ с активированным углеродным материалом при компактировании.

Однако несмотря на некоторую спорность полученных результатов, работа может послужить отправной точкой для проведения подобных исследований другими авторами, для уточнения отдельных характеристик компактированного активированного углеродного материала и ответа на поставленные в ходе проведения данного исследования вопросы.

Список литературы

1. Дьячкова, Т. П. Методы функционализации и модификации углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев. – Москва : Спектр, 2013. – 152 с.
2. Hydrogen Storage in Carbon Nanostructures / M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, A. Quintel [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – No. 330–332. – P. 654 – 658. doi:10.1016/S0925-8388(01)01643-7
3. Оптимизация пористой структуры активированных углей в процессе технологического производства / В. Ф. Олонцев, Е. А. Фарберова, А. А. Минькова [и др.] // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2015. – № 4. – С. 9 – 23.
4. Popova, A. A. Features of Nanoporous Carbon Material Synthesis / A. A. Popova, R. E. Aliev, I. N. Shubin // Advanced Materials and Technologies. – 2020. – № 3(19). – P. 28 – 32. doi: 10.17277/amt.2020.03.pp.028-032
5. Фенелонов, В. Б. Пористый углерод / В. Б. Фенелонов. – Новосибирск : Институт катализа СО РАН, 1995. – 518 с.
6. Попова, А. А. Исследование технологических параметров активации, влияющих на характеристики нанопористого углеродного материала / И. Н. Шубин // Материаловедение. – 2022. – № 11. – С. 3 – 8. doi: 10.31044/1684-579X-2022-0-11-3-8
7. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH / A. P. Carvalho, B. Cardoso, J. Pires, M. B. Carvalho // Carbon. – 2003. – Vol. 41, No. 14. – P. 2873 – 2876. doi: 10.1016/S0008-6223(03)00323-3
8. Preparation of Activated Carbons from Cherry Stones by Activation with Potassium Hydroxide / M. Olivares-Marin, C. Fernandez-Gonzalez, A. Macias-Garcia, V. Gomez-Serrano // Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 252, No. 17. – P. 5980 – 5983. doi: 10.1016/j.apsusc.2005.11.018
9. Pore characterization of multi-walled carbon nanotubes modified by KOH / S. M. Lee, S. C. Lee, J. H. Jung, H. J. Kim // Chemical Physics Letters. – 2005. – Vol. 416, No. 4 – 6. – P. 251 – 255. doi: 10.1016/j.cplett.2005.09.107
10. Попова, А. А. Исследование влияния технологических параметров на аппаратурное оформление процесса производства активированного углеродного материала / А. А. Попова, И. Н. Шубин // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2022. – № 1. – С. 20 – 30. doi: 10.18698/0536-1044-2022-1-20-30
11. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood / H. Benaddi, T. J. Bandosz, J. Jagielo, J. A. Schwarz, J. N. Rouzaud, D. Legras, F. Beguin // Carbon. – 2000. – Vol. 38, No. 5. – P. 669 – 674. doi: 10.1016/S0008-6223(99)00134-7
12. Niu, J. J. Effect of temperature on chemical activation of carbon nanotubes / J. J. Niu, J. N. Wang // Solid State Sciences. – 2008. – Vol. 10, No. 9. – P. 1189 – 1193. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.016
13. Carbon material with high specific surface area and high pseudocapacitance: Possible application in supercapacitors / Y. Vol'fkovich, V. Sosenkin, A. Rychagov [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2021. – Vol. 319. – Art. 111063. doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111063
14. Шубин, И. Н. Структурно-иерархическая схема процесса высокотемпературной активации углеродного материала / И. Н. Шубин, А. А. Попова // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2024. – Т. 30, № 2. – С. 308 – 316. doi: 10.17277/vestnik.2024.02.pp.308-316
15. Шубин, И. Н. Исследование физико-химических и структурных характеристик активированного высокопористого углеродного материала на основе декстрина и оксида графена / И. Н. Шубин, А. А. Попова // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2025. – Т. 31, № 1. – С. 155 – 163. doi: 10.17277/vestnik.2025.01.pp.155-163

16. Получение углеродных сорбентов химической модификацией ископаемых углей и растительной биомассы / Н. В. Чесноков, Н. М. Микова, И. П. Иванов, Б. Н. Кузнецов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2014. – Т. 7, № 1. – С. 42 – 53.
17. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene / Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller [et al.] // Science. – 2011. – Vol. 332, No. 6037. – P. 1537 – 1541. doi:10.1126/science.1200770
18. Comparative study of nanopores in activated carbons by HRTEM and adsorption methods / V. Gun'ko, O. Kozynchenko, S. Tennison [et al.] // Carbon. – 2012. – Vol. 50, No. 9. – P. 3146 – 3153. doi: 10.1016/j.carbon.2011.10.009
19. Teng, H. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation / H. Teng, S.-C. Wang // Carbon. – 2000. – Vol. 38, No. 6. – P. 817 – 824. doi: 10.1016/S0008-6223(99)00160-8
20. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressure / M. Jorda-Beneyto, F. Suarez-Garcia, D. Lozano-Castell, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano // Carbon. – 2007. – Vol. 45, No. 2. – P. 293 – 303. doi: 10.1016/j.carbon.2006.09.022
21. Liu, Y. Investigation of preparation and structures of activated carbon nanotubes / Y. Liu, Z. Shen, K. Yokogawa // Materials Research Bulletin. – 2006. – Vol. 41, No. 8. – P. 1503 – 1512. doi: 10.1016/j.materresbull.2006.01.017
22. KOH and NaOH Activation Mechanisms of Multiwalled Carbon Nanotubes with Different Structural Organization / E. Raymundo-Pinero, P. Azais, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, F. Beguin // Carbon. – 2005. – Vol. 43, No. 4. – P. 786–795. doi: 10.1016/j.carbon.2004.11.005
23. KOH activation of carbon nanofibers / S.-H. Yoon, S. Lim, Y. Song [et al.] // Carbon. – 2004. – Vol. 42, No. 8–9. – P. 1723 – 1729. doi: 10.1016/j.carbon.2004.03.006
24. Influence of the activating agent and the inert gas (type and flow) used in an activation process for the porosity development of carbon nanofibers / V. Jiménez, P. Sánchez, J. Luis Valverde, A. Romero // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol. 336, No. 2. – P. 712 – 722. doi: 10.1016/j.jcis.2009.04.017
25. Fierro, V. Highly microporous carbons prepared by activation of kraft lignin with KOH / V. Fierro, V. Torne, A. Celzard // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2007. – No 160. – P. 607 – 614. doi: 10.1016/S0167-2991(07)80078-4
26. Surface and Structural Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Following Different Oxidative Treatments / K. A. Wepasnick, B. A. Smith, K. E. Schrote [et al.] // Carbon. – 2011. – Vol. 49, No. 1. – P. 24 – 36. doi: 10.1016/j.carbon.2010.08.034
27. Synergistic Effect of Potassium Hydroxide and Steam Co-Treatment on the Functionalization of Carbon Nanotubes Applied as Basic Support in the Pd-Catalyzed Liquid-Phase Oxidation of Ethanol / W. Dong, W. Xia, K. Xie [et al.] // Carbon. – 2017. – Vol. 121. – P. 452 – 462. doi: 10.1016/J.CARBON.2017.06.019
28. Shubin, I. N. Features of implementation options for the process of high-temperature activation of carbon material / I. N. Shubin, A. A. Popova // Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2023. – Vol. 8, No. 1. – P. 041 – 048. doi:10.17277/jamt.2023.01.pp.041-048
29. Синтез, свойства и применение углеродных адсорбентов / под ред. А. А. Фомкина. – Москва : Граница, 2021. – 312 с.
30. Колокольцев, С. Н. Углеродные материалы: свойства, технологии, применения : учеб. пособие / С. Н. Колокольцев. – Долгопрудный : Интеллект, 2012. – 296 с.
31. Shubin, I. N. Promising sorbents based on compacted highly porous carbon materials / I. N. Shubin, E. S. Mkrtchyan, O. A. Ananyeva // Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2023. – Vol. 8, No. 4. – P. 270 – 278. doi: 10.17277/jamt.2023.04.pp.270-278

32. Zgrzebnicki, M. Sorption and Textural Properties of Activated Carbon Derived from Charred Beech Wood / M. Zgrzebnicki, A. Kałamaga, R. J. Wróbel // Molecules. – 2021. – Vol. 26, No. 24. – P. 7604. doi: 10.3390/molecules26247604
33. Попова, А. А. Аппаратурно-технологическое оформление производства активированного углеродного материала / А. А. Попова // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2021. – Т. 27, № 2. – С. 318 – 327. doi: 10.17277/vestnik.2021.02.pp.318-327
34. Шубин, И. Н. Особенности аппаратурно-технологического оформления процесса получения компактированных углеродных материалов / И. Н. Шубин // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2024. – № 1(766). – С. 57 – 67. doi: 10.18698/0536-1044-2024-01-57-67
35. Мухин, В. М. Производство и применение углеродных адсорбентов : учеб. пособие / В. М. Мухин, В. Н. Клужин. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 308 с.
36. Mkrtchyan, E. S. Исследование перспективных углеродных сорбентов, полученных методом высокотемпературной активации в процессах очистки водных растворов от красителей / Э. С. Mkrtchyan, А. А. Попова, И. Н. Шубин // Перспективные материалы. – 2023. – № 11. – С. 28 – 38. doi: 10.30791/1028-978X-2023-11-28-38

The Effect of Binding Components on the Characteristics of Compacted Carbon Material

I. N. Shubin[✉]

Department of Engineering and Technology for Nanoproduct Production,
i.shubin77@yandex.ru; TSTU University, Tambov, Russia

Keywords: activated carbon material; compaction; porosity; binding components; specific surface area.

Abstract: High-temperature alkaline activation of carbon material in an inert environment and its compaction were carried out using various binders – polyvinyl alcohol, polyvinyl acetate, and basalt fiber. The physical and structural characteristics of compacted activated carbon material obtained in the previous experiments were studied, namely, the specific surface area and porosity (total pore volume and size) using the BET method, and the homogeneity of the component distribution in the experimental samples using simultaneous thermal analysis (TG and DSC analysis). The results of the studies are presented. The uneven distribution and nonlinear effect of the binding components on the physical and structural characteristics of the studied compacted activated carbon materials throughout their volume were established.

References

1. Dyachkova T.P., Tkachev A.G. *Metody funktsionalizatsii i modifitsirovaniya uglerodnykh nanotrubok* [Methods of functionalization and modification of carbon nanotubes], Moscow: Spektr, 2013, 152 p. (In Russ.)
2. Hirscher M., Becher M., Haluska M., Quintel A. [et al.], Hydrogen Storage in Carbon Nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, no. 330-332, pp. 654-658. doi:10.1016/S0925-8388(01)01643-7
3. Olontsev V.F., Farberova E.A., Minkova A.A. [et al.], [Optimization of the porous structure of activated carbons in the process of technological production], *Vestnik PNIPU. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya* [Bulletin of the Perm

- National Research Polytechnic University. Chemical technology and biotechnology], 2015, no. 4, pp. 9-23. (In Russ., abstract in Eng.)
4. Popova A.A., Aliev R.E., Shubin I.N. Features of nanoporous carbon material synthesis, *Advanced Materials and Technologies*, 2020, no. 3(19), pp. 28-32. doi: 10.17277/amt.2020.03.pp.028-032
5. Fenelonov V.B. *Poristy uglerod* [Porous carbon], Novosibirsk: Institut kataliza SO RAN, 1995, 518 p. (In Russ.)
6. Popova A.A., Shubin I.N. [Investigation of technological activation parameters affecting the characteristics of nanoporous carbon material], *Materialovedenie* [Materials Science], 2022, no. 11, pp. 3-8. doi: 10.31044/1684-579X-2022-0-11-3-8 (In Russ., abstract in Eng.)
7. Carvalho A.P., Cardoso B., Pires J., Carvalho M.B. Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH, *Carbon*, 2003, vol. 41, no. 14, pp. 2873-2876. doi: 10.1016/S0008-6223(03)00323-3
8. Olivares-Marin M., Fernandez-Gonzalez C., Macias-Garcia A., Gomez-Serrano V. Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide, *Applied Surface Science*, 2006, vol. 252, no. 17, pp. 5980-5983. doi: 10.1016/j.apsusc.2005.11.018
9. Lee S.M., Lee S.C., Jung J.H., Kim H.J. Pore characterization of multi-walled carbon nanotubes modified by KOH, *Chemical Physics Letters*, 2005, vol. 416, no. 4-6, pp. 251-255. doi: 10.1016/j.cplett.2005.09.107
10. Popova A.A., Shubin I.N. [Study of the influence of technological parameters on the hardware design of the production process of activated carbon material], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Mashinostroyeniye* [News of higher educational institutions. Mechanical Engineering], 2022, no. 1, pp. 20-30. doi: 10.18698/0536-1044-2022-1-20-30 (In Russ., abstract in Eng.)
11. Benaddi H., Bandosz T.J., Jagiello J., Schwarz J.A., Rouzaud J.N., Legras D., Beguin F. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood, *Carbon*, 2000, vol. 38, no. 5, pp. 669-674. doi: 10.1016/S0008-6223(99)00134-7
12. Jun Jie Niu, Jian Nong. Effect of temperature on chemical activation of carbon nanotubes, *Solid State Sciences*, 2008, vol. 10, no. 9, pp. 1189-1193. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.12.016
13. Volkovich Y., Sosenkin V., Rychagov A. [et al.], Carbon material with high specific surface area and high pseudocapacitance: Possible application in supercapacitors, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, vol. 319, art. 111063. doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111063
14. Shubin I.N., Popova A.A. [Structural and hierarchical scheme of the process of high-temperature activation of carbon material], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2024, vol. 30, no. 2, pp. 308-316. doi: 10.17277/vestnik.2024.02.pp.308-316 (In Russ., abstract in Eng.)
15. Shubin I.N., Popova A.A. [Study of physicochemical and structural characteristics of activated highly porous carbon material based on dextrin and graphene oxide], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2025, vol. 31, no. 1, pp. 155-163. doi: 10.17277/vestnik.2025.01.pp.155-163 (In Russ., abstract in Eng.)
16. Chesnokov N.V., Mikova N.M., Ivanov I.P., Kuznetsov B.N. [Production of carbon sorbents by chemical modification of fossil coals and plant biomass], *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Khimiya* [Journal of the Siberian Federal University. Series: Chemistry], 2014, vol. 7, no. 1, pp. 42-53. (In Russ., abstract in Eng.)
17. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D. [et al.], Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, *Science*, 2011, vol. 332, no. 6037, pp. 1537-1541. doi: 10.1126/science.1200770

18. Gun'ko V., Kozynchenko O., Tennison S., Leboda R., Skubiszewska-Zieba J., Mikhalovsky S. Comparative study of nanopores in activated carbons by HRTEM and adsorption methods, *Carbon*, 2012, vol. 50, pp. 3146-3153. doi: 10.1016/j.carbon.2011.10.009
19. Teng H., Wang S.-C. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation, *Carbon*, 2000, vol. 38, no. 6, pp. 817-824. doi: 10.1016/S0008-6223(99)00160-8
20. Jorda-Beneyto M., Suarez-Garcia F., Lozano-Castell D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressure, *Carbon*, 2007, vol. 45, no. 2, pp. 293-303. doi: 10.1016/j.carbon.2006.09.022
21. Liu Y., Shen Z., Yokogawa K. Investigation of preparation and structures of activated carbon nanotubes, *Materials Research Bulletin*, 2006, vol. 41, no. 8, pp. 1503-1512. doi: 10.1016/j.materresbull.2006.01.017
22. Raymundo-Pinero E., Azais P., Cacciaguerra T., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Beguin F. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization, *Carbon*, 2005, vol. 43, no. 4, pp. 786-795. doi: 10.1016/j.carbon.2004.11.005
23. Yoon S.H., Lim S., Song Y., Ota Y., Qiao W., Tanaka A. [et al.], KOH activation of carbon nanofibers, *Carbon*, 2004, vol. 42, no. 8-9, pp. 1723-1729. doi: 10.1016/j.carbon.2004.03.006
24. Jiménez V., Sánchez P., Valverde J.L., Romero A. Influence of the activating agent and the inert gas (type and flow) used in an activation process for the porosity development of carbon nanofibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, vol. 336, no. 2, pp. 712-722. doi: 10.1016/j.jcis.2009.04.017
25. Fierro V., Torne-Fernandez V., Celzard A. Highly microporous carbons prepared by activation of kraft lignin with KOH. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007, no. 160, pp. 607-614. doi: 10.1016/S0167-2991(07)80078-4
26. Wepasnick K.A., Smith B.A., Schrote K.E. [et al.], Surface and Structural Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Following Different Oxidative Treatments. *Carbon*, 2011, vol. 49, no. 1, pp. 24-36. doi: 10.1016/j.carbon.2010.08.034
27. Dong W., Xia W., Xie K. [et al.], Synergistic Effect of Potassium Hydroxide and Steam Co-Treatment on the Functionalization of Carbon Nanotubes Applied as Basic Support in the Pd. Catalyzed Liquid-Phase Oxidation of Ethanol. *Carbon*, 2017, vol. 121, pp. 452-462. doi: 10.1016/J.CARBON.2017.06.019
28. Shubin I.N., Popova A.A. Features of implementation options for the process of high-temperature activation of carbon material, *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2023, vol. 8, no. 1, pp. 41-48. doi: 10.17277/jamt.2023.01.pp.041-048
29. Fomkin A.A. (Ed.) *Sintez, svoystva i primenenie uglerodnykh adsorbentov* [Synthesis, properties and application of carbon adsorbents], Moscow, Granitsa, 2021, 312 p. (In Russ.)
30. Kolokoltsev S.N. *Uglerodnye materialy: svoystva, tekhnologii, primeneniya* [Carbon materials: properties, technologies, applications], Dolgoprudny: Intellect, 2012, 295 p. (In Russ.)
31. Shubin I.N., Mkrtchyan E.S., Ananyeva O.A. Promising sorbents based on compacted highly porous carbon materials, *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2023, vol. 8, no. 4, pp. 270-278. doi: 10.17277/jamt.2023.04.pp.270-278
32. Zgrzebnicki M., Kałamaga A., Wróbel R. J. Sorption and textural properties of activated carbon derived from charred beech wood, *Molecules*, 2021, no. 26, pp. 7604. doi: 10.3390/molecules26247604
33. Popova A.A. [Apparatus and technological design of the production of activated carbon material], *Transactions of the Tambov State Technical University*,

2021, vol. 27, no. 2, pp. 318-327. doi: 10.17277/vestnik.2021.02.pp.318-327. (In Russ., abstract in Eng.)

34. Shubin I.N. [Features of hardware and technological design of the process of obtaining compacted carbon materials], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Mashinostroyeniye* [News of Higher Educational Institutions. Mechanical Engineering], 2024, no. 1(766), pp. 57-67. doi: 10.18698/0536-1044-2024-01-57-67 (In Russ., abstract in Eng.)

35. Mukhin V.M., Klushin V.N. *Proizvodstvo i primenie uglerodnykh adsorbentov* [Production and application of carbon adsorbents], Moscow: Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 2012, 308 p. (In Russ.)

36. Mkrtchyan E.S., Popova A.A., Shubin I.N. [Study of promising carbon sorbents obtained by high-temperature activation in the processes of purifying aqueous solutions from dyes], *Perspektivnyye materialy* [Perspective materials], 2023, no. 11, pp. 28-38. doi: 10.30791/1028-978X-2023-11-28-38 (In Russ., abstract in Eng.)

Einfluss von Bindemitteln auf die Eigenschaften des verdichteten Kohlenstoffmaterials

Zusammenfassung: Es ist eine Hochtemperatur-Alkalination von Kohlenstoffmaterial in einer inerten Atmosphäre durchgeführt, gefolgt von dessen Verdichtung unter Verwendung verschiedener Bindemittel – Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat und Basaltfaser. Die physikalisch-strukturellen Eigenschaften des verdichteten aktivierte Kohlenstoffmaterials aus zuvor experimentell hergestellten Proben sind untersucht, insbesondere die spezifische Oberfläche und Porosität (Gesamtporenvolumen und -größe) mittels BET-Methode sowie die Homogenität der Verteilung der Komponenten der experimentellen Proben mittels synchroner thermischer Analyse (TGA- und DSC-Analyse). Die Forschungsergebnisse sind präsentiert. Es sind eine ungleichmäßige Verteilung und ein nichtlinearer Einfluss der Bindemittelkomponenten auf die physikalisch-strukturellen Eigenschaften des untersuchten verdichteten Aktivkohlematerials über dessen gesamtes Volumen festgestellt.

Influence des liants sur les caractéristiques du matériau de carbone compact

Résumé: Est réalisée l'activation alcaline à haute température du matériau natif de charbon dans un milieu inerte, son compactage à l'aide de divers matériaux de liaison-alcool polyvinyle, acétate de polyvinyle et fibre de basalte. Sont étudiées les caractéristiques physiques et structurelles du matériau carboné active compact à partir des échantillons expérimentaux précédemment obtenus: la surface spécifique et la porosité (volume total des pores et leur taille) par la méthode BET et l'homogénéité de la distribution des composants des échantillons expérimentaux par la méthode d'analyse thermique synchrone (analyse TG et DSK). Les résultats des études sont présentés. La distribution inégale et l'influence non linéaire des composants de liaison sur les caractéristiques physico-structurelles des matériaux carbonés activés compactés étudiés en volume sont établies.

Автор: Шубин Игорь Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.