

## СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ АЗОТОВМІСНИХ НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

М. М. Кузишин<sup>1</sup>, Б. К. Остафійчук<sup>1</sup>, І. М. Будзуляк<sup>1</sup>, Б. І. Рачій<sup>1</sup>,  
Ю. О. Кулик<sup>2</sup>, В. М. Пилипів<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
Івано-Франківськ, Україна,

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, Україна

Надійшла до редакції 20. 06. 2014

Методами малокутового розсіювання рентгенівських променів і сорбції азоту при температурі  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  досліджено структуру нанопористого вуглецю, отриманого карбонізацією рослинної сировини, та вплив на дану структуру хімічної та термічної активації. Показано, що вуглецевий матеріал, збагачений азотом при температурі  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  демонструє найбільшу питому площу поверхні  $1340\text{ м}^2/\text{г}$ . На основі наближення Гінье розраховані функції розподілу нанопор  $f(R_g)$ , за електронними радіусами інерції визначено середній розмір нанопор, який становить  $0,9\text{ нм}$ .  
**Ключові слова:** нанопористий вуглецевий матеріал, малокутове рентгенівське розсіювання, сорбція азоту, питома площа поверхні.

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М. М. Кузишин, Б. К. Остафійчук, И. М. Будзуляк,  
Б. И. Рачий, Ю. О. Кулик, В. М. Пылыпив

Методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и сорбции азота при температуре  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  исследованы структура нанопористого углерода, полученного карбонизацией растительного сырья и влияние на эту структуру химической и термической активации. Показано, что углеродный материал, обогащенный азотом при температуре  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  демонстрирует наибольшую удельную площадь поверхности  $1340\text{ м}^2/\text{г}$ . На основе приближения Гинье рассчитаны функции распределения нанопор  $f(R_g)$  по электронным радиусам инерции, определен средний размер нанопор, который равен  $0,9\text{ нм}$ .

**Ключевые слова:** нанопористый углеродный материал, малоугловое рентгеновское рассеяние, сорбция азота, удельная площадь поверхности.

## STRUCTURAL FEATURES OF NITROGEN-CONTAINING NANOPOROUS CARBON MATERIALS' FORMATION

M. M. Kuzyshyn, B. K. Ostafiychuk, I. M. Budzulyak,  
B. I. Rachiy, Yu. O. Kulyk, V. M. Pylypiv

With the methods of small-angle X-ray scattering and nitrogen sorption under the temperature of  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  we have investigated structure of nanoporous carbon, which is got by carbonization of vegetable product. Also this way we have investigated influence of chemical and thermal activation to it. It is detected, that carbon material, that have been nitrogenized under the temperature of  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  indicates maximum specific surface  $1340\text{ м}^2/\text{g}$ . With the Guinier approximation there have been estimated functions for distribution of nanoporous by electron radius of inertia  $f(R_g)$ , determined average dimensions on nanoporous, equal  $0.9\text{ nm}$ .

**Keywords:** nanoporous carbon material, small-angle X-ray scattering, nitrogen sorption, specific surface.

### ВСТУП

Традиційні методи активації вуглецевмісної сировини дозволяють одержати нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ) з відносно високою електропровідністю, великою питомою

площею та низькою хімічною активністю поверхні [1]. Завдяки цьому, дані матеріали знайшли широке застосування в пристроях генерації та накопичення енергії, зокрема для формування електродів суперконденсаторів

(СК). Вимоги до питомих характеристик СК диктуються зростаючими потребами електроніки і електротехніки, тому дослідження таких електродних матеріалів є доволі актуальним. Це сприяє пошуку нових шляхів розробки ефективних методів отримання та модифікації НВМ. Вуглецеві матеріали поряд з високою питомою площею поверхні ( $>1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) і контрольованим розподілом пор за розмірами повинні характеризуватися каталічною активністю та гідрофільністю. Останні забезпечуються поверхневими функціональними групами, які беруть участь у редокс-реакціях, в результаті яких здійснюється додаткове накопичення енергії (псевдоємність). Вказані властивості можна змінювати, підбираючи режими термічної активації, методи хімічної модифікації тощо.

З метою формування СК з псевдоємним механізмом накопичення заряду для його електродів НВМ отримувалася шляхом карбонізації сировини рослинного походження з наступними хімічною та термічною активаціями. Дослідження впливу умов отримання та модифікації НВМ на його пористу структуру здійснювалося взаємодоповнюючими методами малокутового рентгенівського розсіювання (МКРР) та на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту при  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідний вуглецевий матеріал отримували з сировини рослинного походження, яку подрібнювали до розміру часток  $0,24\text{—}1 \text{ мм}$  та карбонізували при температурі  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Одержане вугілля змішували з калій гідроксидом і водою у відношенні  $1:1:1$ . Отриману суміш ретельно перемішували, після чого зразки висушували при температурі  $80\text{—}100 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 24 годин до постійної маси. Термічну активацію приготовленої суміші проводили у вертикальній трубчастій печі в атмосфері сухого аргону. Суміш нагрівали зі швидкістю  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв.}$  до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  та витримували при даній температурі протягом години. Після охолодження матеріалу до кімнатної температури послідовно відмивали від луку

дистильованою водою,  $0,1 \text{ М}$  розчином  $\text{HCl}$  і знову водою до від'ємної реакції на йони  $\text{Cl}^-$  (по  $\text{AgNO}_3$ ). Отримане вугілля (матеріал АС табл. 1) сушили при  $105 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  до постійної маси. Для формування поверхневих функціональних груп використовували азотну кислоту. Для цього до  $12 \text{ г}$  матеріалу АС додавали  $160 \text{ мл}$   $65 \%$  розчину  $\text{HNO}_3$ . Отриману суспензію ретельно перемішували з допомогою магнітної мішалки при кімнатній температурі протягом 3 годин, після чого промивали дистильованою водою до отримання нейтрального рН та висушували на повітрі при температурі  $65 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом доби. Термічну активацію таким чином *N*-збагаченого НВМ проводили у вертикальній трубчастій печі при температурах в діапазоні  $150\text{—}750 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  в потоці аргону протягом години. Зразки нумерувались відповідно до температури термічної модифікації (табл. 1).

Площу поверхні і загальний об'єм пор НВМ визначали на основі аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту при температурі  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ , які отримані на приладі Quantachrome Autosorb. Перед вимірюваннями зразки дегазували при  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 18 год. Величину питомої поверхні  $S_{\text{BET}}$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) визначали багатоточковим методом ВЕТ в області ізотерми, обмеженої діапазоном відносного тиску  $P/P_0 = 0,050\text{—}0,035$ . Загальний об'єм пор  $V_{\text{total}}$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) розрахований за кількістю адсорбованого азоту при  $P/P_0 \sim 1,0$ . Об'єм мікропор  $V_{\text{micro}}$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ), питому поверхню мікро-  $S_{\text{micro}}$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) і мезопор  $S_{\text{mezo}}$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) знаходили, використовуючи *t*-метод.

Вимірювання спектрів малокутового рентгенівського розсіювання проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}\alpha$  випромінюванні, ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу  $\text{LiF}$ , в режимі проходження пучка рентгенівського випромінювання через зразок. Для обмеження паразитного розсіювання від монокристала-монохроматора та вхідних щілин, а також зменшення інтенсивності фонового розсіювання, використовували коліматори первинного та розсіяного променів. Використання колімаційної системи дозволяє проводити

## Температура термічної активації

Зразок	АС	CN-0	CN-1	CN-2	CN-3	CN-4	CN-5	CN-6	CN-7
$T, ^\circ\text{C}$	–	–	150	250	350	450	550	650	750

вимірювання спектрів малокутового розсіювання, починаючи з  $s = 0,0015 \text{ nm}^{-1}$  ( $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ ) — хвильовий вектор,  $\theta$  — половина кута розсіювання). Перед детектором встановлювали щілину 0,1 мм, що відповідає просторовому розділенню детектора  $(\Delta 2\theta)_d = 0,02^\circ$ . Реєстрація розсіяного випромінювання проводилась в режимі сканування з кроком  $0,05^\circ$ , час експозиції  $\tau = 125 \text{ c}$ . В області найменших кутів на розсіяне випромінювання накладається первинний пучок, послаблений поглинанням в зразку. З метою виключення впливу первинного пучка та фонового розсіювання на інтенсивність розсіювання використовували наступне співвідношення:

$$I^*(2\theta) = K \cdot I_{\text{exp.}}(2\theta) - I_0(2\theta),$$

де  $I^*(2\theta)$  — істинна інтенсивність розсіювання,  $I_{\text{exp.}}(2\theta)$  — експериментальна інтенсивність розсіювання,  $I_0(2\theta)$  — розподіл інтенсивності первинного пучка,  $K = \frac{I_0(0)}{I_{\text{exp.}}(0)}$  — коефіцієнт поглинання зразка, вимірний при нульовому положенні детектора  $2\theta = 0^\circ$ . В отримані криві інтенсивності розсіювання внесена колімаційна поправка на висоту приймальної щілини детектора.

## РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Ізотерми адсорбції/десорбції  $N_2$  при температурі  $-196^\circ\text{C}$  для різних НВМ представлені на рис. 1. Для хімічно модифікованих зразків форми ізотерм не змінюються. Спостерігається невелике зменшення об'єму сорбованого азоту для зразків CN-0 і CN-1 відносно ізотерми для АС, що свідчить про блокування пор гетероатомами азоту. При зростанні температури термічної обробки вуглецевих матеріалів від  $150^\circ\text{C}$  до  $450^\circ\text{C}$  спостерігається збільшення кількості сорбованого азоту, а після  $450^\circ\text{C}$

відбувається її спад. Всі ізотерми належать до I типу згідно IUPAC класифікації, для яких характерна петля гістерезису категорії H4 при відносному тиску  $\sim 0,5$ . Даний тип ізотерм пов'язують із сорбційними процесами, що відбуваються переважно в вузьких мікропорах [2].

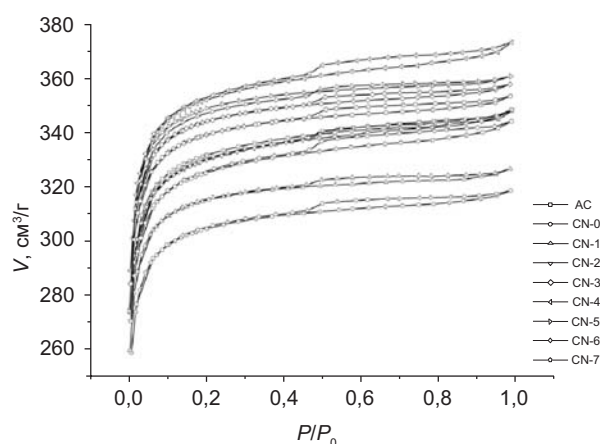


Рис. 1. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту при температурі  $-196^\circ\text{C}$

В табл. 2 подані характеристики поверхні та пористої структури вуглецевих матеріалів до та після хімічної активації, отримані з ізотерм адсорбції/десорбції (рис. 1). При хімічній обробці вихідного матеріалу АС відбувається зменшення питомої площі поверхні та об'єму пор (CN-0). По-перше, це зумовлено адсорбцією йонів і молекул реактивних речовин, в зв'язку з цим скорочується активна площа та об'єм пор, а, по-друге, формуванням поверхневих гетероатомів, які здатні зменшувати розмір пор і навіть закривати частину мікропор [3]. Після термічної обробки вуглецевих зразків (CN-1...CN-4) спостерігається збільшення питомої площі поверхні, що зумовлено десорбцією деякої кількості поверхневих функціональних груп з поверхні матеріалу. При збільшенні температури (CN-5...CN7) відбувається вигорання вуглецевого матеріалу за участю гетероатомів кисню та азоту, в результаті чого зменшується мікропориста поверхня [1].

## Структурно-адсорбційні характеристики НВМ

Зразок	$S_{total}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{micro}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{meso}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{total}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{micro}, \text{ см}^3/\text{г}$
AC	1257	1230	27	0,539	0,495
CN-0	1158	1130	27	0,493	0,453
CN-1	1197	1170	26	0,506	0,469
CN-2	1251	1219	31	0,539	0,491
CN-3	1308	1278	30	0,554	0,512
CN-4	1339	1303	36	0,577	0,523
CN-5	1329	1299	30	0,558	0,517
CN-6	1292	1261	31	0,547	0,504
CN-7	1237	1203	33	0,533	0,483

На рис. 2 показаний розподіл пор за розмірами для вуглецевих матеріалів, який отриманий методом DFT. Як видно з рисунка, практично вся поверхня формується за рахунок мікропор розміром 0,65—1,25 нм. Хімічна обробка збільшує кількість пор розміром 0,65—0,85 нм, а додаткова температурна обробка при 450 °С викликає збільшення розміру пор з 0,65—1,05 нм до 1,05—1,25 нм в результаті випаровування окремих адсорбованих речовин в процесі синтезу матеріалу та вигорання поверхневих сполук.

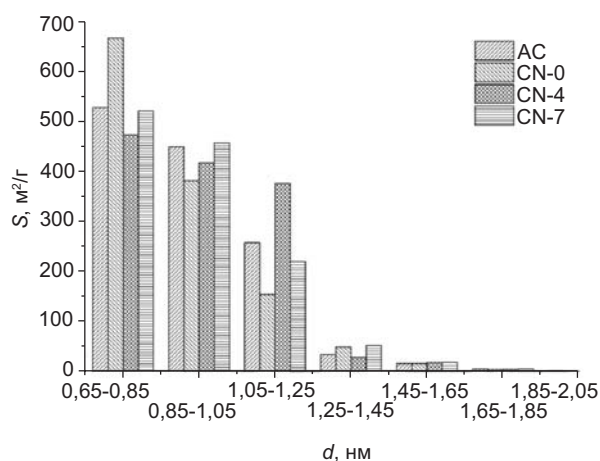


Рис. 2. Гістограма порівняння розподілу пор за розміром НВМ

При дослідженні НВМ застосовують комп'ютерне моделювання профілів МКРР, використовуючи метод глобальних уніфікованих експоненційно-степеневих функцій, розроблений Бьюкейджем [4]. Аналіз даних дозволяє з'ясувати закономірності структурних змін внаслідок хімічної і термічної модифікації. Криві малокутового

розсіювання для фрактально-організованих матеріалів можуть мати два і більше степеневих режими зміни інтенсивності від хвильового вектора. Відповідно до числа степеневих режимів розрізняють декілька структурних рівнів, які обрізані зверху експоненційними режимами розсіювання за Гінье і розглядають окремі внески від кожного структурного рівня в загальну функцію розсіювання. Метод Бьюкейджа дозволяє виконувати ефективну діагностику наносистем шляхом моделювання розсіювання багаторівневими фрактальними структурами [4, 5]. Наближення кривих моделювання до експериментальних визначають наступні структурні параметри: тип фрактальних кластерів (масові або поверхневі) та їх розміри, фрактальна розмірність і число первинних частинок нижчого рівня в фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня. Рівняння, що описує довільне число взаємозв'язаних структурних рівнів, має вигляд [4]:

$$I(s) = \sum_{i=1}^k \times \left( Q_i \exp(-s^2 R_{g_i}^2 / 3) + K_i \exp(-s^2 R_{g_{i+1}}^2 / 3) \times \left[ \text{erf}(-s R_{g_i} / 6^{1/2}) \right]^3 / s \right)^{-n_i},$$

де  $Q_i$  — коефіцієнт при співвідношенні Гінье для  $i$ -го рівня;  $K_i$  — коефіцієнт при члені Порода для степеневі залежності логарифма інтенсивності від логарифму хвильового вектора;  $n_i$  — експонента, яка визначає фрактальну розмірність агрегатів  $i$ -го рівня



(для поверхневих фракталів  $3 < n_i < 4$ , для масових фракталів  $1 < n_i < 3$ );  $R_g$  — радіус обертання фрактального агрегату  $i$ -го рівня. Фрактальна розмірність масового фрактала становить  $D_m = n_i$ , а фрактальна розмірність поверхневого —  $D_s = 6 - n_i$ .

Для аналізу пористої будови виникає необхідність переходу до точкової колімації. На рис. 3 показані криві інтенсивності МКРР досліджуваних зразків у подвійних логарифмічних координатах.

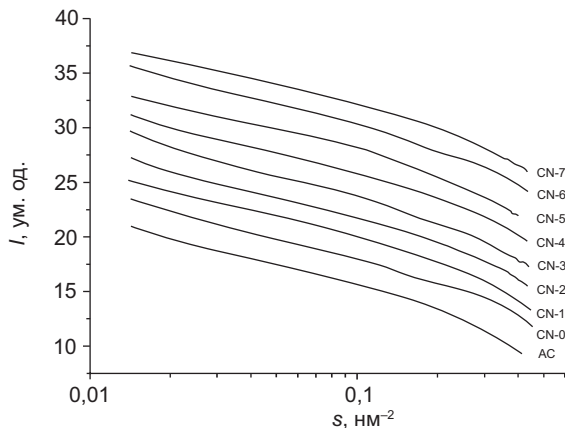


Рис. 3. Криві інтенсивності розсіювання (точкова колімація)

Отримані спектри мають форму кривих, що монотонно спадають у інтервалі вимірювання. Така поведінка свідчить про хаотичний розподіл розсіювальних неоднорідностей (пор) і відповідно відсутність кореляції в їх взаємному розміщенні. Аналіз кутової залежності інтенсивності від хвильового вектора проведено на прикладі зразка CN-4 (рис. 4).

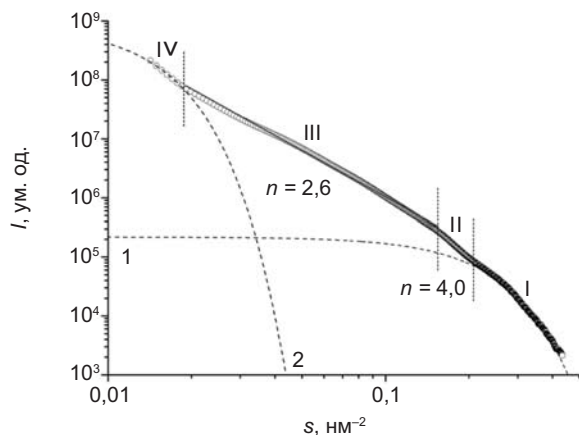


Рис. 4. Результати комп'ютерного моделювання кривих МКРР для CN-4. Пунктирними лініями показані режими за Гінґе для двох структурних рівнів

Як видно, на кривій інтенсивності можна виділити чотири ділянки з різним характером залежності. Так, на I ділянці дана залежність в логарифмічних координатах виявляє нелінійний характер. В той же час, на кривій інтенсивності, перебудованій в координатах  $\ln(I(s)) = f(s^2)$  (рис. 5), на цій же ділянці спостерігається лінійна залежність  $\ln(I(s))$  від  $s^2$ . Отриманий результат свідчить про формування мікропор, інтенсивність розсіювання якими описується законом Гінґе:

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

де  $r_g$  — радіус інерції мікропор,  $I(0)$  — інтенсивність розсіювання мікропорами при  $s = 0$  [5]. Крива розсіювання мікропорами, розрахована за формулою Гінґе, наведена (рис. 4) пунктирною лінією 1 і досить задовільно передає хід експериментальної кривої в даній області значень  $s$ .

На ділянці II спостерігається лінійна залежність  $\log I(s)$  від  $\log(s)$ , а отже залежність  $I(s)$  виявляє степеневий характер  $I(s) \sim s^{-n}$  з показником  $n \approx 4$ . Таким чином, на ділянці II виконується закон Порода про асимптотичну поведінку кривої інтенсивності. Як правило, такий результат свідчить про формування гладкої межі поділу «мікропори — вуглецева основа». Гладка, або майже гладка ( $n = 3,8$ ) поверхня поділу властива усім зразкам даної серії, за винятком зразка CN-1, в якому межа поділу має фрактальний (негладкий) характер з розмірністю  $D_s = 6 - n = 2,65$ .

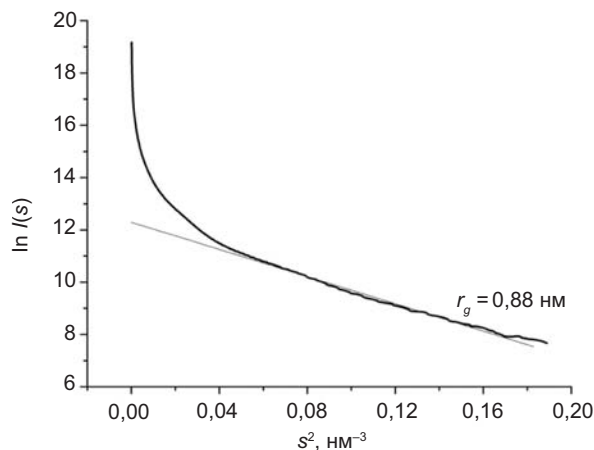


Рис. 5. Крива інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання для CN-4 подана в координатах  $\ln(I(s)) = f(s^2)$

Особливої уваги заслуговує поведінка кривої  $I(s)$  на ділянці III. Її залежність також виявляє степеневий характер, однак показник степеня зменшується до  $n \approx 2,6$ . Така поведінка кривої ( $2 \leq n \leq 3$ ) однозначно вказує на формування об'ємних фрактальних неоднорідностей, розмірністю  $D_v = n$ , утворених шляхом агрегації мікроскопічних пор, а також на формування поверхневих героструктур азоту та кисню.

На ділянці IV залежність  $I(s)$  знову відхиляється від лінійної, що можна пов'язати з переходом до режиму розсіювання Гінье:

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

причому  $R_g$  — радіус інерції фрактальних агрегатів.

На рис. 4 дана ділянка кривої  $I(s)$  екстрапольована пунктирною лінією 2, що дозволило оцінити значення  $R_g$ . Встановлено, що радіус інерції кластерів  $R_g$  змінюється в інтервалі 14—16,5 нм (табл. 3).

$$S_p = \pi w(1-w) \frac{K_p}{\rho_m Q_p},$$

де  $w$  — об'ємна частка пор

$$w = 1 - \frac{\rho_m}{\rho_x},$$

$\rho_m$  — реальна (насіпна) густина,  $\rho_x$  — структурна густина.

Для визначення інтегральних параметрів кривих інтенсивності  $Q_p$  та  $K_p$  використано наступні співвідношення:

$$K_p = \frac{\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s^4 I(s) ds}{s_{\max} - s_{\min}},$$

$$Q_p = \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{s_{\max}},$$

де  $s_{\min}, s_{\max}$  — найменше та найбільше значення хвильового вектора. Значення структурної густини прийнято  $\rho_x \approx 1980$  кг/м<sup>3</sup>. Результат

Таблиця 3

### Параметри фрактальної структури НВМ

Зразок	$Q_p$ , 10 <sup>2</sup> , нм <sup>-3</sup>	$K_p$ , 10 <sup>2</sup> , нм <sup>-4</sup>	$D_v$	$r_g$ , нм	$R_g$ , нм	$R_p$ , нм	$\rho_m$ , кг/м <sup>3</sup>	$w$	$S_p$ , м <sup>2</sup> /г
АС	2,05	0,43	2,60	1,08	15,0	0,75	1080	0,45	1224
CN-0	2,95	0,58	2,70	0,88	15,5	0,83	1040	0,47	1147
CN-1	2,85	0,50	2,45	1,00	14,0	0,83	1020	0,48	1184
CN-2	2,16	0,34	2,65	0,92	16,5	0,85	920	0,54	1276
CN-3	2,34	0,35	2,65	0,90	16,0	0,86	860	0,57	1325
CN-4	2,27	0,31	2,60	0,91	16,5	0,90	790	0,60	1351
CN-5	2,58	0,33	2,15	0,97	14,5	0,94	760	0,62	1334
CN-6	3,38	0,39	2,40	0,96	16,5	1,01	720	0,64	1270
CN-7	2,60	2,9	2,45	0,92	1,50	1,05	700	0,65	1241

Для визначення параметрів пористої структури виникає необхідність розрахунку інтегральних характеристик розсіювання (інтегральний інваріант  $Q_p$  та постійна Порода  $K_p$ ) [7]. За їх допомогою можна визначити такі характеристики як радіус Порода  $R_p$  (усереднений за об'ємом радіус пор) та питому площу поверхні пор  $S_p$ :

$$R_p = \frac{4Q_p}{\pi K_p},$$

ти проведених обчислень представлено в табл. 3. Як видно, зменшення площі поверхні пор прослідковується при переході від зразка АС до CN-0, що викликано хімічною дією азотної кислоти. Стосовно ряду CN-0 → ... → CN-4 слід відзначити помітне зростання питомої площі, що спричинено термічною модифікацією. Найбільшим значенням питомої площі  $S_p = 1351$  м<sup>2</sup>/г характеризується зразок CN-4. Зменшення питомої площі в ряді CN-4 → ... → CN-7 зумовлене ростом температури активації,

іншими словами збільшенням кількості вигорілого вуглецевого матеріалу (табл. 3).

Функції розподілу пор, розраховані методом дотичних, представлено на рис. 6. Як видно, всі зразки характеризується мікропористою будовою, в якій домінують пори з радіусом інерції 0,75—1,5 нм. Однак, слід відзначити також внесок мезопор радіусом 2—10 нм у формування їх пористої будови. Крім того, вихідний зразок АС вирізняється зменшенням кількості мікропор і відносно широким в межах 2—3,6 нм розподілом за розмірами мезопор. Зростання кількості мікропор 0,4—0,7 нм і зменшення пор розміром 1,3—2,4 нм властиве для зразка CN-0. Даний факт можна обґрунтувати заповненням пор продуктами хімічної реакції, що спричиняє низьке значення площі поверхні (1147 м<sup>2</sup>/г). Для інших термічно модифікованих зразків спостерігається обернена картина, де поряд із незначними змінами мікропористості відбувається зростання мезопористої структури (2—30 нм).

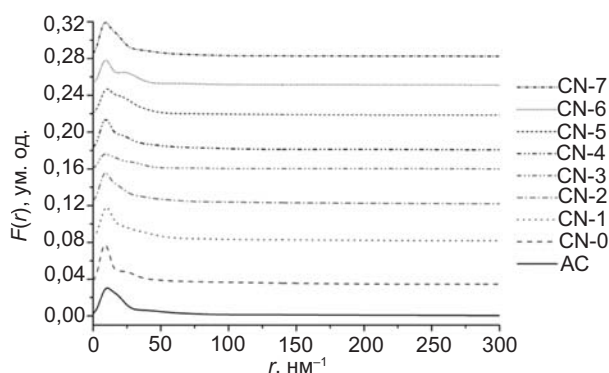


Рис. 6. Функції розподілу пор за радіусом

На завершення слід зазначити, що незначні розбіжності в абсолютних значеннях питомої площі поверхні можуть бути викликані неточними значеннями структурної густини матеріалу, яка може змінюватись залежно від параметрів процесів активації. Однак, якісний характер змін площі поверхні є однаковим для обох методів.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено методику впровадження азоту в НВМ, отриманий з сировини рослинного походження, шляхом хімічної відмивки в концентрованій азотній кислоті та подальшій термічній активації в

потоці аргону.

2. Результати обчислень за методом DFT для ізотерм сорбції азоту показали зменшення кількості пор розміром 0,85—1,25 нм і відповідно зростання кількості пор розміром 0,65—0,85 нм, що викликано формуванням поверхневих груп і заповнення пор продуктами хімічної активації.
3. Виявлено, що додаткова термічна активація азотовмісних вуглецевих матеріалів збільшує питому площу поверхні від 1160 м<sup>2</sup>/г до 1340 м<sup>2</sup>/г при збільшенні температури активації до 450 °С.
4. Встановлено, що отримані вуглецеві матеріали характеризуються фрактальною структурою, яка утворена шляхом агрегації мікроскопічних пор і формування поверхневих гетероструктур азоту та кисню, і хаотичним розподілом пор.
5. Виявлено наявність первинних пор діаметром приблизно 0,9 нм. Радіус інерції фрактальних кластерів змінюється в межах 14—16,5 нм.
6. Для обох методів МКРР і сорбції азоту характер змін питомої площі поверхні є однаковим.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Остафійчук Б. К., Будзуляк І. М., Рачій Б. І., Соловко Я. Т., Мандзюк В. І., Лісовський Р. П., Мерена Р. І., Урубков І. В. Структурні перетворення нанопористого вуглецю при температурній та хімічній модифікаціях // *Фізика і хімія твердого тіла*. — 2009. — Т. 10, № 4. — С. 803—808.
2. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniowska T. Physical and biophysical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis // *Pure and Applied Chemistry*. — 1985. — Vol. 57, No. 4. — P. 603—619.
3. Nian Y. R., Teng H. Nitric acid modification of activated carbon electrodes for improvement of electrochemical capacitance // *Journal of Electrochemical Society*. — 2002. — Vol. 149, No. 8. — P. 1008—1014.
4. Beaucage G., Hyeonlee J., Pratsinis Se., Vemury S. Fractal Analysis of Flame-Synthesized Nanostructured Silica and Titania Powders Using Small-Angle X-ray Scattering // *Langmuir*. — 1998. — Vol. 14, No.20. —

P. 5751—5756.

5. Шпак А. П., Шилов В. В., Шилова О. А., Куницкий Ю. А. Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. — К.: Академперіодика, ч. II, 2004. — 112 с.
6. Guinier A., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays (structure of matter series). — New York: Wiley, 1955. — P. 268.
7. Porod G. Small-angle x-ray scattering /Ed. by O. Glatter, O. Kratky. — London: Acad. Press, 1982. — P. 17—51.
3. Nian Y. R., Teng H. Nitric acid modification of activated carbon electrodes for improvement of electrochemical capacitance // Journal of Electrochemical Society. — 2002. — Vol. 149, No. 8. — P. 1008—1014.
4. Beaucage G., Hyeonlee J., Pratsinis Se., Vermury S. Fractal Analysis of Flame-Synthesized Nanostructured Silica and Titania Powders Using Small-Angle X-ray Scattering // Langmuir. — 1998. — Vol. 14, No. 20. — P. 5751—5756.
5. Shpak A. P., Shilov V. V., Shilova O. A., Kunickij Yu. A. Diagnostika nanosistem. Mnogourovnevye fraktal'nye nanostruktury. — K.: Akadempriodika, ch. II, 2004. — 112 p.
6. Guinier A., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays (structure of matter series). — New York: Wiley, 1955. — P. 268.
7. Porod G. Small-angle x-ray scattering /Ed. by O. Glatter, O. Kratky. — London: Acad. Press, 1982. — P. 17—51.

## LITERATURA

1. Ostafijchuk B. K., Budzulyak I M., Rachij B. I., Solovko Ya. T., Mandzyuk V. I., Lisovs'kij R. P., Merena R. I., Urubkov I. V. Strukturni peretvorennya nanoporistogo vuglecyu pri temperaturnij ta himichnij modifikacijah // Fizika i himiya tverdogo tila. — 2009. — Vol. 10, No. 4. — P. 803—808.
2. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Physical and biophysical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis // Pure and Applied Chemistry. — 1985. — Vol. 57, No. 4. — P. 603—619.