

УДК 544.47+544.723+661.183.2

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).10](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).10)Віталій ДІЮК, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0001-5183-5444
e-mail: vdiuk@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ, МОДИФІКОВАНОГО 2-ФЕНІЛПРОПЕНОМ

Вступ. Використання пористих вуглецевих матеріалів у різноманітних адсорбційно-каталітичних і електрохімічних процесах потребує оптимізації їхніх структурно-сорбційних параметрів та хімічних властивостей поверхневого шару. Модифікування поверхні вуглецевих матеріалів гетероатомами дозволяє суттєво змінювати її кислотно-основні та гідрофільно-гідрофобні властивості, що значно розширює межі застосування. Одержання матеріалів-прекурсорів, які містять високоспецифічні центри, здатні до подальшого модифікування зі збереженням розвинутої пористої структури, є перспективним методом збільшення реакційної здатності поверхні вуглецевих матеріалів. Дана робота присвячена вивченню функціоналізації вуглецевої поверхні 2-фенілпропеном та дослідженню її фізико-хімічних властивостей і реакційної здатності.

Методи. Кісточкове активоване вугілля (КАВ) модифікували 2-фенілпропеном (ФП) з подальшою його (оліго)полімеризацією і сульфували олеумом. Морфологію поверхні зразків вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), тому поверхню і сумарний об'єм пор визначали методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Концентрацію поверхневих кислотних центрів визначали титриметричним методом. Термічну стійкість поверхневого шару та вміст нанесеного ФП у модифікованих зразках досліджували методом термогравіметричного аналізу (ТГА). Механізми розкладання поверхневого шару модифікованих зразків вивчали методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС). Каталітичну активність зразків досліджували в модельній реакції газозфазної дегідратації пропан-2-олу.

Результати. Модифікування активованого вугілля КАВ 2-фенілпропеном з подальшою його (оліго)полімеризацією є ефективним методом збільшення концентрації активних центрів поверхні. Даний метод дозволяє ввести у поверхневий шар КАВ до 0,77 ммоль/г термічно стійких форм ФП, здатних до подальшого сульфування. Дослідження адсорбції-десорбції азоту демонструють помірні зміни у питомій поверхні і пористості КАВ із збереженням значної адсорбційної здатності. Методами термогравіметричного аналізу і термопрограмованої десорбції доведено високу термічну стійкість нанесених форм 2-фенілпропену у температурному інтервалі 30–230 °С. Сульфовані зразки містять до 0,72 ммоль/г сильнокислотних SO_3H груп і можуть використовуватися як гетерогенні кислотно-основні каталізатори.

Висновки. Модифікування активованого вугілля 2-фенілпропеном з подальшою його (оліго)полімеризацією є ефективним методом збільшення концентрації активних центрів поверхні і одержання гетерогенних кислотно-основних каталізаторів, які містять до 0,72 ммоль/г сильнокислотних SO_3H груп.

Ключові слова: активоване вугілля, модифікування поверхні, термогравіметричний аналіз, кислотно-основні каталізатори.

Вступ

Пористі вуглецеві матеріали (ПВМ) знайшли широке застосування в процесах хімічної промисловості і використовуються для розділення і очищення газових та рідких сумішей (Nicolae et al., 2020), для зберігання газів (Yue et al., 2018), у каталітичних процесах (Lai et al., 2020; Liu et al., 2020), застосовуються як електродні матеріали в процесах генерації та зберігання енергії (Fan et al., 2023; Kim et al., 2021). Функціональні властивості матеріалу пов'язані зі специфічними взаємодіями на межі розділу фаз і у випадку ПВМ властивості поверхневого шару можуть бути суттєво змінені за рахунок модифікування. Модифікування поверхні ПВМ гетероатомами (групами, які містять гетероатоми) змінює її кислотно-основні та гідрофільно-гідрофобні властивості в широкому діапазоні, що значно розширює застосування модифікованих вуглецевих матеріалів (Diyuk et al., 2021). Оптимізація ПВМ для конкретного застосування включає контрольовану зміну структурно-сорбційних параметрів і хімічних властивостей поверхневого шару (Diyuk et al., 2023; Grishchenko et al., 2023). Однак, між пористою структурою, механічними властивостями і функціональним покритвом ПВМ існує тісний зв'язок (Stavropoulos et al., 2008) і хімічне модифікування поверхневого шару ПВМ неодмінно призводить до зменшення питомої поверхні і сорбційного об'єму матеріалу. Тому важливо правильно підібрати реагенти та умови модифікування, щоб запобігти неконтрольованим змінам параметрів ПВМ.

Основною перешкодою для отримання модифікованих ПВМ є низька хімічна активність вуглецевої матриці, яка містить переважно атоми вуглецю у складі конденсованих ароматичних кілець (Dong et al., 2020). Чи не єдиним типом процесів, який забезпечує високу

ефективність модифікування поверхні ПВМ є окиснення. Більше того, майже завжди окиснення є паралельним небажаним процесом при модифікуванні вуглецевої поверхні іншими сполуками. Проте, окиснення має низьку селективність, що призводить до утворення різноманітних функціональних груп. Незважаючи на значну концентрацію (до 10 ммоль/г) кисневмісних груп, окиснені ПВМ можуть проявляти лише слабкі кислотні властивості і не можуть надати значної основності поверхні вуглецю (Mukti et al., 2021), що значно обмежує їхнє застосування у кислотно-основному каталізі.

Одним із способів збільшення реакційної здатності ПВМ є іммобілізація на його поверхні високоспецифічних центрів, здатних до подальшого модифікування гетероатомами (групами, які містять гетероатоми). Матеріал-прекурсор повинен поєднувати розвинену порувату структуру і задовільні механічні властивості з високою хімічною активністю поверхневого шару. Перевагами такого підходу до модифікування ПВМ є утворення заданої кількості функціональних груп, зв'язаних з поверхнею гідролітично стійким C–X зв'язком (X – гетероатом), та мінімізація паралельного окиснення поверхні. В даному дослідженні проведено функціоналізацію ПВМ 2-фенілпропеном (α -метилстиролом) з подальшою його полімеризацією/олігомеризацією у поверхневому шарі та досліджено фізико-хімічні властивості і реакційну здатність одержаних прекурсорів. Проведено сульфування прекурсорів та досліджено активність одержаних кислотно-основних каталізаторів.

Методи

Як вихідний пористий вуглецевий матеріал було використано кісточкове активоване вугілля (КАВ), з розмірами частинок 1–2 мм. Сировиною для одержання КАВ
© Діюк Віталій, 2024

є кісточки абрикосів та персиків, які піддавали карбонізації і активації водяною парою при 700–800°C. Перед модифікуванням КАВ обеззолювали обробляючи 5% розчином соляної кислоти, потім ретельного промивали водою до $\text{pH} = 5 - 5,5$ і сушили при 120°C на повітрі.

Модифікування КАВ 2-фенілпропеном (ФП) проводили двома способами. Наважку КАВ (1 г) вакуумували протягом 10–15 хв і сполучали з колбою, яка містила 0,5, 1,0, 2,0 або 4,0 ммоль ФП, в результаті чого відбувалась конденсація ФП у пористій структурі КАВ. Зразки з нанесеним ФП витримували протягом доби в атмосфері парів HCl , внаслідок чого відбувалась полімеризація (олігомеризація) ФП. Одержані зразки промивали дистильованою водою та висушували на повітрі при 120°C. Зразки першої серії були позначені як КАВ-ФП#, де # – кількість нанесеного ФП. Другий спосіб відрізнявся порядком нанесення: спочатку на поверхні КАВ адсорбували пари HCl , а потім наносили ФП. Зразки другої серії позначені як КАВ-кФП#, де # – кількість нанесеного ФП.

Введення сульфогруп у поверхневий шар зразків КАВ і КАВ-ФП# здійснювали обробкою олеумом (5 мл олеуму на 1 г зразка) при 60°C протягом 3-х годин з подальшим промиванням водою до $\text{pH} 5-5,5$ і висушуванням на повітрі при 120°C. Сульфовані зразки позначені як КАВ- SO_3H і КАВ-ФП#- SO_3H .

Морфологію поверхні зразків вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), елементний склад зразків визначали методом EDS, поєднаним з методом СЕМ, питому поверхню ($S_{\text{ВЕТ}}$) і сумарний об'єм пор (V_s) визначали методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту. Сумарний об'єм пор додатково визначали "ексикаторним" методом з даних адсорбції бензолу і води. При визначенні концентрації поверхневих кислотних центрів (сульфогруп) до зразка КАВ- SO_3H , або КАВ-ФП#- SO_3H (0,3 г) додавали надлишок 0,1 М розчину KCl ,

водну фазу відділяли і визначали вміст кислоти титруванням 0,05 М розчином NaOH . Термічну стійкість поверхневого шару та вміст нанесеного ФП у модифікованих зразках досліджували методом термогравіметричного аналізу (ТГА). Досліджувані зразки нагрівали в потоці аргону (80 $\text{см}^3/\text{хв}$) від 30 до 850°C зі швидкістю 10°C/хв. Математичну обробку отриманих температурних залежностей зміни маси проводили за допомогою функції Гауса. Механізми розкладання поверхневого шару модифікованих зразків вивчали методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС). Невелику наважку зразку (до 10 мг) нагрівали у вакуумі (10⁻⁴ Па) зі швидкістю 10 °C/хв в інтервалі температур 30–800 °C. Леткі продукти десорбції і термічного розкладання поверхневого шару зразків аналізували із використанням мас-спектрометричного методу. При цьому отримували набір мас-спектрів газової фази при різних температурах і будували температурні залежності інтенсивності виділення іонів з певним m/z (термодесорбційний профіль).

Каталітичну активність зразків КАВ- SO_3H і КАВ-ФП#- SO_3H досліджували в модельній реакції газозафазної дегідратації пропан-2-олу (ГДП). Газ-носії аргон (45 $\text{см}^3/\text{хв}$) насичували паром пропан-2-олу (концентрація спирту в потоці 1,07·10⁻³ моль/л) та направляли в проточний реактор де знаходився каталізатор (1 см^3), який нагрівали зі швидкістю (2 °C/ хв). Для визначення складу газової суміші використовували хроматографічний аналіз. Мірою каталітичної активності виступали температури, за яких спостерігається 50 і 100 %-ве перетворення пропан-2-олу в пропен ($t_{50\%}$) і ($t_{100\%}$), відповідно.

Результати

Текстуру і мікроструктуру вихідного і модифікованих зразків КАВ було вивчено методом СЕМ (рис. 1). Як видно, зовнішня поверхня КАВ є шорсткою і містить значну кількість великих каналів шириною до 0,1 $\mu\text{м}$ (рис. 1а).

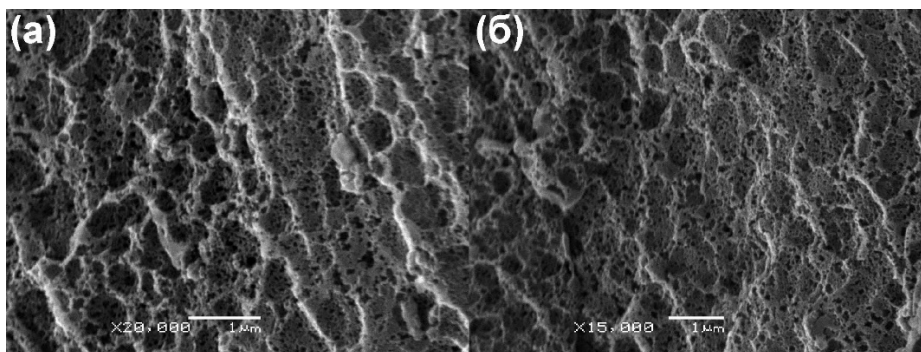


Рис. 1. Типові СЕМ-фотографії вихідного КАВ (а) і КАВ-ФП1 (б)

Ці структурні елементи відносяться до макропор і є залишками структури сировини (фруктові кісточки). Вони мають ключове значення при забезпеченні ефективного транспорту речовин у адсорбційно-каталітичних процесах за участю вуглецевих матеріалів. В результаті модифікування поверхня КАВ і основні структурні елементи не зазнають помітних змін (рис. 1 б). Отже, у нанесенні ФП вирішальну роль відіграє внутрішня поверхня КАВ. Дані хімічного аналізу зразків вказують на невелике зростання вмісту вуглецю в зразках з нанесеним ФП, що підтверджує модифікування. Зміни в елементному складі модифікованих зразків є не надто значними і узгоджуються з кількістю нанесеного ФП. Однак, для зразків другої серії, порівняно з першою, вміст кисню є більшим, що свідчить про меншу кількість нанесеного ФП.

Основними параметрами, що характеризують структурно-сорбційні властивості поверхневого шару досліджуваних зразків, виступають питома поверхня та сумарний об'єм пор (табл. 1). Як видно, модифікування КАВ призводить до зменшення як питомої поверхні зразка ($S_{\text{ВЕТ}}$), так і сумарного об'єму пор (V_s). Для зразків КАВ-ФП2 і КАВ-ФП4 спостерігається дуже сильне зменшення структурних параметрів внаслідок заповнення поруватої структури КАВ молекулами ФП. Для зразків КАВ-ФП05 і КАВ-ФП1 зміни у структурних параметрах є помірними і більше ніж 70% поруватої структури КАВ залишається доступною. Для зразків другої серії зміни у структурних параметрах, у порівнянні з вихідним зразком КАВ, є незначними, особливо для зразків КАВ-кФП05 і КАВ-кФП1.

Таблиця 1

Хімічний склад та структурно-сорбційні параметри поверхні вихідного і модифікованих зразків КАВ*

Зразок	EDS, ат. %		$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	$V(\text{C}_6\text{H}_6)$, см ³ /г	$V(\text{H}_2\text{O})$, см ³ /г
	С	О				
КАВ	95,9	4,1	951	0,445	0,447	0,442
КАВ-ФП05	96,2	3,8	829	0,391	0,394	0,386
КАВ-ФП1	96,5	3,5	682	0,338	0,349	0,324
КАВ-ФП2	96,8	3,2	397	0,271	0,286	0,252
КАВ-ФП4	97,0	3,0	302	0,231	0,253	0,208
КАВ-кФП05	95,9	4,1	876	0,403	0,407	0,397
КАВ-кФП1	96,2	3,8	824	0,372	0,384	0,361
КАВ-кФП2	96,4	3,6	616	0,314	0,329	0,294

*Похибка визначення елементного складу складає 0,5 ат. %, похибка визначення $S_{\text{ВЕТ}}$ складає ± 5 м²/г, похибка визначення сорбційного об'єму складає $\pm 0,005$ см³/г.

Модифікування КАВ приводить до зміни гідрофобно-гідрофільних властивостей поверхневого шару – сорбційний об'єм, визначений за допомогою бензолу і води помітно відрізняються. Для всіх модифікованих зразків значення сорбційного об'єму за бензолом ($V(\text{C}_6\text{H}_6)$) є більшими за сорбційний об'єм за водою ($V(\text{H}_2\text{O})$). При збільшенні концентрації нанесеного мономеру, сумарний об'єм пор за бензолом істотно зростає, порівняно з V_s , а визначений за водою зменшується. Очевидно, бензол може частково розчинятися в шарі нанесеного ФП, незалежно від того чи відбувається (оліго)полімеризація мономеру. Наявність ФП у поверхневому шарі КАВ веде до гідрофобізації поверхні і, відповідно, не сприяє адсорбції води.

Важливими характеристиками поверхневого шару модифікованих зразків КАВ є стійкість та концентрація адсорбованих форм ФП. Стійкість відповідної форми характеризує температура її десорбції з поверхні, а її концентрацію – зміна маси за цих температурних умов. Температурні залежності зміни маси (ваги) вихідного і модифікованих зразків КАВ (перша серія) наведено

на рис. 2. Модифікування поверхневого шару ФП приводить до суттєвого зростання загального ефекту втрати маси (Δm), в температурному інтервалі 30–800 °С. При порівнянні інтегральних (рис. 2а) і диференціальних (рис. 2б) залежностей зміни маси для всіх досліджених зразків можна виділити три температурні області в яких перебігають процеси деструкції поверхневого шару.

У температурному інтервалі 30–150 °С відбувається виділення адсорбованої води з поверхні КАВ. Цей ефект ($\Delta m(\text{H}_2\text{O})$), порівняно із загальною втратою маси Δm , є невеликим (табл. 2). Максимальна кількість фізсорбованої води міститься на поверхні вихідного КАВ (1,13 %), а для модифікованих зразків із зростання вмісту нанесеного ФП величина $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$ зменшується фактично до нуля. Причинами суттєвого зменшення $\Delta m(\text{H}_2\text{O})$ для модифікованих зразків є блокування функціональних кисневмісних (полярних) груп і утворення гідрофобного покриття внаслідок нанесення ФП.

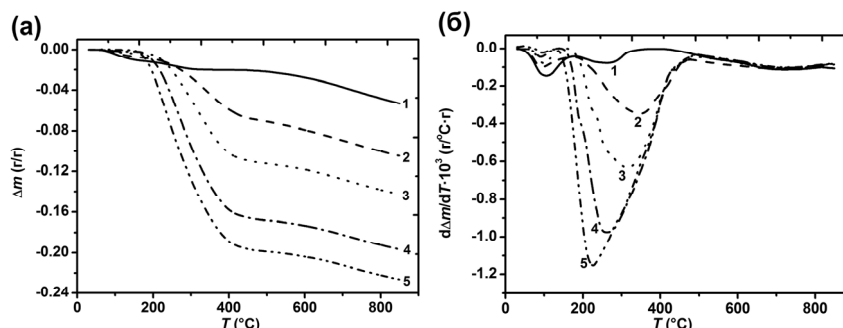


Рис. 2. Температурні залежності зміни маси вихідного і модифікованих зразків КАВ в інтегральній (а) і диференціальній формі (б):

1 – КАВ, 2 – КАВ-ФП05, 3 – КАВ-ФП1, 4 – КАВ-ФП2, 5 – КАВ-ФП4

Таблиця 2

Результати ТГА досліджень зразків КАВ, модифікованих ФП

Зразок	Δm , %	$\Delta m(\text{H}_2\text{O})$, %	Δm_1 , %	Δm_2 , %	$\Delta m_{\text{ФП}}$, %	α	$S_{\text{ФП}}$, ммоль/г	
							180–300 °С	230–430 °С
КАВ	5,34	1,13	0,89	3,32	—	—	—	—
КАВ-ФП05	10,46	0,81	6,10	3,55	5,21	0,88	—	0,44
КАВ-ФП1	14,36	0,34	10,80	3,16	9,97	0,85	0,11	0,73
КАВ-ФП2	19,73	0,18	16,59	2,96	15,70	0,67	0,58	0,75
КАВ-ФП4	22,67	0,03	19,81	2,83	18,92	0,40	0,83	0,77
КАВ-кФП05	8,57	0,96	4,18	3,43	3,29	0,56	—	0,28
КАВ-кФП1	10,62	0,64	6,71	3,27	5,82	0,49	0,08	0,41
КАВ-кФП2	14,62	0,29	11,21	3,12	10,32	0,44	0,42	0,45

Для всіх модифікованих зразків у температурному інтервалі 150–470 °С спостерігається інтенсивний процес десорбції. Форма цього широкого ефекту на диференціальних залежностях (рис. 2б) є несиметричною, що пояснюється

утворення на поверхні КАВ декількох адсорбційних форм ФП – від сорбованого мономеру, до полімеру. При збільшенні кількості нанесеного мономеру, величина цього ефекту (Δm_1) істотно зростає, а температура помітно

зменшується, що вказує на утворення менш стійких адсорбованих форм. Зменшення термічної стійкості нанесеного ФП при збільшенні його вмісту є типовим і закономірним результатом. Чим меншою є кількість нанесеного ФП, тим сильніша взаємодія між поверхнею і молекулами ФП буде спостерігатися. Зростання кількості нанесеного ФП знижує імовірність його взаємодії з кислотою з подальшою (оліго)полімеризацією.

В температурному інтервалі 470–800 °C спостерігається незначний ефект втрати маси (Δm_2), який пов'язаний із розкладанням кисневмісних поверхневих груп – ангідридних, лактонних, фенольних і хінонних. На вміст цих групи мало впливає нанесення ФП, їхня концентрація є невеликою, що узгоджується з даними елементного аналізу. При збільшенні кількості нанесеного ФП величина Δm_2 дещо зменшується за рахунок зменшення співвідношення КАВ/ФП.

Вміст нанесеного ФП ($\Delta m_{\text{ФП}}$) визначали за втратою маси у температурному 150–470 °C, віднімаючи від Δm_1 модифікованих зразків, відповідну величину втрати маси для КАВ. Незважаючи на суттєве зростання $\Delta m_{\text{ФП}}$ при збільшенні кількості нанесеного ФП, необхідно зазначити, що ефективність модифікування при цьому суттєво зменшується. Ступінь модифікування (α) є значним лише для КАВ-ФП05 і КАВ-ФП1, а для інших зразків складає 0,40–0,67. Для досліджених зразків проводили розділення широкого мінімуму на складові. На всій сукупності зразків найкращі результати одержані у випадку розділення на дві компоненти, які відповідають різним формам адсорбованого ФП ($C_{\text{ФП}}$). Температурний

інтервал для першої компоненти складає 180–300 °C і охоплює десорбцію найменш стійких (слабкозв'язаних) форм адсорбованого ФП. Разом з тим, температурний інтервал виділення слабкозв'язаних форм суттєво перевищує температуру кипіння ФП (167 °C), тому інтенсивність взаємодії цих форм з поверхнею КАВ є значно вищою, порівняно з фізичною адсорбцією. Температурний інтервал для другої компоненти складає 230–430 °C. Очевидно, за таких температурних умов розкладаються (оліго)полімерні форми ФП, зв'язані з вуглецевою поверхнею. Імовірно, найбільш міцно зв'язані форми ФП знаходяться у мікропорах КАВ, що призводить до зменшення питомої поверхні при модифікуванні.

Як видно, для зразків КАВ-ФП05 і КАВ-ФП05 весь нанесений ФП належить до міцно зв'язаної форми. При збільшенні кількості нанесеного ФП кількість слабо зв'язаної форми сильно зростає і для зразків КАВ-ФП4 і КАВ-ФП2 складає 48–52 %. Ефективність нанесення ФП для зразків першої серії є значно більшою ніж другої при збереженні високої термічної стійкості адсорбованих форм ФП.

З метою дослідження хімічних властивостей поверхневого шару зразки КАВ, модифіковані ФП (перша серія), були сульфоновані олеумом. За даними хімічного аналізу сульфоновані зразки містять 0,43–0,75 ммоль/г сірки (C_s) і 0,41–0,72 ммоль/г сильно кислотних груп (C_A), що свідчить про високу ефективність сульфування і значний вихід SO_3H груп (табл. 3). Здатність до сульфування поверхневого шару зразків КАВ, модифікованих ФП, є у 2,5 вищою, ніж вихідного КАВ.

Таблиця 3

Результати дослідження поверхневого шару і каталітична активність сульфонованих зразків

Зразок	C_s , ммоль/г	C_A , ммоль/г	$t_{50\%}$, °C	$t_{100\%}$, °C
КАВ-ФП05- SO_3H	0,43	0,41	152	174
КАВ-ФП1- SO_3H	0,76	0,72	130	153
КАВ-ФП2- SO_3H	0,74	0,69	131	154
КАВ-ФП4- SO_3H	0,75	0,68	133	157
КАВ- SO_3H	0,32	0,27	208	244

Каталітичні властивості сульфонованих зразків було досліджено в реакції дегідратації пропан-2-олу (рис. 3). Для всіх отриманих каталізаторів спостерігається перетворення пропан-2-олу в пропен зі 100% селективністю. Найвищою є активність зразків КАВ-ФП1- SO_3H , КАВ-ФП2- SO_3H і КАВ-ФП4- SO_3H , для яких температури 50% конверсії ($t_{50\%}$) складають 130–133 °C, а повне перетворення пропан-2-олу

в пропен ($t_{100\%}$) спостерігається при 153–157 °C (табл. 3). Зразок КАВ-ФП05- SO_3H має суттєво нижчу концентрацію сульфогруп і ефективно працює в температурному інтервалі 152–174 °C. Сульфована поверхня вихідного КАВ містить ще менше сильно кислотних груп (0,27 ммоль/г) і є активною в температурному інтервалі 200–250 °C.

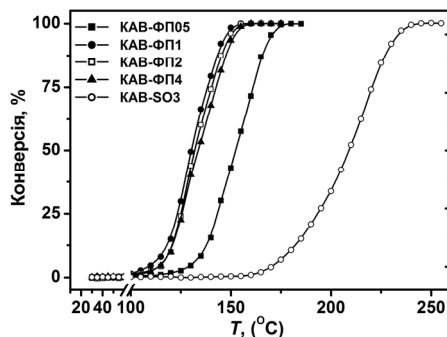


Рис. 3. Температурні залежності конверсії пропан-2-олу в пропен для зразків КАВ, модифікованих ФП та сульфонованих олеумом

Дискусія і висновки

Важливим питанням, пов'язаним із застосуванням одержаних матеріалів, є збільшення термічної стійкості поверхневого шару модифікованих зразків. Селективне

видалення слабо зв'язаних форм ФП проводили методом термовакуумної обробки при 170 °C протягом 6 годин. Як видно з рис. 4, термовакуумна обробка призводить до зростання температури ефекту втрати

маси на 50–60 °С. В результаті такої обробки відбувається практично повне видалення слабо зв'язаної форми ФП, що означає суттєве зменшення внеску найменш стійких форм ФП у загальну десорбцію. Імовірно, відбувається часткова деполімеризація та/або десорбція низькомолекулярних фрагментів ФП з поверхні КАВ. Оптимальною кількістю нанесеного ФП, з точки зору одержання більшого вмісту високотемпературної форми, є 1 ммоль/г. Для зразка КАВ-ФП1 вміст термічно стійких форм ФП складає 0,73 ммоль/г, практично стільки ж, як і для КАВ-ФП2 і КАВ-ФП4. Але для зразка КАВ-ФП1 вміст слабо зв'язаної форми ФП складає лише 0,11 ммоль/г,

або 13 % від всього нанесеного ФП (рис. 4 а). Для зразків КАВ-ФП2 і КАВ-ФП4 (рис. 4 б) вміст зв'язаної форми ФП, яка видалятиметься при нагріванні до 150–200 °С, є дуже значний – 0,58 і 0,83 ммоль/г, відповідно. Для цих зразків значна частка ФП є термічно нестійкою, що наряду з перевитратою реагенту для модифікування і забрудненням реакційної суміші при застосуванні таких зразків, спричинятиме неконтрольовані зміни у поверхневому шарі і може призводити до втрати функціональних властивостей зразків.

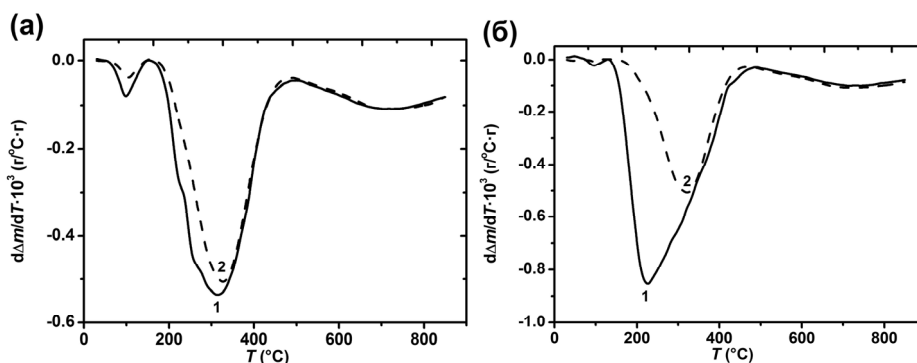


Рис. 4. Температурні залежності зміни маси у диференціальній формі для зразків КАВ-ФП1 (а) і КАВ-ФП4 (б) до (1) і після (2) термовакуумної обробки

Механізми деструкції поверхневого шару зразків КАВ, модифікованих ФП, було досліджено методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС). У ТПД-МС спектрах вихідного зразка КАВ (рис. 5а) у значній кількості присутні фрагменти з m/z 18 (H_2O^+), m/z 28 (CO^+) і m/z 44 (CO_2^+). В температурному інтервалі 150–800 °С утворення цих частинок відбувається внаслідок деструкції кисневмісних поверхневих груп. Як видно, виділення CO^+ , порівняно з CO_2^+ , є значно більш інтенсивним, оскільки у поверхневому шарі АС значною мірою переважають фанольні і хінонні групи. Цей висновок повністю узгоджується ТГА дослідженнями. Для модифікованих зразків відбуваються помітні зміни у співвідношенні цих фрагментів (рис. 5б). Зокрема, виділення CO^+ дещо збільшується, а CO_2^+ зменшується внаслідок деструкції частини кисневмісних (карбоксильних) груп при модифікуванні. Виділення H_2O^+ у температурному інтервалі

30–300 °С сильно зменшується, що обумовлено додатковою гідрофобізацією поверхні КАВ при нанесенні ФП та/або блокуванням функціональних кисневмісних груп, які виступають центрами адсорбції води. Для зразка КАВ-ФП1 (рис. 5в) у температурному інтервалі 170–370 °С відбувається виділення частинок з m/z 15 (CH_3^+), 16 (CH_4^+), 27 ($C_2H_3^+$), 39 ($C_3H_3^+$), 77 ($C_6H_5^+$), 78 ($C_6H_6^+$), 91 ($C_6H_5-CH_2^+$), 103 ($C_6H_5-C=CH_2^+$) і 118 (молекулярний іон). Цей температурний інтервал перевищує температуру кипіння ФП за атмосферного тиску, тому утворення даних частинок відбувається в результаті фрагментації міцно адсорбованих та/або (оліго)полімерних форм ФП. Зазначений температурний інтервал повністю узгоджується з температурним діапазоном в якому відбувається значна втрата маси (Δm) модифікованих зразків згідно з методом ТГА.

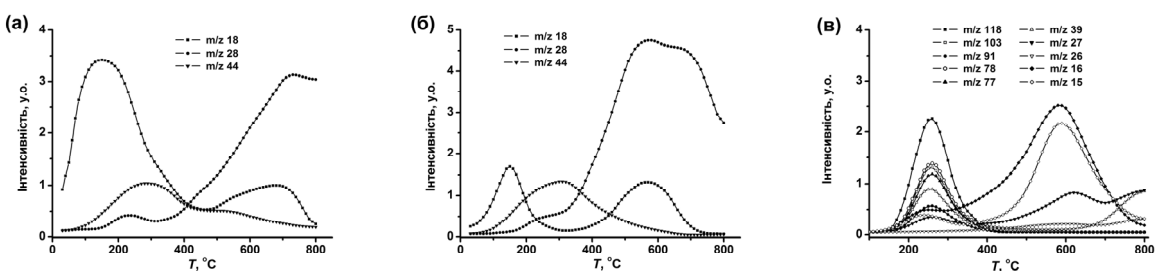


Рис. 5. Частини ТПД-МС спектрів для зразків КАВ (а) і КАВ-ФП1 (б, в)

Виділення більшості частинок з цього набору легко пояснюється деполімеризацією та/або десорбцією молекул ФП з подальшою фрагментацією в камері мас-спектрометру, що підтверджується значною інтенсивністю молекулярного іону. Але утворення частинок з m/z 16 (CH_4^+) і 91 ($C_6H_5-CH_2^+$) можливо лише внаслідок процесів перегрупування в адсорбованих формах ФП при нагріванні. У температурному інтервалі 450–750 °С найбільшу інтенсивність

виділення мають частинки з m/z 15 (CH_3^+), 16 (CH_4^+) і 27 ($C_2H_3^+$). Виділення цих невеликих частинок відбувається внаслідок глибокої деструкції найбільш міцно зв'язаних форм ФП. Цілкові імовірно, що перебіг цих процесів каталізується вуглецевою матрицею КАВ.

Слід зазначити, що активність отриманих каталізаторів дещо зменшується при багаторазовому їх використанні. Спостерігається зворотна кореляційна залежність

між активністю і дезактивацією каталізаторів. Дезактивація зразків КАВ-ФП05-SO₃H і, особливо, КАВ-SO₃H є дуже значною і після декількох годин роботи вони стають малоактивними і не забезпечують 100% конверсію пропан-2-олу в пропен в температурному інтервалі 150–250 °C. Основною причиною дезактивації є гідроліз SO₃H груп з утворенням SO₂, що може додатково стимулюватися відновними властивостями вуглецевої матриці. Найбільш активні зразки КАВ-ФП1-SO₃H, КАВ-ФП2-SO₃H і КАВ-ФП4-SO₃H майже не дезактивуються. Незначна втрата активності для зразків КАВ-ФП2-SO₃H і КАВ-ФП4-SO₃H полягає у зростанні на 2–5 °C $t_{50\%}$ і $t_{100\%}$ була зафіксована після 4 годин каталітичних тестів у температурному інтервалі 30–180 °C. Для зразка КАВ-ФП1-SO₃H зростання $t_{50\%}$ і $t_{100\%}$ не перевищує 3 °C, що в цілому можна пояснити термічною стійкістю нанесених форм ФП.

Таким чином, розроблено методику отримання нових вуглецевих матеріалів на основі активованого вугілля, модифікованого 2-фенілпропеном. Нанесення ФП на поверхню КАВ та обробка кислотою веде до (оліго)полімеризації мономеру і утворення термічно стійких адсорбованих форм ФП. Таке модифікування призводить до помірного зменшення питомої поверхні та сумарного об'єму пор. Поверхневий шар одержаних прекурсорів є хімічно активними, що може використовуватися для його подальшого модифікування гетероатомами і одержання специфічних сорбентів та каталізаторів. Сульфуванням прекурсорів одержано гетерогенні кислотно-основні каталізatori, які містять до 0,72 ммоль/г сильноокислотних SO₃H груп.

Список використаних джерел

- Diyuk, V. E., Vakaliuk, A. V., Tsapyuk, G. G., Yatsymyrskiy, A. V., Mariychuk, R., Boldyrieva, O. Y., & Lisnyak, V. V. (2023). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on nanoporous activated carbons: Effect of surface chemistry. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 751(1), 137–148. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073538>
- Diyuk, V. E., Grishchenko, L. M., Vakaliuk, A. V., Mischanchuk, A. V., Khaminets, S. G., Mariychuk, R., & Boldyrieva, O. Yu. (2021). Aminated nanoporous activated carbon fibers: Adsorption materials for the recovery of Cu(II) and Cd(II) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 720(1), 47–64. <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905282>
- Dong, Y., Zhang, Q., Tian, Z., Li, B., Yan, W., Wang, S., et al. (2020). Ammonia thermal treatment toward topological defects in porous carbon for enhanced carbon dioxide electroreduction. *Adv. Mater.*, 32(28), 2001300. <https://doi.org/10.1002/adma.202001300>
- Fan, L., Xie, H., Hu, Y., Cai, Z., Apparao, M. R., Zhou, J., et al. (2023). A tailored electrolyte for safe and durable potassium ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 16, 305–315. <https://doi.org/10.1039/D2EE03294E>
- Grishchenko, L. M., Moiseienko, V. A., Goriachko, A. M., Vakaliuk, A. V., Matushko, I. P., Mischanchuk, O. V., Tsapyuk, G. G., Boldyrieva, O. Y., & Lisnyak, V. V. (2023). Preparation and electromagnetic microwave absorption performances of sulfured and oxidized polyacrylonitrile carbon fibers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 751(1), 1–9. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073045>
- Kim, J., Park, J., Lee, J., Lim, W., Jo, C., & Lee, J. (2021). Biomass-derived P,N self doped hard carbon as bifunctional oxygen electrocatalyst and anode material for seawater batteries. *Adv. Funct. Mater.* 31(22), 2010882. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010882>
- Lai, Q. X., Zheng, J., Tang, Z. M., Bi, D., Zhao, J. X., & Liang, Y. Y. (2020). Optimal configuration of N-doped carbon defects in 2D turbostratic carbon nanomesh for advanced oxygen reduction electrocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 11999–12006. <https://doi.org/10.1002/ange.202000936>
- Liu, Z., Zhou, Q. L., Zha, B., Li, S. L., Xiong, Y. Q., & Xu, W. J. (2020). Few-layer N-doped porous carbon nanosheets derived from corn stalks as a

bi-functional electrocatalyst for overall water splitting. *Fuel*, 280, 118567. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020>

Mukti, N. I. F., Ariyanto, T., Sediawana, W. B., & Prasetyo, I. (2021). Oxygen-enriched surface modification for improving the dispersion of iron oxide on a porous carbon surface and its application as carbon molecular sieves (CMS) for CO₂/CH₄ separation. *RSC Adv.*, 11, 36782–36791. <https://doi.org/10.1039/D1RA07481D>

Nicolae, S. A., Szilágyi, P. Á., & Titirici, M. M. (2020). Soft templating production of porous carbon adsorbents for CO₂ and H₂S capture. *Carbon*, 169, 193–204. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.064>

Stavropoulos, G. G., Samaras, P., & Sakellariopoulos, G. P. (2008). Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2–3), 414–421. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.005>

Yue, L. M., Xia, Q. Z., Wang, L. W., Wang, L. L., Dacosta, H., Yang, J., et al. (2018). CO₂ adsorption at nitrogen doped carbons prepared by K₂CO₃ activation of urea-modified coconut shell. *J. Colloid Interface Sci.*, 511, 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.040>

References

- Diyuk, V. E., Vakaliuk, A. V., Tsapyuk, G. G., Yatsymyrskiy, A. V., Mariychuk, R., Boldyrieva, O. Y., & Lisnyak, V. V. (2023). Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on nanoporous activated carbons: Effect of surface chemistry. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 751(1), 137–148. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073538>
- Diyuk V. E., Grishchenko L. M., Vakaliuk A. V., Mischanchuk A. V., Khaminets S. G., Mariychuk R., & Boldyrieva O. Yu. (2021). Aminated nanoporous activated carbon fibers: Adsorption materials for the recovery of Cu(II) and Cd(II) ions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 720(1), 47–64. <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905282>
- Dong, Y., Zhang, Q., Tian, Z., Li, B., Yan, W., Wang, S., et al. (2020). Ammonia thermal treatment toward topological defects in porous carbon for enhanced carbon dioxide electroreduction. *Adv. Mater.*, 32(28), 2001300. <https://doi.org/10.1002/adma.202001300>
- Fan, L., Xie, H., Hu, Y., Cai, Z., Apparao, M. R., Zhou, J., et al. (2023). A tailored electrolyte for safe and durable potassium ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 16, 305–315. <https://doi.org/10.1039/D2EE03294E>
- Grishchenko, L. M., Moiseienko, V. A., Goriachko, A. M., Vakaliuk, A. V., Matushko, I. P., Mischanchuk, O. V., Tsapyuk, G. G., Boldyrieva, O. Y., & Lisnyak, V. V. (2023). Preparation and electromagnetic microwave absorption performances of sulfured and oxidized polyacrylonitrile carbon fibers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 751(1), 1–9. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073045>
- Kim, J., Park, J., Lee, J., Lim, W., Jo, C., & Lee, J. (2021). Biomass-derived P,N self doped hard carbon as bifunctional oxygen electrocatalyst and anode material for seawater batteries. *Adv. Funct. Mater.* 31(22), 2010882. <https://doi.org/10.1002/adfm.202010882>
- Lai, Q. X., Zheng, J., Tang, Z. M., Bi, D., Zhao, J. X., & Liang, Y. Y. (2020). Optimal configuration of N-doped carbon defects in 2D turbostratic carbon nanomesh for advanced oxygen reduction electrocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, 11999–12006. <https://doi.org/10.1002/ange.202000936>
- Liu, Z., Zhou, Q. L., Zha, B., Li, S. L., Xiong, Y. Q., & Xu, W. J. (2020). Few-layer N-doped porous carbon nanosheets derived from corn stalks as a bi-functional electrocatalyst for overall water splitting. *Fuel*, 280, 118567. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020>
- Mukti, N.I.F., Ariyanto, T., Sediawana, W.B., & Prasetyo, I. (2021). Oxygen-enriched surface modification for improving the dispersion of iron oxide on a porous carbon surface and its application as carbon molecular sieves (CMS) for CO₂/CH₄ separation. *RSC Adv.*, 11, 36782–36791. <https://doi.org/10.1039/D1RA07481D>
- Nicolae, S. A., Szilágyi, P. Á., & Titirici, M. M. (2020). Soft templating production of porous carbon adsorbents for CO₂ and H₂S capture. *Carbon*, 169, 193–204. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.064>
- Stavropoulos, G. G., Samaras, P., & Sakellariopoulos, G. P. (2008). Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2–3), 414–421. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.005>
- Yue, L. M., Xia, Q. Z., Wang, L. W., Wang, L. L., Dacosta, H., Yang, J., et al. (2018). CO₂ adsorption at nitrogen doped carbons prepared by K₂CO₃ activation of urea-modified coconut shell. *J. Colloid Interface Sci.*, 511, 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.040>

Отримано редакцією журналу / Received: 17.09.24

Прорецензовано / Revised: 27.09.24

Схвалено до друку / Accepted: 30.09.24

Vitaliy DIYUK, PhD (Chem.), Assoc. Prof.

ORCID ID: 0000-0001-5183-5444

e-mail: vdiyuk@gmail.com

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE ACTIVATED CARBON MODIFIED WITH 2-PHENYLPROPENE

Background. Application of porous carbon materials in various adsorption-catalytic and electrochemical processes requires optimization of their structural-sorption parameters and chemical properties of the surface layer. Modification of carbon materials with heteroatoms allows to significantly change its acid-base and hydrophilic-hydrophobic properties, which significantly expands the limits of application. A promising

method of increasing the reactivity of the surface of carbon materials is the preparation of precursor materials that contain highly specific centers capable of further modification and preservation of the developed porous structure. This work is devoted to the study of the functionalization of the carbon surface with 2-phenylpropene (PhP) and to the study of its physicochemical properties and reactivity.

M e t h o d s . Activated carbon was modified with 2-phenylpropene followed by its (oligo)polymerization and sulfonated with oleum. The surface morphology of the samples was studied by scanning electron microscopy (SEM), the specific surface area and the total pore volume were determined by the method of low-temperature nitrogen adsorption-desorption. The concentration of surface acid centers was determined by the titrimetric method. The thermal stability of the surface layer and the content of applied PhP in the modified samples were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The mechanisms of decomposition of the surface layer of the modified samples were studied by the method of thermoprogrammed desorption mass spectrometry (TPD-MS). The catalytic activity of the samples was studied in the model reaction of gas-phase dehydration of propan-2-ol.

R e s u l t s . Modification of activated carbon with 2-phenylpropene, followed by its (oligo)polymerization, is an effective method of increasing the concentration of active surface centers. This method allows introducing up to 0.77 mmol/g of thermally stable forms of PhP, capable of further sulfonation, into the surface layer of activated carbon. Studies of nitrogen adsorption-desorption demonstrate moderate changes in the specific surface area and porosity of activated carbon with the preservation of significant adsorption capacity. The methods of thermogravimetric analysis and thermoprogrammed desorption proved the high thermal stability of applied forms of 2-phenylpropene in the temperature range of 30–230 °C. Sulfated samples contain up to 0.72 mmol/g of strongly acidic SO₃H groups and can be used as heterogeneous acid-base catalysts.

C o n c l u s i o n s . Modification of activated carbon with 2-phenylpropene followed by its (oligo)polymerization is an effective method of increasing the concentration of active surface centers and obtaining heterogeneous acid-base catalysts containing up to 0.72 mmol/g of strongly acidic SO₃H groups.

K e y w o r d s : activated carbon, surface modification, thermogravimetric analysis, acid-base catalysts.

Автор заявляє про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The author declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.