

Н.В. Гузенко ¹, П. Лодевик ², К. Ласло ³, М. Томмас ⁴

ОСОБЛИВОСТІ АДСОРБЦІЇ ПАРІВ ВОДИ НА МІКРО- І МЕЗОПОРИСТИХ АКТИВОВАНИХ ВУГІЛЛЯХ

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: guznataliia@gmail.com

² Королівська військова академія, відділ хімії
Renaissancelaan 30, B-1000 Брюссель, Бельгія

³ Будапештський технологічний та економічний університет
Budafoki 8, H-1111, Будапешт, Угорщина

⁴ Quantachrome Instruments, 1900 Corporate Dr, Бойнтон-Біч, FL 33426, США

Дослідження адсорбційної поведінки молекул води на поверхні пористих вугільних матриць має велике значення, оскільки вологість зовнішнього середовища може помітно впливати на адсорбційну здатність вугільних сорбентів по відношенню до тих чи інших речовин. Крім того, вимірювання ізотерм адсорбції води може бути використано для аналізу пористої структури активованого вугілля (АУ). В роботі досліджено взаємозв'язок між адсорбційними характеристиками серії зразків активованого вугілля (Norit, Нідерланди) з близькими значеннями величин питомої площі поверхні, але різним розподілом пор за розмірами (різним об'ємом мікро- та мезопор), по відношенню до води та їх внутрішньою структурою, визначеною на основі ізотерм адсорбції азоту, а також хімічним складом та природою первинних адсорбційних центрів поверхні. Методами термогравіметричного аналізу (ТГА), термо-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) визначено якісний та кількісний склад поверхні досліджуваних зразків; показано, що мезопористі АУ містять більшу загальну кількість поверхневих кисневмісних комплексів, ніж мікропористі зразки. Адсорбційні та десорбційні гілки ізотерм адсорбції води для мікропористих зразків активованого вугілля наближаються одна до одної і дають плато при високому відносному тиску. При цьому, адсорбційна ємність мікропористих зразків по відношенню до води відповідає їх об'єму мікропор, визначеному з ізотерм адсорбції азоту. На відміну від цього, для мезопористого вугілля при високому відносному тиску спостерігається поступове наростання поглинання води та існування широких петель гістерезису. Більш того, максимальні значення адсорбції води в цьому випадку значно перевищують обсяги мікропор і, по всій видимості, обумовлені капілярною конденсацією в нижніх межах діапазону мезопор. Тим не менше, загальні об'єми поглинання води як для мікро-, так і для мезопористих зразків активованого вугілля значно менші, ніж загальний об'єм пор, визначений з ізотерм адсорбції азоту. Це може бути пов'язано з механізмом кластерного заповнення пор, в якому густина води менше, ніж її об'ємна густина. Крім того, ймовірно, вода не здатна конденсуватися у мезопорах великого розміру.

Ключові слова: активоване вугілля, адсорбція азоту, характеристика структури пор, первинні адсорбційні центри, ізотерми адсорбції води

ВСТУП

Адсорбція молекул води на вугільних сорбентах має ряд особливостей у порівнянні з адсорбцією неполярних речовин [1–4]. Закономірності та особливості адсорбції парів води обумовлені, перш за все, схильністю полярних молекул води до утворення водневих зв'язків при одночасно відносно слабких дисперсійних взаємодіях з поверхнею вуглецю [1, 2, 4]. При цьому однією з характерних властивостей, яка значною мірою визначає області застосування вугільних сорбентів, є їхня відносна гідрофобність [5–7]. Проте в

залежності від пористості і хімічного стану поверхні, які можуть змінюватися протягом тривалого зберігання або довготривалого використання адсорбентів, вологість середовища може помітно впливати на адсорбційну здатність вугільних сорбентів по відношенню до тих чи інших речовин [8–10]. У зв'язку з цим важливе практичне значення має дослідження особливостей і закономірностей адсорбції водяної пари з метою розуміння впливу попередньо адсорбованої води на проривні характеристики вуглецевих фільтрів.

В свою чергу, для розуміння механізму адсорбції парів води, насамперед, необхідно

знати характеристики структури пор, а також хімічний склад поверхні та природу первинних центрів адсорбції досліджуваного активованого вугілля (АУ) [1, 4, 6, 11–17].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали. Для дослідження в роботі було обрано три пари активованого вугілля (Norit, Нідерланди) з близькими значеннями величин питомої площі поверхні, але різним розподілом пор за розмірами (різним об'ємом мікропор по відношенню до об'єму мезопор). Зразкам Norit з кодами 110362, 110168, 110361, 110456, 110680 та 110104 для спрощення в роботі були присвоєні номери 1, 2, 3, 4, 5, та 6 відповідно.

Сорбція азоту. Характеристики структури пор досліджуваних матеріалів визначали за допомогою методу адсорбції азоту (при 77 К). Ізотерми адсорбції вимірювали на Autosorb-1 (Quantachrome instruments, США). Перед вимірюванням зразки дегазували у вакуумі (10^{-5} – 10^{-6} Торр) при 100 °С протягом 24 год. Вбудоване програмне забезпечення Quantachrome (AS1Win, версія 1.53) було використано для здійснення збору та обчислення даних.

Термогравіметричний аналіз (ТГА). Експерименти з ТГА аналізу були виконані на Mettler Toledo TGA/SDTA 851 Star system thermobalance (Швейцарія). У типовому експерименті близько 20 мг наважки зразку нагрівали в алюмінієвій чашці зі швидкістю 10 °С/хв до 1050 °С в атмосфері аргону Ar (або азоту N₂), із швидкістю продувки 60 см³/хв.

Термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія (ТПД-МС). Гази та пари, які виділялися під час термогравіметричного аналізу, постійно контролювалися за допомогою Pfeiffer Vacuum Introduces ThermoStar™ Gas Analysis System (Німеччина). Інтенсивність виділеної маси (A), а також концентрації CO, CO₂ та H₂O (%) в потоці Ar або N₂, час та температура реєструвалися системою автоматизованого збору даних.

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС). Вимірювання РФ-спектрів проводилось за допомогою напівсферичного аналізатора енергії електронів Clam 2 (XPS) та подвійного анодного джерела рентгенівського випромі-

нювання XR3E2 (VG Microtech), з використанням немонохроматичного випромінювання MgK_α (1253.6 eV). Базовий тиск аналітичної камери становив $5 \cdot 10^{-7}$ Па. Спочатку для усіх зразків були записані спектри енергії зв'язку в широкому інтервалі сканування 0–1000 eV при енергії проходу 50 eV. Деталізовані спектри основних складових елементів (сигнали C1s та O1s) високої роздільної здатності записувались з кроком в 0.05 eV при енергії проходу 20 eV. Дані по інтенсивності площі піку були отримані після віднімання фону. Лінії C1s та O1s спектрів високої роздільної здатності розкладалися на Гаусові компоненти методом пікового синтезу.

Сорбція води. Ізотерми адсорбції води визначали при 293 К з використанням приладу Hydrosorb (Quantachrome instruments, США). Перед вимірюваннями адсорбції зразки були вакуумовані при 150 °С та тиску 10^{-6} Торр протягом 12 год.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Визначення характеристик структури пор активованого вугілля. Ізотерми адсорбції азоту на зразках досліджуваного активованого вугілля мають форми, подібні до ізотермії типу IV (за класифікацією IUPAC) (рис. 1) [7, 18].

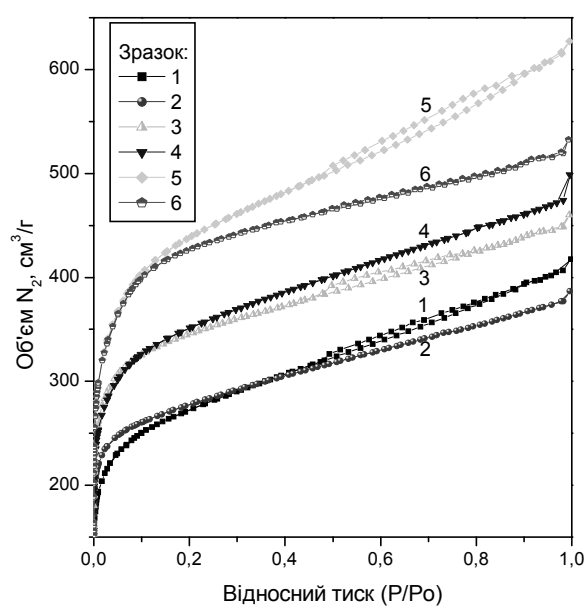


Рис. 1. Ізотерми адсорбції азоту при 77 К для зразків досліджуваного активованого вугілля

Крутий підйом в першій частині ізотерм вказує на наявність значної кількості мікропор у всіх досліджуваних зразках. Вузькі гістерезисні петлі між гілками адсорбції та десорбції, що спостерігаються при відносному тиску $p/p_0 > 0.5$ для зразків 1, 3 та 5, можна пояснити капілярною конденсацією адсорбату в нижніх межах діапазону мезопор (2–50 нм) [19, 20]. Саме ці зразки (1, 3 та 5) умовно були віднесені до «мезопористих» вугільних сорбентів. Збільшення нахилу кривих при високому відносному тиску ($p/p_0 = 1$) вказує на наявність зовнішньої поверхні. Розрахунки величин питомої площі поверхні, об'єму пор, середньої ширини пор та розподілу пор за розмірами для зразків активованого вугілля здійснювали за допомогою методів DR, DFT

та ВЈН. Об'єм мезопор визначали як різницю між загальним об'ємом пор та об'ємом мікропор. Порівняльні дані для різних методів представлені в таблицях 1 та 2.

Аналіз даних, наведених у таблицях 1 і 2, свідчить, що розрахунок структурних параметрів, таких як загальний об'єм пор та об'єм мікро- та мезопор, за допомогою різних методів (DR, DFT і ВЈН) дає близькі результати для кожного із зразків активованого вугілля. Одночасно кожна пара вугілля з близькими значеннями питомої поверхні $S_{\text{птг}}$ (а саме зразки 1 і 2; 3 і 4; 5 і 6) має приблизно однакові об'єм мікропор $V_{\text{мікро}}$ (і, мабуть, мікропористу структуру), але різну кількість мезопор $V_{\text{мезо}}$ і, як наслідок, різний загальний об'єм пор $V_{\text{заг}}$.

Таблиця 1. Структурні характеристики зразків активованого вугілля, визначені з ізотерм адсорбції азоту

Код зразку	Питома поверхня $S_{\text{птг}}$, м ² /г	Загальний об'єм пор $V_{\text{заг}}$ ($p/p_0=0.98$), см ³ /г	Площа мікропор $S_{\text{мікро}}$ (DR), м ² /г	Об'єм мікропор $V_{\text{мікро}}$ (DR), см ³ /г	Енергія адсорбції E_0 , кДж/моль	Середня ширина пор, нм	Об'єм мезопор $V_{\text{мезо}}$, см ³ /г
1	997	0.63	973	0.35	19.3	1.35	0.28
2	1029	0.56	1056	0.38	22.8	1.14	0.21
3	1295	0.70	1307	0.47	19.9	1.31	0.23
4	1296	0.74	1257	0.45	20.0	1.30	0.29
5	1628	0.95	1546	0.55	17.9	1.45	0.40
6	1604	0.81	1532	0.55	18.1	1.44	0.26

Таблиця 2. Структурні характеристики зразків активованого вугілля, визначені з ізотерм адсорбції азоту

Код зразку	Об'єм пор (DFT), см ³ /г	Об'єм мікропор $V_{\text{мікро}}$ (DFT) (<2 нм), см ³ /г	Об'єм мезопор $V_{\text{мезо}}$ (DFT), см ³ /г	Кумулятивна десорбційна площа поверхні ВЈН, м ² /г	Об'єм мезопор $V_{\text{мезо}}$ (ВЈН), см ³ /г
1	0.58	0.33	0.25	729	0.32
2	0.54	0.36	0.18	508	0.23
3	0.64	0.46	0.19	741	0.25
4	0.68	0.45	0.23	899	0.29
5	0.88	0.55	0.33	1291	0.41
6	0.73	0.56	0.17	1195	0.23

«Мезопористі» зразки активованого вугілля, які дають петлі гістерезису між адсорбційними та десорбційними гілками ізотерм адсорбції азоту (зразки 1, 3 та 5), загалом, мають більший об'єм мезопор, ніж «мікропористі» зразки (2, 4 та 6). Це правило не спрацьовує лише у випадку пари активованого вугілля 3 та 4 (див. Таблиці 1 і 2). Основна відмінність у структурі пор

«мезопористих» та «мікропористих» зразків, яку можна спостерігати за допомогою аналізу розподілу пор за розмірами (DFT – щільна поря, рівноважна модель NLDFТ), полягає в наявності додаткової пористості в діапазоні ширини пор 3.5–4.5 нм (рис. 2). При цьому для всіх зразків зі збільшенням площі питомої поверхні спостерігається збільшення об'єму пор с діаметром в діапазоні 1–2 нм.

Дослідження хімічного складу поверхні активованого вугілля методами термогравіметричного аналізу та температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії. Для визначення хімічного складу поверхні досліджуваних зразків активованого вугілля визначали їх термічну деградацію методами ТГА та ТПД-МС.

Форми кривих ТГА досліджуваних зразків активованого вугілля показують, що видалення парів фізично адсорбованої води зазвичай закінчується при 120–150 °С (рис. 3). Крім того, в досліджуваних зразках спостерігаються зміщення максимуму піку випаровування води до більш низької температури при збільшенні площі питомої поверхні (та об'єму мікропор) (рис. 3 б).

Втрата маси у всьому діапазоні температур вище 150 °С свідчить про багатоступеневе розкладання активованого вугілля з утворенням газоподібних продуктів реакції. Одночасно для «мезопористих» зразків (1, 3 та 5) спостерігаються більш виражені піки розкладання з температурними максимумами при 660–690 °С, що вказує на наявність додаткових функціональних груп на поверхні цього вугілля (рис. 3 б).

За даними ТПД-МС основними масами продуктів, що виділялися під час термогравіметричного розкладання зразків досліджуваного активованого вугілля, були маси 18, 28 та 44, які відповідають молекулам води H_2O , оксиду вуглецю CO та діоксиду вуглецю CO_2 відповідно.

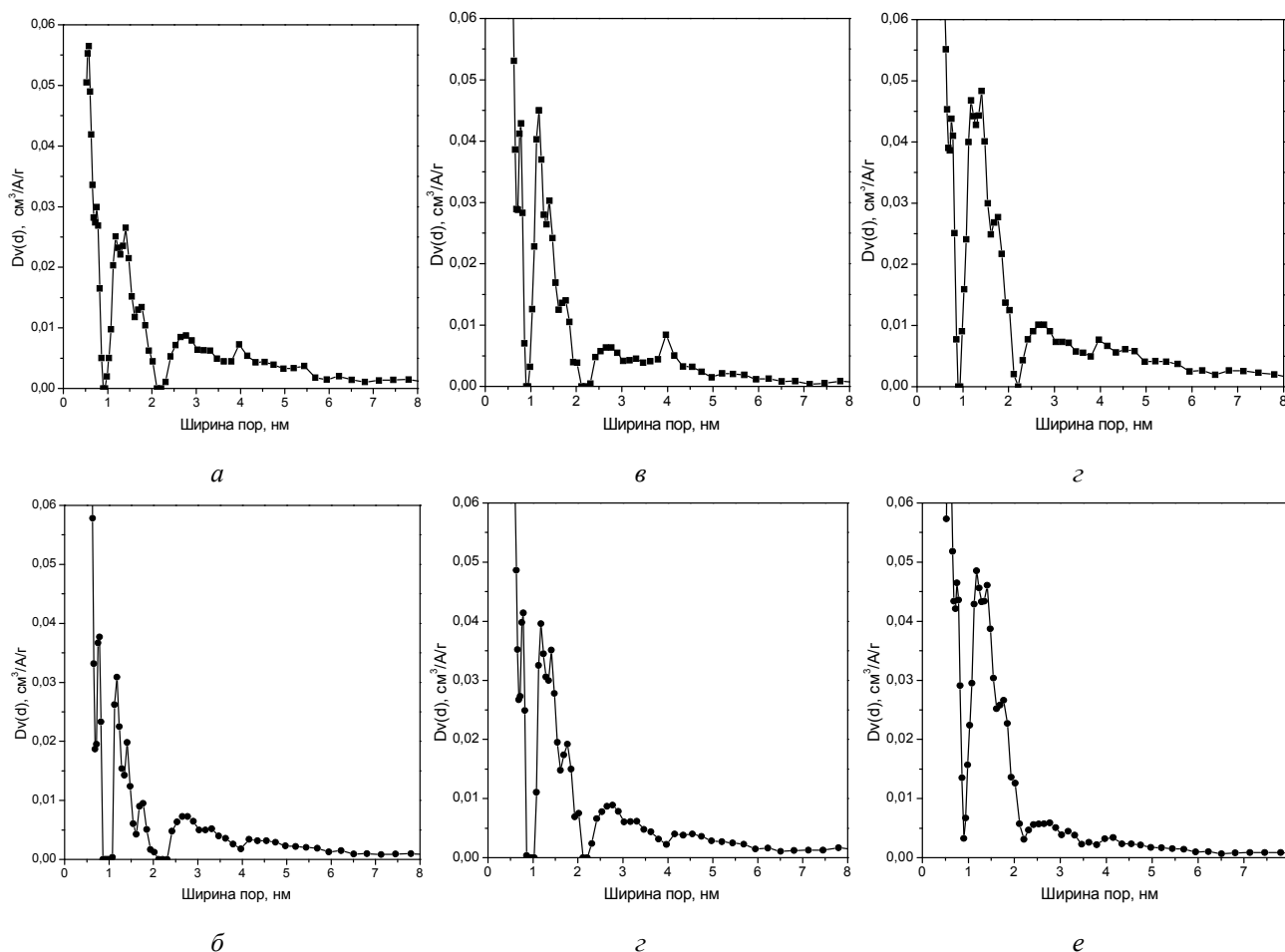


Рис. 2. Розподіл пор за розмірами, отриманий методом DFT-аналізу ізотерм адсорбції азоту, для зразків активованого вугілля 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д) та 6 (е)

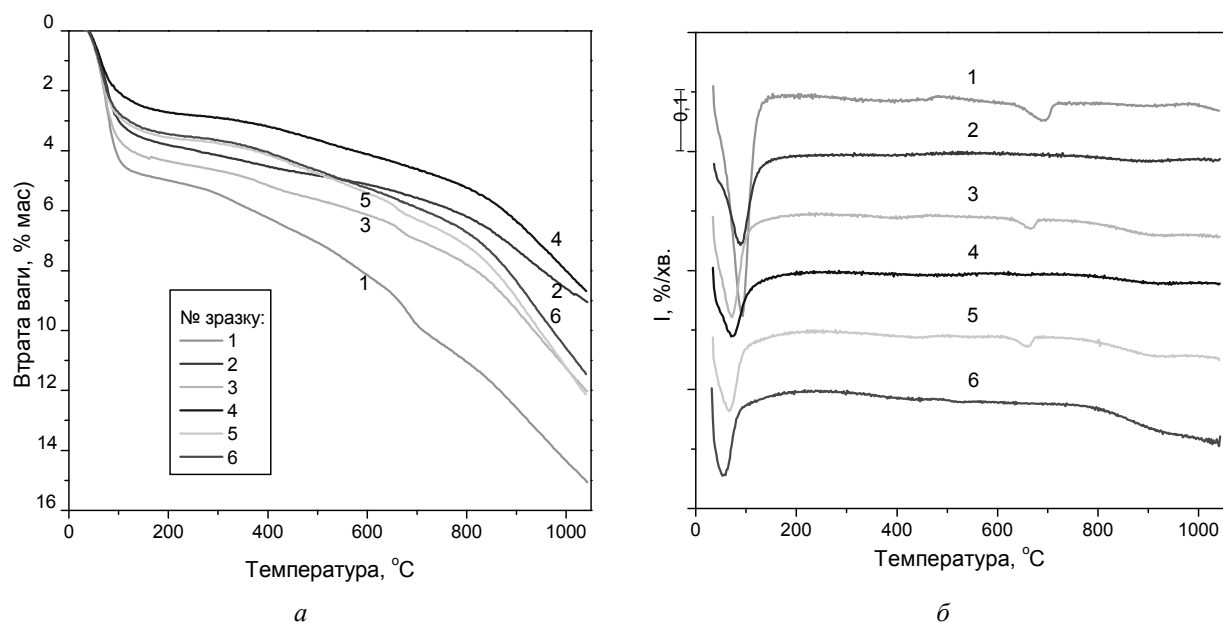


Рис. 3. ТГ (*a*) та ДТГ (*б*) криві зразків активованого вугілля (в атмосфері Ar)

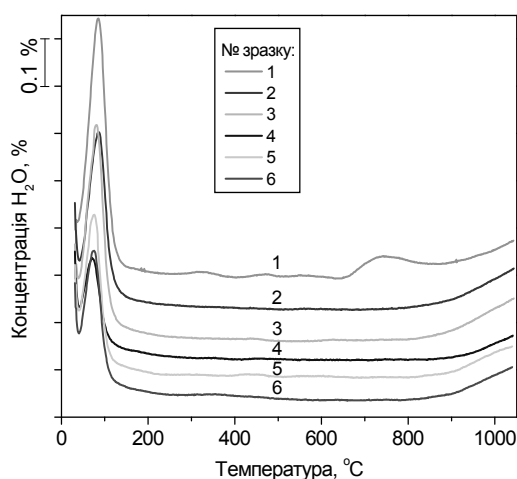


Рис. 4. Залежність концентрації виділеної води H_2O ($m/z = 18$) від температури для зразків активованого вугілля (дані ТПД-МС; в потоці Ar)

ТПД спектри 18, 28 та 44 мас мають досить схожі форми та близькі положення піків для всіх зразків активованого вугілля, що додатково свідчить про значну близькість складу їх поверхонь. Максимуми десорбції води H_2O ($m/z = 18$) у ТПД спектрах спостерігається при температурах нижче $100\text{ }^\circ\text{C}$, де десорбуються слабо зв'язані фізично адсорбовані молекули води [21]. Це вказує на те, що вода не є продуктом розкладання поверхневих гідроксильних груп у випадку досліджених зразків активованого вугілля (рис. 4).

Профілі виділення діоксиду вуглецю CO_2 ($m/z = 44$) мають широкі смуги з декількома максимумами поблизу $120, 400, 520, 670\text{--}690$ та $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 5).

Джерелами низькотемпературної десорбції CO_2 можуть бути поверхневі центри, що містять карбоксильні групи, які є менш стабільними [22]. Виділення діоксиду вуглецю при більш високих температурах ($400\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$) може бути пояснено наявністю стабілізованих карбоксильних груп, ангідридів або лактонів [21–23].

Характеристичні піки, центровані в межах 670–690 °С, які спостерігаються на кривих ДТГ та МС «мезопористих» зразків (1, 3, та 5), можуть бути ідентифіковані як розкладання карбонату кальцію (як буде показано далі методом РФС, наявність кальцію є відмінною рисою цього вугілля) [24, 25]. Крім того, десорбція CO₂ для всіх зразків залишалася значно високою в кінцевій точці вимірювання (при температурі 1050 °С); таким чином, деякі оксиди залишалися на поверхні активованого вугілля в кінцевій точці ТПД-МС (рис. 5). Десорбція CO₂ при цих температурах, вірогідно, визначається наявністю кислотно-ангідридних та/або лактонових груп [21].

Виділення оксиду вуглецю CO ($m/z = 28$) починається при більш високих температурах і має основні максимуми при 900 °С (рис. 8). За літературними даними, у цьому діапазоні температур (700–980 °С) з виділенням CO можуть розкладатися фенольна, ефірна, карбонільна та хінонова групи [21–23].

Десорбція CO з зразка при температурах вище 1000 °С може бути пов'язана з присутністю карбонільних, піронових [23] та/або напівхінонових груп [21].

Для того, щоб порівняти всі результати, розраховували кількість десорбованих H₂O, CO та CO₂ для кожного зразка. Метод калібрування базувався на використанні солей K₂C₂O₄·H₂O та CaCO₃, які можуть бути застосовані для визначення CO (H₂O) та CO₂ відповідно [21]. Результати були отримані в молях газів, що десорбувалися з 1.00 г зразка (таблиця 3).

Дані, отримані з аналізу ТПД-МС спектрів, вказують на те, що «мезопористі» зразки (1, 3 та 5) містять більшу загальну кількість поверхневих кисневмісних комплексів, які десорбуються у вигляді CO і CO₂ груп при нагріванні до 1050 °С, ніж «мікропористі» зразки активованого вуглецю. Ці дані узгоджуються з результатами термогравіметричного аналізу (таблиця 3).

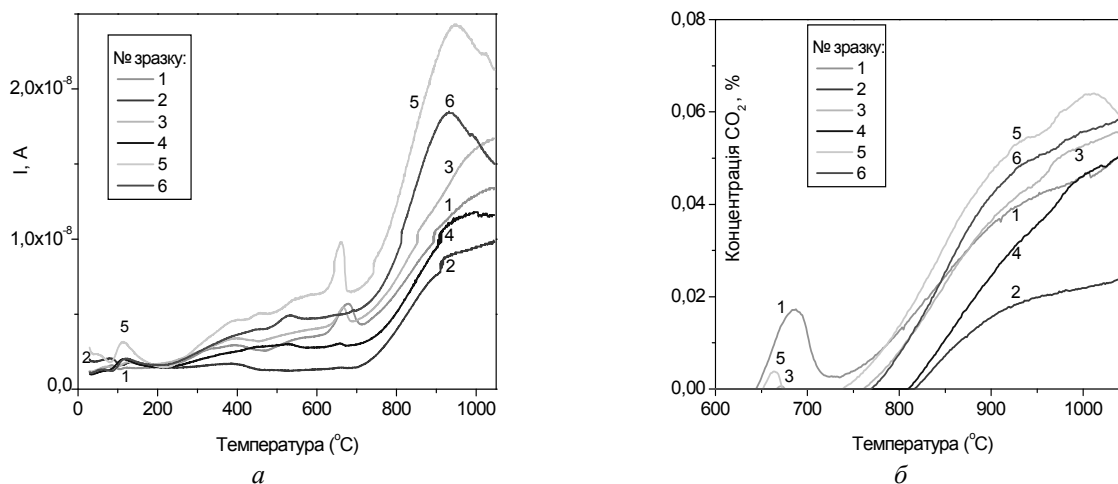


Рис. 5. ТПД-МС спектри CO₂ ($m/z = 44$) (а) та залежність концентрації виділеного діоксиду вуглецю від температури для зразків активованого вугілля (дані ТПД-МС; в потоці Ar) (б)

Таблиця 3. Втрата ваги та вміст поверхневих груп за даними ТГА та ТПД-МС аналізу

Номер зразку	Дані ТГА			Дані ТПД-МС						
	Втрата ваги, % мас.			C _{H2O} , ммоль/г	C _{H2O} , % мас.	C _{CO} , ммоль/г	C _{CO2} , ммоль/г	C _{CO} , % мас.	C _{CO2} , % мас.	C _(CO+CO2) , % мас.
	загальна	30-120 °С (H ₂ O _{дес.})	120-1050 °С							
1	15.06	4.62	10.44	2.70	4.86	0.42	1.72	1.18	7.57	8.75
2	9.05	3.32	5.73	1.92	3.46	0.29	0.63	0.81	2.79	3.61
3	12.04	3.95	8.09	2.12	3.82	0.61	1.62	1.71	7.12	8.84
4	8.68	2.28	6.40	1.36	2.45	0.40	1.16	1.11	5.11	6.22
5	12.14	3.13	9.01	1.75	3.14	0.91	2.02	2.55	8.88	11.43
6	11.46	2.99	8.47	1.73	3.11	0.56	1.73	1.57	7.59	9.17

Характеризація поверхні вуглецевих матеріалів методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Склад поверхні та хімічний стан зразків активованого вугілля також було досліджено методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС).

РФ спектри, записані у широкому інтервалі сканування, крім вмісту двох основних складових елементів (вуглецю $C1s$ та кисню $O1s$), вказують на існування в поверхневих шарах активованого вугілля

також калію $K2s$, фтору $F1s$ та кальцію $Ca2p$. Вміст основних елементів на поверхні зразків досліджуваного активованого вугілля наведено в Таблиці 4. Слід зазначити, що наявність кальцію Ca є специфічною ознакою «мезопористих» зразків, що може бути обумовлене складом сировини, з якої було синтезоване це вугілля. Крім того, «мезопористі» зразки мають більш високі ступені окиснення поверхні (тобто більший вміст кисню), ніж «мікропористі» зразки.

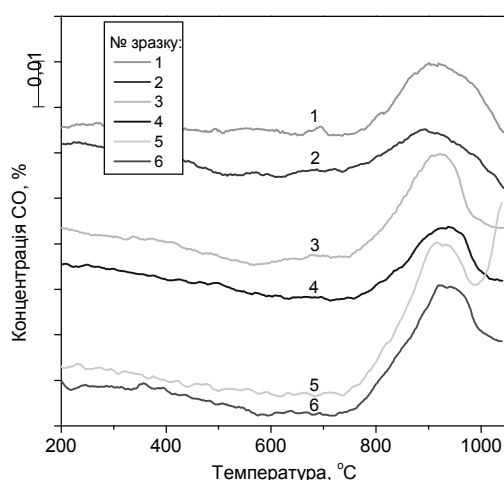


Рис. 6. Залежність концентрації виділеного оксиду вуглецю CO ($m/z = 28$) від температури (в потоці Ar) для зразків активованого вугілля (дані TPD-MS)

Таблиця 4. Склад поверхневих шарів активованого вугілля, визначений з аналізу РФ-спектрів

Код зразку	Загальна площа		Вміст елемента, % атомних				
	C	O	$C1s$	$O1s$	$K2s$	$F1s$	$Ca2p$
1	4694.1	788.4	82.8	14.1	0.8	0.3	2.0
2	4166.1	367.3	90.4	8.0	0.9	0.8	0.0
3	3862.3	486.8	87.1	10.7	0.9	0.4	0.9
4	4524.2	339.4	91.9	6.9	0.7	0.4	0.2
5	4423.0	535.0	88.2	9.7	1.1	0.2	0.8
6	3959.8	361.1	88.5	9.6	1.3	0.5	0.0

В поверхневих шарах досліджених вуглецевих матеріалів, шляхом розкладання кожного спектра високої роздільної здатності $C1s$ на піки, можна знайти шість типів атомів вуглецю (табл. 5). Величини енергії зв'язку ($E3$) в спектрах $C1s$ склали [26–33] $E3 = 284.2$ – 284.4 eV (пік I), що відносять до аморфного графітового вуглецю; $E3 = 285.1$ – 285.3 eV (пік II) – атому вуглецю у складі C-H, C-H₂-груп, вуглеводнів; $E3 = 286.0$ – 286.2 eV (пік III)

– вуглець, який присутній у спирті (C-O-H), фенольній або ефірній (C-O-C) групах; $E3 = 287.7$ – 287.9 eV (пік IV) – вуглець карбонільних (C=O), хінонових груп або F-зв'язаний вуглець (C-F); $E3 = 289.9$ – 290.1 eV (пік V) – карбоксильний (C(O)-OR), у складі ефірних груп (O-C=O) або вуглець у карбонаті (O-C(O)-O); та $E3 = 292.3$ – 292.5 eV (пік VI) – 2F-зв'язаний вуглець (-CH₂-CF₂-) або C у політетрафторетилені (-CF₂-CF₂-).

З аналізу РФС видно, що «мезопористі» вуглеводи (1, 3, та 5) мають в складі своїх поверхонь відносно інтенсивніші піки з значеннями енергії зв'язку $EZ = 286.0\text{--}286.2$ eV (пік III), які можна ідентифікувати як такі, що походять з спиртових або ефірних груп, і менш інтенсивні піки з $EZ = 285.1\text{--}285.3$ eV (пік II), які відповідають вуглеводням.

У РФ спектрах $O1s$ були виділені чотири типи кисню (табл. 5). Найбільш імовірно, що пік I при більш низьких енергіях зв'язку

($EZ = 530.4\text{--}531$ eV) відповідає немістковому кисню в $-O-Me$ (де $Me = K$ або Ca) [26, 27, 32]; пік II ($EZ = 531.8\text{--}532.6$ eV) може бути віднесений до атому кисню у карбонільних функціональних групах ($C=O$, $O-C=O$); пік III ($EZ = 533.4\text{--}534$ eV) до $C-O$ кисню в ефірі ($C-O-C=O$), ангідриді, лактоні або в карбоновій кислоті [26, 27]; пік IV ($EZ = 535.2\text{--}536.1$ eV), згідно літературних джерел [28–31], відносять до хемосорбованого O_2 , адсорбованої або об'ємної води відповідно.

Таблиця 5. Положення піків та кількісний розподіл C-структур на поверхні активованого вугілля із спектрів $C1s$ та O-структур із спектрів $O1s$

Номер зразку	Вміст компонентів (% атомних)									
	C-структури						O-структури			
	I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV
1	48.1	17.4	17.5	7.6	6.3	3.1	13.9	19.6	24.2	42.3
2	54.9	23.0	8.7	6.3	5.1	1.9	11.5	33.1	43.5	11.9
3	51.8	20.9	12.7	6.9	5.5	2.2	11.2	21.4	37.3	30.0
4	55.8	20.4	9.3	6.0	6.1	2.3	6.7	27.1	52.6	13.6
5	56.1	16.4	12.0	7.1	6.2	2.3	8.4	33.3	33.1	25.1
6	54.3	26.0	5.1	6.9	6.1	1.6	12.7	46.8	32.3	8.3

«Мікропористим» зразкам (2, 4 та 6) відповідають відносно більші піки з енергією зв'язку $EZ = 531.8\text{--}532.6$ eV (пік II), що, ймовірно, пов'язано з наявністю атомів кисню карбонільних груп, та з $EZ = 533.4\text{--}534$ eV (пік III), що може бути віднесено до ефірів, ангідридів, лактонів або карбонової кислоти; тоді як основною відмінністю «мезопористого» активованого вугілля є більш інтенсивні піки з $EZ = 535.2\text{--}536.1$ eV (пік IV), які, ймовірно, пов'язані з адсорбованою або об'ємною водою.

Детальне порівняння методів, які були використані для характеристики складу поверхні досліджуваних сорбентів (ТГА, ТПД-МС та РФС), показують, що метод РФС дає більш високі значення загального вмісту кисню на поверхні активованого вугілля (таблиця 6). Це можна пояснити тим, що в кінці ТПД-експериментів ми не мали повного видалення органіки з поверхні активованого вугілля, як це вже було зазначено вище. Ще однією причиною явища, що спостерігалось, може бути те, що на поверхні досліджуваного вугілля існують кисневмісні групи, які не можуть бути видалені як CO або CO_2 під час ТПД-експериментів (наприклад, кисень у

неорганічних оксидах). Тим не менш, тенденція зміни загальної кількості кисню в зразках активованого вугілля (вище для «мезопористих» зразків у кожній парі вуглецю з близькими значеннями величини питомої поверхні) залишається практично однаковою незалежно від методу дослідження.

Ізотерми адсорбції парів води на поверхні активованого вугілля. Ізотерми адсорбції води на зразках досліджуваного активованого вугілля відповідають ізотермам типу V [3, 5, 8, 11, 14, 34] (рис. 7). Адсорбція води починається з надзвичайно низького відносного тиску p/p_0 для всіх зразків; при цьому ізотерми мають помітні опуклі (дугоподібні) частини, які можна пояснити існуванням ультрамікропористості в зразках активованого вугілля або значною кількістю поверхневих активних центрів (функціональних груп кисню) та переважною адсорбцією води на них [1, 6, 11]. Затим адсорбція води збільшується майже лінійно з ростом відносного тиску до $p/p_0 = 0.4$. Далі при $p/p_0 = 0.45\text{--}0.6$ спостерігається стрімке збільшення кількості адсорбованої води, пов'язане з її капілярною конденсацією в

нижніх межах діапазону в мікропорах. Особливості заповнення об'єму пор для кожної пари активованого вугілля з близьким значенням величини питомої поверхні при

середніх відносних тисках (крутий підйом ізотерм відбувається приблизно з тією ж величиною p/p_0), вказує на подібність їх мікропористих структур.

Таблиця 6. Концентрація кисневмісних груп та загальний вміст кисню на поверхні зразків активованого вугілля, визначені за допомогою методів термогравіметричного аналізу (ТГА), температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС)

Код зразку	Концентрація кисневмісних груп (CO+CO ₂) % мас.		Загальний вміст кисню % атомні		
	ТГА	ТПД-МС	ТПД-МС	РФС	
1	10.44	8.75	4.71	14.1	
2	5.73	3.61	1.88	8	
3	8.09	8.84	4.69	10.7	
4	6.4	6.22	3.3	6.9	
5	9.01	11.43	6.05	9.7	
6	8.47	9.17	4.9	9.6	

Десорбційні гілки для всіх зразків не перекриваються з адсорбційними, даючи характерний виражений гістерезис (рис. 7). Адсорбційні та десорбційні гілки ізотерм адсорбції води для «мікропористих» зразків активованого вугілля (2, 4, та 6) наближаються одна до одного і дають плато при високому відносному тиску. На відміну від цього, для «мезопористого» вугілля (1, 3, та 5) при високому відносному тиску

спостерігається поступове наростання поглинання води та існування широких петель гістерезису аж до $p/p_0 = 0.95$.

Оскільки мікропористість активованого вугілля є критичним чинником, який визначає загальну кількість адсорбованої речовини [35], в роботі було проведено порівняння максимальних значень величини адсорбції води та об'єму мікропор.

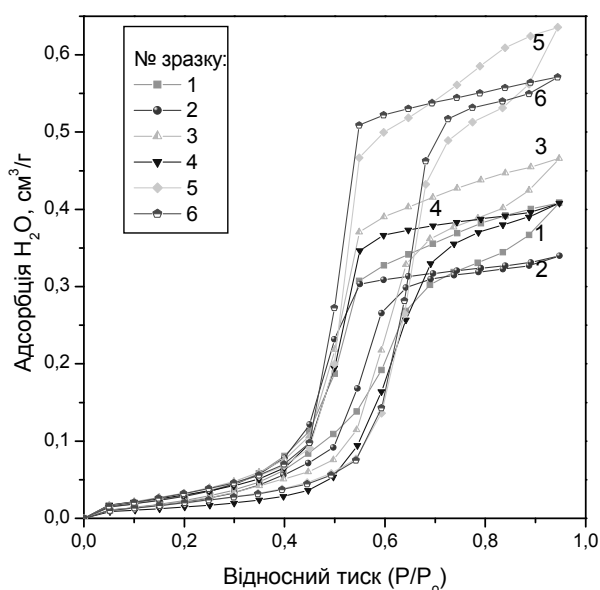


Рис. 7. Ізотерми адсорбції води на зразках «мезопористого» (1, 3, та 5) та «мікропористого» активованого вугілля (2, 4 та 6)

Показано, що адсорбційна здатність для «мікропористих» зразків по відношенню до води відповідає (майже однакова або трохи менша) їх об'єму мікропор, визначеного з ізотерм адсорбції азоту ($V_{\text{мікро}}$). Максимальні значення адсорбції води ($A_{\text{H}_2\text{O}_{\text{макс}}}$) у випадку «мезопористого» вугілля загалом значно перевищують об'єми мікропор і, по всій видимості, обумовлені капілярною конденсацією в нижніх межах діапазону мезопор [5, 11, 34, 36, 37]. Тим не менше,

загальні об'єми поглинання води $A_{\text{H}_2\text{O}_{\text{макс}}}$ як для «мікро-», так і для «мезопористих» зразків активованого вугілля значно менші, ніж загальний об'єм пор, що визначаються з ізотерм адсорбції азоту ($V_{\text{заг}}$) (рис. 8). Це може бути пов'язано з механізмом кластерного заповнення пор, в якому густина води менше, ніж її об'ємна густина [37–41]. Крім того, ймовірно, вода не здатна конденсуватися у мезопорах великого розміру [42].

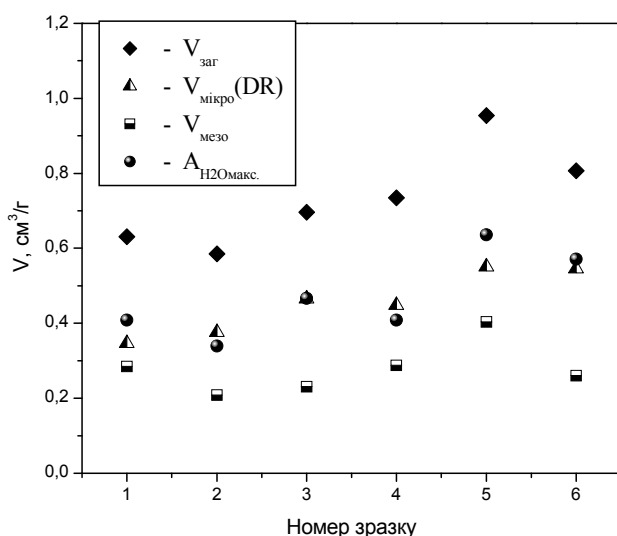


Рис. 8. Порівняння структурних характеристик зразків активованого вугілля, визначених з ізотерм адсорбції азоту, та значень величини максимальної адсорбції води ($A_{\text{H}_2\text{O}_{\text{макс}}}$)

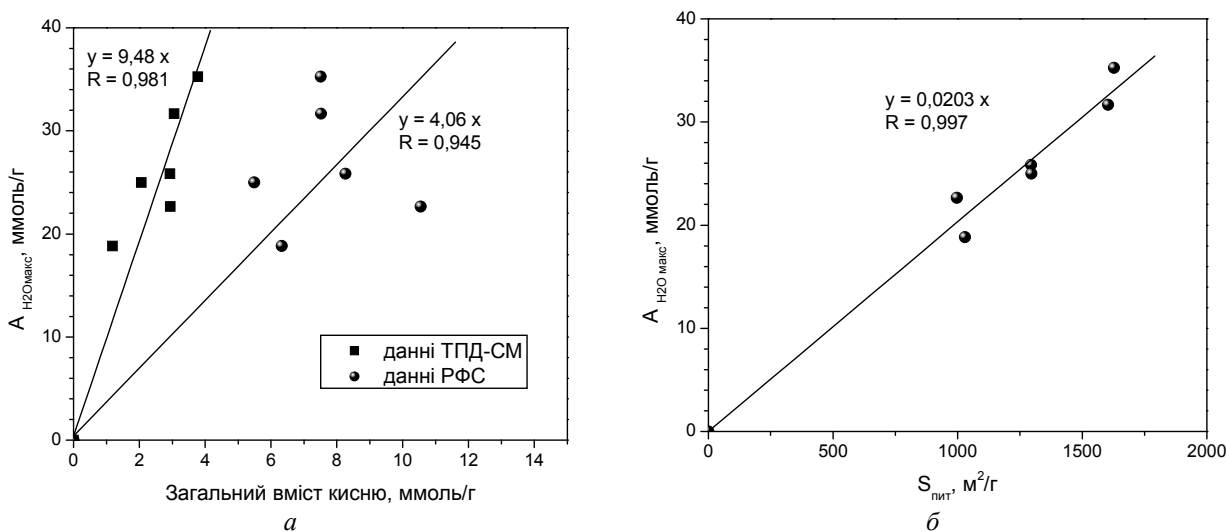


Рис. 9. Залежність величини максимальної адсорбції води ($A_{\text{H}_2\text{O}_{\text{макс}}}$) від кількості первинних активних адсорбційних центрів (а) та величини питомої поверхні досліджуваного активованого вугілля (б)

Відомо, що адсорбція парів води на поверхні активованого вугілля з відносно високою концентрацією активних центрів може відбуватися з утворенням безперервного адсорбційного шару [2, 32]. У цьому випадку величина максимальної адсорбції води пропорційна площі питомої поверхні зразків активованого вугілля (рис. 9 б). Граничне значення величини адсорбції парів води на одиницю площі поверхні активованого вугілля визначали з нахилу залежності максимальної адсорбції ($A_{H_2O_{\max}}$) від площі питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$), і воно становило близько 20 мкмоль/м^2 .

ВИСНОВКИ

В роботі досліджено взаємозв'язок між адсорбційними характеристиками зразків активованого вугілля (Norit) з близькими значеннями величин питомої площі поверхні, але різним розподілом пор за розмірами (різним об'ємом мікро- та мезопор), по відношенню до парів води та їх внутрішньою структурою, визначеною на основі ізотерм адсорбції азоту, а також хімічним складом та природою первинних адсорбційних центрів поверхні.

Основна відмінність у структурі пор мезопористих зразків, яку можна спостерігати за допомогою аналізу розподілу пор за розмірами, полягає в наявності додаткової пористості в діапазоні ширини пор $3.5\text{--}4.5 \text{ нм}$. Методами термогравиметричного аналізу (ТГА) та температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД-МС) показано, що мезопористі зразки містять більшу загальну кількість поверхневих кисневмісних комплексів, які десорбуються у вигляді CO і CO_2 груп при нагріванні до $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, ніж мікропористі зразки активованого вугілля. При цьому для мезопористих зразків спостерігаються більш виражені піки розкладання з температурними максимумами при $660\text{--}690 \text{ }^\circ\text{C}$, що вказує на наявність додаткових функціональних груп на поверхні цього вугілля. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), крім вмісту двох основних складових елементів (вугілля та кисню), показано на існування в поверхневих шарах досліджуваного активованого вугілля також сигналів калію, фтору та кальцію. При цьому наявність

кальцію є специфічною ознакою саме мезопористих зразків, що може бути обумовлене складом сировини, з якої було синтезоване це вугілля. Тому характеристичні піки, які спостерігаються на кривих ДТГ та МС мезопористих зразків, можуть бути ідентифіковані як розкладання карбонату кальцію. Крім того, методом РФС показано, що мезопористі зразки мають більш високі ступені окиснення поверхні (тобто більший вміст кисню), ніж мікропористі зразки.

Детальне порівняння методів, які були використані для характеристики складу поверхні досліджуваних сорбентів, свідчать, що метод РФС дає більш високі значення загального вмісту кисню на поверхні активованого вугілля. Це може бути пояснене як особливістю самого методу, так і тим, що в кінці ТПД-експериментів не відбулося повного видалення органіки з поверхні активованого вугілля. Ще однією причиною явища, що спостерігалось, може бути те, що на поверхні досліджуваного вугілля існують кисневмісні групи, які не можуть бути видалені як CO або CO_2 під час ТПД-експериментів (наприклад, кисень у неорганічних оксидах).

Показано, що ізотерми адсорбції води при низьких відносних тисках мають помітні опуклі (дугоподібні) частини, які можуть бути пояснені наявністю ультрамікропористості в зразках активованого вугілля або значною кількістю поверхнево-активних центрів (функціональних груп кисню) та переважною адсорбцією води на них. Адсорбційні та десорбційні гілки ізотерм адсорбції води для мікропористих зразків активованого вугілля наближаються одна до одної і дають плато при високому відносному тиску. При цьому, адсорбційна ємність мікропористих зразків по відношенню до води відповідає їх об'єму мікропор, визначеного з ізотерм адсорбції азоту ($V_{\text{мікро}}$). На відміну від цього, для мезопористого вугілля при високому відносному тиску спостерігається поступове наростання поглинання води та існування широких петель гістерезису аж до $p/p_0 = 0.95$. Більш того, максимальні значення адсорбції води в цьому випадку значно перевищують обсяги мікропор $V_{\text{мікро}}$ і, по всій видимості, обумовлені капілярною конденсацією в

нижніх межах діапазону мезопор. Тим не менше, загальні об'єми поглинання води як для мікро-, так і для мезопористих зразків активованого вугілля значно менші, ніж загальний об'єм пор, визначений з ізотерм адсорбції азоту. Це може бути пов'язане з механізмом кластерного заповнення пор, в якому густина води менше, ніж її об'ємна густина. Крім того, ймовірно, вода не здатна

конденсуватися у мезопорах великого розміру.

Подяки. Дане дослідження було підтримано грантом Belgian Federal Science Policy Office спільно з Marie Curie Actions from the European Commission (FP7-PEOPLE-COFUND-2008), проект № 10-015541.

Особенности адсорбции паров воды на микро- и мезопористых активированных углях

Н.В. Гузенко, П. Лодевик, К. Ласло, М. Томмас

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, guznataliia@gmail.com
Королевская военная академия, кафедра химии
Renaissancelaan 30, B-1000 Брюссель, Бельгия
Будапештский технологический и экономический университет
Budafoki 8, H-1111, Будапешт, Венгрия
Quantachrome Instruments, 1900 Corporate Dr, Бойнтон-Бич, FL 33426, США

Исследование адсорбционного поведения молекул воды на поверхности пористых угольных матриц имеет большое значение, поскольку влажность внешней среды может заметно влиять на адсорбционную способность угольных сорбентов по отношению к тем или другим веществам. Кроме того измерение изотерм адсорбции воды может быть использовано для анализа пористой структуры активированного угля. В работе исследована взаимосвязь между адсорбционными характеристиками серии образцов активированного угля (Norit, Нидерланды) с близкими значениями величин удельной площади поверхности и их вентриальной структурой, определенной на основе изотерм адсорбции азота, а также химическим составом и природой первичных адсорбционных центров поверхности. Методами термогравиметрического анализа (ТГА), термо-программируемой десорбционной масс-спектрометрии (ТПД-МС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) определены качественный и количественный состав поверхности исследуемых образцов; показано, что мезопористые АУ содержат большее общее количество поверхностных кислородсодержащих комплексов, чем микропористые образцы. Адсорбционные и десорбционные ветви изотерм адсорбции воды для микропористых образцов активированного угля приближаются друг к другу и дают плато при высоком относительном давлении. При этом адсорбционная емкость микропористых образцов по отношению к воде соответствует их объему микропор, определенному из изотерм адсорбции азота. В отличие от этого, для мезопористого угля при высоком относительном давлении наблюдается постепенное нарастание поглощения воды и существование широких петель гистерезиса. Более того, максимальные значения адсорбции воды в этом случае значительно превышают объемы микропор и, по всей видимости, обусловлены капиллярной конденсацией в нижних пределах диапазона мезопор. Тем не менее, общие объемы поглощения воды как для микро-, так и для мезопористых образцов активированного угля значительно меньше, чем общий объем пор, определенный из изотерм адсорбции азота. Это может быть связано с механизмом кластерного заполнения пор, в котором плотность воды меньше, чем ее объемная плотность. Кроме того, вероятно, вода не способна конденсироваться в мезопорах большого размера.

Ключевые слова: активированный уголь, адсорбция азота, характеристика структуры пор, первичные адсорбционные центры, изотермы адсорбции воды

The features of water vapour adsorption on micro- and mesoporous activated carbons

N.V. Guzenko, P. Lodewyckx, K. László, M. Thommes

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, guznataliia@gmail.com*

*Royal Military Academy, Dept of Chemistry
30 Renaissancelaan, B-1000 Brussels, Belgium
Budapest University of Technology and Economics
8 Budafoki, H-1111, Budapest, Hungary*

Quantachrome Instruments, 1900 Corporate Dr, Boynton Beach, FL 33426, USA

The investigation of the adsorption behavior of water vapour on porous carbon matrices is still relevant because the humidity of the environment can significantly affect the adsorption capacity of the carbon adsorbents to certain substances. Furthermore, the measurements of water isotherms could also be used to analyze the pore structure of activated carbons. The correlation between the adsorption characteristics of series of activated carbon samples (Norit, NL) with similar values of the specific surface area, but different pore size distribution (different volumes of micro- and mesopores), towards water vapour and their internal structure, defined on the basis of nitrogen adsorption isotherms, as well as the chemical composition and the nature of primary adsorption centers of the surface has been researched in the study. By the methods of Thermogravimetric Analysis (TGA), Temperature-Programmed Desorption Mass Spectrometry (TPD-MS) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) it has been determined of quantitative and qualitative composition of the surface of investigated carbons; it has been shown that the mesoporous samples of activated carbon contain a greater total amount of surface oxygen-containing complexes than microporous samples. The adsorption and desorption branches of water adsorption isotherms for the microporous carbons come close to each other and give a plateau at high relative pressures wherein the water adsorption capacities for the microporous samples correspond to their micropore volumes determined from nitrogen adsorption isotherms. As opposed to this, a gradual rise of water uptake and the existence of wide hysteresis loops at high relative pressures are observed for the mesoporous carbons. Moreover, the maximum values of water adsorption in this case considerably exceed the micropore volumes, and are attributable to the capillary condensation in mesopores. Nevertheless, the total volumes of water uptake both for micro- and mesoporous activated carbons are significantly less than those determined from nitrogen adsorption. This could be due to a mechanism of cluster pore filling in which the water density is less than its bulk density. In addition, probably, the water can not condense in the larger mesopores.

Keywords: *activated carbons, nitrogen adsorption, pore structure characterization, primary adsorption centre, water vapour isotherm*

ЛІТЕРАТУРА

1. *Dubin M.M.* Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents // *Carbon*. – 1980. – V. 18, N 5. – P. 335–364.
2. *Vartapetyan R.Sh., Voloshchuk A.M.* The mechanism of the adsorption of water molecules on carbon adsorbents // *Russ. Chem. Rev.* – 1995. – V. 64, N 11. – P. 985–1002.
3. *Gregg S.J., Sing K.S.W.* Adsorption, Surface Area and Porosity (2 ed.). – London: Academic Press, 1982. – 303 p.
4. *Liu L., Tan S.J., Horikawa T., Do D.D., Nicholson D., Liu J.* Water adsorption on carbon – A review // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2017. – V. 250. – P. 64–78.
5. *Marban G., Fuertes A.* Co-adsorption of *n*-butane/water vapour mixtures on activated carbon fibre-based monoliths // *Carbon*. – 2004. – V. 42, N 1. – P. 71–81.
6. *Muller E.A., Hung F.R., Gubbins K.E.* Adsorption of water vapor – methane mixtures on activated carbons // *Langmuir*. – 2000. – V. 16, N 12. – P. 5418–5424.
7. *Pires J., Pinto M.L., Carvalho A., Carvalho M.B.* Assessment of hydrophobic-hydrophilic properties of microporous materials from water adsorption isotherms // *Adsorption*. – 2003. – V. 9, N 4. – P. 303–309.
8. *Slasli A.M., Jorge M., Stoecki F., Seaton N.A.* Water adsorption by activated carbons in relation to their microporous structure // *Carbon*. – 2003. – V. 41, N 3. – P. 479–486.

9. Wood G.O., Lodewyckx P. Correlation for high humidity corrections of rate coefficients for adsorption of organic vapors and gases on activated carbons in air-purifying respirator cartridges // The International Society for Respiratory Protection. – 2002. – P. 58–64.
10. Velasco L.F., Berezovska I., Boutillara Y., Lodewyckx P. The use of organic vapour preadsorption to understand water adsorption on activated carbons // Microporous Mesoporous Mater. – 2017. – V. 241. – P. 21–27.
11. Mahle J., Friday D. Water adsorption equilibria on microporous carbons correlated using a modification of the Sircar isotherm // Carbon. – 1989. – V. 27, N 6. – P. 835–843.
12. Cossarutto L., Zimny T., Kaczmarczyk J. et al. Transport and sorption of water vapour in activated carbons // Carbon. – 2001. – V. 39, N 15. – P. 2339–2346.
13. Nguyen Van T., Horikawa T., Do D.D., Nicholson D. Water as a potential molecular probe for functional groups on carbon surfaces // Carbon. – 2014. – V. 67. – P. 72–78.
14. Slasli A.M., Jorge M., Stoeckli F., Seaton N.A. Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content // Carbon. – 2004. – V. 42, N 10. – P. 1947–1952.
15. Brennan J.K., Bandoz T.J., Thomson K.T. et al. Water in porous carbons // Colloids Surf. A. – 2001. – V. 187–188. – P. 539–568.
16. Zeng Y., Prasetyo L., Nguyen V.T. et al. Characterization of oxygen functional groups on carbon surfaces with water and methanol adsorption // Carbon. – 2015. – V. 81. – P. 447–457.
17. Horikawa T., Tan S.(J.), Do D.D. et al. Temperature dependence of water adsorption on highly graphitized carbon black and highly ordered mesoporous carbon // Carbon. – 2017. – V. 124. – P. 271–280.
18. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // Pure Appl. Chem. – 1985. – V. 57, N 4. – P. 603–619.
19. Kowalczyk P., Kaneko K., Solarz L. et al. Modeling of the hysteresis phenomena in finite-sized slitlike nanopores. Revision of the recent results by rigorous numerical analysis // Langmuir. – 2005. – V. 21, N 14. – P. 6613–6627.
20. Freeman J.J., Tomlinson J.B., Sing K.S.W., Theocharis C.R. Adsorption of nitrogen and water vapour by activated Nomex chars // Carbon. – 1995. – V. 33, N 8. – P. 795–799.
21. Peri-Grujic A.A., Neskovic O.M., Veljkovic M.V. et al. A TPD-MS study of glassy carbon surfaces oxidized by CO₂ and O₂ // J. Serb. Chem. Soc. – 2002. – V. 67, N 11. – P. 761–768.
22. Avraham I., Danon A., Koresh J.E. Study of carbon molecular sieve fibres by atmospheric TPD-MS of H₂O, CO, CO₂ // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – V. 94, N 13. – P. 1869–1874.
23. Valdes H., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Zaror C.A. Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon // Langmuir. – 2002. – V. 18, N 6. – P. 2111–2116.
24. Fabregat A., Bengoa C., Font J., Stueber F. Reduction, modification, and valorization of sludge: removals. – London: IWA Publishing, 2011. – 224 p.
25. Frost R.L., Weier M.L. Thermal treatment of whewellite - a thermal analysis and Raman spectroscopic study // Thermochemica Acta. – 2004. – V. 409, N 1. – P. 79–85.
26. Vickerman J.C., Gilmore I.S. Surface Analysis: the principal techniques. (2 ed.). – Wiley, 2009. – 666 p.
27. Nalwa H.S. Experimental methods in the physical sciences. Advances in surface science. V. 38. – London: Academic press, 2001. – 455 p.
28. Herman G.S., Dohna'lek Z., Ruzycski N., Diebold U. Experimental Investigation of the Interaction of Water and Methanol with Anatase-TiO₂ // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107, N 12. – P. 2788–2795.
29. Kerber S.J., Bruckner J.J., Wozniak K. et al. The nature of hydrogen in x-ray photoelectron spectroscopy: General patterns from hydroxides to hydrogen bonding // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1996. – V. 14, N 3. – P. 1314–1320.
30. Ketteler G., Ashby P., Mun B.S. et al. In situ photoelectron spectroscopy study of water adsorption on model biomaterial surfaces // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – V 20, N 18. – P. 184024–184030.
31. Winter B., Aziz E.F., Hergenbahn U. et al. Hydrogen bonds in liquid water studied by photoelectron spectroscopy // J. Chem. Phys. – 2007. – V 126, N 12. – P. 124504–124509.
32. Simonsen M.E., Sonderby C., Li Zh., Sogaard E.G. XPS and FT-IR investigation of silicate polymers // J. Mater. Sci. – 2009. – V. 44, N 8. – P. 2079–2088.
33. Park Soo-Jin, Kim Ki-Seok. Surface Characterization of Carbon Materials by X-ray Photoelectron Spectroscopy // Microscopy: Science, Technology, Applications and Education. – 2010. – V. 3. – P. 1905–1916.
34. Matsuoka T., Hatori H., Kodama M. et al. Capillary condensation of water in the mesopores of nitrogen-enriched carbon aerogels // Carbon. – 2004. – V. 42, N 11. – P. 2346–2349.
35. Bandoz T., Jagiello J., Schwarz J. Effect of surface chemistry on sorption of water and methanol on activated carbons // Langmuir. – 1996. – V 12, N 26. – P. 6480–6486.

36. Kumar K.V., Preuss K., Guo Z.X., Titirici M.M. Understanding the Hydrophilicity and Water Adsorption Behavior of Nanoporous Nitrogen-Doped Carbons // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – V. 120, N 32. – P. 18167–18179.
37. Morishige K., Kawai T., Kittaka S. Capillary Condensation of Water in Mesoporous Carbon // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118, N 9. – P. 4664–4669.
38. Do D.D., Do H.D. A model for water adsorption in activated carbon // *Carbon.* – 2000. – V. 38, N 5. – P. 767–773.
39. Kimura T., Kanoh H., Kanda T. et al. Cluster-associate filling of water in hydrophobic carbon micropores // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108, N 37. – P. 14043–14048.
40. Kaneko K., Hanzawa Y., Iiyama T. et al. Cluster-mediated water adsorption on carbon nanospaces // *Adsorption.* – 1999. – V 5, N 1. – P. 7–13.
41. Ohba T., Kanoh H., Kaneko K. Cluster-growth-induced water adsorption in hydrophobic carbon nanopores // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108, N 39. – P. 14964–14969.
42. Hanzawa Y., Kaneko K. Lack of a predominant adsorption of water on carbon mesopores // *Langmuir.* – 1997. – V. 13, N 22. – P. 5802–5805.

REFERENCES

1. Dubinin M.M. Water vapor adsorption and the microporous structures of carbonaceous adsorbents. *Carbon.* 1980. **18**(5): 335.
2. Vartapetyan R.Sh., Voloshchuk A.M. The mechanism of the adsorption of water molecules on carbon adsorbents. *Russ. Chem. Rev.* 1995. **64**(11): 985.
3. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity.* 2 ed. (London: Academic Press, 1982).
4. Liu L., Tan S.J., Horikawa T., Do D.D., Nicholson D., Liu J. Water adsorption on carbon - A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2017. **250**: 64.
5. Marban G., Fuertes A. Co-adsorption of n-butane/water vapour mixtures on activated carbon fibre-based monoliths. *Carbon.* 2004. **42**(1): 71.
6. Muller E.A., Hung F.R., Gubbins K.E. Adsorption of water vapor – methane mixtures on activated carbons. *Langmuir.* 2000. **16**(12): 5418.
7. Pires J., Pinto M.L., Carvalho A., Carvalho M.B. Assessment of hydrophobic-hydrophilic properties of microporous materials from water adsorption isotherms. *Adsorption.* 2003. **9**(4): 303.
8. Slasli A.M., Jorge M., Stoeckli F., Seaton N.A. Water adsorption by activated carbons in relation to their microporous structure. *Carbon.* 2003. **41**(3): 479.
9. Wood G.O., Lodewyckx P. Correlation for high humidity corrections of rate coefficients for adsorption of organic vapors and gases on activated carbons in air-purifying respirator cartridges. *The International Society for Respiratory Protection.* 2002. P. 58.
10. Velasco L.F., Berezovska I., Boutillara Y., Lodewyckx P. The use of organic vapour preadsorption to understand water adsorption on activated carbons. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. **241**: 21.
11. Mahle J., Friday D. Water adsorption equilibria on microporous carbons correlated using a modification of the Sircar isotherm. *Carbon.* 1989. **27**(6): 835.
12. Cossarutto L., Zimny T., Kaczmarczyk J., Siemieniowska T., Bimer J., Weber J.V. Transport and sorption of water vapour in activated carbons. *Carbon.* 2001. **39**(15): 2339.
13. Nguyen Van T., Horikawa T., Do D.D., Nicholson D. Water as a potential molecular probe for functional groups on carbon surfaces. *Carbon.* 2014. **67**: 72.
14. Slasli A.M., Jorge M., Stoeckli F., Seaton N.A. Modelling of water adsorption by activated carbons: effects of microporous structure and oxygen content. *Carbon.* 2004. **42**(10): 1947.
15. Brennan J.K., Bandoz T.J., Thomson K.T., Gubbins K.E. Water in porous carbons. *Colloids Surf. A.* 2001. **187–188**: 539.
16. Zeng Y., Prasetyo L., Nguyen V.T., Horikawa T., Do D.D., Nicholson D. Characterization of oxygen functional groups on carbon surfaces with water and methanol adsorption. *Carbon.* 2015. **81**: 447.
17. Horikawa T., Tan S.(J.), Do D.D., Sotowa K.-I., J. Alcántara-Avila R., Nicholson D. Temperature dependence of water adsorption on highly graphitized carbon black and highly ordered mesoporous carbon. *Carbon.* 2017. **124**: 271.
18. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985. **57**(4): 603.

19. Kowalczyk P., Kaneko K., Solarz L., Terzyk A.P., Tanaka H., Holyst R. Modeling of the hysteresis phenomena in finite-sized slitlike nanopores. Revision of the resent results by rigorous numerical analysis. *Langmuir*. 2005. **21**(14): 6613.
20. Freeman J.J., Tomlinson J.B., Sing K.S.W., Theocharis C.R. Adsorption of nitrogen and water vapour by activated Nomex chars. *Carbon*. 1995. **33**(8): 795.
21. Peri-Grujic A.A., Neskovic O.M., Veljkovic M.V., Lausevic M.D., Lausevic Z.V. A TPD-MS study of glassy carbon surfaces oxidized by CO₂ and O₂. *J. Serb. Chem. Soc.* 2002. **67**(11): 761.
22. Avraham I., Danon A., Koresh J.E. Study of carbon molecular sieve fibres by atmospheric TPD-MS of H₂O, CO, CO₂. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1998. **94**(13): 1869.
23. Valdes H., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Zaror C.A. Effect of Ozone Treatment on Surface Properties of Activated Carbon. *Langmuir*. 2002. **18**(6): 2111.
24. Fabregat A., Bengoa C., Font J., Stueber F. *Reduction, modification, and valorization of sludge: removals*. (London: IWA Publishing, 2011).
25. Frost R.L., Weier M.L. Thermal treatment of whewellite - a thermal analysis and Raman spectroscopic study. *Thermochimica Acta*. 2004. **409**(1): 79.
26. Vickerman J.C., Gilmore I.S. *Surface Analysis: the principal techniques*. 2 ed. (Wiley, 2009).
27. Nalwa H.S. Experimental methods in the physical sciences. *Advances in surface science*. V. 38. (Academic press, 2001).
28. Herman G.S., Dohna'lek Z., Ruzycski N., Diebold U. Experimental Investigation of the Interaction of Water and Methanol with Anatase-TiO₂. *J. Phys. Chem. B*. 2003. **107**(12): 2788.
29. Kerber S.J., Bruckner J.J., Wozniak K., Seal S., Hardcastle S., Barr T.L. The nature of hydrogen in x-ray photoelectron spectroscopy: General patterns from hydroxides to hydrogen bonding. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1996. **14**(3): 1314.
30. Ketteler G., Ashby P., Mun B.S., Ratera I., Bluhm H., Kasemo B., Salmeron M. In situ photoelectron spectroscopy study of water adsorption on model biomaterial surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008. **20**(18): 184024.
31. Winter B., Aziz E.F., Hergenbahn U., Faubel M., Hertel I.V. Hydrogen bonds in liquid water studied by photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 2007. **126**(12): 124504.
32. Simonsen M.E., Sonderby C., Li Zh., Sogaard E.G. XPS and FT-IR investigation of silicate polymers. *J. Mater. Sci.* 2009. **44**(8): 2079.
33. Park Soo-Jin, Kim Ki-Seok. Surface Characterization of Carbon Materials by X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*. 2010. **3**: 1905.
34. Matsuoka T., Hatori H., Kodama M., Yamashita J., Miyajima N. Capillary condensation of water in the mesopores of nitrogen-enriched carbon aerogels. *Carbon*. 2004. **42**(11): 2346.
35. Bandoz T., Jagiello J., Schwarz J. Effect of surface chemistry on sorption of water and methanol on activated carbons. *Langmuir*. 1996. **12**(26): 6480.
36. Kumar K.V., Preuss K., Guo Z.X., Titirici M.M. Understanding the Hydrophilicity and Water Adsorption Behavior of Nanoporous Nitrogen-Doped Carbons. *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**(32): 18167.
37. Morishige K., Kawai T., Kittaka S. Capillary Condensation of Water in Mesoporous Carbon. *J. Phys. Chem. C*. 2014. **118**(9): 4664.
38. Do D.D., Do H.D. A model for water adsorption in activated carbon. *Carbon*. 2000. **38**(5): 767.
39. Kimura T., Kanoh H., Kanda T., Ohkudo T., Hattori Y., Higaonna Y., Denoyel R., Kaneko K. Cluster-associate filling of water in hydrophobic carbon micropores. *J. Phys. Chem. B*. 2004. **108**(37): 14043.
40. Kaneko K., Hanzawa Y., Iiyama T., Kanda T., Suzuki T. Cluster-mediated water adsorption on carbon nanospaces. *Adsorption*. 1999. **5**(1): 7.
41. Ohba T., Kanoh H., Kaneko K. Cluster-growth-induced water adsorption in hydrophobic carbon nanopores. *J. Phys. Chem. B*. 2004. **108**(39): 14964.
42. Hanzawa Y., Kaneko K. Lack of a predominant adsorption of water on carbon mesopores. *Langmuir*. 1997. **13**(22): 5802.

Надійшла 30.07.2018, прийнята 18.02.2019