



450 КИЇВСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

В. Є. ДІЮК

ВУГЛЕЦЕВІ СОРБЕНТИ
ОДЕРЖАННЯ
БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ

19 344(075.8)
Д50

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

В. Є. ДІЮК

ВУГЛЕЦЕВІ СОРБЕНТИ ОДЕРЖАННЯ БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ

Навчальний посібник



544(075.8) Д50 2017

Діюк В.Є. Вуглецеві сорбенти: одержання, буд

Рецензенти:

д-р хім. наук, проф. В. В. Сергєєв
(Національний університет "Львівська політехніка"),

д-р хім. наук, проф. О. Б. Логінова
(Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України)

*Рекомендовано до друку вченою радою хімічного факультету
(протокол № 3 від 23 листопада 2016 року)*

*Ухвалено науково-методичною радою
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 4-16/17 н. р. від 16 червня 2017 року)*

Діюк В. Є.

Д50 Вуглецеві сорбенти. Одержання, будова та властивості : навч. посіб.
/ В. Є. Діюк. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2017. – 143 с.

Розглянуто будову й описано структурні особливості природних і синтетичних вуглецевих матеріалів. Наведено методи одержання та детально проаналізовано процеси формування вуглецевих дисперсних, волокнистих і гранульованих матеріалів із різних видів вуглецевмісної сировини. Описано адсорбційні властивості та застосування вуглецевих сорбційних матеріалів.

Для студентів класичних університетів, аспірантів і науковців, які проводять наукові дослідження в галузі фізико-хімії вуглецевих матеріалів.

481522

УДК 544(075.8)

© В. Є. Діюк, 2017
© Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ВПЦ "Київський університет", 2017



Список використаних скорочень

AB – активоване вугілля,
ABV – активоване вуглецеве волокно,
БШВНТ – багат шарові вуглецеві нанотрубки,
BV – вуглецеве волокно,
VM – вуглецеві матеріали,
VMГ – вугілля, що може бути графітізованим,
VMS – вуглецеві молекулярні сита,
VNT – вуглецеві нанотрубки,
VMНГ – вугілля, що не може бути графітізованим,
VS – вуглецеві сорбенти,
НТО – найвища температура обробки,
ОШВНТ – одношарові вуглецеві нанотрубки,
ПАН – поліакрилонітрил,
ПВ – піролітичний вуглець,
ПВХ – полівінілхлорид,
СЕМ – скануючи електронна мікроскопія,
ТГА – термогравіметричний аналіз,
ТЕМ – тунельна електронна мікроскопія,
ТПД – термопрограмована десорбція,
ATR – інфрачервона спектроскопія порушеного повного відбиття,
CVD – (chemical vapor deposition) хімічне осадження парів,
DRIFT – інфрачервона Фур'є-спектроскопія дифузного відбиття,
EDX – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія,
FTIR – інфрачервона Фур'є-спектроскопія,
NIR – спектроскопія ближньої інфрачервоної області.

ЗМІСТ

Список використаних скорочень.....	3
ВСТУП	6
1. ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ	
ПРИРОДНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ	7
1.1. Алотропні модифікації вуглецю	7
1.2. Фазова діаграма вуглецю.....	16
2. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ	21
2.1. Вуглецевмісна сировина для синтезу вуглецевих матеріалів	22
2.2. Методи одержання вуглецевих наноматеріалів	26
2.2.1. Електродуговий метод.....	26
2.2.2. Метод лазерного випаровування (сублімації).....	28
2.2.3. Метод CVD	29
2.2.4. Методи очищення ВНТ.....	32
2.3. Методи одержання вуглецевих волокнистих матеріалів.....	35
2.4. Методи одержання поруватих вуглецевих матеріалів	39
2.4.1. Сировина для одержання поруватих вуглецевих матеріалів	40
2.4.2. Умови карбонізації та активації вуглецевмісної сировини.....	44
3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ТА БУДОВА ВУГЛЕЦЕВИХ ДИСПЕРСНИХ І ПОРУВАТИХ МАТЕРІАЛІВ	48
3.1. Структура вуглецевих матеріалів і методи її дослідження.....	49
3.2. Одержання ВМ при піролізі газоподібної, рідкої та твердої сировини.....	55
3.2.1. Особливості піролізу газоподібної сировини.....	56
3.2.2. Методи контролю якості вуглецевих наноматеріалів	67

3.2.3. Особливості формування вуглецевих волокон із використанням рідкої сировини.....	69
3.2.4. Особливості карбонізації твердої вуглецевмісної сировини.....	82
3.2.5. Особливості активації вуглецевих матеріалів за участі H_2O , CO_2 і O_2	90
3.2.6. Особливості хімічної активації вуглецевих матеріалів.....	95
3.2.7. Особливості структури активованих вуглецевих матеріалів.....	96
4. ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРИ ПОВЕРХНІ СОРБЕНТІВ І ДИСПЕРСНИХ ТІЛ АДСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ.....	101
4.1. Класифікація пор та ізотерм адсорбції.....	103
4.2. Адсорбційні моделі.....	109
5. АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ Й ЗАСТОСУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ.....	121
5.1. Вплив структури вуглецевого сорбенту на його адсорбційні властивості.....	125
5.2. Вплив хімії поверхні АВ на адсорбційні властивості.....	133
Список використаної літератури.....	142

ВСТУП

Сучасний стан розвитку технології, промисловості та науки важко уявити без вуглецевих матеріалів. Вони використовуються як конструкційні, армуючі матеріали, входять до складу композитів на основі вуглецю, вуглецеві наноматеріали використовуються при створенні сенсорів та електронних пристроїв, а також традиційно застосовуються як сорбенти, носії й каталізатори. Така універсальність вуглецевих матеріалів, як відомо, пов'язана з існуванням атомів вуглецю в різних гібридизованих станах, різноманітні варіанти поєднання яких відкривають можливість одержання вуглецевих матеріалів у вигляді гранул, порошків, пін, монолітів, волокнистих структур і тканин, тонких плівок і наноматеріалів.

Незважаючи на суттєвий розвиток технологій одержання конструкційних і наноматеріалів на основі вуглецю, на сьогоднішній день найбільше застосування залишається за поруватими вуглецевими матеріалами. Вуглецеві сорбенти використовуються переважно в модифікованому виді. Функціоналізація поверхні дозволяє направлено змінювати порувату структуру, кислотно-основні, окисно-відновні та гідрофільно-гідрофобні властивості вуглецевих сорбентів, носіїв і каталізаторів.

Описано методи одержання вуглецевих дисперсних і поруватих матеріалів, проаналізовано вплив природи сировини та умов її обробки на будову, структурні властивості поверхні вуглецевих матеріалів, розглянуто вплив хімічного модифікування поверхні на адсорбційні властивості вуглецевих сорбентів.

1. ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ПРИРОДНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. АЛОТРОПНІ МОДИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЮ

Вуглець має атомний номер 6 і його основна електронна конфігурація є $1s^2 2s^2 2p^2$. Як і деякі інші р-елементи (наприклад, P, S, Sn), вуглець може існувати в різних структурних формах (алотропних модифікаціях). Наявність різних алотропних модифікацій вуглецю найпростіше пояснити з використанням поняття гібридизації. Згідно з поняттям гібридизації, взаємодія (суперпозиція) різних, але близьких за енергією, орбіталей призводить до виникнення нових однакових (гібридних) орбіталей. Взаємодія s-орбіталі вуглецю з різною кількістю його p-орбіталей приводить до виникнення гібридних sp^3 , sp^2 і sp -орбіталей. Наведені варіанти гібридизації відрізняються просторовим розташуванням орбіталей атома вуглецю; їх можна використати для класифікації форм вуглецю, як природного так і синтетичного, вони є основою трьох основних алотропних модифікацій вуглецю *алмазу*, *графіту* і *карбіну*. Окрім цих модифікацій, вуглець у природі може існувати у вигляді *фулеренів*, які в останній час відносять до четвертої алотропної модифікації вуглецю. Найбільш поширеними природними вуглецевими матеріалами (ВМ) є кристалічні форми вуглецю – алмаз (sp^3 -зв'язки) і графіт (sp^2 -зв'язки).

Алмаз найчастіше зустрічається у вигляді кристалів кубічної сингонії, де кожен атом вуглецю зв'язаний із чотирма іншими атомами ковалентними неполярними sp^3 -зв'язками довжиною 1,54 Å. Унаслідок чого формується гранецентрована кубічна структура, притаманна вуглецю у sp^3 -гібридизованому стані, вона складається з двох підґраток і називається структурою алмазу (рис. 1.1 а). Алмаз є ізотропним матеріалом, він характеризується найбільшою, серед усіх матеріалів, твердістю, високою теплопровідністю, значним показником заломлення, він є діелектриком, а за наявності

домішок, широкозонним напівпровідником. Алмаз також може існувати у вигляді лонсдейліту, який має гексагональну кристалічну структуру з довжиною C—C зв'язків 1,52 Å.

Природні алмази мають практично ідеальну структуру з невеликою кількістю дефектів, а синтетичні форми алмазу складаються з агрегатів, які містять невеликі (ультрадисперсні) частинки. Алмаз можна синтезувати шляхом розчинення графіту в металах і кристалізацію алмазів при високому тиску (12–15 ГПа) і температурах в інтервалі 1200–1700°C. Природний алмаз має високу хімічну стійкість, однак за атмосферного тиску при нагріванні та наявності каталізатора відбувається перетворення алмазу у графіт (див. розд. 1.2). Більшість природних і синтетичних алмазів містять різні дефекти – вакансії у кристалічній ґратці або домішки, серед яких найчастіше зустрічаються азот і бор. Через наявність домішок може змінюватися колір алмазу та виникати електропровідність. Залежно від наявних домішок алмази поділяються на типи (I, II) із підтипами (a, b).

Тип I – найпоширеніший у природі тип алмазів. У структурі кристалічної ґратки таких алмазів присутні атоми азоту. Більшість природних алмазів (до 98 %) належать до типу Ia, і містять до 0,5 % азоту у кристалічній ґратці у вигляді невеликих кластерів з 2–3 атомів. Наявність азоту в концентраціях, які значно перевищує межу розчинності азоту в кристалічній ґратці алмазу, надає цим алмазам жовтуватого відтінку. Алмази типу Ib є значно більш рідкісними і містять лише до 500 ppm азоту. Незважаючи на невелику кількість домішок алмази типу Ib можуть мати яскраві кольори – від жовтого чи помаранчевого до зеленого. До цього типу належить також більшість синтетичних алмазів.

Тип II – алмази, які майже не містять азоту. Такі алмази зустрічаються набагато рідше, ніж алмази типу I. До типу IIa належать безбарвні, "чисті" алмази, однак під дією на кристалічну ґратку деформаційних навантажень, вони можуть набувати рожевого або пурпурного кольору. Алмази типу IIb надзвичайно рідкісні (0,1 %), вони містять домішки бору і є напівпровідниками *p*-типу. Найчастіше колір таких алмазів блакитний або сірий, проте бувають і майже безбарвні алмази типу IIb.

У природних алмазах також присутні включення алюмінію, а в синтетичних – нікель і залізо. На поверхні алмазу у вигляді функціональних груп присутні значні кількості водню й кисню. Синтетичні алмази, одержані детонаційним методом із використанням металічних каталізаторів, зазвичай, мають значну питому поверхню, містять багато дефектів, стабілізованих воднем. Незважаючи на хімічну інертність, поверхня алмазу може бути модифікована шляхом окиснення й галогенування.

Графіт є кристалічною алотропною модифікацією вуглецю і містить вуглець у sp^2 -гібридизованому стані. У цьому стані кожен з атомів вуглецю має один p -електрон, який не бере участі в гібридації. Кожен з атомів вуглецю має трьох найближчих сусідів і входить до системи гексагональних кілець. Кільця складаються в листи (площини) – це графенові шари, які пов'язані між собою слабким (близько 5 кДж/моль) зв'язком металевого типу (рис. 1.1. б). Зі збільшенням розміру графенового шару збільшується ймовірність виникнення дефектів за рахунок конденсації п'яти та/або семичленних циклів.

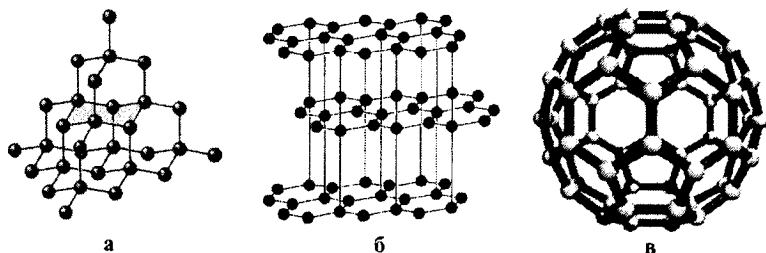


Рис. 1.1. Кристалічна структура алмазу (а) і графіту (б).
Модель молекули фулерену C_{60} (в)

Довжина зв'язків С–С у площині графенового шару становить 1,42 Å, що є проміжним значенням між довжиною одинарного ($C(sp^3)-C(sp^3)$) і подвійного ($C(sp^2)-C(sp^2)$) зв'язків – 1,53 і 1,32 Å, відповідно (табл. 1.1, рис. 1.2). Існує велика різниця між довжиною зв'язків у площині (1,42 Å) і відстанню між графеновими шарами (3,35 Å) у графіті, що є результатом різних видів хімічного зв'язку. Тому графіт характеризується значно меншою густиною, ніж алмаз (табл. 1.2). Велика відстань між шарами

передбачає, що перекривання π -зв'язків атомів вуглецю, які належать різним шарам, є незначним і енергія міжшарової взаємодії є невеликою та співрозмірна з енергією міжмолекулярної взаємодії Ван дер Ваальса. Однак, урахувавши можливість утворення значних за розміром графенових шарів, дисперсійних сил виявляється достатньою для упорядкування окремих шарів у пакети, що спостерігається як для синтетичних графітів, так і, взагалі, для графітоподібних матеріалів.

Таблиця 1.1. Порядок (n), довжина ($l_{зв.}$) та енергія ($E_{зв.}$) зв'язків між атомами вуглецю

Зв'язок	n	$l_{зв.}, \text{Å}$	$E_{зв.}, \text{кДж/моль}$
C – C	1	1,54	348
$C_{Ar} - C_{Ar}$	1,5	1,40	518
C = C	2	1,34	612
C \equiv C	3	1,20	838

Шари графену в ідеальному графіті є дуже великими порівняно з їхньою товщиною і не містять внутрішньшарових дефектів. Існує два можливих типи розташування шарів графену у графіті: основне – гексагональне (АВАВ... послідовність), наведене на рис. 1.1 б, і другорядне – ромбоєдричне (АВСАВС... послідовність). Частка ромбоєдричного графіту може бути істотно збільшена від декількох відсотків до 20 % за рахунок деформаційних процесів і подрібнення. І, навпаки, частка ромбоєдричної графіту може зменшуватися внаслідок високотемпературної термічної обробки. Синтетичний графіт, одержаний унаслідок термічної обробки, майже не містить ромбоєдричну структуру, оскільки вона необоротно перетворюється в гексагональну при температурах вищих за 1300 °С, що підтверджує більшу стабільність гексагональної форми. Густина обох форм графіту становить 2,26 г/см³.

Шарувата структура призводить до виникнення анізотропії у фізичних властивостях – графіт має значну електропровідність у напрямку паралельному площині шарів і є ізолятором у напрямку перпендикулярному до графенових площин. Механізм електричної провідності графіту є подібним до металів, але перекриттям

між валентною зоною й зоною провідності є невеликим (0,004 eВ) тому число носіїв заряду є малим – близько 0,02 електронів на атом С. При збільшенні кількості дефектів у графенових шарах, механізм провідності поступово змінюється від металічного до напівпровідникового. За високої щільності дефектів втрачаються анізотропні властивості графітоподібних матеріалів. Тому визначення температурної залежності електричного опору є зручним методом визначення ступеню впорядкованості графіту та мікроструктури нанокристалічних вуглецевих матеріалів.

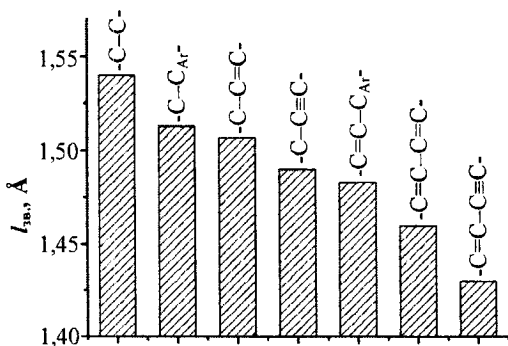


Рис. 1.2. Вплив на довжину зв'язку С–С сусідніх зв'язків між атомами вуглецю

Графіт є досить хімічно інертним. Мала енергія міжплщинних зв'язків у графіті відкриває можливості утворення різних сполук включення (інтеркалітів). Електронний стан шарів при утворенні сполук включення може змінюватися як у бік відновлення – при взаємодії з електронодонорами, такими як атоми лужних металів, так і в бік окиснення – при взаємодії із бромом або мінеральними кислотами. Окрім утворення інтеркалітів, графіт реагує лише із сильними окисниками (F_2 або O_2) з утворенням ковалентних сполук – фториду або оксиду графіту. Окиснення графіту з виділенням CO і CO_2 перебігає складно і сильно залежить від дефектів у структурі графіту. Механізм окиснення включає первинну взаємодію кисню з дефектами, які, в основному, локалізовані на краях графенових шарів. Тому кількість

хімічно активних центрів окиснення у графіті мала і становить менше 0,1 % від площі граней кристала графіту. Пласка поверхня, складена з шестичленних кілець, є інертною до окиснення за помірних температур.

Основними галузями використання природного графіту є металургія, електротехніка та процеси пов'язані з високотемпературною обробкою металів. Порівняно з природним, більшість синтетичних графітів мають менше впорядкування та використовуються у вигляді вуглець-вуглецевих композитів.

Карбіни є білими твердими речовинами, що складаються з лінійних та/або циклічних структур, утворених атомами вуглецю, які знаходяться в sp-гібризованому стані. Для карбінів лінійної структури існують дві основні можливості чергування зв'язків між атомами: поліінова ($-C \equiv C - C \equiv C -$) і полікумуленова ($=C = C = C = C =$) будова. Рентгеноструктурні дослідження невеликих ($C_4 - C_8$) поліінів показали, що довжина зв'язків $C \equiv C$ складає 1,19–1,21 Å, а довжина зв'язків $C - C$ є аномально малою і знаходиться в межах 1,32–1,38 Å (фактично дорівнює довжині ізольованого $C = C$ зв'язку) залежно від розмірів і локальної будови молекули карбіну.

Карбіни у вигляді так званого "білого вугілля" або чаоїту (chaosite) було виявлено в багатих вуглецем гнейсах у метеоритних кратерах. Чаоїт має гексагональну кристалічну структуру, яка складалася з поліінових або полікумуленових вуглецевих ланцюгів, що лежать паралельно гексагональній осі. Подібні за структурою карбінові форми було отримано синтетично шляхом дегідрополімерізації ацетилену: α -карбін і β -карбін.

Карбін у формі карболітів, нового класу речовин із низькою густиною ($1,46 \text{ г/см}^3$), було отримано швидкою конденсацією високотемпературної вуглецевої пари на металічну підкладку. Так можна отримати гексагональну або ромбоєдричну форму карболіту. Теоретичні передбачення, а згодом і експериментальні дані довели існування циклічних (цикло $C-18$ карбін) молекул карбінів.

Карбіни у чистому вигляді є нестійкими завдяки можливості утворення поперечних зв'язків між ланцюгами поліінів чи поліку-

муленів. Тому виділення карбіну в чистому кристалічному вигляді є проблематичним. Найчастіше йдеться про карбіновмісні матеріали, де порівняно невеликі за розміром молекули карбінів стабілізовані гетероатомами (H, O, N, Si), органічними групами (наприклад, третбутильними), фторовмісними полімерами, лужними металами та їхніми фторидами тощо. До методів отримання карбіновмісних матеріалів належать: дегідрополімерізація ацетилену, дегідрогалогенування полівініліденгалогенідів, відновлювальне дегалогенування політетрафторетилену та подібних сполук, конденсація пари вуглецю, отриманої різними способами, наприклад, методами дугового розряду й лазерної абляції (див. розд. 2.2), ударного стиснення графіту та інших твердих форм вуглецю.

Фулерени – це молекулярні тверді речовини з родини сферичних молекул і складаються лише з вуглецю. Фулерени є єдиною молекулярною формою, виявленою серед природних твердих вуглецевих матеріалів. Молекули фулеренів утворюються у природі як домішка до сажі при горінні органічних речовин і можуть одержуватися синтетично внаслідок високотемпературних процесів випаровування графітового матеріалу при застосуванні електродугового методу та методу лазерної абляції графіту (див. розд. 2.2) із подальшим охолодженням продуктів, які виникли в газовій фазі і на стінках установки. Фулерени містяться у природних мінералах таких як шунгіт і фульгурит, входять до складу метеоритів. Фулерени, на відміну від інших алотропних модифікацій вуглецю є розчинними в органічних розчинниках – бензолі, толуолі, хлорбензолах, гексані, хлороформі тощо. Вони утворюють забарвлені розчини, із яких можна виділити окремі компоненти за допомогою рідкофазної хроматографії. Фулерени утворюються з вигнутих графенових шарів. Вигин та утворення сферичної молекули реалізується включенням у графеновий шар дефектів – деякої кількості п'ятичленних циклів. Правила стабільності виключають безпосереднє сусідство двох п'ятичленних циклів, вони повинні оточуватися шестичленними циклами. Наявність у молекулах фулеренів пентагональних і гексагональних кілець призводить до того, що гібридизований стан атомів вуглецю у фулеренах займає проміжне положення між sp^3 і

sp^2 (ближче до sp^2). Подібна ситуація з гібридизацією характерна і для нанотрубок, як для стінок певної кривизни, так і для двох півкуль фулерену, які закривають кінці нанотрубки.

Найбільш стабільними і розповсюдженими серед молекул фулеренів є C_{60} , C_{70} , C_{72} і C_{84} , які можуть отримуватися в великих кількостях у вигляді очищених матеріалів. Молекула C_{60} (рис. 1.1 в) має діаметр 7,08 Å і складається з 12 п'яти- та 20 шестичленних циклів. У молекулі C_{60} усі атоми вуглецю є повністю еквівалентними, кожен із них одночасно належить одному п'яти- та двом шестичленним циклам. Однак це не означає, що всі зв'язки між сусідніми атомами мають однакову довжину. Довжина зв'язку, який належить двом шестикутникам становить 1,39 Å, що відповідає інтервалу між відповідними значеннями для подвійного та "ароматичного" зв'язку (табл. 1.1). Зв'язок C–C, який є спільним для п'яти- і шестичленного циклу є довшим і дорівнює 1,44 Å. Цей зв'язок займає проміжне положення між "ароматичним" та одинарним зв'язком, тому атоми в C_{60} вважаються $sp^{2+\epsilon}$ -гібридизованими. Із цього випливає, що в молекулі C_{60} існує анізотропія зв'язків: зв'язки, які складають п'ятичленні цикли є наближеними до одинарних, а довжина зв'язків у шестичленних циклах чергуються через один. Наприклад, зв'язки C = C, які розташовані між двома п'ятичленними циклами (рис. 1.1 в), за властивостями наближаються до подвійних і, на відміну від інших зв'язків у молекулі C_{60} , повинні брати участь у реакціях приєднання. Це є дуже важливим для розуміння хімічних властивостей не лише фулеренів, а й будь-яких вуглецевих матеріалів поверхня яких має викривлення. Кристали C_{60} , що утворюються при вакуумній сублімації, мають гранецентровану кубічну кристалічну структуру. При кристалізації C_{60} з органічних розчинників утворюються різні кристалічні структури залежно від використаного розчинника – гексагональні, ромбічні й інші, часто ці структури включають молекули розчинників. Більші молекули фулеренів мають складнішу структуру ніж C_{60} . Наприклад, у молекулі C_{70} є п'ять різних типів атомів вуглецю та вісім різних типів зв'язків між ними.

Найстійкіші молекули фулеренів (C_{60} і C_{70}) за кімнатної температури є інертними. Вони повільно окиснюються в суміші концентрованої сірчаної та азотної кислот за температури вище $50\text{ }^\circ\text{C}$. Реакційна здатність до окиснення у фулеренів є вищою ніж у "аморфного" вуглецю або будь-якого графітоподібного вуглецевого матеріалу. Молекули фулеренів мають високу електронну спорідненість і легко вступають у радикальні реакції, унаслідок чого вільні радикали ковалентно приєднуються до вуглецевого каркаса фулерену з утворенням так званих "екзоєдральних" сполук. За подібним механізмом утворюються димери $C_{60}C_{60}$ і $C_{70}C_{70}$. Ще одним прикладом екзоєдральних сполук є комплекси рутенію, платини й осмію які легко приєднуються до зовнішнього каркасу молекули C_{60} (наприклад, $C_{60}(\text{OsO}_4)$ (4-третбутил піридин)). У випадку наявності сильних акцепторів (галогени) фулерени вступають у реакції приєднання. У випадку C_{60} вдається приєднати до 48 атомів фтору ($C_{60}\text{F}_{48}$). Приєднання водню відбувається важко й утворюється лише $C_{60}\text{H}_2$. Фулерени здатні утворювати сполуки включення (ендоєдральні) – $\text{La}@C_{82}$, $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$ і сполуки заміщення атомів вуглецю (гетерофулерени) – $C_{59}\text{B}$, $C_{48}\text{N}_{12}$, $C_{59}-2n\text{Fe}$, де $n=0-10$ або $C_{60,70}\text{M}_x$, де $\text{M}=\text{Rh}$, Ir і $x=3-15$ для Rh і $x=2-5$ для Ir .

У табл. 1.2 наведено первинну класифікацію вуглецевих матеріалів (кристалічних форм) на основі відповідних типів гібридизації орбіталей у вуглецевих атомах. Із наведених даних бачимо, що довжина зв'язку між атомами вуглецю та густина суттєво зменшується, а енергія зв'язку зростає при переході від алмазу до карбіну. Цей факт дозволяє пояснити високу стійкість алотропних форм вуглецю та вуглецевих матеріалів, що містять ці форми, а також деяке збільшення стійкості при переході від алмазу до графіту. Ще одним важливим параметром є мірність структури VM , яка вказує на можливу анізотропію фізичних властивостей. Наприклад, алмаз має 3D-мірну структуру і є твердим матеріалом, не проводить електричний струм і характеризується майже ізотропними властивостями; у той час як графіт має 2D-мірну структуру пластинчасту структуру, є провідним матеріалом, який має істотно анізотропні властивості.

Таблиця 1.2. Характеристики алотропних модифікацій (форм) вуглецю

Властивість	Алотропна модифікація (тип гібридизації)			
	Алмаз (sp ³)	Фулерени (sp ^{2+ε})	Графіт (sp ²)	Карбін β (sp)
Координаційне число	4	3	3	2
Мірність структури (D)	3	0,1	2	1
Довжина зв'язку, Å	1,54	1,33, 1,40	1,40	1,21
Енергія зв'язку, еВ/моль	15	>25	25	35
Густина г/см ³	3,5	1,7*	2,26	1,9–2,0

* – густина фулериту.

Більш глибоке розуміння особливостей алотропних модифікацій вуглецю, умов їхнього утворення та переходу одна в одну дає діаграма стану вуглецю.

1.2. ФАЗОВА ДІАГРАМА ВУГЛЕЦЮ

Вивчення фазової діаграми вуглецю дозволяє зрозуміти основні закономірності перетворень між графітом, деякими неупорядкованими формами вуглецю й алмазом. Ця галузь досліджень є складною через дуже високі температури і тиски, які треба застосовувати, однак, діаграма стану вуглецю має велике практичне значення для створення нових вуглецевих матеріалів.

Фазову діаграму вуглецю у спрощеному вигляді представлено на рис. 1.3. Графіт, порівняно з алмазом, є термодинамічно більш стабільним за низького тиску, а при великих тисках, навпаки, більш стабільним є алмаз. Стандартна вільна енергія переходу графіту в алмаз складає 2,90 кДж/моль. Фазові області графіту та алмазу розділені лінією, яка показує зростання тиску переходу графіту в алмаз зі збільшенням температури від точки $P \approx 1,7$ ГПа, $T = 0$ К до потрібної точки, де в рівновазі знаходяться алмаз графіт і вуглецевий розплав ($P = 12$ ГПа, $T = 5000$ К). Подальше збільшення температури вище температури в потрібний

точці призводить до утворення розплаву, причому виділення з нього алмазу (досягнення рівноваги між розплавом та алмазом) потребує дуже значного збільшення тиску в системі.

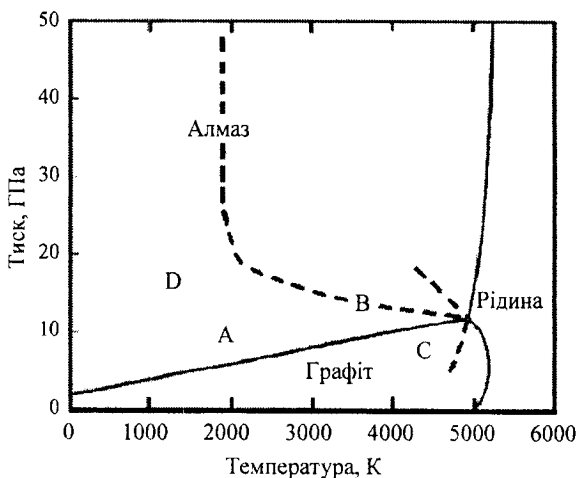


Рис. 1.3. Фазова діаграма вуглецю

Зменшення тиску, навпаки, буде дуже легко призводити до кристалізації фази графіту з розплаву. Вважається, що в області низьких тисків і високих температур (~0,2–10 ГПа, 4000–5000 К) термодинамічно стабільною фазою є карбін. Як вже зазначалося в розд. 1.1, карбінновмісні вуглецеві матеріали можна одержати швидким охолодженням вуглецю, нагрітого до 5000 К і вище. Рідкий вуглець, який утворюється при високих температурах і тисках, є металоподібним, а не ізолятором. Деякі теоретичні дослідження показують, що металоподібна форма вуглецю є стабільною за дуже високого тиску (> 1000 ГПа), однак ці дані потребують уточнення.

Незважаючи на термодинамічно вигідні умови, синтезувати алмаз з графіту не вийде лише збільшенням тиску, хоча, згідно з діаграмою, цей процес стає термодинамічно вигідним за тиску ~2,5 ГПа і кімнатної температури. Причиною є дуже низька швидкість цього перетворення за низьких температур за рахунок значної енергії активації. Висока енергія активації характерна не тільки для переходу графіту в алмаз. Це стосується всіх перехо-

дів між різними формами вуглецю, тому метастабільні форми вуглецю можуть зберігатися протягом тривалого часу без утворення більш термодинамічно стабільних форм. Найбільш наочним прикладом є стабільність алмазу як метастабільної фази в умовах навколишнього середовища.

З огляду на великі енергії активації переходів алотропних модифікацій вуглецю, процес синтезу алмазу з графіту приходить до проведення за високих температур (близько 2000 К), що, згідно з діаграмою, потребує додаткового збільшення тиску (до 7–10 ГПа). Літерою "А" на діаграмі позначена область певних значень тиску і температури, за яких каталітичне перетворення графіту в алмаз відбувається самочинно. Перетворення в цих умовах реалізується не за участі твердого графіту, а його розчину в каталізаторі, причому виділення вуглецю з такого розчину відбувається у вигляді алмазу.

Точка "В", яка характеризується ще значно більш високою температурою і тиском, відповідає некаталітичному перетворенню твердого графіту в алмаз. Зворотний перехід алмазу в графіт відбувається за подібних температур, але за значно менших тисків – точка "С". В інших ділянках діаграми можна реалізувати інші твердотільні перетворення, наприклад, точка "D" відповідає області, де монокристал графіту (високо орієнтований графіт) повільно перетворюється в гексагональний алмаз (лонсдейліт) шляхом тиску щонайменше 12 ГПа, прикладеного паралельно осі *c* графіту.

Перетворення між формами вуглецю можуть класифікуватися так:

i) фазові переходи у твердому стані (наприклад переходи між алмазом і графітом – області "В" і "С");

ii) переходи типу тверде тіло 1-розчин-тверде тіло 2 (наприклад, каталітичне перетворення графіту в алмаз – область "А");

iii) перетворення типу тверде тіло 1-розплав-тверде тіло 2 мають місце при імпульсному нагріві вище лінії плавлення для твердої фази;

iiii) перетворення типу тверде тіло 1-газ-тверде тіло 2, у якому продукт утворюється при конденсації газоподібних вуглецевих частинок, отриманих шляхом випаровування вихідної твердої фази.

Фазову діаграму вуглецю зручно розглядати у поєднанні з трикутною діаграмою, у якій знаходяться sp^3 , sp^2 і sp модифікації вуглецю (рис. 1.4).

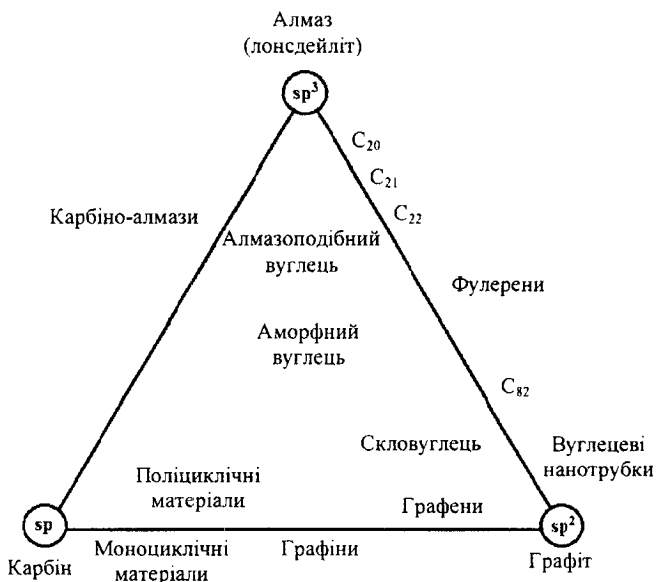


Рис. 1.4. Трикутна діаграма (sp^3 , sp^2 , sp) вуглецевих матеріалів

Трикутна діаграма показує місце й можливий взаємозв'язок природних і синтетичних вуглецевих матеріалів залежно від типу гібридизації атомів вуглецю в їхньому складі. У вершинах цієї діаграми знаходяться алмаз (лонсдейліт), графіт і карбін. На трьох сторонах трикутника розташовуються вуглецеві форми з проміжними станом гібридизації, такі що містять лише вуглецеві атоми у двох різних гібридизованих станах. Таким чином, між вершинами алмазу та графіту (sp^3 і sp^2) розташовані вуглецеві нанотрубки (поблизу sp^2) і фулерени (sp^n , $2 < n < 3$), причому n збільшується зі зменшенням числа атомів вуглецю в молекулі фулерену (зі зростанням ступеня кривизни в молекулі фулерену). Дві інші сторони трикутника включають менш відомі матеріали, такі як графін, моноциклічні вуглецеві матеріали, карбіно-алмази й інші.

Вуглецеві матеріали які знаходяться всередині трикутника містять суміш вуглецевих атомів у трьох станах гібридизації. Це так звані "вуглецеві сплави" – дуже широке поняття, яке поширюється на суміші різних фаз, у тому числі і на вуглець-вуглецеві композиції, а також на матеріали, які містять гетероатоми. Цікавим моментом є те, що, згідно з вищенаведеним визначенням, атоми вуглецю в різних гібридизованих станах розглядаються як різні компоненти. Вуглецеві матеріали, що містить три типи гібридизації, представляють практичний інтерес і часто згадуються як "інженерні вугілля", або "вуглецеві форми". Залежно від відносного вмісту sp^3 - і sp^2 -гібридизованого вуглецю, матеріал відносять до алмазоподібного чи графітоподібного. Наявність значних за розміром фрагментів структури на основі sp -гібридизованого вуглецю в синтетичних вуглецевих матеріалах мало ймовірно. Швидше за все, значна хімічна активність потрійних зв'язків (або кумуленових ланцюгів) призводитиме до утворення sp -матеріалів лише в рідкісних випадках із застосуванням методів, які потребують високих температур і тисків.

Алмазоподібні матеріали (наприклад, алмазоподібні плівки) незважаючи на утворення лише sp^3 -зв'язків є рентгеноаморфними і значно менш впорядкованими, ніж алмаз. При їхньому формуванні дальній порядок не виникає, унаслідок появи дефекту та порушення регулярності зв'язків між атомами вуглецю. Тетраедри, які є основою ґратки алмазу, у зоні дефекту є повернутими один відносно одного. У такому аморфному матеріалі деяка частка атомів вуглецю не можуть утворювати хімічний зв'язок з сусідніми атомами вуглецю, вони утворюють зв'язки з воднем або киснем. Ці місця є хімічно активними й можуть використовуватися для модифікування алмазоподібних матеріалів.

За виключенням деяких випадків, таких як алмазоподібний вуглець, "вуглецеві сплави", в основному, містять атоми вуглецю в sp^2 -гібридизованому стані. Це означає, що більшість вуглецевих матеріалів необхідно розглядати як такі, що утворені на основі гексагональної ґратки графіту, яка використовується як певний еталон для найвищого ступеня структурної досконалості і впорядкованості матеріалу. З іншого боку, макробудова та властивості таких матеріалів (див. розд. 3 і 5) суттєво відрізняються від графі-

ту. Вони не мають паралельного розташування графенових шарів і тримірної ґратки, ці матеріали схильні до окиснення і проявляють значну хімічну активність у багатьох хімічних реакціях.

Отже, різноманітність природних і синтетичних форм вуглецевих матеріалів обумовлена можливістю поєднання в одному матеріалі атомів вуглецю в sp^3 , sp^2 і sp -гібризованому стані, а також циклічних і ланцюгових угруповань. Як показує аналіз діаграми стану вуглецю, не лише основні алотропні модифікації, а й окремі атоми вуглецю можуть існувати в певних станах достатньо довго; їхні перетворення потребують високих температур і значних тисків. Ці особливості безперечно треба враховувати при створенні вуглецевих матеріалів певної структури і властивостей.

2. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Синтез вуглецевих матеріалів, незважаючи на застосування різних методик, обов'язково включає стадію термічної обробки вуглецевмісної сировини. На цій стадії, разом із формуванням ВМ, перебігають процеси розкладання та перетворення сировини, які, зазвичай, називаються *піролізом*, *карбонізацією* або *вуглефікацією (обвуглюванням)*.

Піроліз – термічне розкладання органічних сполук природного та синтетичного походження. Часто під піролізом розуміють високотемпературний процес глибокого термічного перетворення нафтової й газової сировини, унаслідок її деструкції, ізомеризації, дегідрування, та утворення синтез-газу й інших продуктів для нафтохімії. У широкому розумінні до піролізу належать будь-які процеси термодеструкції вуглець-вуглецевих зв'язків при розкладанні органічних сполук без доступу повітря (в інертній атмосфері), або у присутності кисню й інших реагентів.

Карбонізація (обвуглювання) – процес перетворення органічних речовин природного або синтетичного походження, який супроводжується одержанням твердого продукту, збагаченого

на вуглець. Це складний хімічний процес, у якому перебігають реакції дегідратації, дегідрогенізації, ізомеризації, конденсації і т. п. При цьому зі збільшенням вмісту вуглецю спостерігається суттєве зменшення вмісту галогенів, сірки, азоту, кисню та водню. Карбонізація може бути *природною* та *штучною*. Природну карбонізацію рослинної сировини, зазвичай, ототожнюють із процесом *вуглефікації* – утворення викопного вугілля. Штучний процес карбонізації (надалі карбонізація) є наслідком піролізу органічних речовин або викопного вугілля в інертній атмосфері або у вакуумі, але не завжди піроліз супроводжується карбонізацією. При карбонізації, залежно від температури, розрізняють стадії дегідратації, ізомеризації й деструкції аліфатичних ланцюгів молекул сировини, циклізації утворених ненасичених фрагментів і формування ароматичних молекул як більш стійких. Далі ароматичні молекули зазнають конденсації, унаслідок чого формуються поліциклічні ароматичні системи, і дегідрогенізації з утворенням зародків графіту. Карбонізацію, зазвичай, проводять при температурі до 600–700 °С; збільшення температури карбонізації до 1000–1500 °С дозволяє одержати матеріали з вмістом вуглецю 95–99 %.

2.1. ВУГЛЕЦЕВМІСНА СИРОВИНА ДЛЯ СИНТЕЗУ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Вуглецеві матеріали можливо синтезувати з використанням будь-якої вуглецевмісної сировини, незважаючи на її агрегатний стан. Однак агрегатний стан сировини й температурні умови карбонізації є найважливішими факторами, які визначатимуть властивості одержаного вуглецевого матеріалу

Газоподібною сировиною для одержання ВМ можуть виступати різні за властивостями газу (CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_2 , C_3H_6 , природний газ, газоподібні продукти піролізу твердої й рідкої сировини, продукти переробки біомаси тощо). Піроліз газоподібною сировини є прикладом синтезу за принципом "знизу догори". Згідно цьому принципу з порівняно простою сировини, фактично з

окремих атомів і молекул (угруповань) утворюється складніший ВМ. У цьому варіанті значну роль у формуванні будови ВМ відіграють умови синтезу – температура, концентрація сировини й наявність або відсутність зародків чи поверхонь де відбувається утворення ВМ. При використанні газоподібної сировини можливе утворення різноманітних вуглецевих матеріалів: фулеренів, нанотрубок, сажі, волокон, піролітичного вуглецю тощо. Ці матеріали не є аморфними, але й не відрізняються ідеальним впорядкуванням порівняно з алотропними модифікаціями вуглецю. Виходячи з газоподібної сировини можна одержати матеріали з найбільш впорядкованою будовою. Типовими прикладами такого синтезу (табл. 2.1) є утворення вуглецевих нанотрубок (ВНТ), нановолокон і фулеренів, унаслідок піролізу вуглецевмісних газів. Великий вплив на будову ВМ, які одержуються, має метод піролізу (в газовій фазі чи на поверхні), використання специфічних підкладок (металічної або оксидної) і температурні умови синтезу. Наприклад, методом CVD (CVD – chemical vapor deposition, хімічне осадження парів) із використанням суміші вуглеводню з азотом, нагрітої до 500–1000 °С і каталізатора, можна одержати ВНТ. Із вуглеводнів найчастіше використовують ацетилен, метан, бензол, етилен. Каталізують процес перехідні метали, їхні оксиди та суміші, нанесені на SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , цеоліти.

Так само, впорядковані матеріали – ВНТ і фулерени можуть утворюватися при розпиленні графіту й конденсації продуктів піролізу в газовій фазі. Зміна умов синтезу призводить до отримання різних продуктів – від фулеренів і графітоподібних плівок до практично аморфного вуглецю (див. розд. 3.2.1).

За відсутності поверхні, на якій можлива конденсація активних частинок вуглецю (піроліз у газовій фазі), зародкоутворення відбувається в газовій фазі та формуються частинки сферичної або наближеної до сферичної форми. Оскільки центрів зростання є обмежена кількість, імовірним є утворення переважно великих частинок та агрегатів, які формують сажу. Сажа є порівняно неупорядкованою (але не аморфною), часто важко піддається графітизації, оскільки утворення зародків відбувається в газовій фазі порівняно швидко.

Таблиця 2.1. Вплив агрегатного стану вуглецевмісної сировини та методу її обробки на природу одержаного вуглецевого матеріалу

Вуглецевмісна сировина	Метод обробки	Вуглецевий матеріал
Газоподібна сировина (вуглеводні, продукти піролізу вуглецевмісних речовин, продукти переробки біомаси тощо)	Піроліз у газовій фазі	Сажа, домішки фулеренів і нанотрубок
	Піроліз на поверхні металів або їхніх оксидів (CVD)	Вуглецеві волокна, нанотрубки
	Піроліз на поверхні кераміки (CVD)	Плівки, піролітичний вуглець
Термопластичні полімери (синтетичні полімери, залишки перегонки нафти тощо)	Карбонізація за температур менших 2000 °С	Кокс
	Карбонізація за температур більших 2000 °С	Синтетичний графіт
	Механічне формування та карбонізація за температур менших 1000–1500 °С	Вуглецеві волокна
Термореактивні полімери (синтетичні полімери, деревина, залишки переробки рослинної та тваринної сировини тощо)	Карбонізація за 700–1000 °С	Скловуглець
	Карбонізація та активація за 200–800 °С	Активоване вугілля
	Карбонізація за 200–1500 °С (до 2500 °С) та активація	Вуглецеві волокна

Якщо для синтезу ВМ використовувати підкладку на основі керамічних матеріалів (не мають значної спорідненості до вуглецю), то таким методом можна одержати вуглецеві покриття різної будови – від алмазоподібних і графітоподібних плівок до повністю аморфного піролітичного вуглецю. До піролітичного вуглецю належить ВМ, який за своїм упорядкуванням може бути квазікристалічним, графітоподібним. Цей матеріал унаслідок простої термообробки при 2500 °С може бути перетворений із одержанням структури кристалічного графіту.

Піроліз рідкої сировини, до якої можна віднести термопластичні полімери як природного (бітумінозне вугілля), так і синтетичного (полівінілхлорид) походження приводить до утворення різ-

них за впорядкованістю й механічними властивостями речовин. Основними факторами, які впливають на властивості вуглецевих матеріалів є температура, в'язкість сировини та її хімічний склад. За найбільш жорстких температурних умов ($T > 2000$ °C) карбонізації в рідкому середовищі з невеликою в'язкістю вдається сформувати значні за розміром вуглецеві кристали. Однак у цих матеріалах не відбувається об'єднання зародків у великі кристали та відсутня їхня взаємна орієнтації з утворенням ідеальної кристалічної структури графіту. Такі матеріали належать до графітоподібних, їхня впорядкованість є значною і їх можна перетворити на синтетичний графіт термічною обробкою за температур, які перевищують 2500 °C. Якщо у процесі карбонізації проміжну розплавлену фазу піддають механічно-орієнтаційному впливу шляхом екструзії через фільтру, то в такий спосіб можуть отримуватися графітоподібні вуглецеві волокна (див. розд. 2.3). При використанні сировини з більшою в'язкістю, зазвичай, утворюються неупорядковані матеріали, відомим представником яких є кокс. Чим вищою є температура карбонізації, тим впорядкованішими будуть синтезовані матеріали.

Твердою сировиною для одержання вуглецевих матеріалів зазвичай є буре, кам'яне та попередньо окиснене бітумінозне вугілля, деревина, целюлозовмісні відходи та терморективні полімери, наприклад, полівініліденхлорид. При піролізі подібної твердої сировини не відбувається утворення рідкої (пластичної) фази, в'язкість вихідної сировини є недостатньою для ефективної дифузії компонентів сировини та побудови зародків твердого ВМ які виникають у процесі карбонізації. При піролізі твердої сировини значною мірою зберігається її структура. Наприклад, при піролізі деревини практично повністю зберігається її внутрішня система капілярів, а об'єм ВМ не сильно зменшується, порівняно з об'ємом вихідного зразка, незважаючи на видалення більше ніж 2/3 маси при карбонізації. За рахунок видалення летючих компонентів відбувається інтенсивний розвиток пористості, і утворюються класичні вуглецеві сорбенти – активоване вугілля, вуглецеві молекулярні сита, вуглецеві волокна тощо. Навіть за дуже високих температур (до 3000 °C) із них не вдається одержати впорядковані графітоподібні матеріали.

При проведенні лише стадії карбонізації часто відбувається утворення матеріалів (карбонізаторів) із дуже вузькою, або закритою пористістю. Питома поверхня й об'єм пор таких матеріалів є незначним. Одержати сорбенти з великою питомою поверхнею можна за рахунок активації карбонізаторів водяною парою або діоксидом вуглецю при 600–700 °С.

2.2. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Вуглецеві наноматеріали, до яких належать вуглецеві нанотрубки, фулерени, волокна, деякі види сажі, утворюються внаслідок піролізу органічної сировини в газовій фазі (див. табл. 2.1) для чого використовують не лише газоподібні речовини, а й рідкі сполуки і тверді матеріали. Одержані матеріали такі як ВНТ і вуглецеві нановолокна мають значну питому поверхню й можуть застосовуватися в адсорбційних процесах.

2.2.1. Електродуговий метод

Електродуговий метод був вперше використаний для одержання як одношарових (ОШВНТ) так і багатшарових (БШВНТ) вуглецевих нанотрубок. Згодом метод було оптимізовано для виробництва макроскопічних кількостей нанотрубок.

В експериментальній установці (рис. 2.1) синтезу ВНТ використовується низьковольтне (12–25 В) і високоамперне (50–120 А) джерело живлення. При синтезі створюється електрична дуга між двома графітовими електродами (діаметр 5–25 мм), розташованими на відстані 1–3 мм. Залежно від відстані між графітовими електродами можна одержати різні наноматеріали. Якщо електроди знаходяться дуже близько, майже контактують, то відбувається утворення переважно фулеренів. При розташуванні електродів на деякій відстані один від одного, відбувається конденсація вуглецю на катоді у вигляді ниткоподібних (циліндричної форми) утворень. Інертний газ (Не або Аг) використовується як атмосфера (тиск газу 100–1000 тор) для реакції. Цей метод потребує додавання каталізатора до анода.

Як каталізатор, зазвичай, використовують метали, що здатні утворювати карбіди, наприклад, Fe, Ni, Co, а також рідкоземельні та благородні метали. Варіювання таких параметрів як температура, тиск газу, відстань між електродами, природа та вміст каталізатору дозволяє одержати як одно- так і багатошарові ВНТ різної довжини та діаметру. У наш час більшість синтезів проводять у газовій суміші Ag : He. Збільшення вмісту Ag у газовій суміші призводить до зменшення діаметру сформованих ВНТ. Максимальний вихід ВНТ спостерігається за мінімально можливого струму електричної дуги. З'ясувалося, що використання біметалічних каталізаторів є ефективнішим, порівняно з окремими металами. Наприклад, при використанні системи Y : Ni можна одержати до 30 % ОШВНТ із середнім діаметром 1,2–1,5 нм, причому при збільшенні температури, діаметр ВНТ дещо зростає. З іншого боку, довжина ВНТ залежить від природи обраного каталізатора. ВНТ довжиною до 20 мкм можуть бути одержані при використанні суміші Ni:Co, у той час як Y : Ni система призводить до формування нанотрубок довжиною близько 5 мкм.

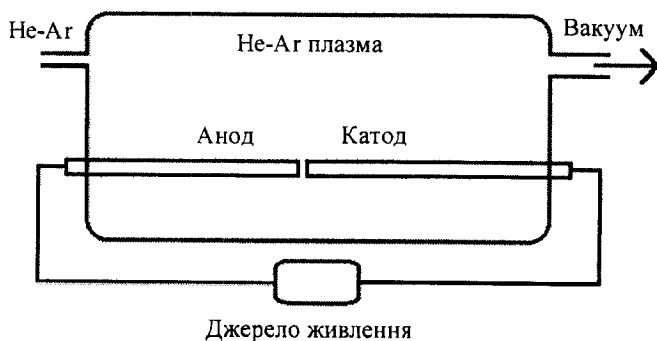


Рис. 2.1. Схема установки одержання ВНТ електродуговим методом

Цей метод є відносно недорогим. Однак при використанні цього методу відбувається утворення не лише нанотрубок, а і фулеренів, нановолокон і значної кількості аморфного вуглецю. Тому продукт синтезу потребує очищення від домішок графітових наночастинок, аморфного вуглецю та каталізатора, який знаходиться

на кінцях ВНТ. Істотними особливостями електродугового методу при отриманні нанотрубок є використання вищого тиску інертного газу та значно більших відстаней між електродами.

2.2.2. Метод лазерного випаровування (сублімації)

Метод лазерного випаровування (сублімації) – це перший метод яким було одержано граміві кількості ОШВНТ. У цьому методі використовується реакційна суміш, що складається з 1,2 % Со : Ні і 98,8 % графіту. Інші перехідні метали, такі як платина або мідь із додаванням кобальту або нікелю є менш активними в синтезі ВНТ цим методом.

Суміш метал-графіт (мішень) поміщають у трубчасту піч, нагрівають до 1200 °С в інертному середовищі (Ar або He, тиск близько 500 тор) та діють лазерними імпульсами (рис. 2.2). Сфокусоване імпульсне або, іноді, безперервне лазерне опромінення забезпечує підведення енергії, достатньої для випаровування й атомізації графіту та утворення наночастинок металу в цій плазмі. Локальний нагрів графітової мішені може досягати декількох тисяч градусів. Наночастинок металу каталізують зростання ОШВНТ і деяких побічних продуктів у плазмі. Нанотрубки і побічні продукти конденсуються на холодному колекторі реактора, який зазвичай виготовляють із міді. Однак частина продуктів може конденсуватися на інших частинах реактора. Продуктивність цього методу складає до 5 г/год. Особливостями цього методу є необхідність використання прозорого для лазерного світла кварцу та дотримання чіткого співвідношення метал/графіт. У разі зменшення вмісту металу можливе значне утворення БШВНТ, а при його збільшенні відбувається формування великих металічних кластерів, які є неактивними в утворенні ВНТ. Вихід ОШВНТ коливається від 20 до 80 %. Діаметр ОШВНТ, одержаних цим методом, складає приблизно 1,0–1,6 нм. Побічними продуктами цього синтезу є графітоподібний та аморфний вуглець, фулерени і т. д.

Метод електродугового розряду й лазерного випаровування є подібними, оскільки обидва використовують як вихідну сировину суміш графіту та металу; обидва методи дають приблизно

однакові продукти. Однак, методом лазерного випаровування вдається отримати практично бездефектні одношарові нанотрубки, які містять значно менше домішок. Властивості ВМ, одержаних методом лазерного випаровування, порівняно з електродуговим, залежать від меншої кількості параметрів, що є значно більш перспективним. У деяких випадках ОШВНТ мають загальну тенденцію до утворення складніших структур – пучків, двовимірних або радіальних супер структур.

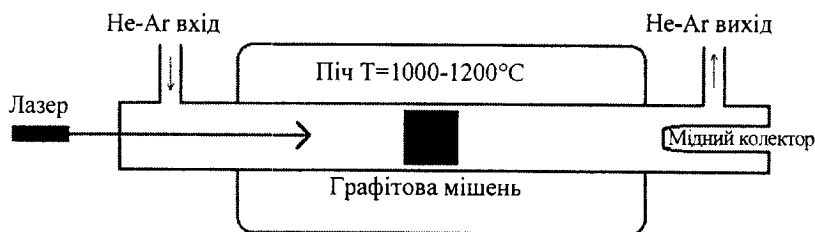


Рис. 2.2. Схема установки одержання ВНТ методом лазерного випаровування

Основними недоліками методів електродугового розряду й лазерного випаровування є велике споживання енергії та відносна складність експериментальних установок, що пов'язано з необхідністю генерувати, в одній частині, і відводити, з іншої, великі кількості теплоти.

2.2.3. Метод CVD

Методом CVD (Chemical vapor deposition – хімічне осадження з пари) у 1996 р. з використанням CO, як вуглецевмісної сировини, було вперше одержано БШВНТ, які мали велику кількість дефектів. У наш час метод CVD є, мабуть, найрозповсюдженішим методом одержання як макроскопічних кількостей БШВНТ, так і формування ОШВНТ на SiO₂-підкладках для потреб електроніки.

Сировиною можуть виступати найпростіші вуглеводні парафінового ряду – CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₅H₁₂; ненасичені вуглеводні – C₂H₂, C₂H₄, C₃H₄, C₃H₆; насичені циклічні вуглеводні; ароматичні вуглеводні – C₆H₆, C₆H₅CH₃, (CH₃)₂C₆H₄, піридин; поліароматичні вуглеводні – поліфеніацетілен, пірен; кетони, спирти –

метанол та етанол. До цього ряду можна додати поліетилен і поліпропілен, CH_3CN , етилендіамін, тріпропіламін і деякі інші вуглеводні з гетероатомами кисню, азоту, сірки та хлору.

Типова установка для одержання ВНТ методом CVD (рис. 2.3) складається з печі, в яку поміщено термостійку трубку. У трубці міститься підкладка з нанесеним дисперсним каталізатором. Потік, який містить газоподібну вуглецевмісну сировину при проходженні над розігрітою підкладкою з каталізатором розкладається з виділенням вуглецю, який утворює різні структури на поверхні підкладки. Типові температури такого синтезу складають $500\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$.

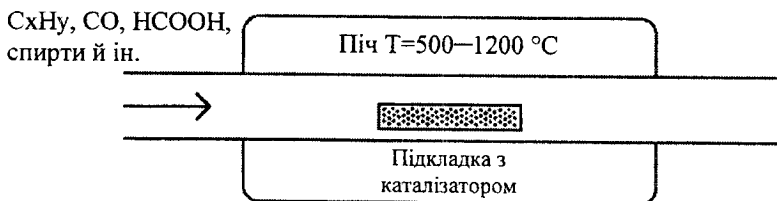


Рис. 2.3. Схема установки одержання ВНТ методом CVD

Найпоширенішими газоподібними вуглецевмісними реагентами є насичені вуглеводні з домішками водню та інертного газу, але непогані результати вдалось отримати при використанні етилену, ацетилену, спиртів тощо. Головна умова, яка висувається до вихідного реагенту, це висока стійкість до термічного (без участі каталізатора) розкладання в температурному інтервалі $500\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. У деяких випадках для запобігання термічному розкладанню реагенту, суттєво знижують його парціальний тиск, що загалом негативно позначається на продуктивності методу.

Каталізатор, зазвичай, наносять на підкладку у вигляді дрібнодисперсних частинок, або напиленням, причому адгезія каталізатора має бути високою й істотно не зменшуватися за високих температур (рис. 2.4). Значна питома поверхня каталізатора та незначна схильність до агрегації його частинок додатково сприяють одержанню більшої кількості ВНТ. Типовими матеріалами підкладки є оксиди алюмінію або кремнію. Можливе також застосування інших матеріалів – кремнію, деяких металів

тощо. Вибір матеріалу підкладки та каталізатора має вирішальне значення для якості й кількості одержуваного продукту.

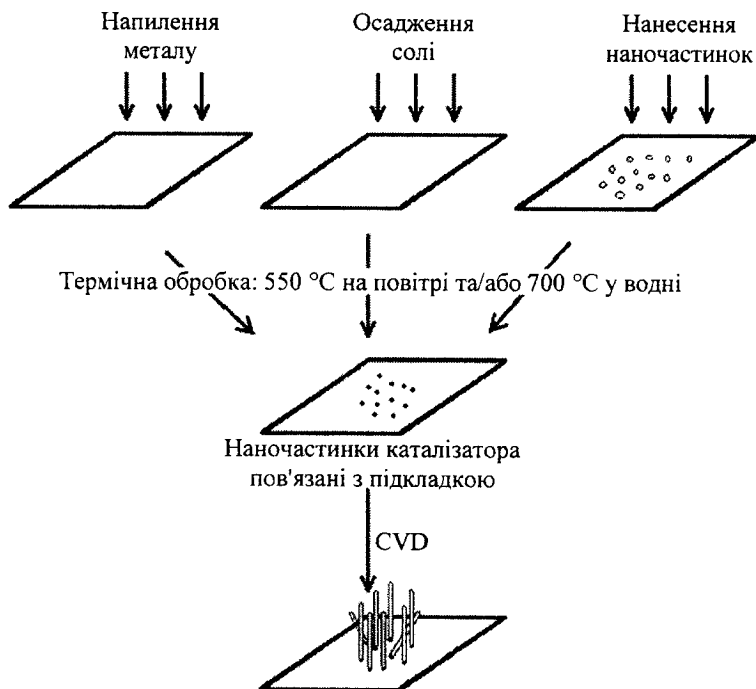


Рис. 2.4. Схема одержання ВНТ методом CVD

Контроль діаметра нанотрубок може здійснюватися за рахунок використання частинок каталізатора певного розміру. Тому, одержання наночастинок металу з необхідним розподіленням за розмірами має важливе значення. Наночастинок металу певного розміру одержують осадженням із використанням металоорганічних сполук або карбонілів. Так при використанні частинок заліза розміром 3, 9 і 13 нм, було одержано нанотрубки з середнім діаметром 3, 7 і 12 нм.

Методом CVD можна також одержати одношарові нанотрубки. ОШВНТ, одержані методом CVD, зазвичай, не містять великої кількості інших продуктів, що суттєво полегшує їхнє очищення. Проте, зразки мають значну кількість дефектів і містять залишки каталізатора, який не можна повністю вилучити навіть

тривалою обробкою. Деяких дефектів можна позбутися внаслідок термічної обробки в інертній атмосфері за високих температур.

Метод CVD, порівняно з іншими, характеризується більш високими виходами та якістю БШВНТ. Методом CVD можуть легко отримуватися БШВНТ діаметром 0,4–5 нм, причому залежно від умов, вихідної сировини і каталізатора, їхній вихід може перевищувати 99 %. Характерною ознакою цих ВНТ є практично повна відсутність аморфного вуглецю у їхньому складі.

Відносна простота, значна продуктивність та контрольованість параметрів продукту робить CVD-метод зручним у застосуванні в галузі електроніки при виробництві інтегральні схем, фоторезисторів біологічних і хімічних датчиків для друку, літографії і т. д.

Таким чином, вуглецеві нанотрубки можуть утворюватися комбінаціями різних каталізаторів, підкладок, газів і газових сумішей і в різних експериментальних умовах. У табл. 2.2 наведено найбільш типові варіанти реагентів, каталізаторів та умов синтезу ВНТ методом CVD.

Таблиця 2.2. Типові реагенти, каталізатори й експериментальні умови синтезу ВНТ методом CVD

Реагент	Каталізатор	Підкладка	Експериментальні умови
CO, CO з домішками H ₂ та інших відновників	Fe, Co, Ni, Fe-Co, Fe-Mo, Co-Mo, Co-V, Ni-Cu, Ni-MgO, Fe-Ru, Fe-MgO, фероцен, Fe(CO) ₅	SiO ₂ (найбільш уживаний), Al ₂ O ₃ , MgO, Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , цеоліти, глинозем	T = 700 °C, P = 1–5 атм.
Ненасичені вуглеводні (C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₄ H ₆ , C ₆ H ₆), ацетон			T = 600–900 °C, газ-носієй Ni ₂ , Ar, He, P = 1 атм.
Насичені вуглеводні (в основному CH ₄)			T = 700–1000 °C, P = 1 атм.

2.2.4. Методи очищення ВНТ

Незалежно від методу, який використовується для одержання, вуглецеві нанотрубки завжди містять деякі домішки. Найбільш типовими серед них є металічні частинки – залишки каталізатора, аморфний вуглець, вуглецеві наночастинки, що містять

метали, фулерени та фрагменти графенових шарів, залишки графіту. Незважаючи на різні методи, які застосовувалися для очищення, у наш час не існує методу, яким можна отримати повністю аналітично чисті ВНТ. Навіть якщо припустити повне видалення металічних частинок та аморфного вуглецю, одержані зразки складатимуться з нанотрубок різної довжини й діаметру та міститимуть одно- і багат шарові ВНТ. З іншого боку, існують методи які показали високу ефективність при очищення від певних домішок.

Складність очищення ВНТ обумовлена необхідністю враховувати набагато більшу кількість змінних параметрів, якими характеризуються продукти синтезу ВНТ. Порівняно з фулеренами, розчинність ВНТ у звичайних органічних або неорганічних розчинниках значно знижується через значний їхній розмір (довжину). Тому методи очищення, основані на екстракції або рідинній хроматографії є неефективними у випадку ВНТ.

Обробка за допомогою різних мінеральних кислот (HCl , HNO_3), є ефективною щодо видалення металічних частинок каталізатора. Кислотна обробка (HCl) може зменшити вміст металу до 1–5 %, більш істотне видалення металу досягається лише при окиснювальній обробці. На відміну від HCl , яка може видаляти лише доступні металеві частинки, азотна кислота є значно ефективніша у видаленні металів, які знаходяться в середині ВНТ. Проте, азотна кислота є сильним окисником і паралельно із видаленням металу та "відкриванням" ВНТ із кінців, вона вступає в реакцію з дефектами стінок нанотрубок, формує кисневмісні функціональні групи та нові дефекти, що призводить до зменшення довжини ВНТ (так зване "розрізання" ВНТ). Зміна властивостей ВНТ при окиснювальній обробці більш помітна у випадку ОШВНТ. У випадку БШВНТ окиснювальна обробка, в основному, супроводжується утворенням дефектів і функціональних груп на зовнішній стінці, а загальна структура загалом не змінюється.

Інші окиснювальні методи очищення включають термічне окиснення, гідротермальне окиснення водою в надкритичному стані, окиснення в плазмі у присутності води тощо. Усі вони ґрунтуються на різній реакційній здатності аморфного вуглецю

й нанотрубок, причому ВНТ є більш стабільними, порівняно з невпорядкованим матеріалом. Однак, різниця в реакційній здатності є не дуже великою, тому значне видалення аморфного вуглецю неминуче викликає величезні втрати нанотрубок.

Гідротермальне окиснення зразка водою (часто в надкритичних умовах) істотно залежить від тиску й температури. У порівняно м'яких умовах швидкість гідротермального окиснення є невисокою, однак при цьому можна селективно видаляти аморфний вуглець і металічні частинки. За жорстких умов окиснення починається руйнування ВНТ і виникнення нових форм вуглецю (цибулеподібні, графітові наночастинки тощо).

Загальною проблемою очищення ВНТ окиснювальними методами є низька доступність домішок, розташованих у місцях з'єднання ВНТ (пучках) і розрізання ВНТ, що відбувається на дефектах, і призводить до ще більш широкого розподілу ВНТ за довжиною. Ще однією проблемою є отримання ВНТ різного діаметру та з різними індексами структури (n , m), що дуже сильно позначається на електронних властивостях матеріалу.

Очищення ВНТ можливо й іншими, не такими розповсюдженими методами. Серед них можна виділити: розділення дисперсій шляхом мікрофільтрації, ультразвукове диспергування для видалення дрібних аморфних частинок, хроматографічне розділення функціоналізованих ВНТ, екстракційне видалення поліароматичних вуглеводнів і фулеренів зі зразка за допомогою органічних розчинників. Типова схема очищення (рис. 2.5) окрім кислотної й окиснювальної обробки включає стадії диспергування, фільтрації, центрифугування та декантації. Традиційно, найкращий результат дає поєднання різних за своєю природою методів очищення ВНТ.

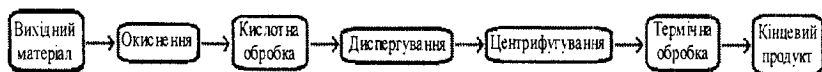


Рис. 2.5. Типова схема очищення ВНТ

Таким чином, очищення ВНТ шляхом окиснювальної обробки дає важливу інформацію про реакційну здатність активних центрів, присутніх у різних вуглецевих матеріалах. При застосуванні концентрованої азотної кислоти, суміші $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{SO}_4$ і $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$, фтору або молекулярного кисню довжина вуглецевих нанотрубок значно зменшується. Механізм окиснення нанотрубок включає реакцію окисника з найбільш хімічно активними місцями ВНТ – дефектами структури, отворами, перекручуваннями і кришками (ковпачками), якими закриті вихідні ВНТ. При застосування суміші $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{SO}_4$ втрати матеріалу, який містить ВНТ, пов'язуватимуться із видаленням існуючих дефектів, а нові дефекти при такій обробці не утворюються. Як правило, отримані ВНТ мають середню довжину 500 нм, що зазвичай означає значне зменшення початкового розміру.

2.3. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ

Вуглецеві волокна (ВВ) це ниткоподібні вуглецеві матеріали, вони мають геометричну особливість – дуже велике відношення довжини до діаметра. Окремі нитки, із яких складається волокно, мають майже круглий поперечний переріз, їхній діаметр варіюється від 1 нм до 1–10 мкм, залежно від умов одержання. Вуглецеві волокна можна розділити на два основних типи за способом одержання (табл. 2.3).

До першого типу належать ниткоподібні структури, що утворюються при осадженні продуктів термічного крекінгу різних вуглеводнів на каталізаторах. Методи та умови одержання є подібними тим, що використовуються при синтезі нанотрубок, фулеренів тощо (див. розд. 2.2). Наприклад, за допомогою методу CVD із використанням металічних каталізаторів можна отримати нитки без центральної порожнини й діаметром від 0,1 до 1 мкм. У теперішній час вуглецеві волокна першого типу отримують термічним розкладанням вуглеводнів (зазвичай бензолу або метану) у присутності дрібних частинок металевого

каталізатора (такого як Fe, Ni, Co). Отримані шляхом крекінгу бензолу у присутності частинок заліза волокна є короткими (від декількох міліметрів до декількох сантиметрів). Під час зростання волокна, вуглець із газової фази розчиняється в частинках заліза і, після насичення частинки заліза вуглецем, кристалізується у вигляді коаксіальних графітових вуглецевих шарів. Цей тип волокон може бути графітованим (див. розд. 3.2.3), він є впорядкованим і має значну електропровідність.

Таблиця 2.3. Сировина, прекурсор та методи одержання ВВ

Тип волокон (сировина)	Прекурсор	Метод	Впорядкованість вуглецевих волокон
Перший (газоподібна)	Метан або пара бензолу	Піроліз методом CVD на поверхні металів або їх оксидів	Дуже впорядковані
Другий (рідка, тверда)	Пек (ізотропний)	Одержання ниток і їхня карбонізація	Невпорядковані
	Розчин ПАНу		Частково впорядковані
	Пек (мезофаза)		Впорядковані
	Віскозні або ПАН текстильні нитки	Карбонізація	Невпорядковані

До другого типу належать класичні вуглецеві волокна діаметром до декількох мікрометрів, виготовлені з рідкої або твердої сировини. Сировиною для волокон другого типу можуть виступати попередньо сформовані текстильні органічні волокна. На тепер найбільш розповсюдженою сировиною є поліакрилонітрильні (ПАН) або целюлозні текстильні волокна, які перетворюються у вуглецеві волокна при піролізі і карбонізації.

Також сировиною для одержання вуглецевих волокон виступають розплави термопластичних полімерів, пеки (смоли), що виділяють з нафти або вугілля при їхній переробці, і подібні органічні

речовини, які при нагріванні легко переходять до рідкого текучого стану. Такий стан є проміжним між твердим тілом і рідиною, при цьому в рідині часто містяться зародки твердої фази та впорядковані структури, і тоді його прийнято називати *мезофазою*.

Основні етапи одержання вуглецевих волокон з ПАНу наведено на рис. 2.6. Вихідний полімер, що містить добавки й кополімери, центрифугують і вирівнюють при розтягуванні. Потім полімер стабілізується шляхом окиснення на повітрі, що забезпечує подальше зшивання макромолекул і робить його неплавким під час піролізу. Наступною стадією є карбонізація при температурах від 500–700 °С до понад 1000–1500 °С, яка супроводжується циклізацією та конденсацією ароматичних кілець і виділенням водню й азоту (див. розд. 3.2.3). Таким чином отримують вуглецеве волокно, яке можна частково графітізувати (надати певного ступеня кристалічності) за температури 2500–3000 °С в інертній атмосфері. Незважаючи на те, що так само можна обробляти велику кількість полімерів, у наш час лише волокна ПАНу використовуються для промислового виробництва високомодульних і високоомних волокон. Використання інших текстильних волокон, зокрема целюлозних (віскозних) дає можливість отримати вуглецеві волокна з розвиненою питомою поверхнею та поруватою структурою.

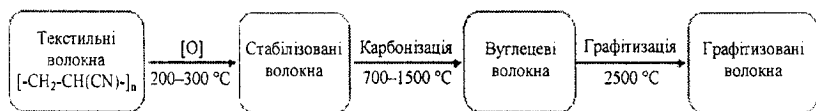


Рис. 2.6. Основні стадії одержання вуглецевих волокон із ПАНу

Процес виробництва ВВ із рідкої сировини – ізотропних (гомогенних) або мезофазних пеків є схожим на процес утворення ВВ із ПАНу (рис. 2.6). На попередній стадії отримання волокна рідка сировина повинна бути екструдована через фільтр для формування окремих ниток (рис. 2.7). Для ізотропних пеків характерне низьке значення температури розм'якшення. Із них

виробляють не дуже впорядковані ВВ з середніми механічними властивостями. У цьому випадку пекові волокна одержують прядінням з розплаву. Температура прядіння підбирається залежно від температури їхнього розм'якшення. За температури плавлення пеку 200 °С прядіння проводять за температури близько 250 °С, при цьому формують короткі пекові волокна довжиною 20–30 см. Для надання пековим волокнам неплавкості їх витримують у середовищі повітря за температури 200–350 °С. Оброблені таким чином волокна далі прогривають в інертному середовищі за температур 1000 або 2000 °С.

Відмінністю процесів за участі мезофазних пеків є стадія полімеризації ізотропного пеку для одержання мезофази. Витримка за температур 350–410 °С дозволяє перетворити ізотропний пек у емульсію ізотропної та анізотропної фази (детальніше див. розд. 3.2.3). За вищих температур пек швидко перетворюється в кокс. Найкраще для одержання мезофазного пеку використовувати високоароматичну сировину (нафтовий або кам'яновугільний пеки) та обробку при температурах 400–410 °С протягом 40 год. Перемішування рідкого пеку під час термічної обробки шляхом барботування інертним газом істотно пришвидшує полімеризацію, що дозволяє отримати до 100 % мезофази.

Волокна, отримані з ізотропних смол, дешевше, але їхні механічні характеристики не є задовільними, і тому вони використовуються переважно як армуючі матеріали. Ці волокна також можна активувати та використовувати в адсорбції. Навпаки, кристалічні зародки, які містяться в мезофазі, при проходженні через фільтр та екструдер набувають орієнтації паралельної до осі нитки, що надає вуглецевим волокнам покращених механічних та електричних характеристик. Волокна, одержані карбонізацією мезофази, мають високу вартість через додаткові стадії підготовки та термічної обробки пеку для формування мезофази. В усіх одержаних волокнах вуглецеві шари орієнтовані паралельно до осі волокна, однак структура (наприклад, радіальна, концентрична, довільна, об'єднання шарів в пачки) залежить від прекурсору й умов карбонізації.

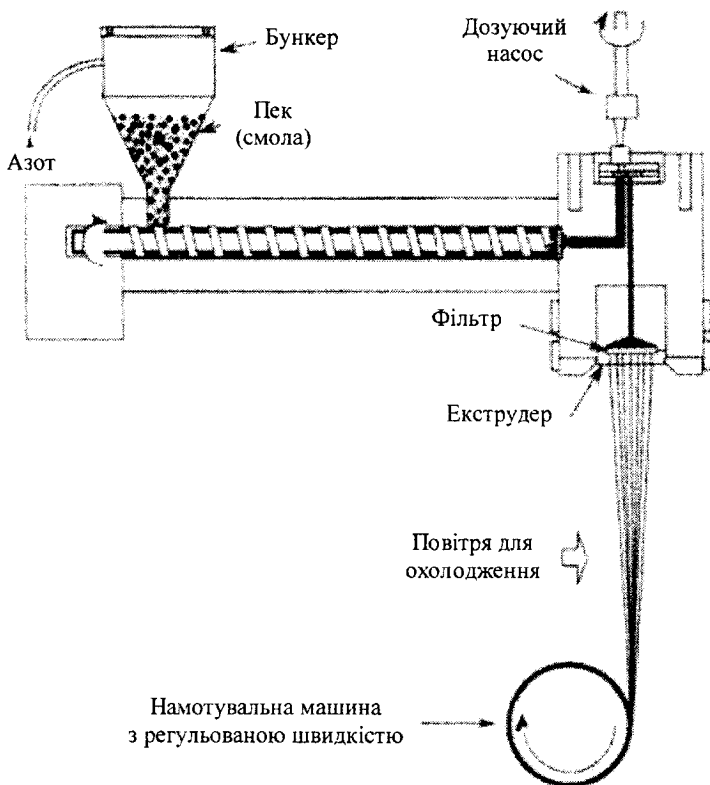


Рис. 2.7. Схема процесу формування й отримання волокон із пек (мезофази)

2.4. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ПОРУВАТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Активоване вугілля (АВ) є загальною назвою, що застосовується до активованих вуглецевих матеріалів, які мають велику питому поверхню та розвинену пористість. Вони можуть одержуватися у вигляді гранул різної форми, порошоків, монолітів, ниток і тканин тощо. У теперішній час активоване вугілля отримують із майже всіх вуглецевмісних органічних матеріалів, го-

ловним чином із деревини та відходів деревообробки, шкаралупи горіхів (кокосового, волоського), фруктових кісточок, рослинних відходів сільського господарства, торфу, кам'яного, бурого та бітумного вугілля, антрациту, нафтового коксу, синтетичних полімерів і полімерних відходів, кісток тварин та інших. Вибір певної сировини в основному обумовлено її доступністю і вартістю, хоча він також залежить від основних застосувань виробленого вугілля і наявного обладнання. Від вибору сировини та умов її обробки залежать такі важливі властивості сорбенту як його питома поверхня, порувата структура та механічна міцність.

2.4.1. Сировина для одержання поруватих вуглецевих матеріалів

Залежно від природи використаної сировини, обраного процесу активації та умов процесу можна передбачити питому поверхню і пористість кінцевого сорбенту.

Вибір сировини засновано, головним чином, на таких критеріях:

- 1) високий вихід карбонізату й активованого вугілля;
- 2) низький вміст неорганічних речовин;
- 3) доступність і вартість;
- 4) низький рівень деградації при зберіганні;
- 5) легкість активації (кокс є складним для активування, а деревинне вугілля легко активується)
- 6) хороші механічні властивості одержаного активованого вугілля.

Деякі параметри типової сировини, яка використовується для одержання АВ, наведені в табл. 2.4. Целюлозні матеріали такі як деревина, відходи переробки деревини, шкаралупа горіхів, фруктові кісточки, рисове лушпиння, в основному піддають хімічній активації. Хоча деякі з цих видів сировини (особливо шкаралупа горіхів і фруктові кісточки) можуть бути карбонізовані й активовані водяною парою або діоксидом вуглецю. Загальна тенденція полягає у використанні торфу, лігніту (буре вугілля), деяких видів викопного вугілля (суббітумінозних і бітумних) залежно від наявності та вартості.

**Таблиця 2.4. Властивості сировини,
яка використовується для одержання АВ**

Сировина	Вміст вуглецю, мас %	Вміст летких продуктів, мас %	Густина, г/см ³	Вміст золи, мас %	Міцність і пористість АВ
М'яка деревина	40–45	55–60	0.4–0.5	0.3–1.1	Крихке, великий об'єм пор
Тверда деревина	40–42	55–60	0.55–0.80	0.3–1.2	
Лігнін	35–40	58–60	0.3–0.4	–	
Шкаралупа горіхів	40–45	55–60	1.4	–	Міцне, великий об'єм пор
Лігніт (буре вугілля)	55–70	25–40	1.0–1.35	5–6	
Бітумінозне вугілля	65–80	20–30	1.25–1.50	2–12	Середні показники міцності й об'єму пор
Нафтовий кокс	70–85	15–20	1.35	0.5–0.7	
Кам'яне вугілля	70–75	10–15	1.45	5–15	Міцне, малий об'єм пор
Антрацит	85–95	5–10	1.5–1.8	2–15	

Лігноцелюлозні матеріали складають близько 45 % усієї сировини, що використовується для виробництва активованого вугілля. Низький вміст неорганічних речовин є важливим для отримання АВ із низьким вмістом золи, але відносно високий вміст летючих речовин ускладнює карбонізацію, що потребує додатко-

вого контролю виробничого процесу. Обидві особливості є загальними для більшості лігноцелюлозних матеріалів, які використовуються для виробництва активованого вугілля. Незважаючи на те, що соснова деревина (особливо у вигляді відходів) є доступною й дешевою сировиною, часто замість неї використовується кокосова шкаралупа та фруктові кісточки, оскільки вони характеризуються високою щільністю і твердістю, що є визначальним для одержання твердого гранульованого активованого вугілля. Кокосова шкаралупа разом з персиковими й оливковими кісточками комерційно використовуються при виробництві мікропористих АВ для самих різних галузей застосування.

Лігноцелюлозну сировину піддають карбонізації з виходом у межах 20–30 %, тобто після термічної активації загальний вихід сорбенту може складати близько 10 %. Дуже велика частка лігноцелюлозних матеріалів, особливо деревина всіх видів, використовується для виробництва порошкоподібного АВ методом хімічної активації. У більшості випадків сировину подрібнюють і відсівають фракцію крупного порошку, яку просочують фосфорною кислотою чи іншим активатором і піддають термообробці.

Тверде викопне вугілля є хорошою сировиною як для отримання ординарного активованого вугілля, так і для виробництва більш дорогих гранульованих АВ із добре розвиненою пористою структурою. Отримані сорбенти мають порувату структуру (яка зменшується зі збільшенням рангу вугілля), тому для збільшення пористості, зазвичай, необхідні подальші обробки. Викопне вугілля низького рангу використовуються для отримання активованого вугілля з широким розподілом пор. Оскільки мікропористість АВ збільшується зі збільшенням рангу викопного вугілля, то чим вищим буде вміст вуглецю у викопному вугіллі, тим більш імовірно є одержання мікропористих АВ із вузьким розподілом пор. Вихід АВ при обробці викопного вугілля зазвичай вище 30 %, що більше, ніж у випадку використання лігноцелюлозної сировини.

Бітумінозне вугілля часто при термообробці перетворюється на кокс, тому для запобігання коксування потрібне попереднє окиснення в повітрі. При окисненні необхідно підтримувати температуру в діапазоні 150–350 °С, що зробити доволі важко

внаслідок екзотермічності самого процесу окиснення. Реакційна здатність отриманого коксу дуже низька, і перед активацією кокс потрібно додатково окиснювати або обробляти мінеральними кислотами для збільшення його реакційної здатності. Вугілля нижчого рангу з вищим вмістом летких речовин і більш низькою схильністю до коксування може використовуватися для отримання екструдованого або гранульованого АВ із меншою твердістю. Антрацитне вугілля використовується для виробництва мікропористого активованого вугілля, однак воно потребує попередньої дегазації перед використанням.

Буре вугілля є популярною сировиною для одержання АВ, причому напівкокс і кокс, отримані з нього, мають добре розвинену пористу структуру (від мікро- до макропор). Ці карбонізати можна використовувати в адсорбції без додаткової активації для одноразового використання. Термічна активація паром дає активоване вугілля з широким діапазоном розмірів пор, що виглядає дуже перспективним для адсорбції різних речовин, однак практичне використання таких сорбентів обмежено, унаслідок низької механічної міцності гранул АВ. Додатковою проблемою з бурим вугіллям є високий вміст золи і сірки, що робить необхідною попередню обробку для зниження вмісту неорганічних компонентів до розумних значень. Торф і лігніт є популярною сировиною в Європі і США для використання у виробництві активованого вугілля для очищення води.

Необхідно підкреслити, що сировина, представлена в табл. 2.4, переробляється у великих кількостях є дешевою, а одержані з неї сорбенти, зазвичай, є сорбентами загального призначення. Разом із тим, існують інші матеріали, які використовуються або для виробництва спеціальних сорбентів, або зразків для наукових цілей. Наприклад, із полімерів, таких як Saran (полівініліденхлорид), вінілпіридиновий каучук, фенол-формальдегідні смоли й інші можна отримати АВ, яке характеризується значною мікропористістю, вузьким розподіленням пор і значною питомою площею поверхні. Зазвичай, АВ на основі синтетичних полімерів є набагато міцнішими механічно. Текстильні відходи поліакрилонітрилу можуть використовуватися для отримання активованого вугілля з відно-

сно високим вмістом азоту, яке є хорошим сорбентом для сполук сірки. Сировиною для одержання АВ можуть виступати відходи переробки нафти, асфальт і смола, однак подібні матеріали є малоактивними і потребують перед активацією додаткової обробки окисниками, фосфорною кислотою, або КОН.

Активовані вуглецеві сорбенти можна отримати у вигляді волокон і тканини (див. розд. 2.3) із використанням текстильних волокон віскози, поліакрилонітрилу, фенол-формальдегідних смол, мезофази, кам'яновугільного та нафтового пеку тощо. Більшість тканих вуглецевих волокон отримують із віскози, просоченої розчином кислоти Льюїса до термічної обробки.

Разом із тим, не всі види сировини відповідають одночасно критеріям, необхідним для одержання якісного кінцевого продукту. Цілком очевидно, що для одержання вуглецевих матеріалів із чітко визначеними і відтворюваними властивостями потрібен адекватний відбір сировини та глибокі знання в галузі фізико-хімії процесів піролізу, карбонізації й активації.

2.4.2. Умови карбонізації та активації вуглецевмісної сировини

Традиційний процес одержання активованих ВМ (*фізична активація*) включає карбонізацію вихідної вуглецевмісної сировини та подальшу термічну активацію газами-окисниками при високих температурах. Альтернативний процес *хімічної активації* включає обробку вихідної вуглецевмісної сировини хімічними реагентами та подальшу карбонізацію при значно нижчих температурах. Принципові схеми процесів, які реалізуються при одержанні вуглецевих активованих сорбційних матеріалів наведено на рис. 2.8.

Одержання АВ методом фізичної активації (рис. 2.8) складається із двох важливих стадій. Підготовлену сировину спочатку карбонізують, тобто нагрівають при 600–700 °С без доступу повітря, або в інертній атмосфері, а потім активують водяною парою, діоксидом вуглецю, киснем, або їхніми сумішами при 700–1000 °С. Реальний процес також може включати додаткові стадії підготовки сировини та формування готового сорбційного матеріалу.



Рис. 2.8. Загальна схема одержання активованого вугілля

Початкові стадії карбонізації проводять у неізотермічних умовах за низької швидкості нагріву (декілька градусів на хвилину), при цьому відбувається видалення гетероатомів і одержання вуглецю з первинною поруватою структурою. Під час карбонізації спостерігаються два основних явища: спочатку, під впливом високої температури, матеріал дещо розм'якшується, а потім, після видалення основної кількості летких продуктів, відбувається його усадка й ущільнення. Чим меншою є швидкість нагріву, тим більш щільним і менш поруватим буде карбонікат. Перебіг цих процесів істотно залежатиме від типу вуглецевої сировини, що необхідно враховувати при розробці експериментальної методики та відпрацюванні температурних умов процесу карбонізації.

Карбонізацію зазвичай проводять у печах прямого випалювання, що обертаються, або в багатоподових печах. Кінцевий вихід продукту визначається природою сировини, швидкістю нагрівання, кінцевою температурою й часом карбонізації. Наприклад,

при використанні вертикальної та горизонтальної печі вихід карбонізату варіювався від 16,8 до 26,9 % при повільному і дуже швидкому нагріву, відповідно. При цьому пористість кінцевого продукту в обох випадках є подібною. При проведенні карбонізації лігноцелюлозного матеріалу під тиском (до 1,0 МПа) спостерігається деяке збільшення виходу й щільності, однак, як і в попередньому випадку, це не позначається на пористості одержаного карбонізату. Разом із тим, більш високі виходи карбонізату дають можливість продовжити процес активації до більш високих ступенів обгару й отримати сорбенти з більшою пористістю.

У деяких випадках промислово карбонізацію проводять при відносно низькій температурі (500–600 °С), якщо за цих умов вдається сформувати тверду фазу матеріалу. Це означає, що активація має здійснюватися за більш високих температур (800–1000 °С), ніж карбонізація, при цьому перебігає додатковий піроліз карбонізату одночасно із його газифікацією.

Основною метою активації є видалення найбільш невпорядкованого вуглецю, який утворився під час карбонізації. При температурі вищій за 800 °С газифікація перебігає з відносно високою швидкістю, що призводить до формування пористої структури матеріалу. Тривала активація впливає вже на скелет вуглецевої матриці, що призводить до розширення і поглиблення пор, унаслідок чого зростає площа поверхні сорбенту. Змінюючи температуру і тривалість активації можна одержати сорбенти з меншим вмістом мікропор і більш розвиненою мезопористістю, однак необхідно пам'ятати, що внаслідок глибокої активації суттєво зменшується вихід сорбенту та знижуються його механічні характеристики (див. розд. 3.2.4).

Для збільшення виходів активованого вугілля була запропонована альтернативна методика – так звана "хімічна активація" вуглецевої сировини.

Хімічна активація застосовується, в основному, при перетворенні лігноцелюлозних матеріалів, таких як деревина, оливкові й інші плодові кісточки, шкаралупа горіхів тощо. Подрібнена сировина змішується з концентрованим розчином хімічної сполуки (хімічний активатор), яка має дегідратуючі властивості ($ZnCl_2$,

H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH та інші) і після просушки піддається карбонізації (зазвичай у ротаційній печі) при температурі від 400 до 600 °С за відсутності повітря. У деяких випадках задовільні за характеристиками сорбенти можна отримати і при термічній обробці в атмосфері повітря. Найбільш поширеним хімічним активатором, який використовується для сучасного комерційного виробництва активованого вугілля, є фосфорна кислота. Дія фосфорної кислоти, як хімічного активатора, полягає в значному зниженні температури, при якій відбувається карбонізація сировини за рахунок прискорення реакцій дегідратації, ізомеризації, деструкції, ароматизації і т. д. Однак деякі з цих процесів не перебігають за низьких температур, що зберігає частину сировини від видалення у вигляді летких продуктів і призводить до збільшення виходу твердого продукту. Зазвичай, виходи АВ, одержаного при хімічному активуванні, перевищують 40 мас. %. Крім того, фосфорна кислота частково прищеплюється до вуглецевої матриці, що сприяє розвиненню поруватої структури продуктів.

Аналіз впливу фосфорної кислоти на властивості сорбентів показує, що збільшення співвідношення H_3PO_4 : сировина призводить до збільшення площі поверхні кінцевого продукту. Причому максимальний розвиток пористості спостерігається за температури близько 450 °С. Ці факти вказують на дуже значні відмінності фізико-хімічних процесів, які відбуваються при "фізичній" і "хімічній" активації вуглецевої сировини.

Хлорид цинку (основний хімічний активатор до 1970 р.) характеризується низькою ефективністю рекуперації, має значну корозійну активність, є значно більш екологічно небезпечним і погано видаляється з кінцевого продукту. Останнім часом гідроксиди калію й натрію починають активно використовуватися для хімічної активації нафтового коксу, бурого вугілля, лігніту і деяких лігноцелюлозних матеріалів. Однак використання лугів обмежено синтезом сорбентів спеціального призначення в невеликих кількостях.

Важливою стадією у процесі одержання АВ є відмивання залишків хімічного активатора після термічної обробки. Розчин, який містить залишки хімічного активатора направляється на регенерацію для повторного використання, або для виробництва

побічних продуктів. Ця стадія є дуже важливою, оскільки від повноти вилучення хімічного активатора дуже сильно залежить якість одержаного сорбенту.

Висока економічність хімічної активації пояснюється проведенням лише однієї термообробки (потрібна лише одна піч, на відміну від двох печей, які використовуються при термічній активації) яка, до того ж, проводиться за нижчих температур. Пористість сорбційного матеріалу розвивається за середніх і високих температур, у міру того, як відбуваються хімічні перетворення між сировиною і речовиною, взятої для просочення (детальніше див. розд. 3.2.6).

3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ТА БУДОВА ВУГЛЕЦЕВИХ ДИСПЕРСНИХ І ПОРУВАТИХ МАТЕРІАЛІВ

Властивості вуглецевих матеріалів як об'ємні, так і властивості поверхні залежать від їхньої будови і структури, тобто від просторового розташування атомів вуглецю та зв'язків між ними. Існування трьох гібридизованих станів атомів вуглецю, можливість утворення з атомів вуглецю лінійних і циклічних фрагментів, наявність гетеро атомів – це основні фактори, які обумовлюють різноманітність структури вуглецевих матеріалів. Співвідношення різних структурних елементів у ВМ, у свою чергу, визначається властивостями використаної сировини й умов її обробки, поєднання яких призводить до різного вмісту sp^3 , sp^2 і sp атомів вуглецю в матеріалі. Складність будови та хімії вуглецевих матеріалів обумовлена значною різноманітністю хімічних зв'язків між атомами вуглецю, яка приводить до виникнення нескінченної кількості комбінацій нано- та мікроскопічних ділянок у їхньому складі, що за структурою можна умовно віднести до графіту, алмазу, рідко карбіну. У вуглецевому матеріалі ці впорядковані ділянки зв'язані "неструктурованим" вуглецем – залишками органічних молекул і продуктів їхнього

перетворення при синтезі вуглецевого матеріалу. При аналізі впливу фізико-хімічних перетворень сировини на будову ВМ, необхідно розглянути залежності *нано-, мікро-, макроструктури та текстури* ВМ від типу використаної сировини й умов перебігу стадії карбонізації.

3.1. СТРУКТУРА ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ І МЕТОДИ ЇЇ ДОСЛІДЖЕННЯ

Наноструктура – особливості поєднання атомів (наприклад, sp^3 , sp^2 або sp -зв'язки між атомами) і субатомних утворень, розмір яких менше 10 нм.

Мікроструктура – певне поєднання частинок матеріалу (графенових шарів, кристалітів), які мають розміри від 10 нм до 1 мкм.

Макроструктура – певне поєднання великих ділянок матеріалу, які мають розміри від 1 до 100 мкм. Для ВМ під поняття макроструктури підпадає певне розподілення великих каналів (наприклад, залишки сітки капілярів рослин) і поєднання складових елементів матеріалу – зерен, шарів тощо.

Під поняттям *текстури* розуміють певну орієнтацію та відносне розподілення складових частин матеріалу на макрорівні (0,1–10 мм).

Згідно класифікації IUPAC у пористих матеріалах розрізняють *макропори* з шириною більшою, ніж 50 нм; *мезопори* з шириною в діапазоні від 2 нм до 50 нм і *мікропори*, ширина яких менша за 2 нм. Серед мікропор додатково виділяють *супермікропори* з шириною 0,7–2 нм і *ультрамікропори* шириною, меншою за 0,6–0,7 нм. Мікропори згідно зі своїми розмірами формують наноструктуру матеріалу, тому переважну більшість вуглецевих сорбентів, які є мікропористими матеріалами, можна відносити до наноматеріалів. До мікроструктури належить уся інша, за виключенням мікропор, порувата структура матеріалу – мезо- і макропори всіх розмірів і більші утворення – *канали*, якщо їхній розмір не перевищує 1 мкм. Великі канали є складовими макроструктури і текстури матеріалу.

Проілюструємо використання цих понять. Активоване вугілля, сажа й інші дисперсні або поруваті матеріали мають подібну мікро- і практично однакову наноструктуру – це графітоподібні кристаліти невеликого розміру (менше 10 нм), які складаються з неідеальних (містять 5-ти та 7-ми членні цикли) графенових шарів, упакованих із різним ступенем неоднорідності (див. розд. 3.2). Деякі відмінності в мікроструктурі пов'язані не стільки з будовою кристалітів, скільки з їхньою впорядкованістю (в сажі, порівняно з АВ, більш впорядковані кристаліти) і наявністю більш розвиненої поруватої структури в АВ. Незважаючи на значні спільні риси в мікроструктурі і нижче, макроструктура цих матеріалів дуже різна: розмір частинок АВ складає від 10 мкм до декількох міліметрів, а частинки сажі є значно дрібнішими – їхній розмір знаходиться в межах від 0,01 до 1 мкм. АВ, на відміну від сажі, також містить великі канали (ширина 1–5 мкм), які підпадають під поняття макроструктури.

Іншим прикладом необхідності чіткого визначення структури на різних рівнях є фулерени. Вони дуже часто утворюють комплекс із аморфним вуглецем, який аналогічно сажі (carbon black) називають fullerene black. Ці два матеріали за своєю макро- і мікроструктурою є ідентичними. Однак наноструктура і хімія фулеренів, що формально складаються, переважно, із sp^2 гібридизованого вуглецю, має великі відмінності від наноструктури і хімії графіту (теж складається із sp^2 гібридизованих атомів вуглецю) за рахунок різного просторового розташування цих атомів. Відмінності в хімічних властивостях пов'язані з виникненням напруги у слабких π -зв'язках фулеренів і зменшенням їхнього перекриття. Це веде до певної локалізації π -електронної густини і реалізації для фулеренів хімії поліалкенів. Як результат, реакційна здатність фулеренвмісних матеріалів є значно вищою, порівняно з графітоподібними. Те ж саме стосується матеріалів, які містять комплекси нанотрубок і аморфного вуглецю.

Залежно від поставленого завдання, для дослідження будови ВМ застосовуються різні методи. На рис. 3.1 наведені деякі фізичні методи, які надають інформацію про різні за розміром ділянки структури ВМ (адсорбційні методи розглядаються окремо в розд. 4).

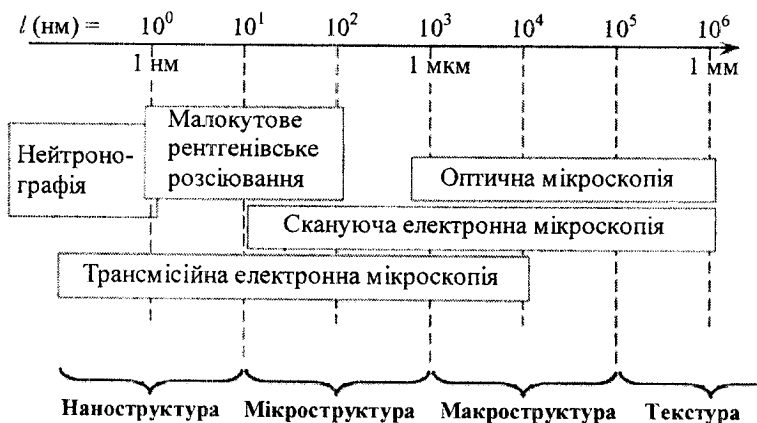


Рис. 3.1. Методи, які використовуються для вивчення нано-, мікро-, макроструктури та текстури ВМ

Серед наведених методів найбільш вживаними є скануюча (SEM) і трансмісійна (ТЕМ) електронна мікроскопія. Ці методи не є складними у пробопідготовці та використанні, перекривають увесь діапазон розмірів необхідних при вивченні структури і текстури ВМ, дають інформацію про структуру і текстуру ВМ у вигляді зображення, існують різні режими дослідження матеріалу (наприклад, у методі SEM при порівнянні зображення, одержаного за допомогою вторинних і відбитих електронів, можна визначити ділянки які містять переважно легкі або важкі елементи). Часто електронні мікроскопи оснащують аналізаторами елементного стану зразку, що дозволяє одержати ще більше інформації при використанні цього методу.

Рентгенівський метод також використовується для вивчення структури вуглецевих матеріалів, однак він має бути адаптованим під дослідження неупорядкованих матеріалів, які мають лише зародки впорядкованої фази, оточені аморфним вуглецем. На рис. 3.2 наведені функції радіального розподілу атомної густини для чотирьох вуглецевих матеріалів: сажі, скловуглецю, вуглецевої плівки, одержаної методом напилення й алмазоподібного вуглецевого матеріалу.

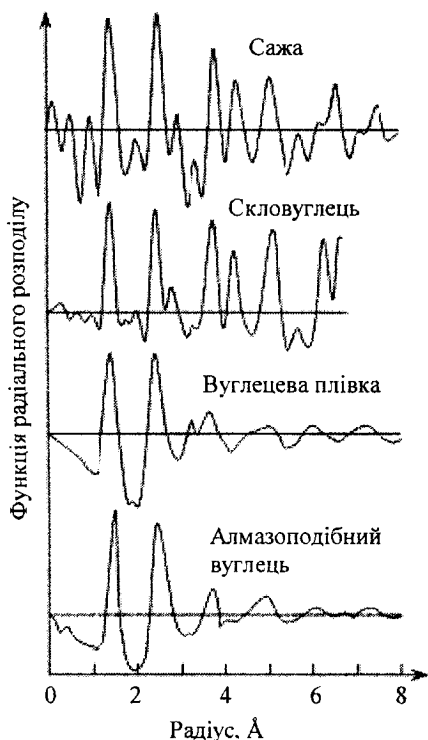


Рис. 3.2. Функції радіального розподілу атомної густини для сажі, скловуглецю, вуглецевої плівки, одержаної методом наплення та алмазоподібного ВМ

Функції радіального розподілу атомної густини дають відносну імовірність знаходження атомів на певній відстані один від одного, а їхню кількість можна визначити з площі відповідного максимуму. Як видно з рис. 3.2, незважаючи на аморфний стан цих матеріалів, розташування атомів вуглецю в них не є хаотичним. У цих матеріалах відсутній дальній порядок і тримірна періодичність розташування атомів, однак зберігається ближній порядок. Піки на цих графіках вказують, що найближчі сусідні атоми вуглецю знаходяться на відстанях $\sim 1,5$, $\sim 2,5$ і $\sim 3,7$ Å. Відстань між сусідніми атомами вуглецю є дещо меншою для сажі, скловуглецю й напленої плівки які, порівняно з алмазоподіб-

ним вуглецем, містять вуглець, в основному, у sp^2 стані. Нанометрові кристаліти зв'язані між собою аморфним вуглецем, що означає наявність різних хімічних зв'язків або дефектів на границі кристалітів.

Класифікація вуглецевих дисперсних і поруватих вуглецевих матеріалів, які у строгому розумінні всі є аморфними, неможлива без такого поняття як *упорядкованість* структури, незважаючи на доволі загальний характер цього терміну відносно до ВМ. Оскільки вуглецеві матеріали отримують термічним розкладанням сировини за атмосферного тиску, в них переважна кількість атомів вуглецю знаходяться в sp^2 -гібризованому стані (див. розд. 1.2), тому графіт, як sp^2 алотропна модифікація, є еталоном упорядкованості для таких матеріалів. Згідно з IUPAC серед sp^2 вуглецю розрізняють такі типи ВМ:

Графітоподібний вуглець (graphitic carbon) – усі речовини, що складаються з елемента вуглецю й мають алотропну модифікацію графіту, незалежно від наявності структурних дефектів. Цей термін використовується, якщо тривимірний гексагональний кристалічний дальній порядок може бути виявлений у матеріалі дифракційними методами, незалежно від об'ємної частки й однорідності розподілу таких кристалічних доменів. В іншому випадку слід використовувати термін *неграфітоподібний вуглець*.

Неграфітоподібний вуглець (non-graphitic carbon) – усі різновиди твердих речовин, що складаються в основному з елементарного вуглецю з двовимірним дальнім порядком атомів вуглецю у плоских гексагональних шарах, але без будь-якого вимірюваного кристалографічного порядку в третьому напрямку (*c*-напрямку), крім більш-менш паралельного укладання шарів. Деякі види неграфітоподібного вуглецю перетворюються при термічній обробці у графітоподібний вуглець (*вугілля, що може бути графітизоване*) інші такої властивості не мають (*вугілля, що не може бути графітизоване*).

Графітований вуглець (graphitized carbon) – графітоподібний вуглець із більш-менш досконалим тривимірним гексагональним кристалічним порядком, він отримується з неграфітоподібного вуглецю шляхом термічної обробки (*графітизації*).

Графітизація (graphitization, graphitization heat treatment) – процес термічної обробки неграфітоподібного вуглецю при температурах у діапазоні від 2227 до 3003 °С для його перетворення у графітоподібний вуглець. Застосування терміна *графітизація* не ґрунтується на інформації про ступінь кристалічності, який досягається при термообробці, ступінь перетворення у графітоподібний вуглець або ступінь графітизації. Разом із тим, термін *графітизація* використовується лише для процесу термічної обробки неграфітоподібного вуглецю результатом якого є графітоподібний вуглець.

Вугілля, що може бути графітованим (graphitizable carbon) – неграфітоподібний вуглець, який після графітизації перетворюється на графітоподібний вуглець.

Вугілля, що не може бути графітованим (non-graphitizable carbon) – неграфітоподібний вуглець, який не може бути перетворений на графітоподібний вуглець лише високотемпературної обробкою (температура до 3003 °С) при атмосферному, або низькому тиску.

Запропонований Р. Франклін у 1951 р. поділ вуглецевих дисперсних і поруватих матеріалів на *вугілля, що може бути графітованим* (ВМГ) і *вугілля, що не може бути графітованим* (ВНМГ) виявився дуже вдалим із погляду поєднання *впорядкованості* з властивостями ВМ. Згідно з цією концепцією структурні моделі ВМГ (рис. 3.3) містять ряд одиниць (графенові шари, або їхні пакети), орієнтованих приблизно паралельно один до одного (передграфітна компоновка). У матеріалах, які належать до ВНМГ ці блоки розташовані випадково і зшиті різними зв'язками.

Вважається, що при нагріванні до 2227–3003 °С ці поперечні міжблочні зв'язки можуть бути розірвані, але енергія активації, необхідна для руху цілих кристалітів (пакетів графенових шарів), є високою і у випадку ВНМГ графіт не утворюється. ВМГ є досить м'якими, непористими або малопористими, із відносно високою густиною. ВНМГ є механічно більш міцними, твердішими, із низькою густиною, яка обумовлена мікропористою структурою і великою площею поверхні. Такий поділ ВМ, незважаючи на наявність матеріалів із плавним переходом від ВМГ до ВНМГ і достатньо довільний вибір температур обробки залишається дуже популярним.

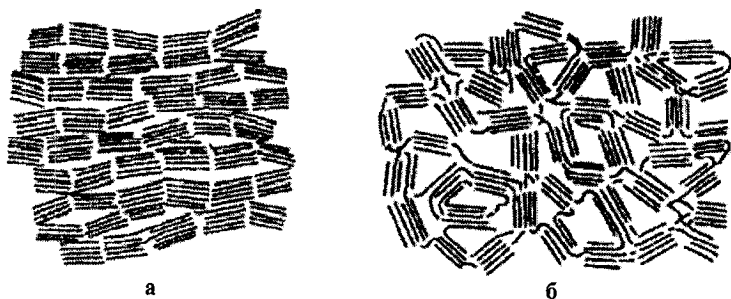


Рис. 3.3. Схематичне зображення ВМ, який може бути графітованим (а) і не може бути графітованим (б)

Таким чином, структурні властивості ВМ визначаються двома основними факторами. Першим фактором є природа та структура вихідної вуглецевої сировини. Від її властивостей істотно залежить наскільки впорядкованим буде одержаний ВМ. Другим фактором є умови, які створюються при одержанні ВМ. Важливим є максимальна температура, швидкість її досягнення та час витримки сировини, а також тиск, наявність сторонніх домішок, окисників у газовій фазі тощо. Розглянемо основні фізико-хімічні перетворення різної сировини та формування різних дисперсних і поруватих ВМ.

3.2. ОДЕРЖАННЯ В М ПРИ ПІРОЛІЗІ ГАЗОПОДІБНОЇ, РІДКОЇ ТА ТВЕРДОЇ СИРОВИНИ

Під час піролізу органічної сировини відбуваються фізико-хімічні перетворення її молекул які, незважаючи на агрегатний стан і хімічний склад мають спільні риси. Із погляду термодинаміки, під час піролізу молекули сировини зазнаватимуть хімічних перетворень, які включатимуть розрив найменш слабких та утворення більш міцних зв'язків. Згідно з даними табл. 3.1, при нагріванні в першу чергу розриватимуться зв'язки С-Br, С-N, С-S, потім С-Cl, С-O, С-C і, у решті-решт, С-H. При цьому формуватимуться зв'язки С=C і С_{Ar}-C_{Ar}, що пов'язано зі змі-

ною термодинамічної стійкості вуглецевих зв'язків залежно від температури. За $T < 400$ °C ряд стійкості вуглеводнів виглядає як: парафіни > нафтени > олефіни > ацени, а при $T > 700$ °C він змінюється на: ацени > олефіни > нафтени > парафіни. Ці закономірності ґрунтовані на термодинамічному аналізі, вони вказують лише загальний напрямок перетворення речовин від реагентів до продуктів і зовсім не враховують кінетичні параметри цих процесів. На практиці кінцевий стан (елементний склад) продукту залежатиме від агрегатного стану, вмісту гетероатомів у сировині, тривалості й інтенсивності обробки.

Таблиця 3.1. Енергія розриву (E) деяких зв'язків

Зв'язок	E , кДж/моль	Зв'язок	E , кДж/моль
C – C	348	C – S	280
C _{Ar} – C _{Ar}	518	C – N	255
C = C	612	C – P	264
C ≡ C	838	C – F	481
C – H	414	C – Cl	326
C – O	343	C – Br	276

3.2.1. Особливості піролізу газоподібної сировини

Як було показано в розд. 2.2, піроліз вуглецевої сировини в газовій фазі дає достатньо впорядковані вуглецеві матеріали до яких належать фулерени, нанотрубки, нановолокна та подібні матеріали. Основною рисою процесів утворення наночастинок вуглецю є їхнє формування з невеликих кластерів (будівельних блоків), які виникають у газовій фазі, і подальше укрупнення, або осадження на твердій поверхні. Сучасні уявлення процесів формування ВМ у газовій фазі і на твердих підкладках ґрунтуються на появі викривлених sp^2 -зв'язків у зростаючому графеновому шарі. Виникнення викривлень пояснюється утворенням п'яти та/або семи членних кілець, причому, імовірно, ця особливість є загальною причиною, яка пояснює утворення фулеренів та інших ВМ із викривленою поверхнею при конденсації фрагментів піролізу молекул вуглеводнів.

При використанні електродугового методу на катоді відбувається утворення одношарових вуглецевих нанотрубок (середній діаметр від 1,2–1,4 нм) разом із сажею і фулеренами. Утворенню ОШВНТ сприяє додавання до анода металічних Fe, Co або суміш Y : Ni, які є каталізаторами. Загалом нанотрубки, отримані цим способом синтезу, потребують інтенсивного очищення перед використанням від залишків металу й інших форм вуглецю. Вивчення морфології ВНТ, синтезованих електродуговим методом, показало утворення пучків і зв'язок ВНТ, що пояснюється викривленнями на основі п'яти- та шестичленних циклів. Подібні викривлення відіграють ключову роль в утворенні ковпачків, якими закриті вершини вуглецевих нанотрубок.

У методі лазерного випаровування (сублімації) утворення вуглецевих матеріалів відбувається в газовій фазі, яка утворюється при випаровуванні графіту й містить пару графіту та частинки металевго каталізатора нанометрового розміру. Металічні частинки каталізують зростання ОШВНТ (діаметр 1,0–1,6 нм), однак процес ускладнюється утворенням графітоподібного й аморфного вуглецю, фулеренів, цибулеподібного вуглецю, який нашаровується навколо металевих частинок каталізатора, та інших побічних продуктів. Типовий склад продукту синтезу: ВНТ – 30–35 %, аморфний вуглець – 20 %, фулерени – 12–15 %, графітоподібний вуглець – 12–15 %, леткі продукти – 5–10 %, інше – залишки металів і їхніх сполук із вуглецем.

Утворення ВНТ, фулеренів та інших вигнутих структур можливо за двома основними механізмами. Перший (збирання з кластерів) передбачає утворення невеликих кластерів C_n , де $n = 10–25$, які містять декілька конденсованих шестичленних і п'ятичленних циклів. Кластер C_{20} – коранулен (рис. 3.4 а) (п'ятикутник із приєднаними шестикутниками) є стабільним і найпростішим великим кластером; він має викривлену будову і є ідеальним будівельним блоком на основі якого формуються не лише фулерени, а й будь-які матеріали, які мають викривлення у графенових шарах. За другим механізмом утворення наночастинок відбувається стадійно шляхом приєднання невеликих вуглецевих радикалів. Найменшою цеглинкою є C_2 , що пояснює, зокрема, парні кількості вуглецю у фулеренах. На рис. 3.4 б

наведено схему, за якою можна утворювати вигнуті ділянки поверхні наноматеріалів. По мірі конденсації декількох шести-членних циклів, чи шляхом приєднання C_2 , або, навпаки, при виникненні дефектів в поліциклічному кластері, можливе утворення нових зв'язків (показані пунктирними лініями), що призводить до утворення викривленої ділянки. Подальша взаємодія крайових атомів сприятиме скручуванню цих зародків.

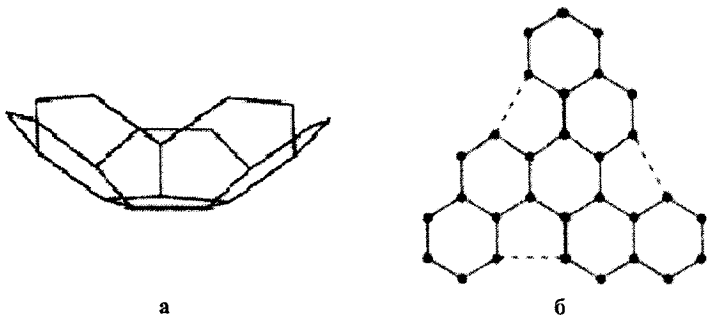


Рис. 3.4. Кластер C_{20} (а).
Схема утворення вигнутих ділянок поверхні наноматеріалів (б)

Метод CVD є найефективнішим методом одержання ВНТ, починаючи від дефектних БШВНТ і синтезу графових кількостей ВНТ, до утворення окремих орієнтованих ОШВНТ на підкладках із SiO_2 . При пропусканні газоподібної вуглецевої сировини над наночастинками перехідного металу при температурі від 550 до 1200 °С відбувається її піроліз із утворенням ВНТ (діаметр 0,4–5 нм). Вихід може сягати 99 % і кінцевий продукт може бути майже вільним від аморфного вуглецю.

Механізми зростання ВНТ ґрунтуються на таких положеннях:

- ефективне формування ВНТ відбувається за участі наночастинок каталізатора (Fe, Co, Ni) і неможливе без вільного доступу сировини до частинки каталізатора;
- зазвичай, діаметр вуглецевої нанотрубки не змінюється під час її зростання;

- діаметр нанотрубки є близьким за розміром до частинки каталізатора;
- на одній частинці відбувається зростання лише однієї нанотрубки.

Зазвичай, ці положення виконуються, чому є численні експериментальні підтвердження, хоча іноді бувають і виключення. Існує некаталітичний спосіб отримання ВНТ, наприклад, із наночастинок графітового вуглецю, нагрітого до високої температури, але можливості такого методу є дуже обмеженими. У процесі зростання також можлива незначна зміна діаметра й утворення пучків ВНТ на одній частинці каталізатора, що можна легко пояснити виникненням дефектів при зростанні ВНТ і дуже неоднорідною поверхнею частинки каталізатора.

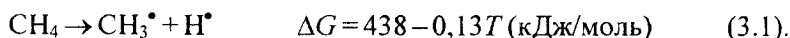
Найактивнішими каталізаторами методу CVD, як і вище розглянутих методів, є елементи підгрупи заліза: залізо, кобальт або нікель і системи на їхній основі. Активність цих перехідних металів обумовлена їхньою здатністю до розчинення невеликої кількості вуглецю та/або утворення карбідів за температур синтезу. Атоми вуглецю, що утворюються при піролізі метану, або іншої сировини, можуть розчинятися і стабілізуватися у приповерхневому шарі каталізатора та/або переміщуватися поверхнею каталізатора внаслідок дифузії. За певного насичення приповерхневого шару каталізатора вуглецем, починається зростання нанотрубок на поверхні. Каталізатор також суттєво полегшує термічне розкладання вуглеводнів, що сприяє утворенню значної концентрації атомів вуглецю не лише на поверхні і в приповерхневому шарі каталізатора, а й у газовій фазі. Невеликі кластери вуглецю, які виникають у газовій фазі, є будівельними блоками для зростаючих нанотрубок.

Піроліз вуглеводнів зазвичай відбувається за радикальним механізмом, причому радикали утворюються при деструкції C–C ($E = 348$ кДж/моль) або C–H зв'язку ($E = 414$ кДж/моль) (див. табл. 3.1). Простий зв'язок C–C, порівняно з C–H зв'язком, має енергію дисоціації на 66 кДж/моль нижчу, що означає більш імовірну деструкцію вуглецевого ланцюга в алканах або інших вуглеводнях, що містять C–C-зв'язки.

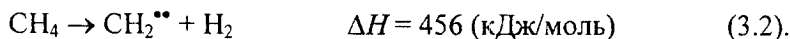
Вплив на енергію C–C-зв'язку інших вуглеводневих замісників є не дуже значним і в реальних процесах можна вважати ймовірність дисоціації C–C-зв'язку, де вуглець є первинним, вторинним і т. д. приблизно однаковою (зазвичай, чим більше заміщеними є атоми вуглецю, тим меншою є енергія дисоціації такого зв'язку). Це означає принципову подібність початкових стадій піролізу для великих і середніх молекул алканів, алкенів та інших вуглеводнів. Наприклад, піроліз алканів C_nH_{2n+2} ($n > 20$) демонструє сильну якісну подібність із піролізом поліетилену. Основними продуктами піролізу є лінійні алкени (з різною кількістю атомів вуглецю), у менших кількостях утворюються алкани та алкадієни.

Розглянемо деякі термодинамічні особливості піролізу невеликих молекул вуглеводнів, які застосовуються як сировина в методі CVD для одержання вуглецевих наноматеріалів.

Піроліз метану є складним радикальним процесом, перебіг якого суттєво залежить від температури, наявності каталізатора та парціального тиску газу. У газовій фазі при температурах 700–800 °C першою стадією є дисоціація метану й утворення метильного радикалу та атомарного водню:

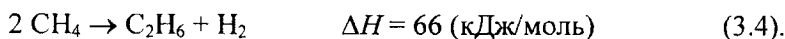
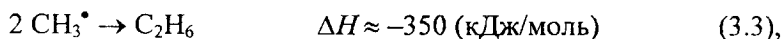


Іншою можливою стадією є утворення метиленового бірадикалу й молекули водню за такою стадією:

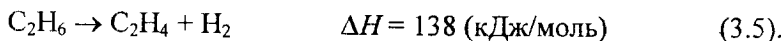


Урахування лише термодинаміки дозволяє сподіватися на перебіг обох цих реакцій, оскільки утворення метиленового радикалу є ненабагато більш ендотермічним, ніж утворення метильного радикалу. Однак, численні дослідження кінетики показали, що реакція з утворенням метиленового радикалу й молекули водню приблизно в 1000 разів повільніша, ніж реакція з утворенням метильного радикалу.

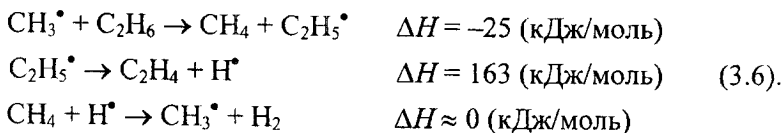
Накопичення метильних радикалів призводить до їхньої рекомбінації та виникнення етану:



Описані вище стадії перебігають дуже швидко та за кілька секунд утворюються сліди інших сполук, таких як етилен і ацетилен:

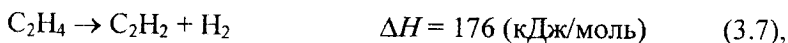


Або за такими стадіями:

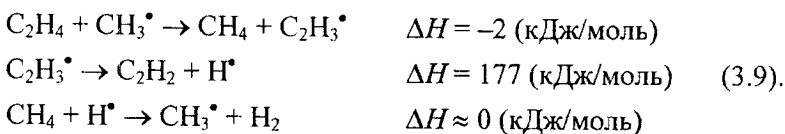


Отже, накопичення великої кількості етану в суміші не відбувається, оскільки він перетворюється на етилен, крім того, реакція (3.3) може перебігати у зворотному напрямку з утворенням метильних радикалів.

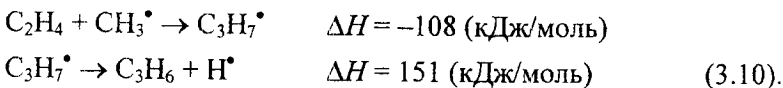
Продовження піролізу пов'язано із залученням етилену для подальших перетворень унаслідок яких утворюється ацетилен і пропілен, як показано нижче:



Або за такими стадіями:



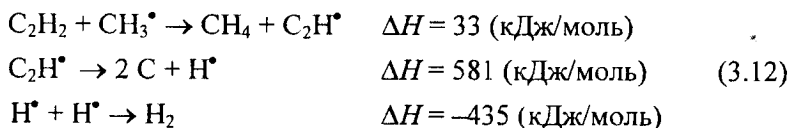
Стадії утворення пропілену (8):



Більш висока температура піролізу та/або наявність каталізаторів (метод CVD) прискорює розкладання і призводить до утворення вуглецю. Вуглець, який може утворюватися в цих реакціях, сам є каталітично активним у подальшому піролізі. Наприклад, ацетилен може піддаватися реакції розкладання:



Стадії розкладання ацетилену:



Подальший піроліз метану, і суміші продуктів (етану, етилену, ацетилену, пропілену) суттєво ускладнюється. Серед потенційно можливих реакцій поширені реакції дисоціації, рекомбінації, радикального приєднання, у тому числі до подвійного або потрійного зв'язку. Результатом цих процесів є утворення алкенів, циклоалкенів, бутадієну, циклопентадієну, а також алкінів, які містять три, чотири і більше атомів вуглецю. Бутадієн, циклопентадієн і подібні сполуки можуть також вступати в реакції конденсації типу Дильса – Альдера (не потрібні високі температури), що призводить до утворення сполук із більш високою молекулярною масою. Продовження піролізу приводить до утворення ароматичних вуглеводнів, таких як бензол, толуол, стирол, нафталін, антрацен і флуорантен (містять конденсовані три шестичленні і один п'ятичленний цикли). Відносно збагачування продуктів вуглецем і перехід до ненасичених та ароматичних зв'язків С–С закінчується великими поліароматичними вуглеводнями ($\text{C}_{150}\text{H}_{30}$, $\text{C}_{216}\text{H}_{36}$) і сажею.

Сажа – аморфний, дрібно дисперсний матеріал, який утворюється при неповному згорянні або термічному розкладанні (піролізі) вуглецевмісної сировини. Частинка сажі є агрегатом, який складається з пакетів графенових шарів або молекул поліароматичних вуглеводнів (рис. 3.5 а, б). Справжня наноструктура сажі менш регулярна, у графенових шарах можуть бути присутні п'яти- і шестичленні цикли в довільній кількості. Зазвичай, окремі частинки сажі мають форму кулі з діаметром 10–100 нм. Однак, навіть невеликі (20 нм) частинки сажі є полікристалічними, типовий розмір кристаліту, визначений рентгенівським методом, становить 2–5 нм. Окремі частинки сажі утворюють ланцюги, які належать до другого – мікроструктурного рівня. Після контакту між собою цих ланцюгів виникають ще більші агрегати розміром 10–100 мкм (третій – макроструктурний рівень). Розділення великих агрегатів на окремі частинки потребує хімічної або ульт-

развукової обробки. Сажа може мати розвинену пористість (наприклад, канална сажа), тоді її питома площа поверхні може перевищувати $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Звичайна непориста сажа має питому поверхню на рівні $50\text{--}200 \text{ м}^2/\text{г}$. Елементний аналіз показує значний вміст водню й кисню у вуглецевій сажі. Кисень у вигляді функціональних груп бере участь в утворенні слабких водневих зв'язків, які відіграють ключову роль у процесах агрегації окремих частинок сажі та є адсорбційними центрами.

Сферична мікроструктура первинної частинки сажі є наслідком оптимального за енергією розташування невеликих пакетів, які містять графенові шари (поліароматичні вуглеводні). Сферична форма агрегату максимізує контакти та взаємодію за допомогою дисперсійних сил між окремими пакетами у складі частинки сажі. Взаємодія між пакетами відбувається також за допомогою аліфатичних зв'язків, місткових зв'язків за участі гетероатомів та/або за допомогою водневих зв'язків крайових ОН груп. Групи ОН також у великій кількості містяться на поверхні частинки сажі, що забезпечує агрегацію первинних сферичних частинок у більші (фрактальні) агрегати. Таким чином формується мікроструктура сажі у вигляді ланцюгів.

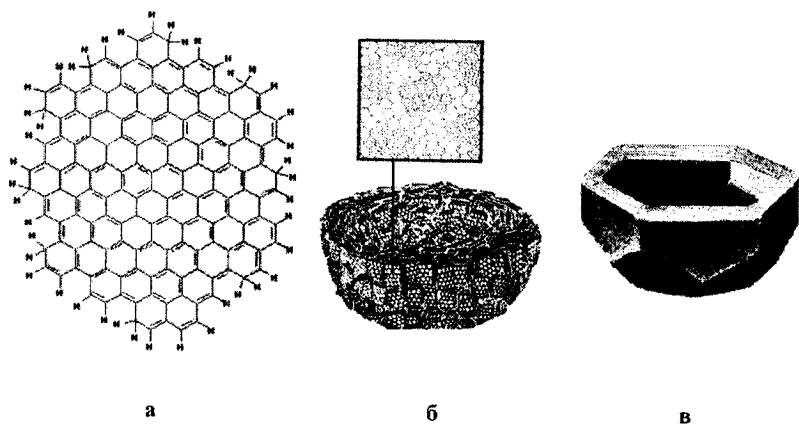


Рис. 3.5. Ідеалізована структура графенового шару (а).
Модель структури частинки сажі до (б) і після (в) графітизації

Унаслідок термічної обробки поверхневі ОН групи можуть видалятися, що спричиняє істотну переорієнтацію як окремих пакетів у середині частинки, так і частинок сажі в агрегаті. При цьому можуть виникати досить сильні sp^2 і sp^3 ковалентні зв'язки, які призводять до зшивання частинок сажі, а в межах однієї частинки – до сполучення окремих пакетів та укрупнення кристалітів. Важливою особливістю сажі є можливість її впорядкування навіть після значної окиснювальної обробки та формування великої кількості функціональних кисневмісних поверхневих груп. Зазвичай, термічна обробка призводить до збільшення механічної міцності та зниження реакційної здатності матеріалу. За дуже інтенсивної термічної обробки у випадку впорядкованої сажі може відбуватися її графітизація, що призводить до значного укрупнення пакетів і утворення графітованої сажі (рис. 3.5 в).

Реакційна здатність вуглецевої сажі корелює із вмістом кисню на поверхні, чим вищим він є, тим більшою буде концентрація дефектів графенової структури. Видалення функціональних груп сприятиме зникненню дефектів і зниженню реакційної здатності. Реакційну здатність сажі можна якісно оцінити методом електронної мікроскопії при дослідженні агломерації графенових шарів (макромолекул поліароматичних вуглеводнів) у пакети. Чим товщими будуть пакети, тим нижчою буде реакційна здатність всієї частинки. У випадку малих і тонких пакетів кількість дефектів, локалізованих на їхніх краях буде значно вищою, що істотно підвищить реакційну здатність частинки сажі.

Фулеренова сажа є хімічно гетерогенним, аморфним, механічно міцним не схожим на графіт матеріалом, хоча дуже велика частка всіх вуглець-вуглецевих зв'язків належить до sp^2 -гібридизованих. Вона має будову і вторинну структуру, які є подібними до звичайної сажі, але містить значно більше викривлень у графенових шарах. Викривленість окремих шарів пояснюється наявністю п'яти та семичленних кілець (схожість із будовою фулерену), і призводить до утворення менш упорядкованого і менш щільного вуглецевого матеріалу. Хімічна активність фулеренової сажі набагато вище звичайної, оскільки дисперсійний зв'язок між викривленими шарами є довшим і слабшим. Крім того, викривлена форма кожного графенового шару більш схильна до виникнення дефектів і

утворення менших за розміром шарів. Фулеренова сажа має два типи активних центрів: і) як і у звичайної сажі, краї графенових шарів є реакційноздатними, оскільки містять дефекти, некомпенсовані валентності, функціональні групи тощо; ii) виникнення п'яти та/або семичленних кілець у структурі окремого шару призводить до локального збільшення електронної густини та підвищення реакційної здатності таких активних центрів. Активні центри, зв'язані з викривленням графенових шарів, вступатимуть у реакції з електрофільними агентами, насамперед у реакцію окиснення. Фулеренова сажа, незважаючи на високу реакційну здатність, є матеріалом, який не може бути графітізованим, оскільки температури 3000 °С є замало для ефективної дифузійної перебудови викривлених шарів в ідеальну структуру графіту.

Таким чином, на прикладі піролізу метану показано основний напрямок термічного перетворення газоподібної вуглецевої сировини. Піроліз метану приводить до утворення різних вуглеводнів, що пояснює можливість використання практично будь-яких вуглецевмісних газоподібних сполук для отримання вуглецевих наноматеріалів. Основною закономірністю піролізу є поступовий перехід від насичених вуглеводнів до ненасичених, дієнових, ароматичних і поліароматичних. Під час піролізу сировина суттєво збагачується на вуглець з утворенням протяжних структур, які складаються як із шестичленних ароматичних кілець, так і можуть містити п'ятичленні. Каталізатори (метали) будуть, з одного боку, прискорювати процеси деструкції, а з іншого, завдяки розчиненню та стабілізації кластерів вуглецю, виступати центрами зростання вуглецевих наночастинок.

Механізми зростання ВНТ можна розділити на два основних варіанти, залежно від розташування каталізатора: так зване зростання в газовій фазі ("на кінці" нанотрубки) та зростання "від основи" (підкладки) рис. 3.6. При зростанні з газової фази каталізатор знаходиться на верхньому кінці ВНТ, що зростає. При зростанні ВНТ від основи, наночастинки каталізатора у процесі росту залишаються міцно зв'язаними з підкладкою. Наведені варіанти зростання ВНТ "від основи" та "на кінці" спостерігаються при зростанні ОШВНТ, БШВНТ і вуглецевих волокон. Реалізація того чи іншого варіанта залежить від типу каталізатора.

ра, природи вуглецевмісної сировини та температури. Зростання "від основи" вважається домінуючим варіантом при утворенні ОШВНТ, а при одержанні БШВНТ реалізується зростання "на кінці". У випадку міцного зв'язку частинки каталізатора з підкладкою реалізується варіант зростання "від основи". При збільшенні температури та порушенні щільного контакту між частинкою каталізатора і підкладкою, можливим стає варіант зростання "на кінці". Деякі частинки каталізатора по мірі зростання ВНТ за механізмом "від основи" можуть втрачати міцний зв'язок із підкладкою. Така частинка підіймається над поверхнею підкладки і стає доступною для зростання "на кінці". Обидва варіанти зростання ВНТ можуть відбуватися за механізмами об'ємної або поверхневої дифузії вуглецю.

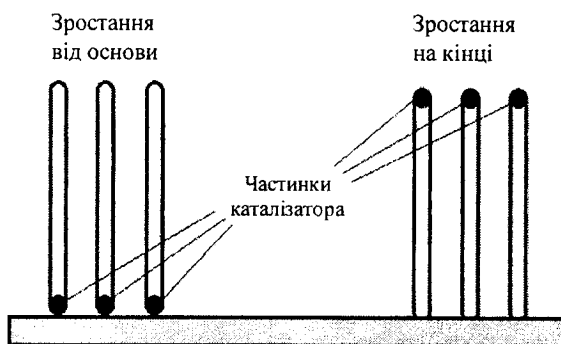


Рис. 3.6. Схема зростання ВНТ "від основи" та "на кінці"

Загальний механізм поверхневої дифузії, який використовується для пояснення зростання ВНТ за низьких температур, включає такі етапи:

- 1) каталітичне розкладання вуглецевмісної сировини на поверхні частинки металу на окремі атоми, які можуть дифундувати в поверхневому шарі;
- 2) при пересиченні поверхневого шару вуглецем відбувається утворення зародків ВНТ на поверхні частинки каталізатора;
- 3) зростання ВНТ відбувається доти, доки транспорт сировини до поверхні та поверхнева дифузія вуглецю до зони зростання є можливою.

Механізм об'ємної дифузії вуглецю складається з таких етапів:

1) каталітичне розкладання вуглецевмісної сировина на поверхні частинки металу на окремі атоми, як це відбувається у випадку механізму поверхневої дифузії;

2) розчинення вуглецю в об'ємі металічної наночастинки, її насичення вуглецем та утворення зародку ВНТ на поверхні;

3) зростання ВНТ, за умови безперешкодного транспорту сировини до частинки та вуглецю в об'ємі частинки каталізатора.

Зазвичай кожен із механізмів має свій внесок у загальний процес зростання ВНТ. Перехід від механізму поверхневої до об'ємної дифузії відбувається при збільшенні температури, при цьому частинки каталізатора можуть бути як у твердому, так і в рідкому стані. На практиці, незалежно від механізму, синтез продовжують доти, доки спостерігається помітне зростання ВНТ. Причиною припинення зростання ВНТ є повне покриття активних частинок каталізатора аморфним або графітовим вуглецем, унаслідок проходження паралельних реакцій. У випадку зростання "від основи" утворення ВНТ може сповільнитися або, навіть, зупинитися через повільну дифузію сировини до частинок каталізатора.

3.2.2. Методи контролю якості вуглецевих наноматеріалів

З огляду на велику кількість методів, які використовуються для одержання й очищення нанотрубок, необхідно визначити параметри, за якими можна оцінювати якість одержаних ВНТ. Під поняттям "якість" ВНТ слід розуміти сукупність багатьох параметрів, серед яких: елементний склад, вміст сторонніх продуктів, діаметр, довжина, будова й наявність дефектів ВНТ тощо. Тому, для підвищення "якості" ВНТ можна застосовувати дуже різні методи, залежно від того, яку з характеристик матеріалу необхідно змінити. Теж саме стосується і методів, які потрібно застосовувати для контролю різних характеристик, які сумарно складають "якість" ВНТ.

Електронна мікроскопія (ТЕМ або СЕМ) забезпечує прямий доказ одержання нанотрубок, дає інформацію про їхню структуру й наявність домішок металів. Однак за допомогою ТЕМ неможливо охарактеризувати макробудову одержаного продукту; мето-

дом СЕМ, навпаки, не дає інформації про мікро- і наноструктуру зразка, цим методом проблематично встановити вміст аморфного вуглецю в зразку. Лише СЕМ, у поєднанні з EDX-аналізом, може надати інформацію про загальний вміст залишків металу у продукті.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) дає точну інформацію про реальний вміст металевих частинок каталізатора у зразку. При проведенні ТГА до температури 1000 °С у середовищі повітря форми вуглецю окиснюються і видаляються у вигляді газоподібних продуктів. За цих умов частинки металічного каталізатора, зазвичай, перетворюються на оксиди й залишаються в тиглі, що дає можливість дуже точно визначити вміст металу у вихідному зразку. Методом ТГА можна також визначити вміст аморфного вуглецю. Порівняно з ВНТ, реакційна здатність до окиснення аморфного вуглецю буде значно вищою і він буде окиснюватися за нижчих температур.

Спектроскопія ближньої інфрачервоної області (NIR) є ще одним важливим методом дослідження чистоти зразка. Зразок готують у вигляді суспензії в N, N-диметилформаміді, що забезпечує кращу однорідність, ніж у порошкоподібному зразку. Відношення площі піку A_{S22} , пов'язаного з міжзонним переходом (S22-сигнал) до площі A_T , узятій від нульового поглинання до базової лінії S22-сигналу є мірою якості зразка (рис. 3.7).

Цей метод потребує ретельного диспергування зразка, що призводить до значного розсіювання світла на дрібних частинках. Тому метод NIR є дуже чутливим до якості пробопідготовки, а також потребує еталонного зразка, відносно якого визначається чистота одержаних ВНТ.

Раман-спектроскопія (спектроскопія комбінаційного розсіювання) у D і G діапазонах також застосовуються для одержання інформації про чистоту зразків ВНТ. D-діапазон спектра ($1200\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) відповідає неупорядкованому, sp^3 -гібризованому вуглецю, у той час як G-діапазон ($1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) відповідає $C=C$ зв'язкам у нанотрубках. Через відсутність стандарту, за площею піка в G-діапазоні неможна визначити вміст ВНТ у зразку, але за співвідношенням піків в D- і G-діапазоні можна визначити частку аморфного вуглецю в зразку. Отже, надійне визначення якості зразку, який містить ВНТ, повинно ґрунтуватися на декількох методах.

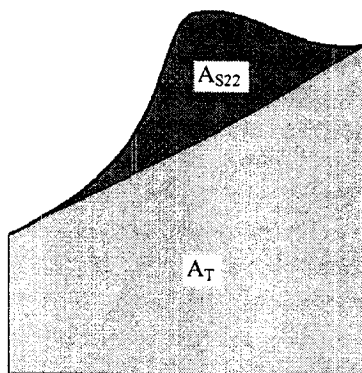


Рис. 3.7. Схема визначення A_{S22} і A_T із даних NIR

3.2.3. Особливості формування вуглецевих волокон із використанням рідкої сировини

Як було показано в розд. 2.1, синтез вуглецю з рідкої фази дає доволі впорядковані (кокс, синтетичний графіт, волокна) вуглецеві матеріали. Розглянемо фізико-хімічні процеси формування вуглецевих волокнистих матеріалів, які можна використовувати як сорбційні матеріали у процесах адсорбції й каталізу.

Найрозповсюдженішою рідкою сировиною є пеки, отримані під час переробки нафти (гудрон) або кам'яного вугілля та синтетичні полімери (наприклад, ПВХ). Пек є складною багатокомпонентною сумішшю ароматичних і поліароматичних вуглеводнів, які містять алкільні замісники й молекулярною масою 300–500 Да. До складу пеків входить чотири основні фракції, які містять сполуки різних хімічних класів:

- 1) насичені вуглеводні, в основному, парафіни низької молекулярної маси;
- 2) аліциклічні й ароматичні вуглеводні низької молекулярної маси;
- 3) ароматичні та гетероциклічні сполуки середньої молекулярної маси;

4) асфальтени – фракція пеку з найвищою молекулярною масою і високим ступенем ароматичності.

Пеки за звичайних умов є твердими, але при нагріванні переходять у рідкий стан. Структура та властивості пеку залежать від походження й можуть змінюватися в широких межах (табл. 3.2). Чим більший вміст асфальтенів у пеку, тим вищою є температура переходу в рідкий стан і тим вищим буде вихід вуглецевого матеріалу. Тому в кожному конкретному випадку умови підготовки та переробки пеків у ВВ можуть змінюватися. Порівняно із піролізом у газовій фазі, термічна обробка рідкої сировини перебігає за менших температур, але триває значно довше.

Таблиця 3.2. Склад (мас. %) і деякі властивості різних пеків

	Нафтовий пек	Кам'яно-вугільний пек	ПВХ-пек
Вуглець	85,5	92,3	92,6–95,0
Водень	9,7	4,5	5,6–6,8
Кисень	1,1	1,9	0–0,6
Сірка	0,9	0,2	0
Азот	2,8	1,1	0
Атомне співвідношення Н : С	1,4	0,6	0,7
Молекулярна маса, Да	790	276	555–925
Температура плавлення, °С	83	65	165–180

Як видно з даних табл. 3.2, кам'яновугільний пек (смола) за хімічним складом ближчий до ПВХ-пеку, але має низьку середню молекулярну масу. У нафтовому пеку менший вміст вуглецю, але його молекулярна маса приблизно така ж, як у ПВХ-пеку. Нафтовий і кам'яновугільний пеки мають низьку температуру плавлення, через великий вміст низькомолекулярних летких сполук. При використанні пеків, особливо кам'яновугільного, необхідно враховувати

значний вміст канцерогенних речовин у їхньому складі. Це додатково ускладнює процеси формування волокна та його карбонізації.

Пеки є доступною та дешевою сировиною. Завдяки високому вмісту вуглецю в пеках, вихід ВВ досягає 60–70 %, що суттєво перевищує вихід волокон на основі ПАНу (до 50 %). Під час формування волокон із пеків застосовують метод формування з розплаву, що є дешевшим і ефективнішим, ніж мокре та сухе прядіння і, у кінцевому результаті, здешевлює ВВ. При виробництві вуглецевих волокон з пеків найскладнішим є процес одержання волокна-прекурсора. Ізотропні пеки складаються з суміші різноманітних ароматичних і аліфатичних сполук і лише частина з них може бути віднесена до олігомерів. Вони мають невисоку температуру плавлення і, що особливо важливо, низьку в'язкість у розплавленому стані. Із подібних систем можна сформуванати лише грубе крихке волокно, яке, у результаті подальшої переробки, перетвориться на неякісне ВВ. Тому для надання пеку волокнуотворюючих властивостей із нього попередньо вилучають низькомолекулярні леткі сполуки. Окрім того, пек піддають термічній та окиснювальній обробці для підвищення молекулярної маси. Незважаючи на додаткові витрати та збільшення вартості технологічного процесу, застосування пеку як вихідної сировини для одержання ВВ є економічно виправданим.

Мезофазні пеки можна отримати з ізотропних пеків. При нагріванні за температури 425 °С звичайний ізотропний пек перетворюється в рідкокристалічну структуру, яка складається з доменів високоорієнтованих молекул і стає анізотропним матеріалом. Рідкокристалічні пеки найпростіше одержати з нафтових пеків, які вже містять порівняно великі молекули та мають вищу температуру переходу в рідкий стан. При витримуванні такого пеку протягом тривалого часу за температури 350–400 °С відбувається реакція конденсації поліциклічних ароматичних молекул, із яких складаються пеки, і проходить істотне збільшення їхньої молекулярної маси. Цей процес можна описати схемою (рис. 3.8).

Процес синтезу волокна з пеків відбувається при температурах, що перевищують 350–360 °С, коли починаються процеси термічної деструкції зв'язків С–С неароматичної частини моле-

кул. Унаслідок цих реакцій відбувається деструкція алкільних замісників з утворенням рухливих молекул, які можуть або вступати в реакції з іншими ароматичними молекулами й добувати їх (див. схему утворення фенантрени з аценафтилену на рис. 3.8), або видалятися в газову фазу.

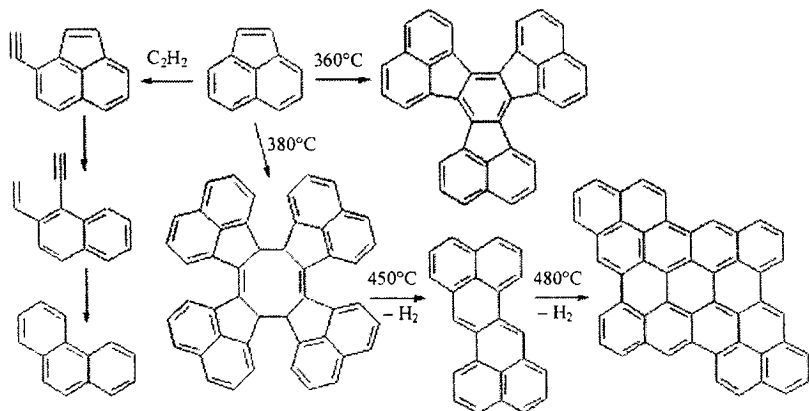


Рис. 3.8. Схема перетворень аценафтилену з утворенням фенантрени та полі конденсованої ароматичної системи при термічній обробці рідкої сировини (ізоморфного пеку)

Важкі ароматичні макрорадикали схильні до втрати водню та конденсації з утворенням поліароматичних вуглеводнів, унаслідок чого лінійні розміри поліароматичних вуглеводнів і їхня середня молекулярна маса зростають. За механізмом реакції полімеризації, унаслідок яких відбувається збільшення молекулярної маси окремих площин і зростання сферолітів, є радикальними та схожі на описані в розд. 3.2.1. При досягненні макромолекулами певних розмірів вони, під дією сил Ван дер Ваальса, починають збиратися в пакети і виникає двомірна впорядкованість атомів вуглецю в рідкій фазі. Структура цих пакетів характеризується не повним упорядкуванням окремих макромолекул, виникає так звана *турбостратна структура*.

Турбостратною називається шарувата структура вуглецю, в якій базисні графенові площини утворюють пакети з середньою відстанню між ними 3,44 Å (відстань між площинами у графіті – 3,35 Å). У пакетах базисні графенові площини хаотично повернуті одна відносно одної, тому тримірна впорядкованість відсутня і такий пакет не є кристалом.

З утворенням пакетів система переходить у деякий проміжний між аморфним і кристалічним стан, який називається мезофазою (*мезос* – проміжний). По суті, мезофазний пек складається з двох рідин, що не змішуються між собою: анізотропною та ізотропною. Для позначення анізотропної фази використовують термін "мезофаза", а двофазна система і є мезофазним пеком. Мезофазний стан схожий на рідкокристалічний, який вперше виявлений при вивченні плавлення полімерів, а також деяких органічних кристалів. У переважній більшості випадків мезофаза не складає всю масу розплаву, її оточує невпорядкована частина рідини, яка зберігає аморфний стан.

У розплаві пакети молекул поліароматичних вуглеводнів утворюють агрегати – *сфероліти* (рис. 3.9 а), які мають найбільш енергетично вигідну форму кулі, розміри до сотень мікрон. За властивостями сфероліти відрізняються від оточуючого ізотропного рідкого середовища. При цьому шари пакетів згинаються таким чином, що їхні краї займають положення, нормальне до сферичної поверхні частинки. Їх можна розглядати як зародки графітоподібних структур. Густина анізотропних сфер дещо вища за густину ізотропної фази і якщо немає перемішування системи, вони повільно осідають на дно. За певних умов увесь пек перетворюється в анізотропний матеріал, який стає дуже в'язким або, навіть, "напівтвердим" коксом. Утворення зародків мезофази (пакетів молекул поліароматичних вуглеводнів) супроводжується подальшими фізико-хімічними процесами, які призводять або до збільшення цих зародків, або до зв'язування пакетів між собою з утворенням орієнтованої системи пакетів. Наприклад, у гетерогенній колоїдній системі, якою є анізотропний пек, частинки мезофази будуть прагнути зменшити свою вільну поверхневу енергію шляхом укрупнен-

ня та зниження поверхні контакту фаз. Унаслідок чого при укрупненні частинки мезофази можуть набувати неправильної форми і захоплювати деяку частину рідкої фази.

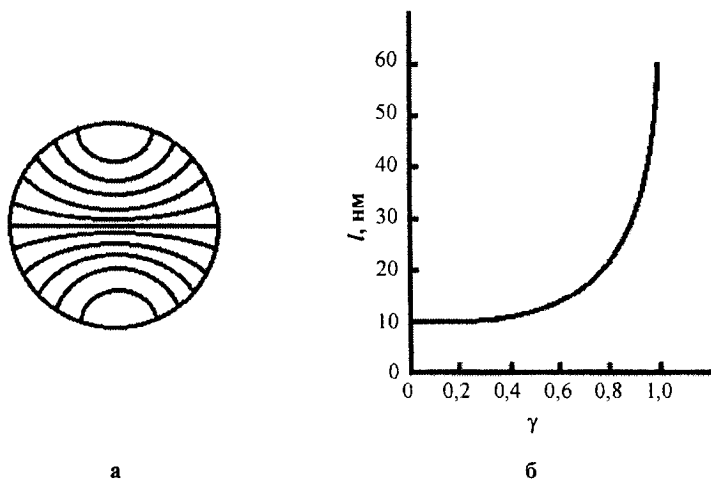


Рис. 3.9. Схема частинки мезофази (сфероліт) (а), залежність середнього діаметра кристаліта від ступеня графітизації (б)

Якщо завданням є отримання графітоподібного матеріалу (в ідеалі зі структурою штучного графіту), насамперед обирають сировину, здатну утворювати в розплаві впорядковані структури, і забезпечують температуру та тривалість процесу, необхідні для їхнього найбільш повного формування. Ізотропні матеріали для цього майже не придатні, оскільки можуть давати графітоподібну кристалічну ґратку лише за дуже жорстких умов – високих температур і тисків, які технологічно є невиправданими. Звідси випливає, що на початковому етапі в рідкій фазі повинен бути оптимальний вміст зародків мезофази.

Якщо зародків буде мало, то процес формування мезофази буде дуже повільним і важко буде очікувати значного вмісту мезофази в системі. Якщо ж у системі виникне дуже багато центрів зростання мезофазних частинок, то їхній розмір буде занадто малим для формування великих областей анізотропії. Після витрачання рідкої

частини і затвердіння мезофази у вигляді безлічі мікрокульок, фактично буде одержано ізотропний матеріал. При великому надлишку зародків у граничному випадку частинки мезофази будуть настільки дрібними, що їх неможливо буде виявити.

Як зародки мезофази в пеках різного походження найчастіше виступають фракції, нерозчинні в органічних розчинниках (карбоїди). Це високомолекулярні речовини, із широким розподіленням за розміром, високим вмістом конденсованих ароматичних кілець, асоційованих у кристалітоподібні структури різної форми. Якщо метою є отримання високоорієнтованих матеріалів, потрібно використовувати пеки, що не містять карбоїдів, або видаляти їх. Непоганим варіантом є використання ізотропного пеку до якого вводиться певна кількість однакових зародків. У той же час, пеки не повинні містити великої кількості легких вуглеводнів, оскільки при нагріванні в'язкість рідкої фази буде занадто низькою, і частинки мезофази можуть руйнуватися під впливом легкорухливого дисперсійного середовища.

Як ізотропні, так і анізотропні пеки побудовані з двомірних упорядкованих кристалітів, у яких вуглець має турбостратну структуру, і невпорядкованих атомів аморфного вуглецю. Анізотропний пек має лінійно-протяжну структуру зі зв'язаних пакетів, а ізотропні пеки містять сферичні глобули (рис. 3.9 а).

При підвищенні температури з 500 до 1100 °С у системі інтенсивно перебігають процеси видалення гетероатомів, включно з воднем, і частини вуглецю у вигляді летких продуктів, утворенням яких супроводжується процес полімеризації. За рахунок цих втрат у твердому матеріалі, який складається, головним чином, із вуглецю, стає можливим розвиток поруватої структури. При підвищенні температури до 1200 °С в карбонізаті починається, а при 1600–1800 °С стає досить інтенсивною перебудова просторового розташування атомів вуглецю, яка практично не пов'язана з втратою маси. Окремі атоми аморфного вуглецю добудовують графенові шари, що призводить не лише до зростання їхніх розмірів, а й супроводжується ліквідацією дефектів ґратки кристалітів і впорядкуванням матеріалу.

Вуглецеві волокна з мезофазних пеків можна далі піддавати графітизації в інертній атмосфері за температур 2500–3300 °С.

Після графітизації одержують графітовані волокна з високим ступенем впорядкованості, у яких структурні характеристики відповідають упорядкованій тривимірній структурі полікристалічного графіту. Взаємозв'язок ступеня графітизації (γ) і середнього розміру кристаліту (L) у вуглецевому матеріалі має складний нелінійний характер (рис. 3.9 б). До ступеня графітизації 0,5–0,6 розмір кристалітів практично не змінюється, а потім швидко зростає. Це можна пояснити тим, що зі зростанням ступеня графітизації спочатку відбувається усунення дефектів всередині кристалітів без зміни їхніх лінійних розмірів. Після цього пакети починають об'єднуватися у великі частинки, які на порядки перевищують розміри окремих пакетів, і утворюється графітоподібна структура (рис. 3.10).

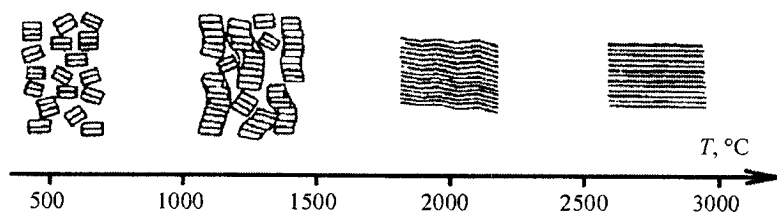


Рис. 3.10. Температурна залежність структури матеріалу при карбонізації і графітизації рідкої вуглецевої сировини

Для матеріалів, які добре графітуються характерно безпервне вдосконалення й розширення ділянок графітоподібної структури за рахунок практично повного вичерпання аморфної складової. Цей різновид графітизації називається гомогенною. У матеріалах, які важко графітуються, унаслідок малих розмірів кристалітів, жорстко фіксованих поперечними зв'язками аморфної складової, не вдається змінити взаємну орієнтацію областей упорядкованості з їхнім подальшим злиттям. Удосконалення кристалічної ґратки відбувається тільки в межах пакетів турбостратної структури майже без збільшення їх лінійних розмірів. При цьому значні кількості аморфного вуглецю зберігаються в речовині поряд із графітоподібними кристалітами навіть за 3000 °С. Наприклад, у випадку карбонізату, отриманого з анізотропного пеку, сформовані області з майже ідеаль-

ною структурою графіту можуть мати великий розмір. Вже при температурі 1800–2000 °С такі карбонізати набувають структури графіту та називаються графітованими. ВВ, одержані з ізоτροпних пеків не можуть бути графітізовані і відзначаються низькими значеннями границі міцності та модуля пружності (35–70 ГПа), вони використовуються як ізоляційні матеріали та наповнювачі для композитів. Їхні властивості значно поступаються властивостям волокон високої якості, одержаних із мезофазних пеків, які є анізотропним матеріалом.

При одержанні ВВ з ПАНу першою стадією обробки волокна є окиснення, мета якого суттєво збільшити температуру переходу волокна в рідкий стан. Стабілізований ПАН далі можна піддавати термообробці без його плавлення або злиття окремих волокон. Стабілізація може бути досягнута витримкою волокна за ізотермічних умов в атмосфері повітря, але це вимагає багато часу. Більш практичним методом є поетапне підвищення температури, але необхідно використовувати повільну швидкість нагріву, щоб уникнути значного розігрівання волокна, внаслідок перебігу екзотермічних реакцій окиснення.

Макромолекули вихідного молекулярно-орієнтованого ПАНу (рис. 3.11) мають спіралеподібну форму (діаметр 0,6 нм, довжина – сотні нм) і займають достатньо великий об'єм за рахунок відштовхування нітрільних груп. Окремі макромолекули ПАНу при утворенні волокна об'єднуються в мікрофібрили, переріз яких порядку 15 нм. Окрема нитка волокна містить кристаліти (довжина 5–10 нм) та аморфні прошарки (довжина 4–8 нм) (рис. 3.11).

Під дією нагрівання (200–300 °С), кислот (акрилова, метакрилова й ітаконова кислоти є добавками до ПАНу) і кисню, молекули ПАНу вступають у первинні реакції циклізації нітрільних груп, дегідрування насичених вуглець-вуглецевих зв'язків і, звичайно, окиснення. Унаслідок цих реакцій молекули ПАНу перетворюють у ненасичену мережу гексагональних азотовмісних кілець (рис. 3.12). На стадії окиснення збільшується густина волокна від 1,18 г/см³ до 1,36–1,38 г/см³ для окисненого ПАН-волокна.

Після стабілізації волокно піддають карбонізації і, іноді, графізації. Під час карбонізації окисненого волокна можуть виділятися значні кількості газів – CH₄, H₂O, NH₃, N₂, HCN, CO₂

і СО, тому волокно карбонізують в інертній атмосфері при повільному нагріванні від 300–400 °С до 1300–1500 °С. Під час карбонізації перебігають процеси, схематично наведені на рис. 3.12.

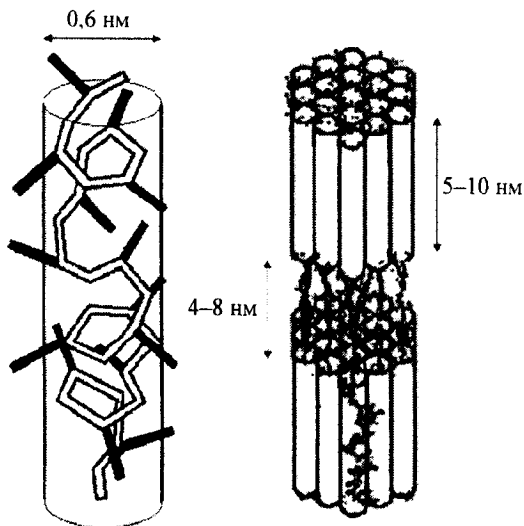


Рис. 3.11. Модель спіральної конформації макромолекули та будова волокна ПАН

Нагрівання волокна до 400–500 °С сприятиме перебігу реакцій дегідрування, унаслідок чого формуватиметься ланцюгова поліароматична структура, яка складатиметься з конденсованих молекул піридину. Подальше нагрівання до 600 °С сприятиме зшиванню таких ланцюгів і формуванню стрічкоподібної структури. Закінчення процесу за температур 1300–1500 °С супроводжуватиметься видаленням азоту і значним збільшенням ширини стрічок. Під час такої термообробки майже всі гетероатоми будуть видалені з карбонізату. Фактично, вміст вуглецю у вуглецевому волокні може коливатися від 80 до 99 % залежно від кінцевої температури карбонізації.

Часто карбонізацію ПАНу проводять у два етапи. Перший етап – прекарбонізація (термічна обробка до 1100 °С) проводиться при дуже повільному нагріванні і супроводжується значним газовиділенням. Другий етап – карбонізація (термічна обробка до 1300–

1500 °C) проводиться за відносно швидкого нагріву, газовиділення незначне. Мета двостадійної карбонізації полягає у збільшенні виходу ВВ, оскільки у кращих випадках вихід ВВ складає 40–45 % (враховано, що вміст вуглецю в ПАНі складає 54 %).

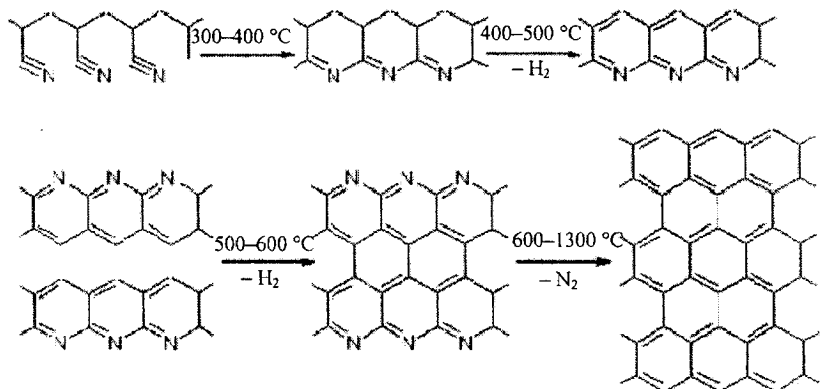


Рис. 3.12. Загальна схема хімічних перетворень поліакрилонітрилу при одержанні вуглецевих волокон

Таким чином, вуглецеві волокна, отримані з синтетичних і природних полімерів, мають особливості, які відрізняють їх від інших масивних матеріалів подібного хімічного складу. Структура таких волокон визначається не лише специфічною текстурою і макроструктурою (волокно), але й орієнтованою нано- і мікроструктурою вихідних полімерів. Вуглецеві волокна мають турбостратну структуру – вони містять графенові площини (шари) які групуються з утворенням графітоподібних кристалів. Залежно від умов одержання графенові площини мають різний розмір і знаходяться на різній відстані одна від одної. Чим меншими за розміром є кристали, тим більш хаотично вони орієнтовані відносно базисних площин ВВ. Довгі графенові площини, які виникли при піролізі полімеру (див. рис. 3.8 і рис. 3.12) об'єднуються в мікрофібрили, які є подібними до мікрофібрил ПАНу і складаються з кристалітів та аморфних прошарків. Базисні площини, розташовані паралельно осі волокна, складаються з мікрофібрил, що утворюють стрічки. Мікроструктура ВВ

включає чергування прямих і вигнутих ділянок мікрофібрил. Питома поверхня ВВ часто є високою (1000–1500 м²/г). Пори у структурі довгі і вузькі (в основному, мікро- та мезопори); із кращою орієнтацією вздовж осі волокна. Середній діаметр пор у волокон, одержаних в інтервалі 900–2900 °С, знаходиться в межах 0,6–8,0 нм. Основною структурною одиницею ВВ є шар графену стрічкоподібної форми. Кутове розташування шарів може значно змінюватися при нагріванні та витягуванні – орієнтація вуглецевих шарів стає більш досконалою при збільшенні температури термообробки і витягуванні. Збільшення температури синтезу, і використання рідкої сировини з більшим вмістом вуглецю сприяє утворенню більш впорядкованих графітових кристалітів. За даними рентгено-структурного аналізу та електронної мікроскопії вуглецеві волокна є впорядкованими. Вони складаються з кристалітів, майже однакових за розміром і паралельних осі волокна, і мають високу механічну міцність. Певна кількість мікрофібрил може формувати більші утворення – фібрили. Вивчення структури поперечного перерізу ВВ дозволяє виділити поверхневу оболонку, у якій кристаліти переважно орієнтовані вздовж осі волокна, і серцевину з випадковою орієнтацією кристалітів.

Механічні властивості, будова, порувата структура й інші властивості вуглецевого волокна визначаються ступенем упорядкування молекул у волокні-попереднику і кінцевою температурою термообробки. Як і в усіх крихких матеріалах, структурні дефекти обмежують міцність кінцевого вуглецевого волокна. За температурою карбонізації волокнисті вуглецеві матеріали розділяють на власне вугільні та графітоподібні, або низько- та високотемпературні. Розрізняють три класи вуглецевих волокон:

1. Частково карбонізовані волокна (піроліз до 500 °С); вміст вуглецю до 90 мас. %.
2. Карбонізовані волокна (піроліз при 800–1500 °С); вміст С 91–98 мас. %.
3. Графітоподібні волокна (піроліз вище 1500 °С); вміст С перевищує 99 мас. %.

Для отримання ВВ певного класу використовують найбільш придатну сировину (табл. 3.3).

Таблиця 3.3. Залежність виходу вуглецевих волокон за вуглецем при використанні різної сировини

Сировина	Вихід за вуглецем, мас. %		
	Теоретичний	Реальний (карбонізовані)	Реальний (графітоподібні)
ПАН	58,5	45–50	40–50
Целюлоза*	44,5	25–35	20–30
Пек	>90	70–90	65–85

* – фізико-хімічні процеси, які перебігають при карбонізації целюлозного (віскозного) волокна розглянуті в розд. 3.2.4.

Наприклад, сировиною для одержання графітоподібних волокон майже завжди виступає пек і практично ніколи целюлоза, що пов'язано із високим вмістом вуглецю у пеку й малим вмістом вуглецю в целюлозі. Карбонізація сировини з невеликим вмістом вуглецю супроводжуватиметься значним газовиділенням і паралельними хімічними перетвореннями за участю молекул води, CO_2 та інших, що запобігатиме формуванню впорядкованих ВВ.

Якщо вуглецеві волокна планується використовувати у композитах, може проводитися їхня окиснювальна обробка з метою формування поверхневих функціональних груп. Залежно від властивостей ВВ і необхідної глибини окиснення, його проводять під дією газів (повітря, водяна пара або вуглекислий газ) при підвищених температурах, або рідин (розчини гіпохлориту натрію або азотної кислоти).

Після термообробки типових вуглецевих волокон на основі ПАНу та пеку (мезофази) були отримані деякі їхні фізичні параметри (табл. 3.4): густина $1,8\text{--}2,1 \text{ г/см}^3$ (сталь $7,8 \text{ г/см}^3$), модуль Юнга $230\text{--}820 \text{ ГПа}$ (сталь 200 ГПа), границя пружності $1,9\text{--}7 \text{ ГПа}$ (сталь 1 ГПа). Як бачимо з наведених даних, фізичні властивості волокон істотно залежать від прекурсору і найвищої температури обробки (НТО).

Таблиця 3.4. Фізичні властивості вуглецевих волокон на основі ПАНу та пек

Прекурсор	Густина, г/см ³	Модуль Юнга, ГПа	Границя пружності, ГПа	Електричний опір, мкОм·см
ПАН	1,76	230	3,5	1800
	1,81	294	5,6	1400
	1,82	294	7,0	1400
	1,81	392	2,7	800
	1,91	490	2,4	800
	1,96	517	1,9	650
Пек (мезофаза)	2,02	380	2,1	–
	2,06	500	2,0	–
	2,15	690	2,2	–
	–	820	3,2	250

Коли НТО є високою, одержуються графітоподібні волокна з вищим модулем Юнга (волокна з високим модулем пружності). За порівняно низьких НТО утворюються волокна з низьким модулем пружності, але високою границею пружності. Електричний опір також дуже сильно залежить від НТО, за найбільшої температури обробки (3000 °С) формуються волокна з помітно вираженою напівметалічною провідністю. Волокна, одержані з мезофази є більш впорядкованими, порівняно з волокнами на основі ПАНу, що позначається на їхній густині (наближається до густини графіту) і електричному опорі.

3.2.4. Особливості карбонізації твердої вуглецевмісної сировини

Твердофазні процеси синтезу вуглецевих матеріалів за хімізмом і загальним напрямком перебігу слід розглядати за аналогією з рідкофазними реакціями термодеструкції, конденсації, упорядкування й утворення надмолекулярних структур, розглянутих у розд. 3.2.3. Однак, якщо деструкція й конденсація, обумовлені розривом і виникненням хімічних зв'язків вуглець-гетероатом і вуглець-вуглець не залежать від фазового стану сировини, то впорядкування структури твердого тіла си-

льно ускладнено порівняно з рідкофазною системою. У зв'язку з цим можливість формування матеріалів із графітоподібною структурою практично повністю визначається процесами, які передують утворенню твердої сировини. При карбонізації твердої сировини не відбувається помітного укрупнення впорядкованих ділянок і можливість формування великих графітоподібних областей фактично визначається кількістю й розміром частинок мезофази в сировині. Чим їх більше і вони крупніші, тим більші області взаємно орієнтованих кристалітів, що створюють неоднорідність вуглецевого матеріалу, будуть присутні на рівні мікро-, макроструктури, чи на текстурному рівні.

Як було описано в розд. 2.4.2, класичний процес одержання активованого вугілля включає стадії карбонізації твердої сировини й активації (газифікації) одержаного карбонізату. Альтернативний процес хімічної активації складається зі стадії обробки сировини хімічною сполукою (кислота або луг) із подальшою термообробкою під час якої одночасно відбувається і карбонізація і активація сировини.

Розглянемо склад лігноцелюлозних матеріалів, які є типовим представником твердої сировини, і фізико-хімічні процеси, які перебігають при карбонізації цієї сировини. Згідно з елементним аналізом, суха деревина містить 49–50 % вуглецю, 43–44 % кисню, 6 % водню і всього лише 0,1–0,3 % азоту. Основними органічними речовинами деревини є целюлоза, лігнін і геміцелюлози; вони утворюють оболонку клітин деревини і складають разом 90–95 % маси сухої деревини.

Целюлоза – полісахарид, природний лінійний кристалічний полімер (мономер – β -глюкоза), формула целюлози $(C_6H_{10}O_5)_n$, де n – ступінь полімеризації складає 5–10 тисяч (рис. 3.13).

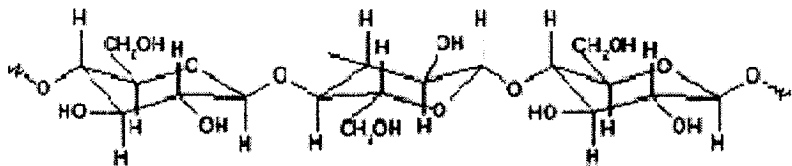


Рис. 3.13. Будова молекули целюлози

Целюлоза нерозчинна в більшості розчинників, включаючи концентрований луг. Її важко виділити, оскільки вона міцно зв'язана з лігніном і геміцелюлозою. У чистому вигляді є речовиною білого кольору, густина 1,54–1,58 г/см³.

Лігнін – аморфний розгалужений полімер ароматичної природи (поліфенол) (рис. 3.14). Лігнін хімічно менш стійкий, легко окиснюється, взаємодіє з хлором, розчиняється при нагріванні в лугах, водних розчинах сірчистої кислоти і її кислих солей. Колір лігніну (від світло-жовтого до темно-коричневого) залежить від способу його виділення з деревини; густина 1,25–1,45 г/см³.

Геміцелюлози – суміші полісахаридів, до яких входять глюкоза, маноза, галактоза, галактуронові кислотні залишки та інші. Ступінь полімеризації геміцелюлоз складає лише 60–200, вони розчинні в лугах і гідролізують у кислотах.

Крім цих основних органічних речовин в деревині міститься невелика кількість екстрактивних (розчинних у воді, спирті або ефірі) речовин – ліпідів, смол, пектинів, танінів та ін. Елементний склад складових деревини наведено в табл. 3.5.

У різних видах деревини міститься дещо різне співвідношення целюлоза-лігнін-геміцелюлози. У деревині хвойних порід 48–56 % целюлози, 25–30 % лігніну і 23–26 % геміцелюлоз. У деревині листяних порід 46–48 % целюлози і 20–28 % лігніну і 26–35 % геміцелюлоз (19–35 %). Із цих даних видно, що деревина хвойних порід містить дещо більшу кількість целюлози, а для деревини листяних порід характерний більший вміст геміцелюлоз.

Таблиця 3.5. Елементний склад целюлози, лігніну та ліпідів

Складова деревини	Вміст мас. %			
	С	Н	О	N
Целюлоза	44	6	50	–
Лігнін	60	7	33	–
Ліпіди	80	11	9	–

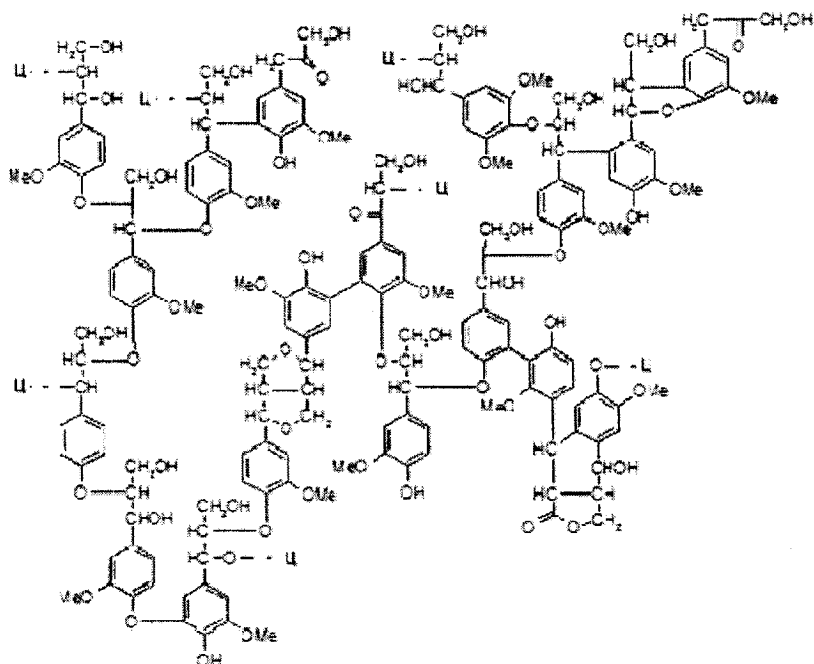


Рис. 3.14. Схема структури лігніну
(пунктиром показано можливі зв'язки з целюлозою в деревині)

У процесі карбонізації лігноцелюлозної сировини відбувається деструкція та розкладання органічних молекул і виділення великої кількості летких речовин. Залежно від сировини й умов, співвідношення продуктів піролізу суттєво відрізняється.

При нагріванні целюлози до 220 °С втрата маси пов'язана з виділенням сорбованої води та частковим відщепленням води від структурних ланок глюкози з утворенням подвійних зв'язків без значної деполімеризації. Більш значна втрата маси починається в температурному інтервалі $T > 300$ °С. При такому нагріванні починає руйнуватися скелетна структура природного полімеру, що супроводжується утворенням горючих і негорючих газів, смоли (рідкого залишку піролізу) і карбонату (вуглецевий залишок). Можливу будову проміжного продукту карбонізації целюлози наведено на рис. 3.15.

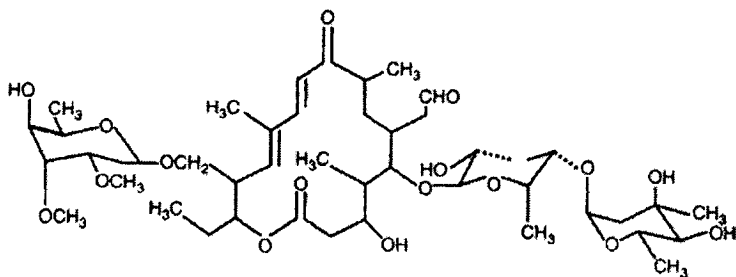


Рис. 3.15. Можлива проміжна структура, яка утворюється при піролізі целюлози

Серед газоподібних продуктів піролізу целюлози знайдено H_2 (1–2 %), CO (25–35 %), CO_2 (45–55 %), CH_4 (10–20 %), C_2H_4 , C_2H_6 тощо. Вихід різних продуктів піролізу залежить від властивостей целюлози, вмісту води та наявності кислоти (хімічний активатор). Зазвичай, серед продуктів 5–15 % складають гази, 5–10 % вода, до 80–90 % смола (дьюготь) і до 5 % твердий залишок, який містить поліциклічні ароматичні структури, аліфатичні фрагменти та кисневмісні функціональні групи. При піролізі лігніну за високих температур (650 °C) серед продуктів присутні вода (5–10 %), суміш горючих і негорючих газів (20–25 %), смола (30–35 %) та твердий залишок (30–40 %).

Вплив кислоти або основи (хімічні активатори) на піроліз целюлози полягає у збільшенні швидкості процесу та перерозподілі виходу основних продуктів: вміст рідких продуктів піролізу суттєво зменшується, а виділення газів і твердого карбонізату зростає. Целюлоза, попередньо оброблена кислотами, із подальшим їхнім відмиванням, також має вищу швидкість розкладання, але при цьому генерується більше рідких піролітичних продуктів. Дія солей (наприклад, сульфатів і хлоридів) на піроліз целюлози також призводить до збільшення вмісту твердого залишку. На відміну від піролізу целюлози, піроліз лігніну істотно не залежить від додавання лугів, а при додаванні кислот Льюїса збільшується вихід карбонільних продуктів (альдегідів і кетонів) за рахунок реакції дегідрогенізації.

При піролізі деревини, чим меншою є швидкість нагріву, тим менше газоподібних горючих продуктів утворюватиметься і тим більшою буде кількість і впорядкованість твердого залишку. При невеликій швидкості нагріву максимум видалення летких продуктів для целюлози складає близько 350 °С, а для лігніну 380–390 °С. Піроліз деревини відбувається ступінчасто. Спочатку, при 340–360 °С спостерігається ефект втрати маси, який відповідає деструкції "целюлозної" частини, а при 380–390 °С "лігнінової" частини. Утворення зв'язків між целюлозою та лігніном (див. рис. 3.14) має призводити до збільшення температур піролізу деревини, а наявність у деревині мінеральної складової (особливо сульфатів і хлоридів) повинно, навпаки, знижувати температуру піролізу, порівняно з її складовими. Приблизно однакові температури деструкції деревини та її основних компонентів можна пояснити компенсацією цих двох ефектів.

Викопну сировину, найвідомішими представниками якої є торф, буре (лігніт) і кам'яне вугілля й антрацит, можна розглядати як матеріали, які досягли певного ступеня карбонізації під дією природних чинників за десятки тисяч – сотні мільйонів років. Елементний склад викопної вуглецевмісної сировини порівняно з деревиною наведено в табл. 3.6.

При піролізі викопної сировини основними газоподібними продуктами є H_2 , H_2O , CO , CO_2 , насичені та ненасичені вуглеводні C_2 – C_5 і т. д. Так само як і для деревини, при піролізі викопної сировини утворюється значна кількість смол і твердий вуглецевий залишок. Із зменшенням ступеню вуглефікації, тобто при переході від антрациту до кам'яного вугілля і торфу, складність газоподібних і рідких продуктів піролізу зростає, а також збільшується концентрація функціональних груп у рідких і твердому продукті піролізу. Наприклад, при піролізі антрациту утворюються різні поліциклічні ароматичні вуглеводні, але дуже мало ароматичних сполук, що містять функціональні групи. При піролізі кам'яного вугілля, особливо бітумінозних сортів, у значній кількості утворюються феноли й деякі гетероциклічні сполуки. Піроліз бурого вугілля і торфу супроводжується утворенням рідких продуктів, схожих на продукти піролізу лігніну. Існує чітка залежність між збільшенням ступеня вуглефікації та збільшенням вмісту ароматичних сполук серед рідких продуктів і зростання виходу та ступеня впорядкування твердого продукту піролізу.

Таблиця 3.6. Вміст (мас. %) вуглецю, водню, кисню та домішок сірки й азоту у викопній вуглецевмісній сировині

Елемент	Деревина*	Торф	Буре вугілля	Кам'яне вугілля	Антрацит
C	50	55	70	85	96
H	6	6	5	6	2
O+(N,S)	44	39	25	9	2

* – наведено для порівняння.

Таким чином, у процесі карбонізації лігноцелюлозної сировини відбуватиметься утворення поліциклічних ароматичних сполук, їхня конденсація й утворення впорядкованих ділянок. Ароматичні кільця лігніну можуть виступати своєрідними центрами конденсації (зародками) таких утворень, а продукти розкладання целюлози, як менш термічно стійкого полімеру будуть добудовувати цю поліциклічну систему. Процеси карбонізації викопної твердої сировини суттєво залежать від ступеня її вуглефікації. Чим меншим є вміст вуглецю у викопній сировині, тим більше процес її карбонізації буде схожий на карбонізацію лігноцелюлозної сировини (деревини). Буре і, особливо, кам'яне вугілля містить поліароматичні фрагменти (рис. 3.16), тому карбонізація такої сировини починатиметься за вищих температур і буде включати видалення функціональних груп і конденсацію поліароматичних фрагментів.

Однією з найбільш адекватних моделей карбонізату й одержаного кінцевого продукту (активоване вугілля) є мережа скручених дефектних гексагональних графенових площин, зшитих аліфатичними містковими групами (рис. 3.17). Ця мережа містить пакети, які складаються з невеликої кількості графенових шарів із відстанню між ними 0,34–0,8 нм. Чим меншою буде температура карбонізації, тим більше водню та кисневмісних функціональних груп знаходитиметься на краях цих графенових площин.

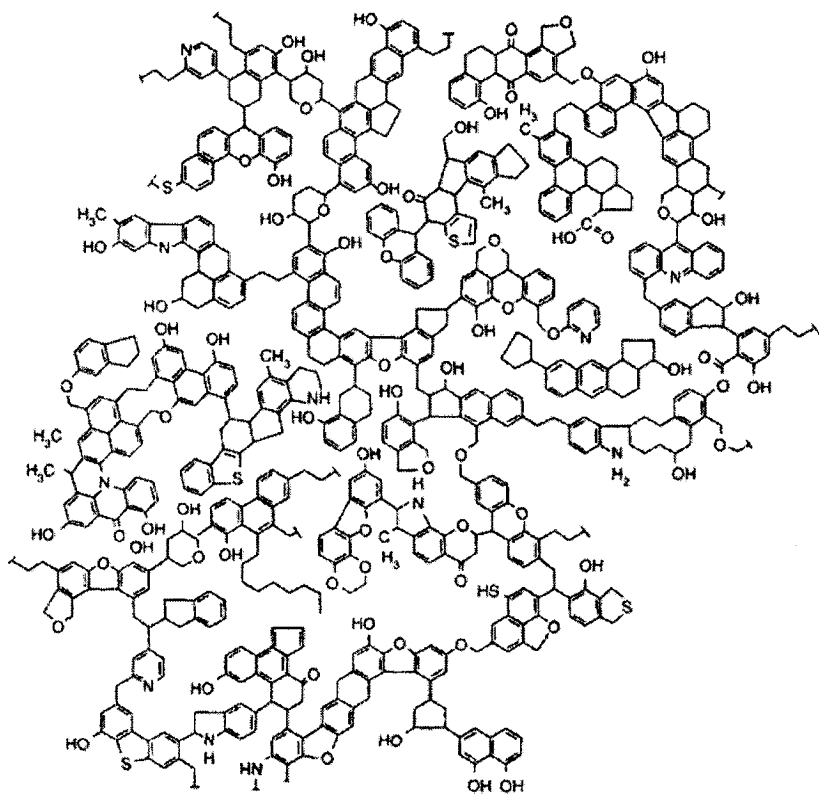


Рис. 3.16. Двовимірна модель макромолекулярної структури викопного вугілля

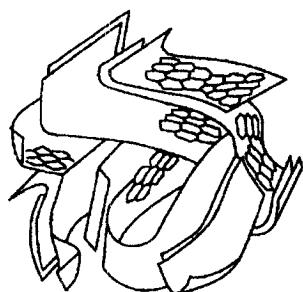


Рис. 3.17. Модель будови активованого вугілля

Проведення лише карбонізації не забезпечує розвитку значної пористості матеріалу. Наступна стадія – активація (газифікація) має вирішальне значення як у формуванні пористості матеріалу, так і для створення матеріалу з певним розподілом пор для конкретного застосування.

3.2.5. Особливості активації вуглецевих матеріалів за участі H_2O , CO_2 і O_2

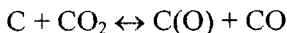
Для активації ВМ використовуються високотемпературна обробка м'якими окисниками – CO_2 , водяною парою або невеликими кількостями O_2 (реакційна здатність цих окисників відноситься як $1:3:1 \cdot 10^5$), що призводить до окиснення найбільш реакційно здатних ділянок карбоніату з утворенням CO і CO_2 . Цей процес можна віднести до газифікації вугілля, яку, зазвичай, проводять у режимі кінетичного регулювання, тобто в умовах, коли реакція окиснення, а не зовнішня, чи внутрішня дифузія є лімітуючою стадією. За атмосферного тиску при використанні водяної пари або CO_2 кінетично контрольований режим реалізується нижче 900°C , тому стадію активації проводять при $750\text{--}900^\circ\text{C}$. Оскільки швидкість окиснення є значно меншою за швидкість дифузії в порах, окисник проникатиме на значну глибину, доходитиме до найдрібніших пор і розвиток поруватої структури буде рівномірним по всій гранулі.

До реакцій газифікації належать багато процесів, найвідоміші наведено в табл. 3.7.

Газифікація вуглецю водяною парою та CO_2 є ендотермічними процесами, що дозволяє легко контролювати температуру активації. Активація киснем, навпаки, є дуже екзотермічним процесом, перебіг якого може призводити до неконтрольованого розігріву гранул і викликати надмірне "зовнішнє" спалювання частинок без значного розвитку пористості, що може негативно позначатися на якості одержаного сорбенту. Перебіг цих реакцій (за виключенням 4)) є більш імовірним при збільшенні температури (рис. 3.18).

Швидкість реакції карбоніату з водяною парою і діоксидом вуглецю (реакції 1 і 3, табл. 3.7) знижується за рахунок присутності газоподібних продуктів реакції – водню й монооксиду

вуглецю. Для реакції взаємодії карбонітату з CO_2 першою стадією є утворення CO та поверхневого комплексу кисню (хемосорбованого кисню):



Таблиця 3.7. Стандартна ентальпія реакцій, які перебігають під час активації карбонітатів

№	Реакція	ΔH_{298} , кДж/моль
1.	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	133
2.	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	88
3.	$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2 \text{CO}$	176
4.	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-43
5.	$2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	-247
6.	$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-209
7.	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-395
8.	$2 \text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}$	-219
9.	$2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$	-517
10.	$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	-485

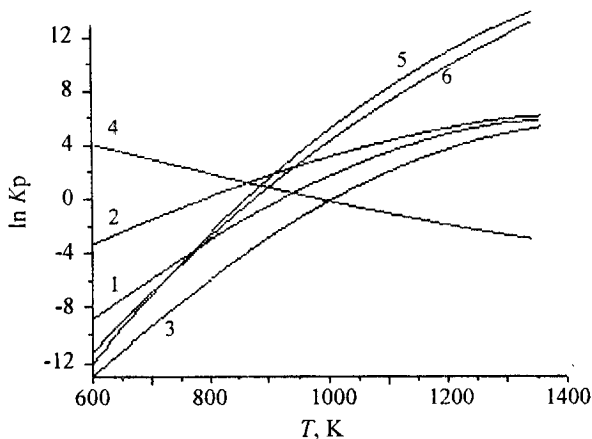
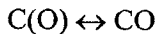


Рис. 3.18. Температурна залежність $\ln K_p$ деяких реакцій газифікації

Цей комплекс може бути стійким, або може розкладатися з утворенням CO:



Після видалення хемосорбованого кисню, на поверхні виникають нові активні атоми вуглецю, які далі можуть реагувати з CO₂. Якщо видалення поверхневого хемосорбованого кисню є ускладненим, то при значній концентрації CO можливим стає зворотний процес утворення C і CO₂. Механізм інгібування газифікації також може включати адсорбцію CO на поверхні карбонізату, що означає зменшення частки активних атомів вуглецю. Аналогічна ситуація має місце для реакції карбонізату з водяною парою, де і водень, і монооксид вуглецю є продуктами реакції, які інгібують процес газифікації через утворення поверхневих комплексів C(H) і C(O). Оскільки поверхневі комплекси C(H) набагато більш стійкі, ніж комплекси C(O) (див. табл. 3.1), інгібування воднем є більш вираженим. Збільшення кількості цих інгібіторів всередині частинок вуглецю сприяє реакції газифікації на зовнішній поверхні та приповерхневому шарі частинок і призводить до видалення вуглецю без розвитку пористості.

На практиці, процес газифікації є дещо складнішим. Ендотермічний характер реакцій газифікації карбонізату діоксидом вуглецю та водяною парою полегшує точний контроль умов активації. Інгібітори (CO та H₂) мають і корисну функцію – вони запобігають значному окисненню карбонізату киснем, який додається для підтримання необхідної температури процесу. Повітря, уведене у контрольованій кількості практично повністю витрачається на окиснення самих інгібіторів, які мають вищу реакційну здатність, ніж карбонізат. Спалювання інгібіторів не лише знижує їхню концентрацію, але і збільшує парціальний тиск активуючих агентів. Отже, сумарне рівняння хімічних перетворень при активації – це окиснення вуглецю з утворенням CO₂. Це означає, що на практиці введення активуючих агентів можливо в різних співвідношеннях, можна використовувати суміші димових газів і водяної пари, газів, що виділяються при карбонізації тощо.

З іншого боку, обидві реакції активації каталізуються сполуками лужних, лужноземельних металів, заліза, марганцю, алюмінію й інших домішок, які присутні в сировині. Більш швидка активація у присутності каталізаторів (Fe) може призводити до значного розвитку мезо- і макропористі вуглецевих матеріалів. Як уже зазначалося, активація карбонітату починається з окиснення найбільш активного (аморфного) вуглецю, наслідком чого є відкриття поруватої структури карбонітату. Властивості цієї структури повністю залежать від властивостей сировини й лише деякою мірою можуть корегуватися під час карбонізації. Подальша газифікація впливає на скелет вуглецевої структури, що призводить до розширення й поглиблення пор. Отже, збільшення інтенсивності активації призводить до збільшення об'єму пор і площі поверхні активованого вугілля. Мірою активації є ступінь випалювання (Δ) (burn off) – частка вуглецю карбонітату (мас %), яка була видалена у вигляді CO_2 або CO. Вихід процесу активації – частка вуглецю, яка залишилась після активації у вигляді активованого матеріалу.

Типовий графік еволюції об'єму мікро- та мезопор карбонітату, одержаного з оливкових кісточок, зі збільшенням ступеня активації (Δ) показаний на рис. 3.19. Об'єм пор, віднесений на одиницю маси продукту активації, безперервно збільшується зі збільшенням ступеня вигоряння, причому збільшення об'єму мікропор відбувається значно інтенсивніше, порівняно з об'ємом мезопор. Саме так відбувається формування пористої структури більшості активованих вуглецевих матеріалів, отриманих термічної активацією різної сировини.

Початковий приріст об'єму мікро- та мезопор до $\Delta=20\%$ відбувається, в основному, за рахунок відкриття заблокованих пор карбонітату. Після цього збільшення об'єму пор відбувається за рахунок вигоряння матриці. При високих значеннях Δ має місце значне розширення пористості, але це досягається значним зменшенням виходу продукту. Тому промислову газифікацію будь-якого карбонітату проводять до ступеня випалювання $\Delta=40\text{--}50\%$. Існує три механізми, які використовуються для пояснення розвитку пористості при газифікації вугілля: i) розширення існуючих пор; ii) створення нових пор шляхом селек-

тивної газифікації певних структурних компонентів карбоніату; iii) відкриття раніше недоступних пор. Найбільш правдоподібними натепер є i) та iii) механізми.

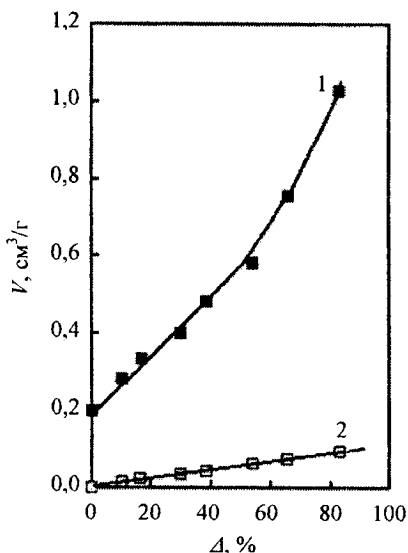


Рис. 3.19. Залежність об'єму мікропор (1) і мезопор (2) від ступеня випалювання

Оскільки діоксид вуглецю і водяна пара є двома основними активуючими агентами, розглянемо вплив кожного з них на пористість, яка формується. При активації діоксидом вуглецю спостерігається безперервне збільшення об'єму мікро- і мезопор. Спостерігається лінійна залежність між Δ і об'ємом вузьких мікропор і розвиток загальної мікропористості до $\Delta=40$ %. Отже, активація діоксидом вуглецю одночасно збільшує кількість пор і розширює вузькі мікропори, причому останній ефект переважає при $\Delta=30-40$ %. Розширення мікропористості в цьому інтервалі Δ не супроводжується помітним збільшенням об'єму мезопор. Матеріали, активовані водяною парою, мають пористість відмінну від тієї, що виникає при активації діоксидом вуглецю. Для активації водяною парою характерний менший об'єм вузьких

мікропор, а загальна мікропористість при $\Delta=40\%$ вигорання є подібною для двох активуючих агентів. При активації водяною парою до $\Delta=40\%$ дещо краще розвивається мезопористість. Основна відмінність між двома активуючими агентами полягає в тому, що діоксид вуглецю формує вузькі мікропори з подальшим розширенням, а водяна пара формує більші (розширені) мікропори вже на ранніх стадіях процесу. Порівняння активації діоксидом вуглецю та водяною парою є складним, оскільки обидві молекули мають різні розміри й реакційну здатність. Ефективна дифузія молекул води є приблизно на 50% більшою, ніж діоксиду вуглецю. Незважаючи на це, при використанні водяної пари практично не спостерігається утворення вузьких мікропор, що пояснюється вищою реакційною здатністю та меншою селективністю взаємодії води і різних форм вуглецю. З іншого боку, водень, як продукт реакції води з вуглецем має вищу інгібуючу здатність ніж CO. Температура і час активації не сильно впливають на загальну пористість. Вважається, що тривалий час і високі температури активації призводять до збільшення мікропористості, тоді як за швидкої активації дещо збільшується частка мезопор. Активація діоксидом вуглецю створює більшу кількість відносно стійких кисневих груп, що розкладаються з виділенням CO. Ці групи є більш стабільними, ніж ті, які виникають на поверхні вуглецевого матеріалу при активації водяною парою.

3.2.6. Особливості хімічної активації вуглецевих матеріалів

Особливістю діоксиду вуглецю і водяної пари є можливість їхнього використання і при карбонізації, і при активації. Це дозволяє спростити процес одержання активованих матеріалів і проводити його в одну стадію. Проведення термічної обробки лігноцелюлозної вихідної сировини в атмосфері CO₂ дозволяє одержати матеріали, подібні тим, які одержуються при двостадійному (карбонізація і активація) процесі. Проведення одностадійного процесу за участі водяної пари призводить до формування матеріалів з більшою кількістю мікро- і мезопор, порівняно з двостадійним процесом.

Порувата структура вуглецевих матеріалів, отриманих хімічною і фізичною (термічною) активацією суттєво відрізняється. На початковому етапі хімічної активації (активатор $ZnCl_2$) пористість розвивається більшою мірою, ніж у випадку фізичної активації (активатор CO_2). Формування поруватої структури методом хімічної активації можливо при збереженні високого виходу за вуглецем (відсутня стадія карбонізації з втратою 50–75 % ваги сировини). Із збільшенням ступеня активації відмінності в пористості хімічно та фізично активованих матеріалів стають ще більш різкими. Основною відмінністю є істотно більший об'єм мезопор у випадку хімічної активації. Отже, методом хімічної активації можна одержати матеріал який за вмістом мікропор не поступається, а за вмістом мезопор значно переважає аналогічні сорбенти, отримані методом фізичної активації. Одним з хімічних активаторів, використання якого зростає, є КОН. Хімічною активацією за допомогою КОН нафтового коксу, різних типів викопного вугілля, пеку, лігноцелюлозної сировини вдалося отримати активовані мікропористі сорбенти, які мають дуже великий об'єм пор (більше $2,0\text{--}3,0\text{ см}^3/\text{г}$) і високу питому поверхню ($S_{\text{ВЕТ}}$ більше $3000\text{ м}^2/\text{г}$). Механізм формування такої значної поруватої структури пояснюється рядом хімічних перетворень при $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$. За такого нагрівання можливе утворення K_2O , H_2 , CO , CO_2 і K_2CO_3 . Вище $700\text{ }^\circ\text{C}$ при взаємодії K_2O і H_2 може утворюватися металічний калій, який є дуже рухливим і бере участь у процесах інтеркалювання графенових шарів. Після відмивання солей калію одержується значна мікропорувата структура. Унаслідок проведення фізичної або хімічної активації сумарний вихід АВ становить не більше 10–30 % (вихід твердого карбонізату складає близько 30 %, а випалювання вуглецю при активуванні досягає 30–60 %).

3.2.7. Особливості структури активованих вуглецевих матеріалів

Одержане активоване вугілля є матеріалом, що не може бути графітізованим, оскільки у процесі синтезу тверда сировина (терморективний полімер) не проходить стадію плинного ста-

ну. Типовий розмір кристаліту АВ становить 2–5 нм за рентгєнівськими даними. При карбонізації твердої сировини, внаслідок незначної її рухливості графєнові шари містять локальні дефекти та є викривлєними за рахунок появи п'яти- та семи-члєнних циклів. Такі вигнуті ділянки поверхні, а також краї графєнових шарів виступають хімічними активними центрами. Активоване вугілля має турбостратну структуру, яка закономірно виникає внаслідок нерегулярного відносного зсуву (повороту) графєнових площин у пакеті.

Таким чином, мікроструктура АВ і інших вуглецевих сорбційних матеріалів представляє собою хаотично розташовані кристаліти які складаються з графєнових шарів (вуглець у sp^2 гібридизованому стані) і зв'язані між собою невеликими аліфатичними ланцюгами або групами (вуглець у sp^3 гібридизованому стані). Співвідношення $C_{аром.}/C_{аліф.}$ ($C-sp^2/C-sp^3$) для кам'яного вугілля та ВС на його основі становить 18–30, а для ВС, одержаного з деревини, знаходиться в межах 14–20. Отже, вміст вуглецю в sp^3 гібридизованому стані складає лише 3–4%. За структурою вуглецеві кристаліти подібні до монокристалів графіту, однак, на відміну від графіту, вони є дуже малими. "Довжина" (L_a) і "товщина" (L_c) цих кристалітів у випадку ВС, одержаних із викопного вугілля, складає $L_a=34 \text{ \AA}$ і $L_c=19 \text{ \AA}$; для ВС, одержаних із деревини, становить $L_a=18-37 \text{ \AA}$ і $L_c=8-18 \text{ \AA}$. Такі кристаліти містять від 7 до 15 ароматичних кілець у ряду та від 3 до 6 шарів. Структура поверхні ВС може бути представлена поєднанням таких фрагментів:

- 1) базисна поверхня (поверхня графєнового шару) кристаліту;
- 2) бічна поверхня кристаліту;
- 3) аліфатичні фрагменти, які з'єднують кристаліти.

Відношення частки поверхні, утвореної базисної площиною кристаліта (S_a) до частки поверхні, утвореної бічним фрагментом кристаліта (S_c) становитиме:

$$\frac{S_a}{S_c} = \frac{L_a}{2L_c}$$

Щільність пакування атомів вуглецю на базисній площини кристаліта не залежить від її розмірів, є величиною постійною і в середньому становить 49,43 атомів на 1 nm^2 . Щільність пакування атомів вуглецю на бічній поверхні кристаліту залежить від міжплощинної відстані (d_{002}) і становить $89,29/d_{002}$ атомів на 1 nm^2 . Для графіту $d_{002} = 3.354 \text{ \AA}$ і щільність пакування дорівнює 26,62 атомів на 1 nm^2 ; для ВС $d_{002} = 3,44 \div 3.65 \text{ \AA}$ і щільність пакування атомів вуглецю змінюється від 24,50 до 25,90 атомів на 1 nm^2 . Крім того, для базисної площини можна виділити дві групи атомів вуглецю, що відрізняються електронною структурою та властивостями: атоми вуглецю, розташовані в центральній частині пласкої сітки (внутрішні атоми) та атоми вуглецю, розташовані на периферії пласкою сітки (крайові атоми) і зв'язані з атомами водню, аліфатичним вуглецем, або іншими функціональними групами. Крайові атоми вуглецю, є більш реакційно здатними, оскільки мають один зв'язок, який не бере участі у формуванні кристаліту, і може залучатися до хімічних перетворень.

Для практичного застосування вуглецевих матеріалів важливими є модель пористого простору, яка включає поруvату структуру і структуру каналів і модель структури матриці (каркасу), яка дає інформацію про механічні, термічні, електронні та хімічні властивості матеріалу. Повна інформація про ці моделі дає розуміння взаємозв'язку між властивостями ВМ та еволюцією структури і текстури під час одержання і використання.

Пористі вуглецеві матеріали можна розділити на два основні класи: матеріали з *корпускулярною* та *губчастою* структурою. Корпускулярні матеріали утворені частинками, які мають доволі просту форму. Поруvата структура корпускулярних матеріалів виникає при агрегації частинок і є доволі складною за морфологією. Прикладами корпускулярного матеріалу є сажа та нанотрубки, пористість яких виникає при поєднанні одиничних частинок в агрегати. Губчасті матеріали, навпаки, характеризуються простою формою пор і складною формою каркаса твердої фази. Губчастими можна вважати всі матеріали отримані при піролізі й активації рідкої і твердої сировини. Спочатку було запропоновано чотири типи корпускулярних моделей (регулярні упаковки

монодисперсних сфер, круглих дисків, стрижнів і полієдрів) і три типи губчастих структур (з циліндричними, пляшкоподібними і сферичними порожнинами). Згодом було описано ще декілька моделей структур із порами іншої форми (щілиноподібними) і їхніми комбінаціями.

Як було показано, у більшості випадків порувата структура та структура матриці задається при синтезі й залежить від сировини і умов – температури, часу, методу активації, обробки і т. д. Ця класифікація моделей структур виявилась дуже вдалою, оскільки дозволяє зв'язати структурні моделі з методами одержання ВМ. Виходячи з механізму, який реалізується при одержанні ВМ, їх можна розділити на *системи складання* та *системи зростання*. Системи складання утворюються при випадковому з'єднанні первинних частинок або їхніх агрегатів, це аналог корпускулярних систем. Прикладом ВМ, який формується за механізмом складання, є сажа, частинки якої мають схожу форму й розміри; вони складаються з невеликих графітових фрагментів і можуть об'єднуватися в агрегати.

Системи зростання, залежно від методу одержання, мають індивідуальну оригінальну морфологію. Прикладом таких систем є вуглецеві нанотрубки, при одержанні яких спостерігається чітке просторово орієнтоване зростання. Так само, у процесі контрольованого окиснення, розчинення, вигорання відбувається утворення певної поруватої системи. Комбінації механізмів зростання та складання призводить до утворення складних комбінованих систем, прикладом яких є нановолокна, одержані на металічних каталізаторах.

Згідно з такою класифікацією АВ є системою зростання (відбувається контрольоване формування поруватої структури) із неупорядкованою структурою (графітоподібні кристали-ти хаотично розподілені в просторі). У табл. 3.8 наведено деякі властивості вуглецевих матеріалів. Ці матеріали на нанорівні є подібними – вони, в основному, містять вуглець у sp^2 гібридизованому стані та деяку частину sp^3 гібридизованого вуглецю. Як бачимо, параметри дуже відрізняються для ВМ із різною мікро- і макроструктурою.

Таблиця 3.8. Деякі властивості вуглецевих матеріалів

Властивість	графіт	ПВ	ВВ	сажа	кокс	карбоні- зат	АВ -
Густина твердої фази, см ³ /г	2,268	>2,0	<2,2	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Уявна густина (густина гра- нули), см ³ /г	>2,0	>2,0	-	1,5-2,0	1,5-2,0	1,4-1,8	1,2-1,6
Насипна густина, см ³ /г	>1,0	-	1,4-2,2	0,2-0,5	0,7-1,0	0,7-0,9	0,1-0,8
Відстань між шарами, нм	0,3354	0,34- 0,36	0,34- 0,36	0,35- 0,36	0,34-0,36	>0,34	>0,34
"Довжина" кристаліта, нм	>100	>10	>5	1,0-2,5	2,0-100	<5	<5
"Ширина" кристаліта, нм	>100	>5	5,0-50	1,0-3,0	2,0-50	<5	<5
Термічна провідність, Вт/м К	-	-	-	0,02	-	10	-
Паралельно до впорядкованих шарів	400	190-390	8-1000	-	-	-	-
Перпендику- лярно до впорядкованих шарів	<80	1,0-3,0	-	-	-	-	-
Електричний опір, 10 ⁶ Ом м	-	-	-	100	10-1000	100-1000	103-106
Паралельно до впорядкованих шарів	0,4	4,0-5,0	2,0-20	-	-	-	-
Перпендику- лярно до впорядкованих шарів	>40	1000- 3000	-	-	-	-	-
Питома повер- хня (БЕТ), м ² /г	<10	<10	<10	20-2500	<500	<500	500-3000

ПВ – піролітичний вуглець.

4. ВИЗНАЧЕННЯ СТРУКТУРИ ПОВЕРХНІ СОРБЕНТІВ І ДИСПЕРСНИХ ТІЛ АДСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ

Вибір оптимального сорбенту для конкретного застосування є складною проблемою, яка пов'язана з визначенням питомої поверхні, вивченням поруватої структури і хімічних властивостей поверхні. Адсорбція газів і парів є одним із основних експериментальних методів, доступних для визначення поверхні й розміру пор сорбентів. Порівняно з методами малокутового рентгенівського або нейтронного розсіювання, ртутної порометрії, електронної мікроскопії та деяких інших, адсорбційний метод є значно універсальнішим. При вивченні адсорбції газів (азот, аргон, CO_2) можна дослідити пори широкого діапазону розмірів від 0,35 до 100 нм. У цей діапазон потрапляють мікро-, мезо- і, навіть, частина макропор. Дослідження газової адсорбції за останні 20 років стали загальнодоступними, вони зручні у використанні і не вимагають великих витрат порівняно з деякими іншими методами. Поєднання методів газової адсорбції та ртутної порометрії дозволяє проводити аналіз поруватої структури в діапазоні розмірів від 0,35 нм до 400 мкм. Ще однією важливою рисою адсорбційного методу є принципова подібність між даними адсорбції азоту, одержаними при -196°C , і адсорбцією іншої речовини за іншої температури. Звичайно, адсорбція великих молекул, молекул зі специфічними (наприклад, кислотно-основними) властивостями, або адсорбція на модифікованих поверхнях матиме свої суттєві особливості, однак у більшості випадків адсорбційний метод дає можливість чітко прогнозувати сорбційні властивості матеріалу.

Адсорбція це явище збагачення (концентрування) одного або декількох компонентів (адсорбатів) на границі розділу фаз. Адсорбція з газової фази на твердій поверхні (межа розділу газ-тверде тіло) залежатиме від температури, тиску й потенціалу взаємодії (адсорбційний потенціал) між адсорбатом і повер-

хнею адсорбенту. Зазвичай вимірювання адсорбції проводять за постійної температури, результатом є *ізотерма адсорбції*.

Залежно від адсорбційного потенціалу всі процеси адсорбції можна розділити на хімічну та фізичну адсорбцію. Цей поділ є корисним для розуміння основних закономірностей адсорбції для різних пар адсорбент-адсорбат, незважаючи на те, що існують численні проміжні випадки, які важко однозначно віднести до того, чи іншого типу. Хімічна адсорбція, або *хемосорбція* характеризується великими потенціалами взаємодії, що приводить до високих значень теплоти адсорбції, співрозмірних з енергіями хімічних зв'язків. При хемосорбції відбувається хімічне зв'язування молекул адсорбату з поверхнею з утворенням ковалентного зв'язку. Крім того, хемосорбція, як і більшість хімічних реакцій, має енергією активації; вона, зазвичай, обмежена одним адсорбційним шаром (моношаром) адсорбату на поверхні. Через утворення хімічного зв'язку між молекулою адсорбату і специфічним місцем поверхні (активний центр адсорбції) міграція адсорбату поверхнею дуже ускладнена. Це призводить до сильної локалізації адсорбату у поверхневому шарі порівняно з фізичною адсорбцією, що дозволяє визначити кількість активних адсорбційних центрів шляхом простого вимірювання кількості хемосорбованого газу.

Інший варіант адсорбції – *фізична адсорбція* є оборотним процесом, вивчення якого дозволяє одержати цінну інформацію про питому поверхню та порувану структуру матеріалу. Фізична адсорбція супроводжується низькою теплотою адсорбції без сильних структурних змін поверхні адсорбенту. На відміну від хемосорбції, фізична адсорбція може призводити до покриття поверхні більш ніж одним шаром адсорбату. Фізична адсорбція є швидким процесом і практично не має енергії активації, тому адсорбційна рівновага, порівняно з хемосорбцією, досягається швидко, що дозволяє знизити час адсорбційних вимірювань до 12–24 год. Винятком є адсорбція в малих мікропорах, де дифузія суттєво уповільнює встановлення рівноваги. Фізична адсорбція повністю оборотна, що дозволяє вивчати процеси адсорбції й десорбції. Фізично адсорбовані молекули не обмежені конкрет-

ними ділянками і можуть покривати всю поверхню, що дає можливість визначати питому площу поверхні. Залежно від тиску адсорбату й розміру пори відбувається поступове заповнення різних пор, що дозволяє визначати розподіл пор за розмірами та загальний сорбційний об'єм.

Як відомо, ентродія адсорбції є від'ємною величиною, що обумовлено втратою принаймні одного ступеня вільності поступального руху. Ураховуючи самочинний перебіг ($\Delta G < 0$), адсорбція є екзотермічним процесом, ентальпія адсорбції завжди є негативною. Перебіг фізичної адсорбції відбувається завдяки силам Ван дер Ваальса. Сили Ван дер Ваальса відповідальні за конденсацію парів і відхилення властивостей газів від ідеального газу. Незважаючи на відсутність у цьому випадку хімічного зв'язку, полярні молекули адсорбату можуть мати специфічну взаємодію з функціональними поверхневими групами адсорбенту (карбоксильними, фенольними, гідроксильними тощо). До цих сил можна віднести: i) дисперсійні сили, які присутні незалежно від характеру інших взаємодій, а у випадку фізичної адсорбції визначають адсорбційний потенціал; ii) іон-дипольну взаємодію між твердим адсорбентом іонної будови й електрично нейтральним але полярним адсорбатом; iii) іон-індуковану дипольну взаємодію між полярним адсорбентом та адсорбатом зі значною поляризованістю; iv) диполь-дипольну взаємодію між полярними адсорбентом і адсорбатом; v) квадрупольні взаємодії у випадку симетричних молекул, таких як азот і CO_2 , які не мають дипольного моменту, але шляхом квадрупольної взаємодії адсорбуються на полярних поверхнях.

4.1. КЛАСИФІКАЦІЯ ПОР ТА ІЗОТЕРМ АДСОРБЦІЇ

Форма ізоTERM адсорбції газів і парів дисперсними та пористими матеріалами залежить від поруватої структури адсорбенту та взаємодії адсорбент-адсорбат та адсорбат-адсорбат у поверхневому шарі. IUPAC запропонував класифікацію пор за їхньою

шириною (l) (див. розд. 3.1), в основу якої було покладено фізичні відмінності в механізмах адсорбції. У мікропорах ($l < 2$ нм) адсорбційні потенціали протилежних стінок пор перекриваються (рис. 4.1 а), що призводить до збільшення адсорбційного потенціалу мікропори, порівняно з пласкою поверхнею, у 1,5–2 рази. Це означає, що в мікропорах спостерігатиметься об'ємне заповнення, навіть за малих парціальних тисків адсорбату.

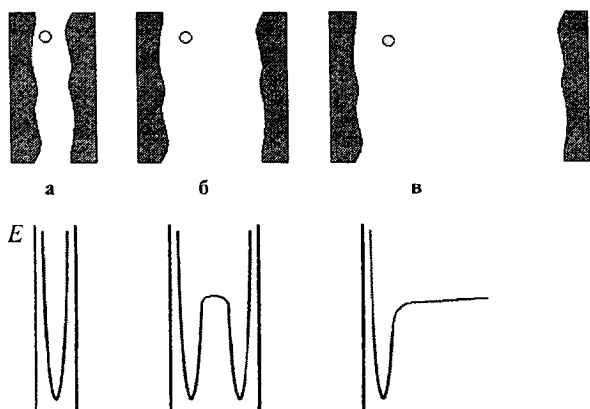


Рис. 4.1. Зміна адсорбційного потенціалу в мікропорах (а), мезопорах (б) і макропорах (пласка поверхня) (в)

У мезопорах ($l = 2 \div 50$ нм) адсорбційні потенціали стінок не перекриваються, однак, після утворення декількох шарів адсорбату, частинки, адсорбовані на протилежних стінках, можуть взаємодіяти (рис. 4.1 б). Тому адсорбція і десорбція в мезопорах залежить не лише від взаємодії адсорбент-адсорбат, а й від взаємодії між молекулами адсорбату в рідкому адсорбованому стані, що призводить до капілярної конденсації. Залежно від розміру мезопори, конденсація адсорбату (об'ємне заповнення мезопори) спостерігатиметься за тиску меншому, ніж тиск насиченої пари. Механізм адсорбції в макропорах ($l > 50$ нм) не відрізняється від адсорбції на пласкій поверхні (рис. 4.1 в).

Ґрунтуючись на великому обсязі експериментальних даних IUPAC у 1985 р. прийняв класифікацію ізотерм адсорбції

виходячи з наявності тих чи інших пор в адсорбенті. Ця класифікація дозволяє не лише доволі чітко розділити самі адсорбенти за розміром пор, а й поєднати форму ізотерми адсорбції з адсорбційними процесами (механізмом адсорбції). На рис. 4.2 наведено шість різних типів ізотерм адсорбції газів на дисперсних і пористих матеріалах.

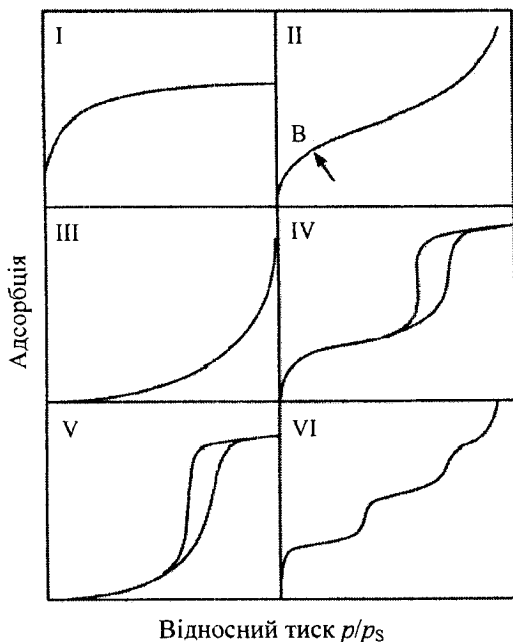


Рис. 4.2. Класифікація ізотерм адсорбції газів і парів за IUPAC

Ізотерма I типу за формою є дуже близькою до ізотерми Ленгмюра (див. розд. 4.2). Вона характеризується різким, майже вертикальним, зростанням адсорбції в області малих p/p_s і наступним виходом, ще за малих p/p_s , на довге майже горизонтальне плато. Ізотерма I типу є оборотною і не містить гістерезису. Цей тип ізотерми спостерігається для процесів хемосорбції, коли адсорбція обмежена одним (іноді 2–3) молекулярним ша-

ром і локалізована на певних поверхневих центрах. У разі фізичної адсорбції, ізотерми I типу отримуються на мікропористих матеріалах. Заповнення мікропор перебігає за об'ємним механізмом за відносно низького тиску. Об'ємне заповнення мікропор не слід розглядати як капілярну конденсацію, цей процес не пов'язаний з утворенням меніска і перебігає в порах, розміри яких є співрозмірними з розмірами частинок адсорбату. Отже, адсорбція на мікропористих матеріалах пропорційна не їхній питомій поверхні, а об'єму мікропор.

Ізотерми адсорбції II типу зазвичай отримують для непористих або макропористих адсорбентів, на поверхні яких може відбуватися необмежена багат шарова адсорбція. Ізотерма типу II не має плато, вона характеризується помітним зростанням адсорбції в усьому інтервалі p/p_s . На таких ізотермах можна визначити точку перегину (точка B), яка відповідає завершенню заповнення моношару та початку багат шарової адсорбції. Значне зростання адсорбції в області великих ($p/p_s > 0,9$) тисків пояснюється процесом конденсації адсорбату. Ізотерми цього типу найкраще описуються рівнянням BET (див. розд. 4.2).

Ізотерми III типу спостерігаються для пар адсорбент-адсорбат, які мають невисоку взаємну спорідненість (наприклад графіт-вода). Цей тип, як і попередній, відноситься до оборотних ізотерм. Ізотерма III типу є опуклою до осі p/p_s в усьому діапазоні і не має точки B, що є наслідком дуже слабкої взаємодії адсорбент-адсорбат. Унаслідок малого адсорбційного потенціалу, адсорбція на поверхні адсорбенту відбувається не шарово й лише значні тиски адсорбата приводять до помітної адсорбції.

Ізотерми IV типу є необоротними. Адсорбційна гілка ізотерми IV типу близька за формою ізотермі II типу. Початкова ділянка ізотерми IV типу відповідає утворенню моношару та початку багат шарової адсорбції, як і у випадку ізотерми II типу. Однак, ізотерма IV типу має петлю гістерезису і часто містить кінцеве плато насичення, що вказує на заповнення пор. Ізотерми IV типу типові для мезопористих матеріалів, петля гістерезису пов'язана з конденсацією адсорбату саме в мезопорах.

Ізотерми V типу характерні для мезопористих матеріалів при адсорбції газу (пари), який має низьку спорідненість до адсорбенту. Такі ізотерми одержуються при адсорбції водяної пари пористими вуглецевими матеріалами. Початкова ділянка ізотерми V типу є подібною початковій ділянці ізотерми III типу.

Ступінчаста ізотерма VI типу є окремим випадком пошарової адсорбції на однорідній поверхні. Різкість сходинок залежить від однорідності поверхні адсорбенту і температури. Цей тип ізотерми зустрічається рідко, зокрема, такі ізотерми було отримано при адсорбції аргону і криптону на неполярних адсорбентах і сферично симетричних непористих дисперсних графітоподібних матеріалах (сажа).

Ізотерма фізичної адсорбції часто містить гістерезис, який спостерігається за $p/p_s > 0,4$ і пов'язаний з різною кількістю адсорбату на поверхні залежно від збільшення (адсорбційна гілка) або зменшення (десорбційна гілка) тиску в системі.

Подальші роботи з вивчення адсорбції на різних матеріалах дозволили знайти певні відповідності між формою петлі гістерезису та структурою поверхневого шару (геометрія, сполучення пор, розподіл пор за розмірами) мезопористого адсорбенту. Запропонована IUPAC класифікація адсорбційних гістерезисів за формою петлі наведена на рис. 4.3. Незважаючи на те, що в літературі описано дуже багато різних форм адсорбційного гістерезису, їх можна звести до одного з чотирьох типів.

Тип H1 містить досить вузьку петлю з дуже крутими і майже вертикальними гілками адсорбції й десорбції. Петля типу H1 часто асоціюється з пористими матеріалами, що складаються з чітко визначених, із вузьким розподілом за розмірами, циліндричних пор (мезопористі АВ, SiO₂ з трубчастими порами), або характерна для агломератів, утворених зі сферичних частинок.

Петля типу H2 є широкою і має трикутну форму. Петля типу H2 характерна для неорганічних оксидних матеріалів із широким розподілом пор за розміром які містять взаємопов'язану мережу пор різної форми.

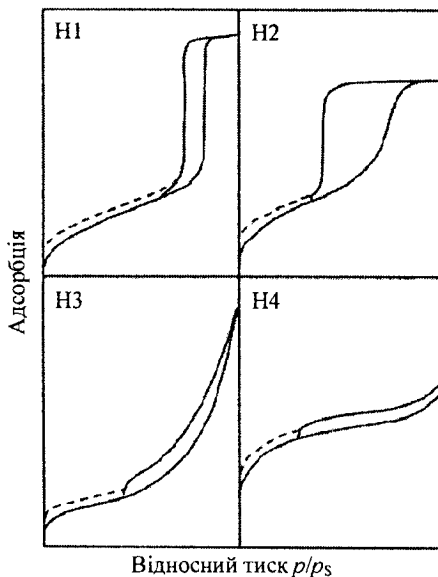


Рис. 4.3. Класифікація петель гістерезису за IUPAC

Гістерезис типу H3, на відміну від H1 і H2, характеризується значною граничною адсорбцією при високих p/p_s . Цей тип спостерігається для щілиноподібних пор, утворених не жорстко зв'язаними агрегатами пластинчастих частинок.

Петля типу H4 також спостерігається на ізотермах для матеріалів із вузькими щілиноподібними порами, але, на відміну від H3, включає зовсім малі мезопори. Гістерезиси H3 і H4 дуже часто спостерігаються для вуглецевих сорбентів.

Десорбційні гілки гістерезисів різних типів замикаються за деякого відносного тиску. Цей тиск залежить лише від температури та природи адсорбату й не залежить від адсорбенту. Для азоту замкнення гістерезисів відбувається за $p/p_s = 0,4-0,45$ ($T = -196$ °C). Пунктирні криві, показані на рис. 4.3, відображають гістерезис в області p/p_s , що відповідає процесам у мікропорах. Гістерезиси в області низьких тисків можуть пояснюватись "набуханням" агрегатів пластинчастих частинок,

незворотним поглинанням молекул адсорбату в дуже вузьких порах, виникненням деякої ефективної енергії активації адсорбції у зв'язку з дуже вузьким входом у пору тощо.

4.2. АДСОРБЦІЙНІ МОДЕЛІ

Науковою основою для підбору ефективного адсорбенту є ізотерма адсорбції чистого компоненту, яка дозволяє наближено оцінити адсорбцію цього компоненту з суміші. Для отримання більш точних даних та/або при переході до адсорбції в інших умовах необхідно використовувати математичні моделі й теорії адсорбції. Важливою також буде оцінка кінетичних параметрів адсорбції для чіткого розуміння ролі дифузійних процесів, які часто просто не враховується.

Головними завданнями теорій адсорбції є такі: і) визначення структурних характеристик (питома поверхня та розподілення пор за розмірами) матеріалу з адсорбційних даних, ii) визначення енергетичних параметрів адсорбції. На основі цих двох завдань далі можна прогнозувати можливість використання дослідженого сорбенту в тих чи інших адсорбційних процесах.

Теорія Ленгмюра ґрунтується на трьох найважливіших постулатах. Постулюється сильно локалізована, моношарова адсорбція на енергетично однорідних адсорбційних центрах. Сильна локалізація молекул адсорбату й утворення лише моношару вказує на значно більш сильну взаємодію адсорбент-адсорбат, порівняно з взаємодією адсорбат-адсорбат. Подібні положення найбільш відповідають процесам хемосорбції та описуються ізотермою I типу. Незважаючи на доволі простий вигляд ізотерми I типу, розрахунок питомої поверхні на основі даних кількості молекул у моношарі та їхнього посадкового майданчика може бути дуже ускладненим. Проблема виникає через щільну локалізацію частинок адсорбату на адсорбційних центрах, які можуть знаходитися далеко один від одного. У такому випадку розрахована питома площа поверхні буде меншою за фактичні значення.

Використовуючи кінетичний підхід, Ленгмюр запропонував для ізотерми адсорбції I типу рівняння:

$$a = a_m \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A} \quad (4.1),$$

де a – адсорбція, a_m – ємність моношару, K_A – константа рівноваги адсорбції компоненту А, p_A – тиск компоненту А.

Рівняння Ленгмюра легко лінеаризується, наприклад:

$$\frac{p_A}{a} = \frac{1}{a_m K_A} + \frac{1}{a_m} p_A \quad (4.2).$$

Графік залежності $p_A/a = f(p_A)$ для помірних тисків дає пряму лінію. За тангенсом кута нахилу можна визначити a_m , а за відрізком, який відсікається на осі ординат K_A . Питома площа поверхні (S) зразка буде обчислюватись за рівнянням:

$$S = a_m^* N_a \omega \quad (4.3),$$

де a_m^* – ємність моношару у моль/г, N_a – число Авогадро, ω – посадковий майданчик.

Незважаючи на те, що рівняння Ленгмюра добре описує ізотерми I типу, воно не може бути достатньо загальним для застосування у процесах фізичної адсорбції (ізотерми II–V типів). Застосування рівняння Ленгмюра для описання процесів фізичної адсорбції мікропористими матеріалами (формально належать до I типу) дають дуже завищені значення питомої поверхні через об'ємний механізм адсорбції.

Теорія Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ) стала розширенням кінетичної моделі Ленгмюра, і передбачає можливість утворення полімолекулярних шарів молекул адсорбату внаслідок фізичної адсорбції. Згідно з моделлю БЕТ, за низьких тисків адсорбція відбувається переважно на вільній поверхні (порах). Поверхня складається з фіксованої кількості однорідних адсорбційних центрів, причому імовірність зайнятості центру не залежить від зайнятості сусідніх центрів. При збільшенні тиску

адсорбату поверхня поступово покривається моношаром і виникає можливість утворення другого, третього і т. д. шарів. При цьому молекули в одному шарі виступають адсорбційними центрами для молекул наступного шару. Те, що вільна поверхня має більший адсорбційний потенціал, ніж поверхня вкрита адсорбатом, не означає заборону утворення другого шару до заповнення першого. Це лише означає, що середній час перебування фізично адсорбованої молекули більше на місцях із більш високою енергією. Ефективність моделі БЕТ полягає в можливості експериментального визначення кількості молекул, необхідних для утворення моношару, хоча практично неможливо створити умови, коли поверхня покриється лише моношаром. Теорія БЕТ передбачає, що кожен шар адсорбованих молекул знаходиться в динамічній рівновазі з газом (парою). Оскільки рівновага є динамічною, фактичне місце розташування ділянок поверхні, вкритих одним, двома або більшою кількістю шарів, може змінюватися, але кількість молекул в кожному шарі залишатиметься постійною.

Рівняння БЕТ має вигляд:

$$a = a_m \frac{C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + (C-1) \frac{p}{p_s}\right)} \quad (4.4).$$

Або в лінеаризованій формі:

$$\frac{p}{a(p_s - p)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{p}{p_s} \quad (4.5),$$

де a – адсорбція, a_m – ємність моношару, p – тиск адсорбату, p_s – тиск насиченої пари адсорбату, C – відношення константи рівноваги адсорбції в першому і n -му шарах. Питому площу поверхні (S) зразка можна обчислити за рівнянням (4.3).

Якщо параметр C має великі значення (> 20), то рівняння БЕТ добре описує ізотерми II типу. Великі значення C (100–1000) спостерігаються у випадку матеріалів, які містять значну кіль-

кість мікропор і мають крутий підйом ізотерми в області $p/p_s < 0,1$. Якщо $C < 2 \div 4$, форма ізотерми змінюється, точка В зникає і ізотерма перетворюється на III тип. На практиці валідність простого рівняння BET завжди обмежена лише частиною ізотерми $p/p_s = 0,04 \div 0,28$. Для ізотерм II або IV типів на таких адсорбентах, як діоксид кремнію, оксид алюмінію, непористе аморфне вугілля, звичайний діапазон лінійності кривої BET складає $p/p_s = 0,04 \div 0,25$. Для ізотерм I або VI типів діапазон лінійності графіка BET значно більш обмежений. Наприклад, у випадку графітизованої сажі і деяких зразків АВ лінійний діапазон обмежений $p/p_s < 0,12$. Практично, це означає наявність лише декількох (3–5) точок, за яким точно встановити a_m є важко або неможливо. У деяких випадках, оцінка a_m може бути проведена з однієї точки, яка знаходиться в межах відповідного діапазону BET.

Основні недоліки теорії BET пов'язані зі значним внеском в адсорбцію взаємодії адсорбат-адсорбат. Експериментальні дослідження й комп'ютерне моделювання довели, що цей тип взаємодій стає помітними задовго до повного заповнення моношару. Також поверхня більшості адсорбентів і, зокрема, вуглецевих матеріалів мають значний ступінь енергетичної неоднорідності. При збільшенні ступеня заповнення диференціальна теплота адсорбції помітно зменшується, і такі системи не задовольняють вимогам теорії BET. При визначенні питомої поверхні мікропористих матеріалів, таких як цеоліти та вуглецеві активовані матеріали, модель BET дає величини, які можуть досягати 2500–3000 м²/г, що не може відповідати геометричній поверхні цих матеріалів. Разом із тим, метод BET залишається одним з найпопулярніших методів визначення площі поверхні широкого кола пористих матеріалів.

Існує ще одна фундаментальна проблема визначення питомої поверхні, яка пов'язана з недоступністю вузьких мікропор (ультрамікропор) для молекул адсорбату. У цьому випадку адсорбційний метод дає можливість визначити лише доступну поверхню.

Незважаючи на те, що вуглецеві сорбенти є мікропористими матеріалами, більшість із них містять ще й деяку кількість мезо- і макропор. Тому, для вуглецевих сорбентів характерні не лише ізотерми I, а й IV типу (адсорбція полярних речовин на пористих графітоподібних матеріалах дає ізотерму V типу). Визначення пор різних розмірів потребує особливих теоретичних підходів для аналізу адсорбційних даних.

При фізичній адсорбції заповнення моношару залежить від природи адсорбенту, а точніше, від взаємодії адсорбент-адсорбат. Заповнення ж другого, третього і наступних шарів визначається міжмолекулярною взаємодією частинок адсорбату. Тому, після об'ємного заповнення мікропор ($p/p_s < 0,1$) і завершення формування моношару (точка В на ізотермі II типу) збільшення товщини плівки адсорбату на стінках великих пор, або на зовнішній поверхні, визначається лише величиною p/p_s (у певному інтервалі) і може розраховуватися з ізотерми адсорбції. Проведені численні дослідження показали, що для різних непористих твердих тіл залежність відношення адсорбції (a) до ємності моношару (a_m) від p/p_s дає одну і ту ж саму криву – стандартну ізотерму адсорбції, яка за формою є ізотермою II типу. Природа адсорбенту не впливає на хід такої кривої, особливо це стосується ділянки $p/p_s > 0,3$. Стандартну ізотерму описує рівняння Хелсі:

$$t = \tau \left(\frac{5}{\ln(p_s / p)} \right)^{1/3} \quad (4.6),$$

де t – товщина адсорбційної плівки, τ – товщина одного шару (3,54 Å для азоту). Товщина одного адсорбційного шару може розраховуватися для кожного адсорбату за формулою:

$$\tau = \frac{V_m}{S_m} \quad (4.7),$$

де V_m – мольний об'єм адсорбату в рідкому стані (припускається рідкий стан адсорбату в адсорбованому стані), S_m – поверхня, яку вкриває 1 моль адсорбату моношаром.

Між величинами t і τ існує простий зв'язок:

$$t = \frac{a}{a_m} \tau \quad (4.8).$$

Із залежностей адсорбції (об'єму адсорбованого газу) від t ($V-t$ криві) можна визначити ємність моношару й питому поверхню сорбенту.

t-метод, розроблений Ліппенсом і де Буром полягає в порівнянні одержаної ізотерми (наприклад, для мікропористого вуглецевого матеріалу) зі стандартною ізотермою II типу. Цей метод дозволяє визначити об'єм мікропор і питому поверхню. У t -методі використовується стандартна (еталонна) крива, отримана при дослідженні непористих адсорбентів, хімічна природа яких подібна природі досліджуваного сорбенту. Експериментальна ізотерма будується в координатах $a = f(t)$. Товщина плівки (t) для кожного значення адсорбції (a) розраховується за рівнянням, яке у випадку азоту має вигляд:

$$t = \left(\frac{13.99}{\log(p_s / p) + 0.034} \right)^{1/2} \quad (4.9).$$

Для розрахунку товщини плівки (t) можна також використовувати рівняння (4.6). Для вуглецевих сорбентів, насамперед для сажі, доцільніше використовувати рівняння:

$$t = 0.88(p / p_s)^2 + 6.45(p / p_s) + 2.98 \quad (4.10).$$

Криві в координатах $a = f(t)$ залежно від поруватої структури містять декілька ділянок рис. 4.4. Для непористого зразка (сажа), який має ізотерму II типу (рис. 4.4 а), t -графік (рис. 4.4 б) буде прямою лінією, яка проходить через початок координат. Тангенс кута нахилу цієї прямої дозволяє визначити питому поверхню зразка, яка добре узгоджуватиметься з $S_{\text{ВЕТ}}$.

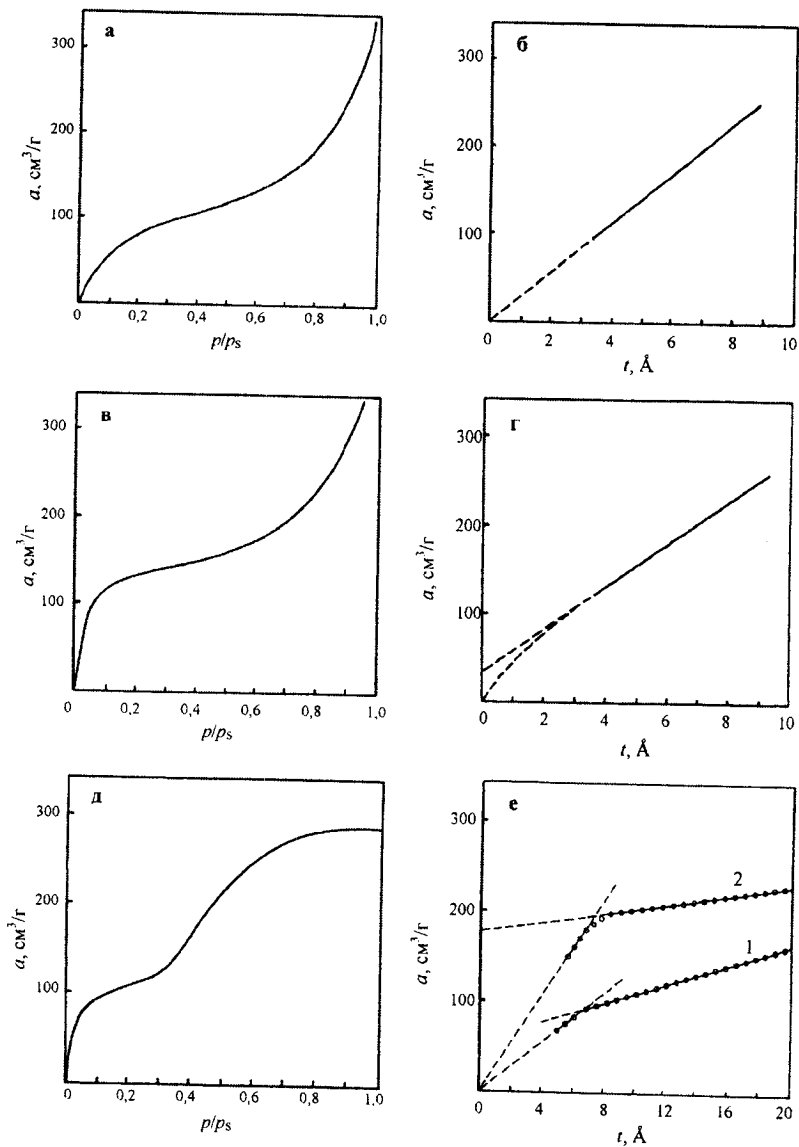


Рис. 4.4. Порівняння ізотерм адсорбції різних типів (а), (в), (д) та t -графіків (б), (г), (е), одержаних на їхній основі

Для мікропористого вуглецевого матеріалу, який практично не містить мезопори, експериментальна ізотерма матиме риси ізотерм I і II типу. На ізотермі спостерігатиметься крута майже вертикальна ділянка в області малих тисків, а інша частина ізотерми буде подібною до ізотерми II типу (рис. 4.4 в). У цьому випадку t -графік є лінійним (рис. 4.4 г), відрізок який відсікається на осі ординат дорівнюватиме об'єму мікропор (V_{micro}). За тангенсом кута нахилу t -графіку визначають зовнішню питому поверхню. Якщо зовнішня поверхня вуглецевого сорбенту буде малою, то для такого зразка ізотерма адсорбції належатиме до I типу, а нахил t -графіку буде мінімальним. Якщо вуглецевий матеріал містить усі типи пор, то для нього буде одержано ізотерму IV типу (з гістерезисом) (рис. 4.4 д). Відповідні t -графіки для таких зразків складаються з двох лінійних ділянок (рис. 4.4 е), причому зразок "2" містить більший об'єм мікропор, ніж зразок "1". Початкова ділянка відповідає малим значенням t , за яких формується плівка у великих порах і відбувається повне заповнення дрібних пор (мікропор). Із нахилу початкової ділянки визначають загальну питому поверхню зразка. Область між двома лінійними ділянками відповідає переходу від заповнення мікропор до багат шарової адсорбції у великих порах. Верхня ділянка t -графіку відповідає нарощуванню товщини плівки в усіх порах, за винятком мікропор, які вже заповнені за цих значень t .

Поверхня більш широких пор визначатиметься з нахилу верхньої (більш пологої) лінійної частини t -графіку. Це так звана external surface area (S_{ext}) – поверхня мезо- та частини макропор. Отже, різниця між значенням поверхні, визначеної на першій і другій ділянках, дорівнює площі поверхні мікропор (S_{micro}).

За відсутності достатньої кількості точок на першій ділянці, що спостерігається для вуглецевих матеріалів із вузькими мікропорами, поверхня мікропор може розраховуватися з рівняння:

$$S_{\text{micro}} = S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}} \quad (4.11).$$

Різкий розрив між двома лінійними частинами t -графіку вказує на наявність вузьких мікропор, а плавний перехід між ними є підтвердженням широкого розподілу мікропор за розмірами.

α_s -метод, розроблений Греггом і Сінгом дозволяє визначити об'єм мікропор і площу поверхні без використання величини товщини плівки адсорбату. Одержання α_s -кривої не вимагає знання ємності моношару й дозволяє більш просте порівняння експериментальної та стандартної ізотерми. *Стандартна ізотерма* в цьому методі є залежністю кількості адсорбованого газу, нормованого на кількість газу, адсорбованого при певному фіксованому відносному тиску, від p/p_s . Відносний тиск, який береться для визначення значення адсорбції для нормування складає $p/p_s = 0,4$; $\alpha_s = a/a_{0,4}$. Залежність для непористого еталонного адсорбенту в координатах $a = f(\alpha_s)$ називається *стандартною α_s -кривою*. На рис. 4.5 наведено приклад α_s -кривої, яка є схожою на t -графік (рис. 4.4).

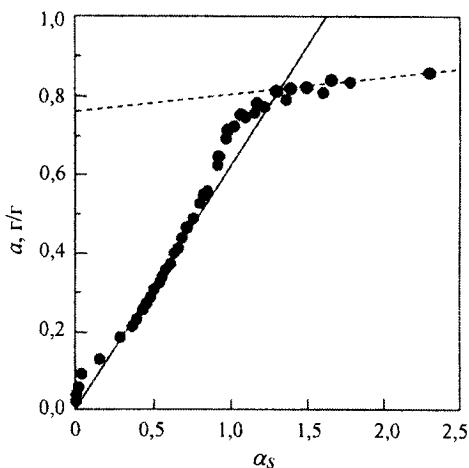


Рис. 4.5. Типовий вигляд α_s -кривої

Оцінка об'єму мікропор та питомої поверхні з α_s -кривої потребує екстраполяції ділянок кривої на вісь ординат і знаходження тангенсу кута нахилу, так само, як це проводиться для t -графіку. Оскільки для α_s -методу не вимагається ніякого певно-

го значення товщини адсорбованого шару, розрахунок питомої поверхні здійснюється шляхом порівняння нахилу ділянки експериментальної α_s -кривої з нахилом відповідної стандартної α_s -кривої для зразка з відомою питомою поверхнею. Цей метод може використовуватися для будь-якого адсорбату для перевірки значення $S_{\text{ВЕТ}}$ і оцінки поверхні мікро- та мезопористих ВМ.

Теорія Дубініна, або теорія об'ємного заповнення пор дозволяє розрахувати об'єм мікропор та енергію адсорбції в цих порах. Ця теорія ґрунтується на роботах Поляні, який розглядав процес адсорбції як перенесення молекул адсорбату з газової фази до поверхневого шару під дією поля адсорбційних сил. Під дією поля адсорбційних сил адсорбат конденсується на поверхні з утворенням рідкої плівки. Адсорбційні сили по суті є силами міжмолекулярної взаємодії адсорбент-адсорбат. Кількісна характеристика цих сил (адсорбційний потенціал ε) дорівнює роботі стиснення газу в рідину, тобто переході системи від тиску p до p_s .

$$\varepsilon = RT \ln \frac{p_s}{p} \quad (4.12)$$

Розрахунок об'єму мікропор та енергії адсорбції для вуглецевих матеріалів проводиться за допомогою рівняння Дубініна – Радушкевича:

$$\log a = \log a_{DR} - 2.3 \left(\frac{RT}{E_{DR}} \right)^2 \left(\log \left(\frac{p_s}{p} \right) \right)^2 \quad (4.13),$$

де a_{DR} – адсорбція, яка відповідає заповненню мікропор (об'єм мікропор), E_{DR} – енергія адсорбції. Використовуючи дані ізотерми адсорбції, будують графік у координатах $\log a - (\log(p/p_s))^2$, який за малих p/p_s має бути лінійним, об'єм мікропор знаходять із відрізка, який відсікається на осі ординат, а енергію адсорбції з тангенсу нахилу.

Деякі мікропористі вуглецеві матеріали дають лінійні ділянки в координатах рівняння (4.13) у широкому діапазоні ($p/p_s = 10^{-5} \div 10^{-1}$), але є багато прикладів, коли ці графіки є лінійними в дуже обмеженому діапазоні, який зазвичай знаходиться при $p/p_s < 10^{-2}$. Це

означає необхідність ретельного дослідження початкової ділянки ізотерми адсорбції й одержання достатньої кількості експериментальних точок в інтервалі $p/p_s < 10^{-2}$.

У деяких випадках, коли мікропористий адсорбент є хімічно і структурно дуже неоднорідним (наприклад, композит), рівнянням (4.13) не вдається описати експериментальні дані. Для цих випадків застосовується більш загальне рівняння Дубініна – Астахова:

$$\log a = \log a_{DR} - 2.3 \left(\frac{RT}{E_{DR}} \right)^2 \left(\log \left(\frac{p_s}{p} \right) \right)^n \quad (4.14),$$

де n – показник ступеня, який може мати значення від 0,5 до 5.

Для вуглецевих сорбентів з однорідною структурою мікропор, таких як вуглецеві молекулярні сита та подібні матеріали, параметр n дуже близький до 2, але залежно від неоднорідності структури мікропор він може дещо збільшуватися.

Дослідження адсорбції в області заповнення мезопор часто використовують рівняння Кельвіна, яке пов'язує рівноважний тиск пари (p) над криволінійною поверхнею в порах, або капілярах і рівноважний тиск тієї ж рідини над плоскою поверхнею (p_s). Для циліндричних пор однакового розміру рівняння Кельвіна може записуватися як:

$$RT \ln(p/p_s) = \frac{2\gamma \cos\theta}{r_m \Delta\rho} \quad (4.15),$$

де γ – поверхневий натяг рідини (адсорбату в рідкому стані), θ – кут змочування (при повному змочуванні $\theta = 0$), r_m – радіус кривизни меніска рідини в порі, $\Delta\rho$ – різниця між густиною рідкого й газоподібного адсорбату ($\Delta\rho = \rho_p - \rho_g$), причому за кількість речовини взято 1 моль, що вимагається розмірністю, R – газова стала, T – температура.

Передбачається, що при конденсації спостерігається повне змочування, тоді можна вважати, що r_m дорівнює радіусу пори, $\theta \approx 0$ і $\cos\theta = 1$. У разі адсорбції газів їхня густина мала порівня-

но з густиною рідини і ρ_r можна знехтувати. Тоді можна записати, що $1/\rho_p = V_m$, а загальне рівняння переписати у вигляді:

$$\ln(p/p_s) = -\frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (4.16),$$

де V_m – молярний об'єм рідкого адсорбату, що міститься в порі радіуса r .

Для азоту як адсорбату при його температурі кипіння (-196°C) рівняння Кельвіна можна записати у вигляді:

$$r_k = \frac{4.15}{\log(p_s/p)} \quad (4.17),$$

де r_k – радіус Кельвіна або критичний радіус (Å) за якого відбувається конденсація при певному відносному тиску. Цей радіус не є фактичним радіусом пор, у яких відбувається конденсація, оскільки на стінках пор вже є деяка кількість молекулярних шарів адсорбованого газу. Так само і при десорбції, при випаровуванні певної частини адсорбату на стінці пори залишається адсорбована плівка. Урахування багат шарової плівки попередньо адсорбованого газу призводить до так званого, модифікованого рівняння Кельвіна:

$$\ln(p/p_s) = -\frac{2\gamma V_m}{RT(r-t_c)} \quad (4.18),$$

де t_c – критична (найбільша) товщина плівки до конденсації ($r_k = r - t_c$). Величину t_c можна розрахувати за рівнянням (4.9) або (4.10).

Модифіковане рівняння Кельвіна є основою для багатьох методів, що застосовуються для аналізу розмірів пор мезопористих матеріалів, включаючи метод Барретта – Джойнер – Халенда (ВЖН). Щоб урахувати критичну товщину багат шарової плівки, рівняння Кельвіна комбінується зі стандартною ізотермою (t -графіком), яка зазвичай належить до вимірювань адсорбції на непористому матеріалі подібної природи (наприклад вуглецева сажа при дослідженні вуглецевих сорбентів) (див. рівняння (4.10)).

5. АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ Й ЗАСТОСУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ

Перші згадки про використання вуглецевих матеріалів датуються 3750 р. до н. е. і пов'язані з використанням єгиптянами й шумерами деревного вугілля у виробництві міді, цинку, олова та бронзи. Деревне вугілля також застосовували в медицині для більш швидкого загоєння ран. Фінікійці і греки, а потім європейці використовували активоване вугілля для очищення питної води, інших рідин і повітря від домішок, для профілактики й лікування багатьох захворювань. Із XVIII-го ст. починається наукове вивчення адсорбції і адсорбційних властивостей вуглецевих матеріалів, незважаючи на те, що термін "адсорбція" було запропоновано лише в 1835 р., а "ізотерма адсорбції" – в 1881 р. Вуглецеві сорбенти (ВС) у той час застосовувалися при виробництві цукру, очищенні газів і розчинів. Промислове виробництво такого матеріалу як активоване вугілля було розпочато в 1909 р. Сировиною була деревина, торф, відходи виробництва паперу, шкаралупа кокосового горіха, а згодом і кам'яне вугілля. Активацію карбонізатів, зазвичай, проводили водяною парою та діоксидом вуглецю. Із середини XX-го ст. виробництво АВ суттєво зростає за рахунок його залучення для очищення природних і синтетичних продуктів, промислових і побутових стічних вод, регенерації розчинників, очищення повітря тощо.

Однією з основних причин збільшення використання активованих вуглецевих матеріалів як адсорбентів є їхня пориста структура, утворена порами різного розміру (містять мікро-, мезо- та макропори), що сприяє адсорбції молекул різного розміру. Форма мікропор АВ є близькою до щілиноподібної або клиноподібної, що підтверджено методом електронної мікроскопії й експериментами з адсорбції молекул пласкої та сферичної форми (бензол, циклогексан, неопентан тощо). Незважаючи на те, що 90–95 % загальної площі поверхні ординарного АВ є поверхнею мікропор, мезопори і макропори відіграють важливу роль, полегшуючи доступ молекул адсорбату до мікропористості, що особливо важливо при адсорбції з розчинів. Через наявність різних

за розміром пор більшість зразків активоване вугілля є адсорбентами загального призначення, тобто такими, які не є селективним у виділенні окремих компонентів із їхньої суміші.

На відміну від інших типів сорбентів, унікальність поверхні активованих вуглецевих матеріалів полягає у їхніх неполярних (гідрофобних) властивостях. Однак, за рахунок хімічного модифікування на поверхні ВС можна створити шар функціональних полярних груп, що істотно позначається на сорбційних властивостях ВС стосовно полярних речовин. Основними перевагами ВС, порівняно з іншими сорбентами є:

1) Неокиснені (гідрофобні) ВС дуже слабо адсорбують водяну пару, тому можуть використовуватися в адсорбції без попереднього висушування. При очищенні повітря чи інших газових сумішей від домішок, поверхня ВС практично не буде адсорбувати воду, що дозволяє досягти певної селективності та збільшити ефективність видалення органічних домішок. Із тієї ж причини неокиснені вуглецеві сорбційні матеріали можуть використовуватися для очищення водних розчинів.

2) Завдяки великій, доступній поверхні і великому об'єму пор (рис. 5.1), ВС адсорбують більше неполярних і слабополярних органічних молекул, ніж інші сорбенти. Наприклад, кількість метану, адсорбованого активованим вугіллям за атмосферного тиску і кімнатній температурі, приблизно в два рази перевищує відповідну кількість для цеоліту 5А (рис. 5.1).

3) ВС мають дуже стабільну структуру, яка, за відсутності кисню, або інших окисників, зберігається при високих температурах.

4) Теплота адсорбції та міцність зв'язку на не окиснених ВС, порівняно з іншими сорбентами, зазвичай нижче. Це пояснюється перебігом фізичної адсорбції під дією неспецифічних сил Ван дер Ваальса і означає порівняно легку десорбцію адсорбованих молекул при регенерації сорбенту.

5) Поверхня ВС є хімічно стійкою в кислому або основному середовищі в широкому діапазоні рН.

6) Поверхня ВС може бути модифікована різними хімічними сполуками. Наслідком модифікування є введення полярних функціональних груп, які містять гетероатоми кисню, азоту, сірки, фосфору, у поверхневий шар ВС. Модифіковані ВС набувають певної специфічності в адсорбції полярних молекул.

Необхідно підкреслити, що переважна більшість вуглецевих матеріалів і практично всі вуглецеві сорбенти побудовані переважно з вуглецю, який знаходиться в sp^2 -гібридизованому стані. Цей факт є відображенням найбільшої термодинамічної стійкості графіту і подібних матеріалів в умовах синтезу (атмосферний тиск і температури 600–800 °С) і при застосуванні. Більш висока стійкість і просте формування в умовах синтезу будівельних блоків – шестичленних кілець, або ще менших утворень типу C_2 , дозволяє легко побудувати будь-який матеріал від фулеренів і нанотрубок до графену, сажі і складніших матеріалів. Разом із тим, у цих матеріалах, навіть дуже впорядкованих, завжди будуть присутні інші форми вуглецю з іншою нано- і мікроструктурою. Вміст інших форм можна визначити із застосуванням методів аналізу електронної структури, елементного аналізу поверхневого шару та електронної мікроскопії. Визначення різних структурних форм вуглецю є ключем до розуміння фізико-хімічних властивостей матеріалу, оскільки границі розділу різних вуглецевих структур містять дефекти, які виступають активними центрами модифікування поверхні, адсорбції, каталізу, визначають окисно-відновні й гідрофільно-гідрофобні властивості матеріалу.

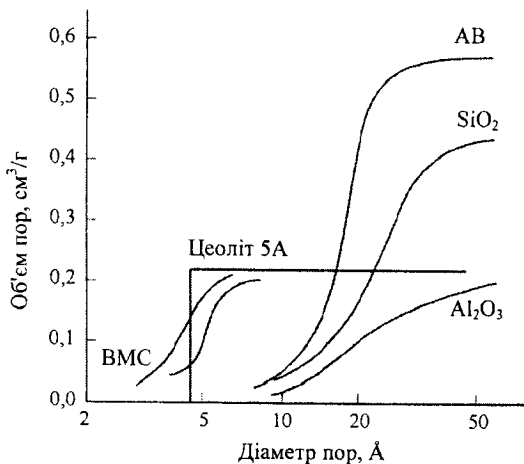


Рис. 5.1. Розподіл пор за розмірами для різних сорбентів. (ВМС – вуглецеві молекулярні сита)

З іншого боку, границі різних структурних форм мають дуже важливе значення для передбачення стійкості матеріалу в різних умовах і можливості його регенерації.

Переважає більшість вуглецевих сорбентів є мікропористими матеріалами, для них близько 80–90 % загальної поверхні, визначеної методом БЕТ, припадає на мікропори. Адсорбція в мікропорах, особливо у вузьких мікропорах, коли розмір молекули адсорбату співрозмірний із шириною пори, має ряд особливостей:

1. Енергія взаємодії молекули адсорбату з умовно пласкою поверхнею твердого тіла є значно меншою ніж із поверхнею мікропори, що пояснюється перекриттям адсорбційного потенціалу сусідніх стінок. Це перекриття приводить до підвищення теплоти адсорбції і більш міцної адсорбції газу в мікропорах.

2. Час досягнення адсорбційної рівноваги може бути надзвичайно великим, що може призводити до значних помилок в оцінці мікропористості. Наприклад, адсорбція азоту, або іншого газу, при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ у вузьких (ширина $< 0,7\text{ нм}$) порах характеризується ефективною енергією активації, яка виникає внаслідок значного адсорбційного потенціалу стінок пори. Сильна взаємодія молекули адсорбату зі стінками пори біля входу та в середині пори дуже уповільнює дифузію молекул і досягнення рівноважного адсорбційного стану. Описані ускладнення можна, принаймні, частково подолати використанням адсорбату з молекулами меншого розміру (адсорбція при температурі кипіння адсорбату), або проведенням адсорбції при температурах вищих точки кипіння адсорбату. За цих умов кінетична енергія молекул адсорбату збільшується, і вони можуть долати енергію активації для дифузії всередині пори.

3. Процес адсорбції в мікропорах перебігає за об'ємним механізмом, а не за механізмом покриття поверхні шарами адсорбату. Об'єм адсорбату (об'єм рідини), адсорбований при $p/p_s = 1$ майже не залежить від природи адсорбату. Це означає відсутність помітного впливу на адсорбцію специфічних взаємодій, наприклад, між функціональними групами та молекулами адсорбату.

4. Застосування моделі пошарового заповнення пор (модель БЕТ) до мікропористих адсорбентів призводить до нереалістично високих ($2500\text{--}3000\text{ м}^2/\text{г}$) значень питомої поверхні. Для порівняння: питома площа поверхні графенової площини, доступної для адсорбції з обох боків (гранична адсорбція), складає $2630\text{ м}^2/\text{г}$.

Поверхня вуглецевих матеріалів (вуглецева матриця) має гідрофобні властивості, але більшість вуглецевих сорбентів може в достатній мірі адсорбувати і полярні сполуки. Наприклад, адсорбція водяної пари на сажі, або на активованому вугіллі, яке пройшло термічну обробку за високих температур, описується S-подібною ізотермою V типу. Причина незначної адсорбції пари за низького ($p/p_s < 0,3$) тиску пов'язана зі слабкою Ван-дер-Ваальсовою взаємодією між поверхнею і полярними молекулами води. Із підвищенням тиску до $p/p_s = 0,4-0,5$ імовірність адсорбції води суттєво зростає, але основний внесок у збільшення адсорбції буде мати взаємодія адсорбат-адсорбат, яка призводить до утворення кластерів води, їхнього зростання та капілярної конденсації в мікропорах. Проте, за наявності суміші неполярних (слабко полярних) і полярних молекул, більшу спорідненість до поверхні й більш сильну адсорбцію матимуть неполярні молекули, що дозволяє їх вибірково вилучати з водних розчинів.

Незважаючи на описані спільні риси, адсорбційні властивості різних вуглецевих матеріалів можуть достатньо сильно відрізняються, що пов'язано з їхніми різними будовою та властивостями. Тому, важливим є вивчення адсорбційних властивостей не лише традиційних активованих вуглецевих матеріалів, а й інших ВС, які належать до різних класів ВМ. Такий підхід дозволить провести певну класифікацію ВМ, порівнюючи їхні поверхневі властивості та будову з адсорбційними властивостями. Основним критерієм для такої класифікації ВС є їхня структура.

5.1. ВПЛИВ СТРУКТУРИ ВУГЛЕЦЕВОГО СОРБЕНТУ НА ЙОГО АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

Сажа. Графіт і графітоподібні матеріали, до яких, насамперед, належить сажа, мають відносно просту та доволі впорядковану структуру, яка складається з пакетів графенових шарів (див. розд. 3.2.1). Вуглецева сажа є одним із найстаріших відомих вуглецевих матеріалів. Більшість саж є практично непорис-

тими матеріалами з питомою площею поверхні до 100–150 м²/г і часто використовуються як модельні (еталонні) матеріали для вивчення адсорбції різних молекул. Наприклад, вивчення фізичної адсорбції на сажі проводилось для перевірки валідності використання методу БЕТ для визначення питомої поверхні. Особливо придатними для такого використання є сажі, які мають сферичні частинки, або сажі, які пройшли стадію термічної обробки (графітизацію). Їхню поверхню можна незалежно оцінити методом електронної мікроскопії.

Поверхня вуглецевої сажі є енергетично неоднорідною (гетерогенною), оскільки містить різні структурні елементи (базальні графенові площини, їхні краї, аморфний вуглець, різні функціональні групи тощо). Для сажі характерна оборотна ізотерма II типу, однак після графітизації, ізотерма адсорбція азоту, аргону та деяких вуглеводнів трансформуються на VI тип (ступінчаста форма). Незважаючи на доволі суттєве впорядкування та зменшення кількості дефектів на границях між пакетами графенових шарів, при графітизації не відбувається істотного збільшення розмірів пакетів, вони складають близько третини діаметра частинки. Графітизовані сажі є прикладом неспецифічних адсорбентів. Разом із тим, сажа може ефективно адсорбувати різні неполярні сполуки. Тому існує певний інтерес до вивчення адсорбції на сажах поліароматичних вуглеводнів, особливо тих, які є шкідливими для екології.

Незначна пористість сажі може виникати за рахунок невеликих дефектів у місцях зв'язування пакетів графенових шарів аморфним вуглецем, або при з'єднання частинок сажі в агломерати. Неглибокі щілиноподібні пори (ширина до 1 нм) із дуже високим адсорбційним потенціалом можуть виникати на краях пакетів, унаслідок турбостратної структури та різного розміру графенових шарів.

Вуглецеві нанотрубки. Вуглецеві нанотрубки мають циліндричні пори, адсорбційний потенціал в яких значно більший ніж у щілиноподібних або клиновидних порах. Поверхня нанотрубок побудована шестичленними ароматичними кільцями і має високу щільність π -електронної густини. З урахуванням цих двох чинників, за адсорбційною здатністю вуглецеві нанотрубки

мають переважати АВ. Проведені дослідження адсорбції He, Xe, CH₄ і N₂ дійсно показали, що енергія взаємодії ВНТ-адсорбат в 1,5–2 рази переважає енергію взаємодії адсорбатів із пласкою поверхнею графіту. Незважаючи на метод отримання, ВНТ містять пучки, які утворені окремими трубками. Це призводить до виникнення так званих міжтрубних пор, розміром меншим за діаметр окремих трубок і високим адсорбційним потенціалом.

Адсорбційні властивості вуглецевих нанотрубок часто розглядаються з погляду технології створення ефективного способу зберігання газів, зокрема водню, що є важливим завданням "водневої енергетики". Основне питання, яке є невирішеним і нині, стосується кількості водню, що можна адсорбувати на ВНТ за певних тиску і температури.

У випадку ОШВНТ, одержаних методом дугового розряду, або їхніх пучків, адсорбція водню при $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ і тиску 12 МПа складає 5–10 ат. %. У випадку ОШВНТ, отриманих методом лазерного випаровування з подальшим очищенням в азотній кислоті, було досягнуто рівень адсорбції водню до 7 ат. %. Було знайдено дві форми адсорбованого водню: перша десорбується з поверхні ВНТ при $127\text{ }^{\circ}\text{C}$ і складає одну третину всього адсорбованого водню; друга, на яку припадає решта водню, виділяється в інтервалі $200\text{--}527\text{ }^{\circ}\text{C}$. Подальший розвиток досліджень дозволив отримати ВНТ, які адсорбують помітні кількості водню за кімнатної температури. Зразки ОШВНТ, одержаних методом дугового розряду, діаметром 1,85 нм за кімнатної температури і тиску до 10 МПа адсорбують 2,4–4,2 мас. % водню. Також було досягнуто помітної адсорбції водню на ВНТ, які містять металічний титан, однак у цих умовах імовірним є утворення гідриду титану.

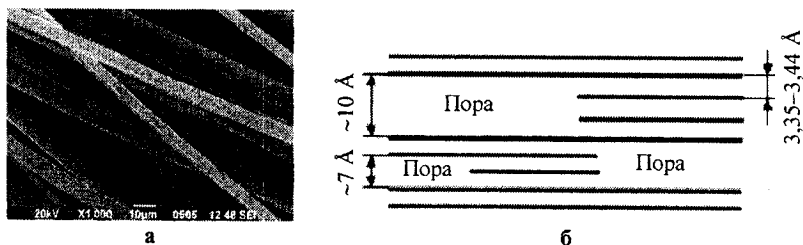
Кількість адсорбованого водню може суттєво зростати, унаслідок попередньої обробки ВНТ. Позитивний вплив на адсорбцію водню мають ультразвукова й механохімічна обробка, однак за цих умов відбувається, переважно, хемосорбція водню, який може бути десорбований лише за високих ($>450\text{ }^{\circ}\text{C}$) температур. Хімічна окиснювальна обробка на повітрі, або в розчині азотної кислоти, із подальшою термічною обробкою дозволяє отримати ВНТ, які можуть адсорбувати при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ до 6,4 мас. % водню. Було встановлено,

що адсорбція водню не залежить від питомої поверхні ВНТ, однак помітно зростає при підвищенні температури термічної обробки ВНТ від 250 до 1000 °С. Перспективними адсорбентами щодо накопичення водню можуть виступати і БШВНТ. На окиснених зразках вдалося отримати 3–3,7 мас. % адсорбованого водню за кімнатної температури й тиску 10–14 МПа.

Окрім процесів адсорбції та зберігання водню, ВНТ можуть використовуватися для адсорбції інших (Ar, N₂, Xe, Ne, CH₄, CF₄) газів і шкідливих речовин. Зокрема БШВНТ є ефективними у процесах селективної адсорбції NO_x і SO₂ у присутності CO₂ і H₂O. Висока питома адсорбція (віднесена на 1 г БШВНТ) обумовлена наявністю циліндричних пор. Селективна адсорбція на БШВНТ цих забруднювачів, порівняно з CO₂, пояснюється більш сильною взаємодією NO_x і SO₂ з базисною площиною графіту. Краї ВНТ є неселективними, оскільки мають значно вищий адсорбційний потенціал і інтенсивно адсорбують різні молекули.

Активовані вуглецеві волокна (АВВ) – це волокнисті матеріали з чітко визначеною пористою структурою та високою адсорбційною здатністю. АВВ поєднують високу міцність на розтягнення з високою еластичністю; вони більш впорядковані (більші графенові шари і пакети), ніж активоване вугілля. Активовані вуглецеві волокна, як і конструкційні ВВ, мають форму волокна невеликого діаметра (від 6 до 40 мкм) і є мікропористими сорбентами. Активовані вуглецеві волокна характеризуються значною питомою поверхнею $S_{\text{ВЕТ}} = 1000 \div 2000 \text{ м}^2/\text{г}$. Особливостями АВВ є: i) вузький і рівномірний розподіл мікропор за розмірами (пори шириною 7–10 Å), що забезпечує сильну взаємодію з молекулами адсорбату; ii) малий і однорідний діаметр волокна (рис. 5.2 а), що призводить до більш швидкого поглинання й десорбції речовин; iii) значний ступінь графітизації (значне впорядкування), що означає вищу термічну стійкість; iv) висока міцність і еластичність, що дозволяє використовувати АВВ у різних формах (наприклад, у вигляді тканини). Основними недоліками АВВ є їхня хімічна інертність і мала ефективність їхнього хімічного модифікування, а також висока ціна, яка пов'язана зі складністю виробництва (див. розд. 2.3).

Існують дві ймовірні причини малого розміру й однорідності пор АВВ. По-перше, АВВ практично не містять золи (неорганічної складової), що обумовлено сировиною для їхнього одержання. Розвиток поруватої структури відбувається внаслідок газифікації карбонізату, яка каталізується, у тому числі, і неорганічними домішками. По-друге, під час активації ВВ їхні пори дещо подовжуються, але не розширюються (рис. 5.2 б). Основна причина – низька реакційна здатність базальної площини графіту, яка утворює стінки пори, тоді як крайові атоми є активними в газифікації.



**Рис. 5.2. Мікрофотографія АВВ (а);
схема розвитку пор розміром ~7 або ~10 Å при активації ВВ (б)**

Сильна взаємодія з молекулами адсорбату є прямим наслідком малих і однорідних розмірів пор. Менші пори створюють більш сильне перекриття потенціалів від оточуючих поверхонь, як описано в розд. 4.

Малий і рівномірний діаметр волокна має важливе значення для швидкості масоперенесення, як для адсорбції, так і для десорбції. Швидкості адсорбції й десорбції обернено пропорційні глибині пори, яка, у випадку АВВ, не перевищує декількох мкм. Експериментальне вивчення адсорбції метиленового синього показало на 1–2 порядки вищу швидкість адсорбції на АВВ, порівняно з різними зразками АВ.

Значний ступінь графітизації і низький електроопір (лише в 3–10 разів вищий опору графіту) АВВ дозволяє використовувати електричну регенерацію сорбенту після використання. При нагріванні, навіть до 1000 °С, в інертній атмосфері не відбувається зміни структури АВВ.

Визначення структурних параметрів АВВ зазвичай проводять із використанням даних адсорбції азоту та діоксиду вуглецю. При адсорбції азоту ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) за низьких тисків встановлення адсорбційної рівноваги є повільним. Тому необхідно додатково проводити дослідження адсорбції CO_2 при 0°C , а результати обробляти з використанням рівнянь Дубініна – Радушкевича (4.13) або Дубініна – Астахова (4.14). Використання АВВ в адсорбції належить до процесів очищення навколишнього середовища (видалення SO_2 , NO_x , бензолу, толуолу і фенолу). Ефективність АВВ залежать від площі поверхні й об'єму мікропор, однак теплоти адсорбції є вищими порівняно з АВ.

Вуглецеві молекулярні сита (ВМС) є відносно новим типом вуглецевих сорбентів і характеризуються дуже однорідною поруватою структурою. Їх отримують при піролізі полівініліденхлориду $(-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-)_n$ і співполімеру полівініліденхлориду і полівінілхлориду. Можуть бути одержані ВМС із шириною мікропор від 0,5 до 1,0 нм і об'ємом пор до $0,2\text{ см}^3/\text{г}$. Останнім часом вдалося досягти також прогресу в одержанні вуглецевих молекулярно-ситових мембран, які утворюються в умовах контрольованого піролізу термореактивних полімерних мембран. Більшість ВМС, доступних нині, є мікропористими, і вони розглядаються як альтернатива неорганічним молекулярним ситам, таким як цеоліти. Незважаючи на те, що технологія цеолітів постійно вдосконалюється, характеристики ВМС суттєво від них відрізняються. ВМС мають дуже стабільну й термічно стійку структуру, містять мікропори щілиноподібної форми, стійкі в кислому та лужному середовищі, не є гідрофільними й можуть використовуватися в процесах адсорбції за наявності вологи. За цими властивостями ВМС є подібними до більшості не окиснених вуглецевих сорбентів. Поверхня ВМС є більш гідрофобною, порівняно з АВ, тому адсорбція молекул газу на ВМС перебігає за участі лише неспецифічних дисперсійних сил.

ВМС застосовуються у процесах розділення газових сумішей. На відміну від більшості комерційних адсорбентів, які використовуються для розділення газів, де селективність виникає через різну адсорбційну здатність, селективність ВМС обумовлена різною кінетикою сорбції, що викликано відмінностями в розмірі та

формі молекул адсорбатів. Найкращим прикладом є відділення азоту від повітря. Азот і кисень практично однаково адсорбуються на вуглецевій поверхні, але при використанні ВМС вдається відділити азот від кисню, оскільки розмір молекули кисню на 0,2 Å менше азоту й кисень може дифундувати в мікропори. Швидкість дифузії кисню в мікропори на два-три порядки більше, ніж азоту. ВМС також може використовуватися у процесах виділення водню з сумішею із вуглеводнями (газів риформінгу), метану з суміші CO_2 – CH_4 , CO_2 з димових газів тощо.

Активоване вугілля є складним гетерогенним матеріалом і за своєю структурою належить до групи мікрокристалічних різновидів твердого вуглецю. Основним структурним елементом активованого вугілля в об'ємі та на поверхні є система пакетів, які складається з графенових шарів (див. розд. 3.2.4 і 3.2.7). АВ має турбостратну структуру – невеликі пакети (висота 1,0–1,3 нм) графенових шарів (довжина 2–3 нм), які містять значну кількість дефектів і фулереноподібних фрагментів, зшиті між собою містковими зв'язками або аморфним вуглецем з утворенням тривимірної сітки. АВ є значно менш впорядкованим матеріалом, порівняно з сажею і АВВ. Відмінності у розмірі, формі, кількості дефектів і структуруванні пакетів є причиною не лише різної пористої структури зразків АВ, але й визначають такі фізичні властивості матеріалу як насипна густина, механічна міцність, електропровідність і т. п. АВ містить значну кількість неорганічних речовин серед яких силікати, сполуки заліза, оксиди лужних і лужноземельних металів.

Крім графітоподібних кристалітів, активоване вугілля містить до двох третин аморфного вуглецю. Поєднання відносно впорядкованих кристалітів з аморфним вуглецем призводить до формування неоднорідної поверхні, а також зумовлює пористу структуру АВ, де переважають щілиноподібні та клиноподібні пори. У більшості зразків промислового активованого вугілля одночасно присутні пори різної форми, крім того, у багатьох дослідженнях доведено існування так званих пляшкоподібних пор із вузькими входами, які утворюються, зокрема, при хімічній активації. Типові зразки АВ є переважно мікропористими (до 90 % мікропор), але завжди містять мезо- та макропори, що є

важливим для забезпечення транспорту молекул. Через наявність пор різного розміру та незначної селективності при вилученні окремих компонентів із суміші, ординарне АВ відносять до сорбентів загального призначення. Розподіл пор за радіусами в різних типах АВ може суттєво відрізнятись. У табл. 5.1 наведено типовий розподіл пор для різних АВ.

Таблиця 5.1. Розподіл об'єму пор ($\text{см}^3/\text{г}$) для різних типів активованого вугілля

Тип вугілля	Мікропори	Мезопори	Макропори
Макропористе АВ	0,1–0,2	0,6–0,8	0,4
Мікропористе АВ	0,6–0,8	0,1	0,3
Активованій кокс	0,1	0,1	0,1

Питома поверхня АВ залежить від вихідної сировини й умов активації, однак у більшості випадків $S_{\text{ВЕТ}}$ є вищою за 500–1000 $\text{м}^2/\text{г}$ (табл. 5.2).

Таблиця 5.2. Питома поверхня різних типів АВ

Тип сировини	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2/\text{г}$
Деревина	300–900
Торф	350–1000
Кам'яне вугілля	300–1000
Шкаралупа горіхів	700–1500
Нафтовий кокс	1500–3000

Окрім значної питомої поверхні та розвиненої пористої структури на адсорбційні властивості АВ сильно впливає його хімія поверхні, яка представлена в більшості випадків гетероатомами водню та кисню. Дослідженню впливу функціональних груп на властивості АВ приділяється значна увага, оскільки введення гетероатомів суттєво змінює структуру, хімічні, іонообмінні й адсорбційні властивості поверхні АВ.

5.2. ВПЛИВ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ А В НА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

Адсорбційні властивості АВ значною мірою залежать від хімічного стану його поверхні. Поверхня АВ є неоднорідною й містить два типи центрів: до першого належать атоми вуглецю, які утворюють базальні графенові площини; до другого належить вуглець, розташований на краях таких площин, а також "аморфний" і фулереноподібний вуглець. Вуглець першого типу є дуже інертний, на відміну від вуглецю крайових ділянок, який може хемосорбувати інші елементи. Крім того, під час карбонізації та подальшої активації на поверхні вуглецевих матеріалів порушується регулярна мережа ковалентних зв'язків між атомами вуглецю, унаслідок чого виникають активні центри. Зазвичай, активні центри, до яких належать вільні валентності, обірвані зв'язки й інші дефекти насичуються гетероатомами, у першу чергу воднем і киснем. Базальні графенові площини, краї цих площин, насичені хемосорбованим воднем, є гідрофобними, а поверхневі кисневмісні групи є гідрофільними. Гідрофобність вихідної поверхні вуглецю обумовлює його адсорбційну поведінку щодо водяної пари й інших полярних молекул. Як було показано, адсорбція води відбувається лише за рахунок дисперсійних сил і описується ізотермою адсорбції типу III із дуже малою адсорбцією води за низьких тисків. Наявність порівняно незначної кількості поверхневих полярних груп (10^{-4} – 10^{-3} моль/г) приводить до зміни форми ізотерми на IV тип у випадку АВ.

Деякі зразки активованого вугілля можуть містити значну кількість гетероатомів, таких як кисень, водень, сірка, азот та інші, що визначають їхню хімічну поведінку. Гетероатоми потрапляють до АВ або з вихідного матеріалу і стають частиною хімічної структури, як наслідок неповної карбонізації, або вносяться в АВ у процесі активації та подальшої обробки (зокрема модифікування). Гетероатоми можуть бути зв'язані з ребрами графенових площин і утворювати поверхневі групи, комплекси і сполуки, а також можуть бути інкорпоровані у вуглецеву матрицю з утворенням гетероциклічних структур.

Введення гетероатомів в матрицю АВ (модифікування) суттєво змінює хімічні властивості поверхні й дозволяє створювати матеріали із заданими адсорбційними та каталітичними властивостями. Найрозповсюдженішим із усіх відомих методів обробки АВ є окиснення його поверхні. Проводячи окиснення АВ, намагаються не лише змінювати порувату структуру, величину питомої поверхні, кількість поверхневих груп, а й вивчати зміну цих властивостей залежно від природи та концентрації окисника. Тому дослідженню будови кисневмісних комплексів, їхньої кількості на поверхні та впливу цих двох факторів на властивості активованого вугілля приділяється велика увага.

Поверхневі групи відіграють ключову роль в адсорбції компонентів із рідкої (водної) фази та відповідальні за каталітичні властивості поверхні АВ. Функціональні групи АВ можна розглядати за аналогією з функціональними групами ароматичних сполук, відомих з органічної хімії. Деякі типові поверхневі групи представлено на рис. 5.3.

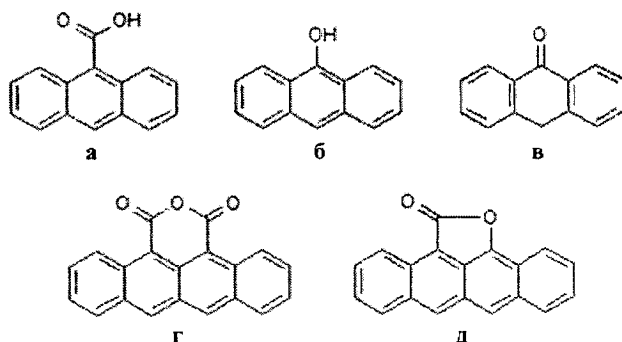


Рис. 5.3. Типові кисневмісні групи АВ

Найпростішими за будовою (рис. 5.3) є карбоксильні (а), фенольні (б) і хінонні (в) групи. При взаємодії двох карбоксильних груп може утворюватися ангідридна група (г), а при взаємодії карбоксильної та фенольної – лактонна група (д). Існують також і інші типи груп на поверхні АВ – гідроксильні, гідропероксидні, карбонільні, лактольні, ефірні й інші, однак їхній вміст є незначним.

Концентрація поверхневих груп може бути суттєво збільшена при окисненні. Для цього використовують газоподібні (кисень, озон, водяну пару, оксиди азоту, діоксид вуглецю), або рідкі (H_2O_2 , HNO_3 , $HClO_3$, $NaClO$, $KMnO_4$) окисники. Окиснювальне модифікування проводять за підвищених температур залежно від активності окисника. За температур 250–400 °С АВ активно окиснюється киснем повітря. Набагато ефективнішим окисником є вологе повітря, використання якого дозволяє проводити контрольоване окиснення за низьких (60 °С) температур. Окиснення пористих матеріалів починається на зовнішній поверхні частинок і далі охоплює внутрішню поверхню пор, унаслідок чого зовнішня (більш доступна) і внутрішня (мікропори) поверхня АВ можуть значно відрізнитися за своїми адсорбційними властивостям. Низькотемпературне окиснення (старіння) можна припинити високотемпературною обробкою воднем, який взаємодіє з найактивнішими центрами поверхні АВ.

Іншим, дуже поширеним способом окиснення поверхні АВ є обробка водними розчинами пероксиду водню, азотної кислоти, персульфату амонію, гіпохлориту натрію й ін. Ступінь окиснювальної обробки легко регулюється концентрацією, температурою та часом перебігу реакції. Одним із недоліків запропонованих методів окиснення є неконтрольована зміна пористої структури АВ: відбувається зменшення питомої поверхні, збільшення розміру та зменшення об'єму мікропор. Результатом окиснення є формування великої кількості (до 10 ммоль/г) різних функціональних груп кислотної природи, тому поверхня окиснених АВ проявляє катіонообмінні властивості у водних розчинах.

Разом із тим, термічна обробка АВ при 950–1200 °С у вакуумі або в інертній атмосфері з подальшим охолодженням і окисненням за кімнатної температури на повітрі призводить до формування груп основної природи та появи аніонообмінних властивостей.

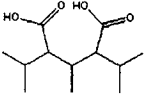
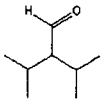
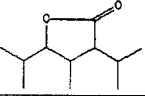
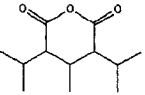
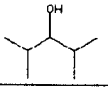
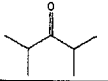
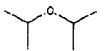
Ідентифікація поверхневих груп АВ проводиться з використанням різних методів, серед яких: нейтралізація груп основами різної сили (метод Бьома), термопрограмована десорбція з ІЧ- або маспектрометричною реєстрацією продуктів, інфрачервона спектроскопія, рентгенфотоелектронна спектроскопія.

Наведені на рис. 5.3 групи є кислотними і їхній вміст можна визначити *методом Бьома* – шляхом титрування основами різної сили. Згідно з цим методом, кисневмісні групи поверхні АВ розділяються на чотири типи за їхньою кислотністю. Відповідно до кислотності поверхневих груп запропоновано основи різної сили (NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH і EtONa). Експериментально було встановлено, що найбільш кислі групи (типу карбоксильних) нейтралізуються всіма наведеними основами; менш кислі ангідридні та лактонні групи нейтралізуються розчинами Na_2CO_3 , NaOH і EtONa ; фенольні групи взаємодіють з NaOH і EtONa ; а карбонільні групи проявляють кислотні властивості лише під дією EtONa в безводному етанолі. Титрування зразку АВ різними основами дає можливість за поглинанням кожної з них визначити концентрацію поверхневих груп, доступних у розчині. Цей метод не враховує зміну кислотності груп певного типу залежно від їхнього оточення й локального хімічного середовища, від розміру та форми поліароматичних шарів, інших сусідніх груп і їхніх зарядів. Час встановлення рівноваги між основою і поверхневими групами може бути досить тривалим (24–48 год.) для мікропористих АВ через повільну дифузії у вузьких порах. Його можна дещо скоротити, проводячи нейтралізацію при 70–100 °С, однак необхідно виключити випаровування води й потрапляння в систему кисню та діоксиду вуглецю.

Потенціометричне титрування (титрування суспензій АВ) також використовується для визначення концентрації та властивостей функціональних груп АВ. Метод обмежується "вікном" значень рН (або рКа) у межах від 3,5 до 10,5, що пов'язано з буферним ефектом води при дуже низьких і дуже високих значеннях рН. Цей метод потребує автоматичного титратора, оскільки час встановлення рівноваги між доданою основою та групами, які знаходяться у пористій структурі АВ, може вимірюватися годинами.

Метод *термопрограмованої десорбції* (ТПД) дозволяє визначити температурні інтервали розкладання та концентрації кисневмісних груп АВ за газоподібними продуктами (H_2O , CO_2 і CO). Численними дослідженнями було знайдено відповідність між температурою виділення певного продукту та будовою групи (табл. 5.3).

Таблиця 5.3. Температурні інтервали та продукти розкладання кисневмісних груп АВ

Група	Температурний інтервал розкладання, °С	Продукти розкладання
	150–250	H ₂ O, CO ₂
	200–300	CO ₂
	400–650	CO ₂ (CO)*
	400–650	CO, CO ₂
	700–850	CO, H ₂ O, (CO ₂)*
	> 900	CO (CO ₂)*
	> 1000	CO

* – продукти знайдено у слідових кількостях.

Зазвичай, виділення CO₂ і H₂O починається в діапазоні 200–300 °С і закінчується при 400–500 °С для H₂O і при 700–800 °С для CO₂. Виділення CO починається в діапазоні 500–700 °С і закінчується близько 1000–1200 °С. Виділення невеликих кількостей водню відбувається в температурному інтервалі 600–1000 °С, однак частина поверхневого водню зберігається навіть після нагрівання АВ до при 1200 °С.

Методи Бьома і ТПД є найрозповсюдженішими. Вони доповнюють один одного й дозволяють отримати надійну інформацію про хімію поверхні АВ.

Інфрачервона спектроскопія також використовувалася для ідентифікації поверхневих груп АВ. У зв'язку зі значним поглинанням чорної поверхні АВ, для одержання спектрів задовільної якості необхідно використовувати методи FTIR, ATR або DRIFT. Зазвичай вважають, що смуга поглинання при 1710–1717 cm^{-1} відповідає карбоксильним групам, а смуги поглинання при 1840 і 1770 cm^{-1} ангідридним групам. Визначення інших поверхневих кисневмісних груп є неоднозначним, унаслідок перекривання їхніх смуг поглинання.

Окиснене АВ має амфотерні властивості і може приєднувати деяку кількість кислоти, що свідчить про існування основних ділянок поверхні. Основні групи також можна додатково сформувати внаслідок термічної обробки АВ при 950–1200 $^{\circ}\text{C}$ з подальшим окисненням за кімнатної температури. На рис. 5.4 а показано як піроноподібна структура (хінонна та ефірна групи) утворює один основний центр. Хінонна група може взаємодіяти з протоном і перетворюватися на фенольну. Цей процес вимагає деякого перерозподілу електронної густини, результатом якого є виникнення додатного заряду на іншому атомі кисню, що входить до вуглецевої матриці. Два атоми кисню можуть розташовуватися на двох різних кінцях графенового шару, що сприяє резонансній стабілізації позитивного заряду.

Існує також хроменоподібна модель, яка пояснює основні властивості АВ (рис. 5.4 б). При взаємодії такої ділянки з протоном і O_2 позитивний заряд вводиться в ароматичне кільце, що дозволяє пояснити аніонообмінні властивості АВ.

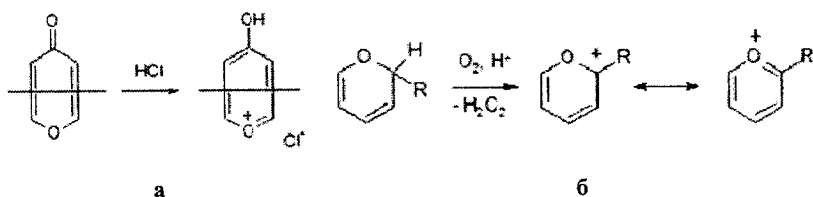


Рис. 5.4. Схема піроноподібної (а) і хроменоподібної (б) структур, якими пояснюються основні властивості поверхні АВ

Основність АВ може також виникати внаслідок "азотування" – реакції АВ із безводним аміаком при 900 °С. Аміак за цих умов розкладається до радикалів NH_2 , NH і H , які приєднуються до поверхні з утворенням крайових ділянок піридинового, акридинового і пірольного типів, які мають основні властивості. На відміну від кисню, дуже мала кількість азоту може бути введена у вигляді функціональних груп у поверхневий шар АВ.

Формування поверхневих груп істотно впливає лише на адсорбцію полярних речовин, таких як H_2O , SO_2 , NO_x , аміак, спирти, аміни тощо. Порівняно з неполярною поверхнею, додавання кисневмісних груп буде збільшувати адсорбцію полярних речовин в області малих тисків адсорбату. При інтенсивному окисненні поверхні АВ кількість полярних молекул, адсорбованих за низьких ($p/p_s < 0,05$) відносних тисках, різко зростає. Наприклад, кількість адсорбованої води пропорційна концентрації груп, які при розкладанні дають CO_2 (карбокисильні, ангідридні, лактонні), що пов'язано із утворенням водневого зв'язку між водою і цими групами. Максимальна адсорбція (при $p/p_s = 1$) мало залежить від функціональних груп і визначається питомою поверхнею і об'ємом пор. Таким чином, формування груп шляхом окиснення, або їхнє видалення при термічній обробці (табл. 5.3) відкриває можливість створення вуглецевих сорбентів із заданою хімічною будовою поверхневого шару й адсорбційними властивостями.

Обробка АВ лугом (NaOH або KOH) використовується при титруванні його кислотних поверхневих груп. При взаємодії АВ з $\text{Ba}(\text{OH})_2$ нейтралізація може відбуватися у двох варіантах: еквівалентному і еквімолярному (рис. 5.5). При використанні $\text{Ba}(\text{OH})_2$ для нейтралізації поверхневих груп, треба видалити адсорбований CO_2 і запобігти його потраплянню з газової фази. Якщо в системі міститиметься CO_2 , то легко буде утворюватися осад BaCO_3 і результати будуть спотворені. Еквівалентна нейтралізація перебігає лише тоді, коли кислі поверхневі групи знаходяться близько одна від одної (рис. 5.5 а). Якщо групи є ізольованими, нейтралізація пройде за еквімолярною стехіометрією (рис. 5.5 б).

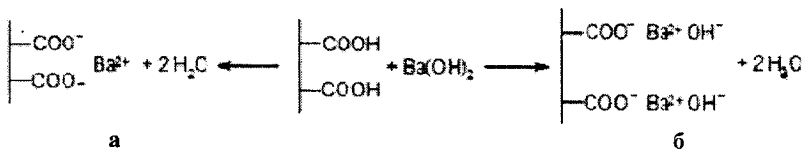


Рис. 5.5. Схема взаємодії $\text{Ba}(\text{OH})_2$ із карбоксильними групами АВ: еквівалентний (а) та еквімолярний (б) іонний обмін

Еквімолярна схема нейтралізації є вигіднішою через менший поділ протилежних зарядів і мінімізацію електростатичної енергії. При адсорбції Cd^{2+} (малі концентрації) на АВ на кожен адсорбований іон кадмію виділяється два іона H^+ , але для більш концентрованих розчинів кадмію виділення протонів зменшується до 1,7. Катіони із зарядом вище двох практично не існують у нейтральних або слабо кислих розчинах через їхній гідроліз. Великі комплексні іони, зокрема багатоядерні, можуть закривати входи в вузькі мікропори і зменшувати площу поверхні, доступну для адсорбції. З іншого боку, адсорбція гідратованих катіонів і, особливо, великих багатоядерних катіонів сприятиме утворенню водневих зв'язків із кисневмісними поверхневими групами, переважно тими, які можуть дисоціювати за цих умов. Гідроксильні поверхневі групи АВ можуть заміщати молекули води в гідратній оболонці катіонів, що призводить до утворення бідентатних адсорбційних центрів. Ще більш ускладнюється взаємодія АВ із катіонами важких металів, які легко поляризуються і можуть взаємодіяти з π -електронною густиною системи графенових шарів.

Вуглецеві сорбенти широко використовуються при очищенні від важких металів вод різного походження. Незважаючи на дуже малі концентрації (10^{-5} – 10^{-4} М) забруднювачів, вуглецеві сорбенти є ефективними і мають ступінь вилучення понад 90 %. Адсорбційна здатність АВ збільшується при збільшенні концентрації поверхневих груп, які мають кислотні властивості. Адсорбційна здатність АВ стосовно іонів перехідних металів додатково збільшується при введенні поверхневих азотовмісних груп,

наприклад, унаслідок обробки аміаком при високих температурах. Підвищена адсорбція Cd^{2+} , Ni^{2+} і Cu^{2+} азотовмісним АВ, порівняно з окисненим АВ, пов'язана з міцною координацією іонів металів на ділянках матриці з піридиновими фрагментами.

Ще однією особливістю взаємодії катіонів металів із поверхнею АВ є перебіг окисно-відновних реакцій, унаслідок чого на поверхні може адсорбуватися метал у відновленому стані. При адсорбції Cu^{2+} спостерігається часткове утворення Cu^+ , як на поверхні АВ, так і в розчині; у випадку адсорбції катіонів Pt, Pd та Au, на поверхні АВ осаджуються відновлені метали.

Список використаної літератури

1. *Тарковская И. А.* Окисленный уголь / И. А. Тарковская. – Киев : Наук. думка, 1981.
2. *Фенелонов В. Б.* Пористый углерод / В. Б. Фенелонов. – Новосибирск : изд. Института катализа СО РАН, 1995.
3. *Симамура С.* Углеродные волокна / С. Симамура. – М. : Мир, 1987.
4. *Moldoveanu S. C.* Pyrolysis of organic molecules with applications to health and environmental issues / S. C. Moldoveanu. – Amsterdam, Oxford: Elsevier, 2010. (Techniques and instrumentation in analytical chemistry; v. 28).
5. *Moldoveanu S. C.* Analytical pyrolysis of natural organic polymers / S. C. Moldoveanu. – Amsterdam: Elsevier, 1998. (Techniques and instrumentation in analytical chemistry; v. 20).
6. *Schuth F.* Handbook of Porous Solids / Ed. by F. Schuth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp. – Weinheim: WILEY-VCH, 2002.
7. *Loureiro J. M.* Combined and Hybrid Adsorbents Fundamentals and Applications / Ed. by J. M. Loureiro, M. T. Kartel. – Dordrecht: Springer, 2006.
8. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density / S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes. – Dordrecht: Springer, 2004.
9. *Yang R. T.* Adsorbents: fundamentals and applications / R. T. Yang. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
10. *Morgan P.* Carbon fibers and their composites / P. Morgan. – New York: Taylor & Francis Group, 2005.
11. *O'Connell M.* Carbon nanotubes: properties and applications / Ed. by M. O'Connell. – New York: Taylor & Francis Group, 2006.
12. *Bottani E. J.* Adsorption by Carbons / Ed. by E. J. Bottani, J. M. D. Tascón. – Oxford, Amsterdam: Elsevier, 2008.
13. *Delhaes P.* Carbon-based solids and materials / P. Delhaes. – London, New York: ISTE, John Wiley & Sons, 2011.
14. *Pierson H. O.* Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications / H. O. Pierson. – New Jersey: Noyes Publications, 1993.
15. *Marsh H.* Activated Carbon / H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso. – Amsterdam: Elsevier, 2006.
16. *Burchell T. D.* Carbon Materials for Advanced Technologies / Ed. by T. D. Burchell. – Oxford: Elsevier, 1999.

17. *Serp P.* Carbon materials for catalysis / P. Serp, J. L. Figueiredo. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
18. *Tascon J. M.* Novel Carbon Adsorbents / Ed. by J. M. D. Tascon. – Oxford, Amsterdam, Waltham: Elsevier, 2012.
19. *Inagaki M.* Materials Science and Engineering of Carbon Fundamentals / M. Inagaki, F. Kang. – Waltham, Oxford: Elsevier, 2014.
20. *Serp P.* Nanostructured Carbon Materials for Catalysis / P. Serp, B. Machado. – Cambridge: RSC Catalysis Series, 2015.
21. *White R. J.* Porous Carbon Materials from Sustainable Precursors / Ed. by R. J. White. – Cambridge: RSC Catalysis Series, 2015.
22. *Lu A.* Porous Materials for Carbon Dioxide Capture / Ed. by A. Lu, S. Dai. – Verlag, Berlin, Heidelberg: Springer, 2014.
23. *Setton R.* Carbon molecules and materials / Ed. by R. Setton, P. Bernier, S. Lefrant. – New York: Taylor & Francis Group, 2002.
24. *Dalhaes P.* Carbon Science and Technology: From Energy to Materials / P. Dalhaes. – London, Hoboken: ISTE, John Wiley & Sons, 2012.
25. *Tiwari A.* Advanced Carbon Materials and Technology / Advance Materials Series / Ed. by A. Tiwari, S. K. Shukla. – Hoboken, New Jersey, Salem: John Wiley & Sons, Scrivener Publishing, 2014.
26. *Yahya N.* Carbon and Oxide Nanostructures Synthesis, Characterisation and Applications / N. Yahya. – Verlag, Berlin, Heidelberg: Springer, 2010.
27. *Krueger A.* Carbon Materials and Nanotechnology / A. Krueger. – Weinheim: WILEY-VCH, 2010.
28. *D'Souza F.* Handbook of Carbon nano materials / Ed. by F. D'Souza, K. M. Kadish. – Singapore: World Scientific Publishing, 2011.

Навчальне видання



ДНЮК Віталій Євгенович

ВУГЛЕЦЕВІ СОРБЕНТИ ОДЕРЖАННЯ БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ

Навчальний посібник

Редактор *О. В. Грицаюк*
Технічний редактор *Л. П. Шевченко*

Оригінал-макет виготовлено ВПЦ "Київський університет"



Формат 60x84^{1/16}. Ум. друк. арк. 8,4. Наклад 100. Зам. № 217-8394.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний. Друк офсетний. Вид. № Х4.
Підписано до друку 09.10.17

Видавець і виготовлювач
ВПЦ "Київський університет"

01601, Київ, б-р Т. Шевченка, 14, кімн. 43

☎ (044) 239 32 22; (044) 239 31 72; тел./факс (044) 239 31 28

e-mail: vpc_div.chief@univ.net.ua, redaktor@univ.net.ua

<http://vpc.univ.kiev.ua>

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 1103 від 31.10.02