ДӘРІС 2. КӨМІРТЕКТІ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ ЖӘНЕ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Дәрістің мақсаты: көміртекті материалдардың атомдық құрылысы мен негізгі түрлерін түсіндіру, олардың құрылымына байланысты қасиеттерін салыстыру және қолданылу бағыттарын анықтау.

Негізгі ұғымдар: sp^2- және sp^3-гибридтену, графит, графен, алмаз, аморфты көміртек, нанотүтікше, активтелген көмір, кеуектілік, меншікті бет, адсорбция.

1. Көміртекті материалдар туралы жалпы түсінік

Көміртекті материалдар — негізгі құрылымдық компоненті көміртек атомдарынан тұратын қатты заттар. Оларға графит, алмаз, графен, көміртекті нанотүтікшелер, фуллерендер, кокс, күйе, көміртекті талшықтар және активтелген көмір жатады. Бір элементтен түзілсе де, бұл материалдардың қаттылығы, электрөткізгіштігі, реакциялық қабілеті мен сорбциялық қасиеті бір-бірінен едәуір өзгеше. Мұның басты себебі — атомдардың байланысу тәсілі, кеңістікте орналасуы және құрылымдағы ақаулар.

1.1. Көміртек атомының байланысу ерекшеліктері

Көміртек атомы коваленттік байланыстар түзіп, әртүрлі құрылымға біріге алады. sp^3-гибридтену кезінде төрт σ-байланыс тетраэдрлік бағытталады; бұл алмаздың үшөлшемді берік торын құрайды. sp^2-гибридтенуде үш σ-байланыс бір жазықтықта орналасады, ал қалған p-орбитальдар π-электрондық жүйе түзуі мүмкін; графит пен графенге тән электрлік қасиеттер осы жүйемен байланысты. Кейбір көміртекті жүйелерде sp-гибридтенген фрагменттер де кездеседі.

2. Көміртекті материалдардың құрылымдық түрлері

Материал	Құрылысы	Негізгі ерекшелігі
Алмаз	sp^3, үшөлшемді коваленттік тор	Өте қатты, электр тогын нашар өткізеді
Графит	sp^2, қабатты кристалдық құрылым	Қабат бойымен жақсы өткізгіш, жұмсақ
Графен	sp^2, бір атом қалыңдығындағы қабат	Жоғары электрөткізгіштік және беріктік
Активтелген көмір	Ретсіздеу көміртек қаңқасы, көп кеуек	Адсорбциялық сыйымдылығы жоғары

Графитте көміртек атомдары алтыбұрышты тор түзеді, ал қабаттар бір-бірімен салыстырмалы әлсіз әсерлеседі. Сондықтан олар оңай сырғып, графит майлағыш ретінде қолданылады. Графен — осындай қабаттың жеке түрі. Көміртекті нанотүтікшелерді графен торының цилиндр пішінді құрылымы ретінде қарастыруға болады; олардың электрлік мінез-құлқы түтікшенің геометриясына тәуелді. Фуллерендерде көміртек атомдары тұйық қуысты молекулалық қаңқа түзеді (мысалы, C_{60}).

Аморфты немесе ретсіз құрылымды көміртектерде ұзақ қашықтықтағы кристалдық реттілік әлсіз болады; алайда олардың ішінде жергілікті графиттәрізді аймақтар сақталуы мүмкін. Кокс, күйе, биокөмір және активтелген көмір қасиеттері бастапқы шикізат пен термиялық өңдеу жағдайына тәуелді.

3. Кеуекті құрылым және меншікті бет ауданы

Кеуектілік — материал көлеміндегі бос кеңістіктердің жиынтығы. Кеуектердің мөлшері, пішіні, өзара жалғасуы және қолжетімділігі газдар мен еріген заттардың ішкі бетке өтуін анықтайды. IUPAC жіктемесі бойынша микрокеуектердің ені 2 нм-ден аспайды, мезокеуектер 2–50 нм аралығында, макрокеуектер 50 нм-ден үлкен. Бұл шекаралар адсорбция изотермаларын салыстыру үшін қолданылады [1].

- **Микрокеуектер:** молекулаларды ұстап қалу орындарының едәуір бөлігін қамтамасыз етеді; әсіресе шағын молекулалардың адсорбциясында маңызды.
- **Мезокеуектер:** үлкенірек молекулалардың диффузиясын және ішкі кеуектерге жетуін жеңілдетеді.
- **Макрокеуектер:** сұйықтық пен газдың материал ішіндегі тасымалдануына ықпал етеді.

Меншікті бет ауданы S ($м^2/г$) — бір грамм материалға сәйкес келетін қолжетімді бет ауданы. Кеуекті көміртектер үшін S көбіне азоттың 77 К температурадағы адсорбциясы бойынша BET әдісімен есептеледі. Алайда өте микрокеуекті үлгілерде BET мәні геометриялық беттің дәл өлшемі емес, салыстырмалы сипаттама ретінде қарастырылады [1].

4. Физикалық қасиеттері

Электрөткізгіштік. Графит, графен және кейбір нанотүтікшелерде π-электрондар заряд тасымалына қатысады. Электрөткізгіштік құрылымдық ақауларға, қабаттардың бағытына және бөлшектер арасындағы түйісуге тәуелді. Алмаздың таза күйі электрлік оқшаулағыш болып саналады.

Жылулық қасиеттер. Жақсы реттелген графит пен графен жылуды белгілі бағытта тиімді өткізе алады. Нақты үлгідегі жылуөткізгіштік қоспалар, ақаулар, тығыздық және кеуектілік әсерінен төмендеуі мүмкін. Көміртек ауамен қыздырылғанда тотығуы мүмкін, сондықтан «жоғары температураға төзімді» деген баға жұмыс атмосферасына байланысты.

Механикалық қасиеттер. Алмаз өте қатты; графиттің қабаттары оңай сырғиды; көміртекті талшықтар мен нанотүтікшелер созылу беріктігі жоғары композиттер жасауға мүмкіндік береді. Кеуектіліктің ұлғаюы көбіне көлемдік беріктікті төмендетеді, сондықтан адсорбент әзірлегенде сорбциялық қасиет пен беріктік қатар ескеріледі.

5. Химиялық және адсорбциялық қасиеттері

Көміртек бетінде карбоксил (–COOH), гидроксил (–OH), карбонил (C=O) сияқты оттекті функционалдық топтар кездесуі мүмкін. Олар беттің сулануын, қышқыл-негіздік мінезін және металл иондарымен әрекеттесуін өзгертеді. Бет қасиеттері pH-қа тәуелді: кейбір топтар протонданады немесе протондарын жоғалтады; осының нәтижесінде ерітіндідегі иондардың тартылуы өзгеруі мүмкін.

Адсорбция — газ немесе сұйық ортадағы бөлшектердің қатты заттың бетінде жинақталуы. Физикалық адсорбция негізінен молекулааралық әсерлесулермен, ал химиялық адсорбция нақты химиялық байланысуымен сипатталады. Көміртекті сорбенттің тиімділігі тек үлкен бет ауданына емес, кеуекке қолжетімділікке, молекула өлшеміне, бет химиясына, ерітіндінің pH-ына және бәсекелес заттарға тәуелді [2].

6. Құрылымы мен қасиеттерін зерттеу әдістері

- **Рентгендік дифракция (XRD):** кристалдық фазаларды және графиттәрізді қабаттардың реттелу дәрежесін бағалайды; әлсіз, кең шыңдар ретсіздіктің белгісі болуы мүмкін.
- **Раман спектроскопиясы:** көміртекті құрылымды G, D және 2D жолақтары арқылы сипаттайды; D жолағы ақаулармен байланысты, бірақ оның қарқындылығы әр үлгіде бірдей түсіндірілмейді.
- **SEM және TEM:** бөлшек пішінін, морфологиясын, нанотүтікшелерді, қабаттарды және кейбір кеуектерді визуалды көрсетеді.
- **BET және газ адсорбциясы:** меншікті бет пен кеуек өлшемдерінің таралуын бағалауға мүмкіндік береді; нәтижені дұрыс модельмен өңдеу қажет [1].
- **FTIR, XPS және элементтік талдау:** беттік функционалдық топтар, беттегі элементтердің химиялық күйлері және жалпы элементтік құрам туралы мәлімет береді.

7. Қолданылу бағыттары және практикалық мысал

Көміртекті материалдар су тазартуда (органикалық қоспалар мен кейбір металл иондарын байланыстыру), ауа сүзгілерінде (ұшқыш қосылыстарды ұстау), катализатор тасымалдағыштарында, электродтарда, суперконденсаторларда және берік композиттерде қолданылады. Мысалы, судағы органикалық молекулалар үшін белсендірілген көмірдің кеуек жүйесі маңызды; ал еріген металл иондары үшін оттекті топтардың саны, ерітіндінің pH-ы және иондардың химиялық түрі де шешуші рөл атқарады. Металдың концентрациясы азайса, оның бір бөлігі тұнбаға түспегенін тексеру керек: концентрацияның төмендеуі әрдайым тек адсорбцияны білдірмейді.

Адсорбциялық сыйымдылықты есептеу

Тепе-теңдік кезіндегі адсорбциялық сыйымдылық мына өрнекпен есептеледі: $q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m$. Мұнда q_e — сорбцияланған зат мөлшері (мг/г); C_0 және C_e — бастапқы және тепе-теңдік концентрациялар (мг/л); V — ерітінді көлемі (л); m — құрғақ сорбент массасы (г). Мысал: $C_0 = 100$ мг/л, $C_e = 20$ мг/л, $V = 0{,}10$ л, $m = 0{,}50$ г болса, $q_e = (100 - 20) \cdot 0{,}10 / 0{,}50 = 16$ мг/г. Бұл көрсеткіш нақты тәжірибе жағдайында анықталады; оны басқа жұмыстармен салыстырғанда pH, уақыт және концентрация ескерілуі тиіс.

Қорытынды

Көміртекті материалдардың ерекшелігі олардың құрылымы мен беттік химиясына негізделеді. sp^2- және sp^3-байланыстар, құрылымдық реттілік, кеуек өлшемдері және функционалдық топтар электрлік, механикалық, жылулық әрі адсорбциялық қасиеттерді анықтайды. Сондықтан белгілі бір міндетке материал таңдауда «бет ауданы неғұрлым үлкен болса, соғұрлым жақсы» деген қарапайым қағида жеткіліксіз: тасымал, селективтілік, химиялық тұрақтылық және регенерация мүмкіндігі де бағалануы қажет.

Бақылау сұрақтары

1) sp^2 және sp^3 гибридтенудің айырмашылығы қандай? 2) Графит пен алмаз қасиеттері неге әртүрлі? 3) Микро-, мезо-, макрокеуектердің рөлі қандай? 4) Адсорбцияға pH қалай әсер етеді? 5) XRD, Раман және BET әдістері қандай ақпарат береді?

Ұсынылатын әдебиеттер

[1] Thommes M. және т.б. Physisorption of gases: surface area and pore size distribution. Pure Appl. Chem. 2015. 87:1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

[2] Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon. Elsevier, 2006.