ДӘРІС 9. НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ КӨМІРТЕКТІ СОРБЕНТТЕРДІ АЛУ ӘДІСТЕРІ

Дәрістің мақсаты. Наноқұрылымды көміртекті сорбенттерді синтездеудің негізгі тәсілдерін, құрылым түзілу механизмдерін және технологиялық параметрлердің адсорбциялық қасиеттерге әсерін түсіндіру.

1. Синтез әдісін таңдаудың негіздері

Наноқұрылымды көміртекті сорбенттерге белсендірілген көмір, кеуекті биокөмір, көміртекті нанотүтікшелер, графен негізді материалдар және көміртекті аэрогельдер жатады. Оларды биомасса, көмір, полимер, органикалық ерітінді немесе газ тәрізді көміртек көздерінен алады. Синтездің негізгі мақсаты — кеуек көлемі мен өлшемін, қолжетімді меншікті бетті және беткі функционалдық топтарды қажетті адсорбатқа бейімдеу [1, 2].

2. Пиролиз және карбонизация

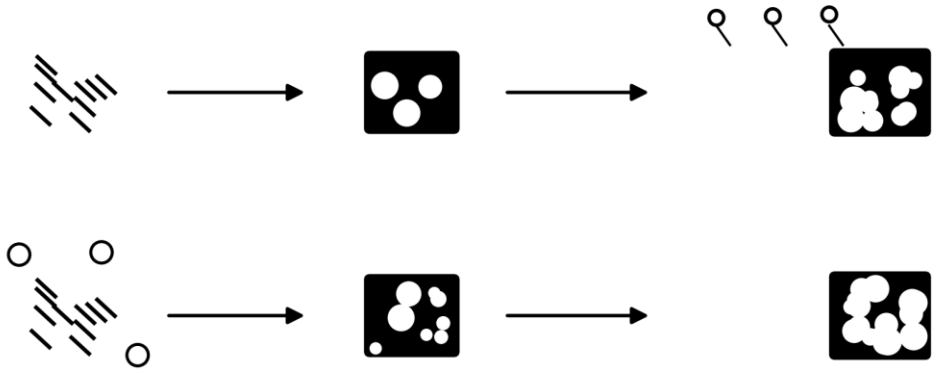
Пиролиз — органикалық шикізатты оттексіз немесе оттек мөлшері шектелген ортада термиялық ыдырату. Әдетте инертті газ атмосферасында қыздырғанда ұшқыш өнімдер бөлініп, көміртекке бай қатты қалдық түзіледі. Көптеген биомассалар үшін карбонизация бірнеше жүз градус температурада жүргізіледі; нақты температура мен уақыт шикізатқа тәуелді. Алынған биокөмірдің кеуектілігі жеткіліксіз болса, оны кейін активтендіреді.

3. Физикалық активтендіру

Карбонизацияланған материал су буымен немесе CO_2 газымен жоғары температурада (көбіне шамамен 700–1000 °C) өңделеді. Көміртектің бір бөлігі газданып, жаңа кеуектер ашылады және бұрынғы қуыстар кеңейеді. Негізгі реакциялар: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$; $C + CO_2 \rightarrow 2CO$. Артық өңдеу көміртек шығынын өсіріп, микрокеуектерді шамадан тыс кеңейтуі мүмкін [2, 3].

4. Химиялық активтендіру

Шикізат KOH, H_3PO_4 немесе басқа активтендіргішпен араластырылып (импрегнация), жылумен өңделеді. Реагент пен көміртек арасындағы реакциялар кеуек құрылымын қалыптастырады; соңында қалдық реагент пен еритін тұздарды шаю қажет. KOH көбіне микрокеуекті құрылымды дамытуға, ал H_3PO_4 биомассадан микро- және мезокеуекті көмір алуға қолданылады. Нәтиже импрегнация қатынасына, температураға және шаю сапасына тәуелді [2, 3].



1-сурет. Физикалық активтендіру (жоғарыда) және химиялық активтендіру (төменде) арқылы кеуекті көміртек алу сатылары. Шартты сызба, масштаб сақталмаған.

Әдіс	Артықшылығы	Негізгі шектеуі
Физикалық	Химиялық реагент шығыны төмен	Жоғары температура және көміртек шығыны
Химиялық	Кеуек құрылымын реттеу мүмкіндігі жоғары	Реагентті шаю және ағынды су түзілуі

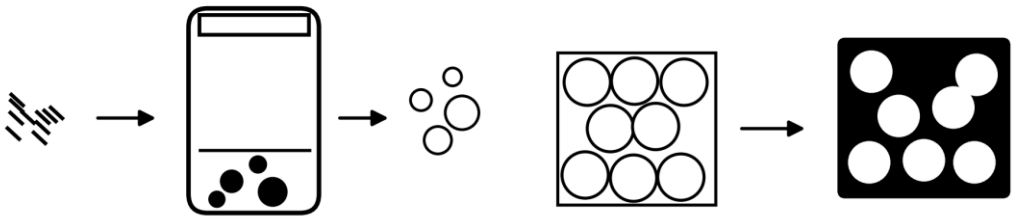
5. Гидротермиялық карбонизация

Гидротермиялық карбонизацияда (HTC) ылғалды биомасса су ортасында жабық реакторда, әдетте 180–260 °C температурада, өздігінен түзілетін қысымда өңделеді [4]. Гидролиз, сусыздану, декарбоксилдену және конденсация реакциялары нәтижесінде қатты гидрокөмір (hydrochar) түзіледі. Әдіс дымқыл қалдықтарды алдын ала толық кептірмей өңдеуге ыңғайлы. Алайда гидрокөмір әрқашан жоғары кеуекті болмайды, сондықтан оны қосымша активтендіру қажет болуы мүмкін.

6. Қалып (шаблон) арқылы кеуек қалыптастыру

Қатты шаблондау. Кремний диоксиді сияқты алдын ала белгілі өлшемді бөлшектер көміртек прекурсорына енгізіледі. Прекурсор карбонизацияланған соң шаблон алынып, оның орнына өзара байланысқан кеуектер қалады. Бұл әдіс кеуек өлшемін бақылауға мүмкіндік береді, бірақ шаблонды кетіру қосымша өңдеуді талап етеді.

Жұмсақ шаблондау. Блок-сополимерлер немесе беттік-активті заттар түзетін ұйымдасқан құрылымдар органикалық прекурсордың жиналуын бағыттайды. Кейін карбонизация кезінде қалып компоненттері жойылып, реттелген мезокеуектер түзілуі мүмкін. Нәтиже композицияға және термиялық өңдеу режиміне тәуелді.



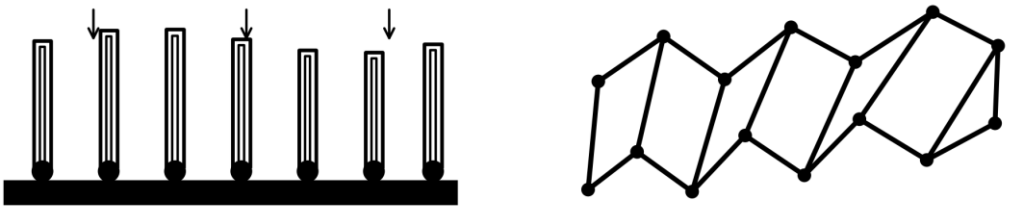
2-сурет. Гидротермиялық өңдеу (сол жақта) және қатты шаблонмен кеуек түзу (оң жақта). Шартты сызба.

7. Химиялық бу фазасынан тұндыру (CVD)

CVD әдісінде газ тәрізді көміртек көзі қыздырылған реакциялық аймақта ыдырайды немесе бетте әрекеттеседі. Мысалы, Ni, Fe немесе Co катализаторлары қатысқанда көміртекті нанотүтікшелер өсірілуі мүмкін. Газ құрамы, температура, катализатор бөлшектерінің өлшемі және өңдеу уақыты түтікшелердің диаметрі мен ақауларына әсер етеді. Графен қабаттарын да белгілі металл негіздерде CVD арқылы алуға болады. Әдіс құрылымды бақылауға қолайлы, бірақ энергия шығыны мен жабдық күрделілігі жоғары.

8. Золь–гель және электроспиннинг әдістері

Золь–гель тәсілінде мономерлерден гель түзіліп, кептіру және карбонизациядан кейін кеуекті көміртекті қаңқа алынады. Кептіру тәсіліне қарай аэрогель немесе ксерогель қалыптасады. Электроспиннингте полимер ерітіндісінен жұқа талшықтар алынып, тұрақтандыру мен карбонизациядан кейін көміртекті наноталшыққа айналады. Әдістер құрылым геометриясын басқаруға мүмкіндік береді, бірақ көпсатылы.



3-сурет. Катализаторда нанотүтікшелердің өсуі (сол жақта) және көміртекті гель қаңқасы (оң жақта). Шартты сызба.

9. Бетті функционалдандыру және гетероатом енгізу

Карбонизациядан кейін материалдың беті қышқылдық, тотықтырғыш немесе аминдендіргіш өңдеу арқылы өзгертіледі. Оттекті (–OH, –COOH), азотты және күкіртті орталықтардың пайда болуы сорбенттің суланғыштығын, беттік зарядын және металл иондарына қатысты байланысу қабілетін өзгерте алады. Гетероатомды допинг бастапқы прекурсор құрамын өзгерту немесе синтез кезінде арнайы қосылыс енгізу арқылы орындалады. Қатты тотығу қаңқаға зақым келтіруі мүмкін, сондықтан функционалдық топ мөлшері мен кеуектіліктің тепе-теңдігі маңызды.

10. Технологиялық параметрлер және сапаны бақылау

Сорбент сапасына бастапқы шикізаттың құрамы, қыздыру жылдамдығы, ең жоғары температура, ұстау уақыты, газ ортасы, активтендіргіш/шикізат қатынасы және кейінгі жуу-кептіру жағдайлары әсер етеді. Жоғары BET бетінің өзі жоғары сорбциялық тиімділікке кепіл болмайды: адсорбаттың өлшемі, кеуекке қолжетімділігі және беткі химиясы қатар ескеріледі.

Әдіс	**Негізгі алынатын материал**	**Таңдау себебі**
Пиролиз + активтендіру	Микро-, мезокеуекті көмір	Арзан прекурсор, газдар мен су тазарту
Гидротермиялық синтез	Гидрокөмір, көміртекті сфералар	Ылғалды шикізатты өңдеу
Шаблондау	Реттелген мезокеуекті көмір	Кеуек өлшемін мақсатты реттеу
CVD	Нанотүтікшелер, графен	Бірөлшемді/екіөлшемді құрылымдар
Золь–гель	Көміртекті аэрогель, ксерогель	Жеңіл кеңістіктік қаңқа

Құрылымды SEM/TEM микроскопиясымен; кеуек өлшемдері мен меншікті бетті газ адсорбциясы арқылы; функционалдық топтарды FTIR немесе XPS арқылы; графиттену мен ақауларды Raman және XRD әдістерімен бағалайды. IUPAC бойынша микрокеуек ені 2 нм-ден аспайды, мезокеуек — 2–50 нм, макрокеуек — 50 нм-ден үлкен [5].

11. Есептеу мысалы және қолданылуы

Материал шығымы: $Y = m(\text{өнім}) / m(\text{бастапқы}) \cdot 100\ \%$. Мысалы, 10,0 г құрғақ шикізаттан 3,0 г сорбент алынса, $Y = 30\ \%$. Егер 0,050 г сорбент 100 мл ерітіндіде ластағыш концентрациясын 50-ден 30 мг/л-ге дейін төмендетсе, $q_e = (C_0 - C_e)\cdot V/m = 40$ мг/г. Бұл — әдістемелік мысал; нақты тиімділік тәжірибеде анықталады.

Практикалық таңдауда өндіріс шығыны, реагент қалдықтары, ағынды суды тазарту, материалдың механикалық беріктігі мен регенерациясы ескеріледі. Жоғары температуралы реакторлар, қысымды автоклавтар және күйдіргіш реагенттер тек тиісті қауіпсіздік рәсімдерімен қолданылуы қажет.

Қорытынды. Наноқұрылымды көміртекті сорбенттерді алу тәсілі олардың кеуек архитектурасын және беткі химиясын анықтайды. Физикалық не химиялық активтендіру кеуектілікті дамытса, шаблондау кеуек тәртібін, CVD наноқұрылым геометриясын, ал функционалдандыру сорбциялық таңдамалылықты реттеуге бағытталады.

Бақылау сұрақтары

1. Пиролиз бен активтендірудің айырмашылығы қандай? 2. Физикалық және химиялық активтендіруді салыстырыңыз. 3. Гидротермиялық әдістің артықшылығы неде? 4. Қатты және жұмсақ шаблон қалай жұмыс істейді? 5. CVD және золь–гель тәсілдері қандай материал береді?

Ұсынылатын әдебиеттер

1. Tetteh I.K. et al. Carbon Trends, 2024, 100328. DOI: 10.1016/j.cartre.2024.100328. 2. Materials, 2018, 11, 1568. DOI: 10.3390/ma11091568. 3. Heliyon, 2022, e11940. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e11940. 4. Singh A. et al. GCB Bioenergy, 2024. DOI: 10.1111/gcbb.13150. 5. Thommes M. et al. Pure Appl. Chem., 2015. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.