ДӘРІС 11. КӨМІРТЕКТІ СОРБЕНТТЕРДІҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ БЕТКІ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ

Дәрістің мақсаты. Көміртекті сорбенттердің морфологиясын, кеуек құрылымын, кристалдық реттілігін және беттік функционалдық топтарын сипаттайтын негізгі талдау әдістерін меңгеру.

1. Материалды кешенді сипаттаудың қажеттілігі

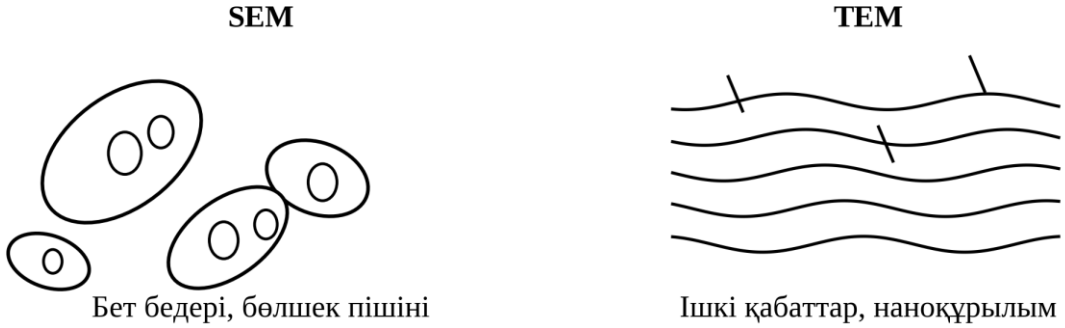
Көміртекті сорбенттің адсорбциялық қасиеті тек бет ауданына емес, кеуек өлшеміне, ішкі құрылымына, беттік зарядқа және химиялық топтарға байланысты. Сондықтан белсендірілген көмір, графен оксиді, нанотүтікшелер немесе көміртекті аэрогельдерді бір ғана әдіспен толық сипаттау мүмкін емес. Әдістер төрт сұраққа жауап береді: бөлшек қалай көрінеді, қандай кеуектер бар, көміртек қаңқасы қаншалықты реттелген және бетте қандай химиялық орталықтар орналасқан [1–4].

2. SEM–EDS және TEM электрондық микроскопиясы

Сканерлеуші электрондық микроскопия (SEM) электрон шоғын үлгі бетімен жүргізіп, бөлшектердің пішінін, бет бедерін, жарықшақтарды және ірі кеуектерді көрсетеді. Энергия-дисперсиялық рентгендік талдау (EDS) сол аймақтағы элементтерді анықтауға және олардың таралу картасын жасауға мүмкіндік береді. Бірақ EDS көміртек бетіндегі –COOH немесе $–NH_2$ сияқты нақты функционалдық топтарды дәлелдемейді және сутекті әдетте өлшемейді [2].

Трансмиссиялық электрондық микроскопия (TEM) жұқа үлгіден өткен электрондарға негізделеді. Ол графен қабаттарын, нанотүтікше қабырғаларын және нанобөлшектердің өлшемін жоғары кеңістіктік ажыратымдылықпен зерттеуге қолайлы. SEM көбіне беттің морфологиясын, ал TEM ішкі наноқұрылымды көрсетеді; екі әдіс бірін-бірі толықтырады.

Үлгіні дайындау ерекше маңызды: SEM үшін құрғақ, бекітілген материал қолданылса, TEM үшін электрон өткізетіндей жұқа препарат қажет. Өткізгіш емес үлгілерде заряд жиналуы мүмкін; металлмен қаптау EDS элементтік нәтижесіне қосымша сигнал енгізеді.



1-сурет. SEM және TEM арқылы алынатын ақпараттың айырмашылығы (шартты сызба).

3. Рентгендік дифракция (XRD)

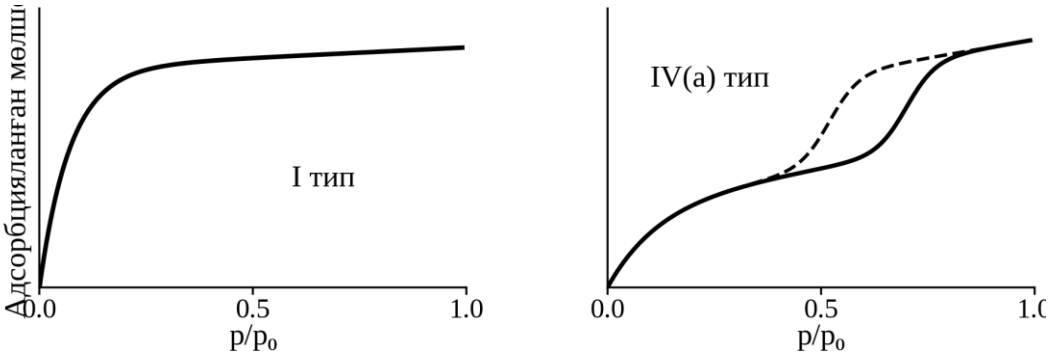
XRD кристалдық фазаларды және көміртек қаңқасының реттелу дәрежесін бағалайды. Графиттенген материалда (002) шағылуы байқалуы мүмкін, ал құрылымы ретсіз көміртекте кең дифракциялық максимумдар тән. Қабатаралық арақашықтық Брэгг заңымен анықталады: $n\lambda = 2d \sin\theta$, мұнда λ — рентген сәулесінің толқын ұзындығы, d — жазықтықтар аралығы, θ — дифракция бұрышы.

XRD-дің шектеуі: аморфты көміртектегі кең шыңдар бойынша күрделі фазалық құрамды нақтылау қиын. Сондықтан графиттену дәрежесін бағалауда XRD деректері Раман спектроскопиясымен бірге талданады.

4. Газ адсорбциясы: BET бет ауданы және кеуектілік

Кеуек құрылымы көбіне азоттың 77 K температурадағы адсорбция–десорбция изотермалары бойынша зерттеледі. Өлшеу алдында үлгі бақыланатын температурада газсыздандырылады. Изотермада адсорбцияланған газ мөлшерінің салыстырмалы қысымға (p/p_0) тәуелділігі тіркеледі. BET әдісі көпқабатты адсорбция моделіне сүйеніп, салыстырмалы меншікті бет ауданын S_BET (м²/г) есептейді [1].

IUPAC бойынша микрокеуектердің ені 2 нм-ден кіші, мезокеуектер 2–50 нм аралығында, ал макрокеуектер 50 нм-ден үлкен. Микрокеуектерде I типті изотермаға тән қысымның бастапқы аймағында жылдам толу байқалады; мезокеуекті материалдарда IV(a) типті изотерма және гистерезис ілмегі кездесуі мүмкін. Нақты үлгілерде бірнеше кеуек түрінің белгілері бірігуі ықтимал [1].



2-сурет. I және IV(a) типті газ адсорбциясы изотермаларының шартты көрінісі; үзілмелі сызық — десорбция тармағы.

Егер n_m — 1 г сорбентке шаққандағы моноқабат мөлшері (моль/г), N_a — Авогадро тұрақтысы, σ — адсорбат молекуласының көлденең қимасының ауданы (м²) болса, $S_BET = n_m \cdot N_a \cdot \sigma$. Бұл өрнек мәнді есептеудің физикалық негізін көрсетеді; іс жүзінде n_m BET түзулік аралығынан анықталады.

Өте микрокеуекті көміртек үшін BET нәтижесін барлық бетке қолжетімді «нақты аудан» деп қабылдау дұрыс емес: IUPAC мұндай жағдайда оны шартты, салыстырмалы BET ауданы ретінде қарастыруды ұсынады. Кеуек өлшемдерін анықтауда t-plot, DFT/NLDFT үлгілері, ал өте тар кеуектер үшін CO_2 адсорбциясы сияқты қосымша өлшеулер қолданылуы мүмкін [1].

5. Раман спектроскопиясы (Raman)

Раман әдісі лазер сәулесінің серпімсіз шашырауына негізделеді және көміртек қаңқасындағы sp^2-құрылымның реттелуі мен ақаулары туралы мәлімет береді. Көптеген графиттік көміртектерде G жолағы шамамен 1580 $см^{-1}$ аймағында, ал ақаулармен байланысты D жолағы шамамен 1350 $см^{-1}$ аймағында байқалады [3].

I_D/I_G қарқындылықтарының қатынасы ақаулықтың өзгерісін салыстырмалы бағалауға көмектеседі. Алайда бұл қатынастың жоғарылауы барлық материалдар үшін бірдей графиттену дәрежесін білдірмейді: лазер толқын ұзындығы, ақаулар мөлшері және көміртек құрылымының бастапқы күйі ескерілуі тиіс.

6. FTIR — инфрақызыл спектроскопия

FTIR беттік химиялық байланыстардың тербеліс жұтылуын тіркейді. Мысалы, O–H топтарының кең жолағы шамамен 3200–3600 $см^{-1}$, C=O байланыстары 1650–1750 $см^{-1}$, ал C–O тербелістері 1000–1300 $см^{-1}$ аймақтарында көрінуі мүмкін. Жолақтар үлгінің химиялық ортасына қарай ығысады және бір-бірімен қабаттасады. Сондықтан функционалдық топтарды сенімді тану үшін FTIR нәтижелерін XPS немесе титрлеумен салыстырады [4].

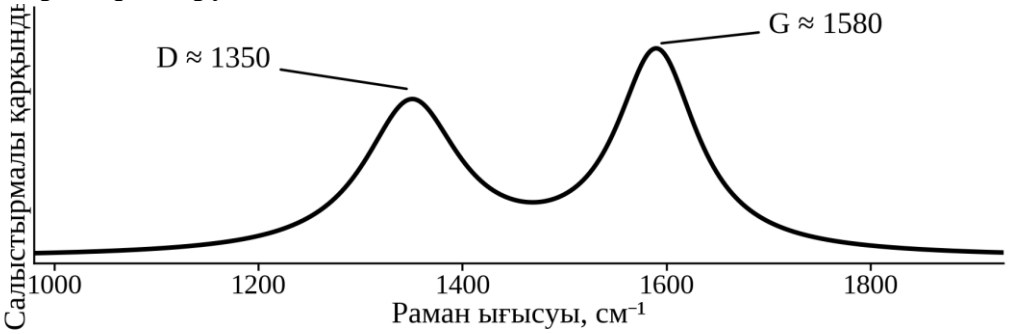
7. XPS және беттің элементтік-химиялық құрамы

Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS) үлгінің сыртқы бірнеше нанометріндегі элементтердің салыстырмалы құрамын және химиялық күйлерін сипаттайды. C 1s және O 1s сызықтарын талдау C–C/C=C, C–O, C=O сияқты компоненттерді сапалық тұрғыдан талқылауға мүмкіндік береді. Бірақ шыңдарды жеке компоненттерге бөлу модельге тәуелді, сондықтан нәтижелерді эталондық деректермен және басқа әдістермен тексеру керек [4].

8. Беттің қышқыл-негіздік қасиеттерін анықтау

Нөлдік заряд нүктесі (pH_pzc) сорбенттің орташа беттік заряды нөлге жақындайтын ерітінді pH мәнін көрсетеді; оны, мысалы, pH-дрейф әдісімен бағалайды. Дзета-потенциал суспензия бөлшектерінің сырғу жазықтығындағы электрлік потенциалымен байланысты. Бұл көрсеткіштер бір ұғым емес және ерітіндінің иондық күшіне тәуелді. Бем титрлеуі (Boehm) көміртек бетінің қышқылдық және негіздік орталықтарын жанама бағалайды.

9. Нәтижелерді бірге түсіндіру



3-сурет. Көміртекті материалдың шартты Раман спектрі: D және G жолақтарының орналасуы (эксперименттік дерек емес).

Әдіс	**Негізгі анықталатын сипаттама**	**Маңызды шектеуі**
SEM–EDS / TEM	Морфология, наноқұрылым, элементтер	Функционалдық топты тікелей ашпайды
XRD / Raman	Кристалдық реттелу және ақаулар	Ретсіз көміртекте талдау күрделі
N_2–BET / DFT	Бет ауданы, кеуек көлемі және өлшемі	Қолжетімсіз жабық кеуектер анықталмайды
FTIR / XPS	Беттік байланыстар және химиялық күйлер	Жолақтар мен шыңдар қабаттасуы мүмкін
pH_pzc / титрлеу	Зарядтық, қышқыл-негіздік қасиеттер	Ортаға және өлшеу шарттарына тәуелді

Мысал: көміртек сорбенті тотықтырылғаннан кейін FTIR мен XPS арқылы оттекті топтардың көбеюі, pH_pzc мәнінің ығысуы және BET ауданының өзгеруі анықталуы мүмкін. Егер металл катионының сорбциясы артса, мұны тек «бет ұлғайды» деп түсіндіруге болмайды: химиялық орталықтардың әсері де бағаланады. Сорбциялық сынақтар бірдей pH, концентрация, температура және жанасу уақытында жүргізілуі тиіс.

Қорытынды. SEM/TEM құрылымды көруге, XRD/Raman көміртек қаңқасын талдауға, BET кеуектілікті бағалауға, FTIR/XPS беттің химиясын анықтауға көмектеседі. Сенімді қорытынды бірнеше әдістің үйлесімді нәтижесіне негізделеді.

Бақылау сұрақтары

1. SEM және TEM айырмашылығы қандай? 2. BET қандай параметрді есептейді және микрокеуектерде қандай шектеуі бар? 3. D және G жолақтары нені сипаттайды? 4. FTIR мен XPS қандай ақпарат береді? 5. pH_pzc пен дзета-потенциал неге тең емес?

Ұсынылатын әдебиеттер

1. Thommes M. et al. Pure Appl. Chem. 2015;87:1051–1069. DOI:10.1515/pac-2014-1117. 2. Goldstein J. et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer, 2018. 3. Ferrari A. C., Robertson J. Phys. Rev. B. 2000;61:14095–14107. DOI:10.1103/PhysRevB.61.14095. 4. Catalysts. 2026;16:558. DOI:10.3390/catal16060558.