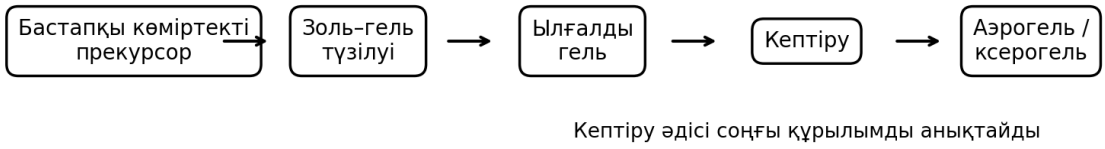
ДӘРІС 8. КӨМІРТЕКТІ АЭРОГЕЛЬДЕР МЕН КСЕРОГЕЛЬДЕР

Дәрістің мақсаты: көміртекті аэрогельдер мен ксерогельдердің алыну жолдарын, кеуекті құрылымын, физика-химиялық және адсорбциялық қасиеттерін түсіндіру, олардың қолданылу салаларын салыстыру.

1. Жалпы түсінік және құрылымдық ерекшеліктер

Көміртекті аэрогельдер мен ксерогельдер – көміртекке бай үшөлшемді кеуекті қаңқасы бар жеңіл материалдар. Олар органикалық немесе көміртекті прекурсорлардан алдымен гель түзу, кейін еріткішті жою және қажет жағдайда карбонизациялау арқылы алынады. Материал қасиеттерін бастапқы құрам, гельдің торлану дәрежесі, кептіру тәсілі және термиялық өңдеу анықтайды.

Аэрогель – гельдегі сұйық фазаны қаңқаның шөгуін барынша шектейтін әдіспен (мысалы, аса критикалық кептірумен немесе лайықты мұздатып кептірумен) алмастыру нәтижесінде алынатын жоғары кеуекті материал. Ксерогель – сұйықтықты көбіне қалыпты қысымда буландырып кептіру арқылы алынатын гель; капиллярлық күштерден қаңқа едәуір тығыздалуы мүмкін. Бұл анықтамалар абсолют емес: нақты құрылым синтез жағдайына тәуелді.



1-сурет. Көміртекті гельдерді алудың жалпыланған технологиялық тізбегі

2. Негізгі алу кезеңдері

1) Золь–гель синтезі. Резорцин–формальдегид жүйесі, фенолдық шайырлар, биополимерлер немесе графен оксиді сияқты прекурсорлар байланысқан кеңістіктік тор түзеді. Реакцияның pH мәні, катализатор мөлшері мен температурасы бөлшек өлшеміне және тор тығыздығына әсер етеді.

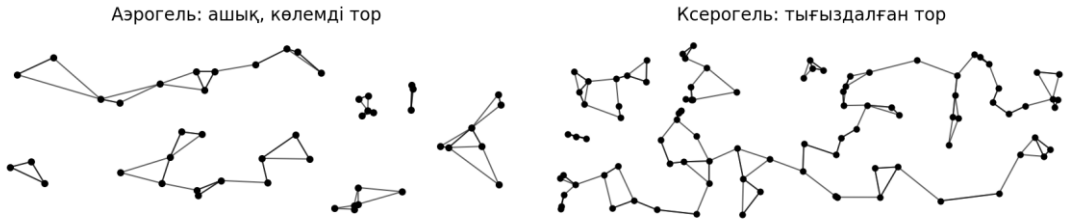
2) Гельді жетілдіру және еріткішті ауыстыру. Қаңқаны нығайту және кептіру кезіндегі кернеуді төмендету үшін гель белгілі уақыт ұсталып, қажет болса еріткіш алмастырылады.

3) Кептіру және карбонизация. Кептіру гельді аэрогельге не ксерогельге айналдырады; инертті атмосферадағы карбонизация органикалық қаңқаны көміртекті құрылымға түрлендіреді. Кейінгі CO_2/бу немесе химиялық активтендіру бет ауданын ұлғайта алады.

3. Аэрогельдер мен ксерогельдердің салыстырмалы сипаттамасы

Көрсеткіш	**Көміртекті аэрогель**	**Көміртекті ксерогель**
Кептіру	Шөгуді азайтатын әдістер	Көбіне буландырып кептіру
Құрылым	Ашық үшөлшемді тор жиі сақталады	Қаңқа шөгіп, тығыздалуы ықтимал
Кеуектілік	Жиі жоғары, кеңейген кеуек желісі	Синтезге тәуелді; кеуектер тарылуы мүмкін
Өндірістік ерекшелік	Кептіру күрделі әрі қымбат болуы мүмкін	Жабдық жағынан қарапайымдау

Аэрогельдің міндетті түрде ксерогельден жоғары меншікті бет ауданына ие болуы шарт емес: бұл қасиет карбонизация, активтендіру және микрокеуектердің қалыптасуына да тәуелді. Сондықтан нақты салыстыру үшін BET, жалпы кеуек көлемі және өлшем таралуы қатар қарастырылады.



2-сурет. Аэрогель мен ксерогель қаңқасының шартты құрылымдық айырмашылығы

4. Физика-химиялық қасиеттері

Меншікті бет ауданы (SBET, м²/г) – адсорбцияға қатыса алатын бетті сипаттайтын көрсеткіш; оны көбіне азот адсорбциясы арқылы BET әдісімен бағалайды. Алайда BET мәні барлық ластаушы үшін бірдей қолжетімді бет бар дегенді білдірмейді.

Кеуектер өлшемі бойынша IUPAC жіктемесі: микрокеуектер – 2 нм-ден кіші; мезокеуектер – 2–50 нм; макрокеуектер – 50 нм-ден үлкен. Микрокеуектер сыйымдылыққа, ал мезо- және макрокеуектер ерітінді компоненттерінің тасымалдануына ықпал етуі мүмкін.

Беттік функционалдық топтар. –OH, –COOH және C=O топтары гидрофильділікті, беттік зарядты және металл иондарымен әрекеттесуді өзгертеді. pH, нөлдік заряд нүктесі (pHpzc), иондық күш және ерітіндідегі бәсекелес иондар сорбцияға әсер етеді.

Механикалық және электрлік қасиеттері. Тығыздық, серпімділік, сығылуға төзімділік және электрөткізгіштік көміртектену дәрежесіне, қаңқа үздіксіздігіне және композиттік қоспаларға тәуелді. Аэрогельдердің жеңілдігі олардың сынғыштығын жоққа шығармайды.

5. Құрылымды зерттеу әдістері

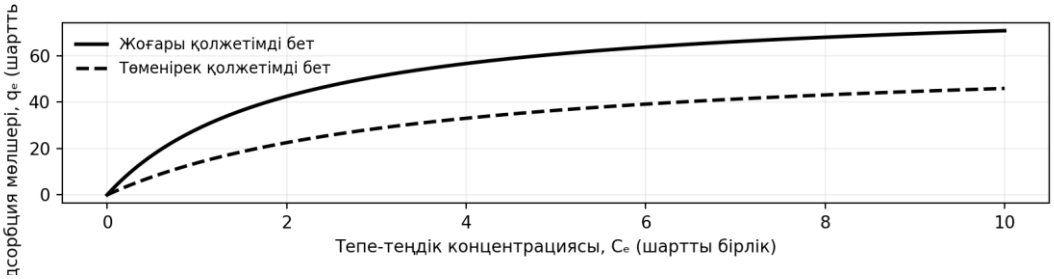
SEM/TEM – қаңқаның морфологиясы; N_2 адсорбциясы–десорбциясы – SBET және кеуек сипаттамалары; Raman спектроскопиясы – көміртектің реттелу дәрежесі (D және G жолақтары); FTIR – функционалдық топтар; XRD – құрылымдық реттелу; TGA – термиялық тұрақтылық пен массаның өзгеруі туралы мәлімет береді.

6. Адсорбция механизмдері және сандық бағалау

Көміртекті гельдер ластаушы заттарды кеуектерді толтыру, ван-дер-Ваальс әрекеттесулері, π–π әрекеттесуі, сутектік байланыс, электростатикалық тартылыс және беттегі топтармен комплекс түзу арқылы ұстай алады. Әр механизмнің үлесі ерітінді жағдайына және ластаушы табиғатына байланысты өзгереді.

Тепе-теңдік кезіндегі адсорбция сыйымдылығы: $q_e = (C_0 - C_e)V/m$, мұнда C_0 және C_e – бастапқы және тепе-теңдік концентрациялары (мг/л), V – ерітінді көлемі (л), m – құрғақ сорбент массасы (г); q_e – мг/г.

Мысал. $C_0 = 50$ мг/л, $C_e = 10$ мг/л, V = 0,10 л, m = 0,20 г болса, $q_e = (50 - 10) \times 0{,}10 / 0{,}20 = 20$ мг/г. Тазарту тиімділігі $\eta = (C_0 - C_e)/C_0 \times 100\% = 80\%$. Бұл – әдісті түсіндіруге арналған есептік мысал, нақты материалдың өлшенген нәтижесі емес.



3-сурет. Бет қолжетімділігінің адсорбцияға ықпалын көрсететін шартты изотермалар

7. Қолданылу салалары және шектеулері

Су тазарту. Функционалдандырылған көміртекті аэрогельдер мен ксерогельдер ауыр металл иондарын, бояғыштарды және кейбір органикалық ластаушыларды кетіруге зерттеледі. Мұнай өнімдерін сіңіру үшін гидрофобты және олеофильді беттер пайдалы болуы мүмкін; ал суда еріген иондар үшін беттегі белсенді топтар маңызды.

Басқа салалар. Көміртекті гельдер электродтарда, суперконденсаторларда, катализатор тасымалдағыштарында, газдарды бөлу және жылу оқшаулау жүйелерінде қолданылады. Іс жүзіндегі енгізу үшін механикалық беріктік, регенерация, құн, қауіпсіздік және бірнеше цикл бойы тиімділіктің сақталуы бағаланады.

Қорытынды

Көміртекті аэрогельдер мен ксерогельдердің басты айырмашылығы – гельді кептіру кезіндегі қаңқаның сақталу дәрежесінде. Сорбциялық тиімділікті тек материал атауымен емес, кеуек өлшемдерінің таралуы, меншікті бет ауданы, функционалдық топтары және жұмыс ортасымен бірге бағалау қажет.

Бақылау сұрақтары

1. Аэрогель мен ксерогель қандай кезеңде бір-бірінен ерекшеленеді? 2. Кептірудің кеуек құрылымына әсері қандай? 3. Микро- және мезокеуектердің сорбциядағы рөлі қандай? 4. Адсорбция сыйымдылығы қалай есептеледі? 5. Көміртекті гельдерді зерттеуде қандай әдістер қолданылады?

Ұсынылатын әдебиеттер

1. Pierre A. C., Pajonk G. M. Chemistry of Aerogels and Their Applications. Chemical Reviews, 2002, 102, 4243–4265. 2. Pekala R. W. Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde. Journal of Materials Science, 1989, 24, 3221–3227. 3. Thommes M. et al. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 2015, 87, 1051–1069.