Дәріс 10.

Көміртекті адсорбенттер: белсендірілген (активтелген) көмір, графен, нанотүтікшелер.

Дәрістің жоспары:

1 Көміртекті адсорбенттердің жалпы сипаттамасы

2 Белсендірілген көмір: алу әдістері және құрылымы

3 Графен және оның туындылары

4 Көміртекті нанотүтікшелер, салыстырмалы сипаттама

Көміртекті адсорбенттер — ең көп қолданылатын адсорбенттер тобы. Оларға белсендірілген көмір, күйе, көміртекті талшықтар, графен, графен оксиді және көміртекті нанотүтікшелер жатады. Көміртектің артықшылықтары: химиялық тұрақтылығы, ыстыққа және қышқыл-сілтілі ортаға төзімділігі, беті полярсыз болғандықтан органикалық заттарды жақсы адсорбциялайтындығы, бетін модификациялауға болатындығы.

1 Көміртекті адсорбенттердің жалпы сипаттамасы

Көміртекті адсорбенттердің беті негізінен sp^2-гибридтелген көміртек атомдарынан тұрады. Беті графит жазықтығына ұқсас болғандықтан, олар гидрофобты, ал молекулалармен әрекеттесуі дисперсиялық күштерге негізделген. Сондықтан көмір суда еріген органикалық заттарды (бояулар, фенолдар, пестицидтер) және газдағы бу түріндегі ұшқыш органикалық қосылыстарды жақсы сіңіреді. Көміртек бетінде оттегі, азот және басқа гетероатомдардан тұратын функционалды топтар болады. Олар адсорбенттің полярлығын, беттік зарядын және иондармен әрекеттесуін өзгертеді.

2 Белсендірілген көмір: алу әдістері және құрылымы

Белсендірілген көмірді әртүрлі көміртекті шикізаттан алады: кокос қауашағы, ағаш, тас көмір, торф, полимерлер, ауыл шаруашылығы қалдықтары. Оның екі негізгі әдісі бар.

Физикалық белсендіру екі кезеңнен тұрады. Алдымен шикізатты инертті ортада 400–800 °C температурада карбондайды (пиролиз): ұшқыш заттар шығып, көміртекті қалдық қалады. Одан кейін оны 800–1000 °C температурада су буымен немесе CO2-мен белсендіреді. Бұл кезде көміртек ішінара газға айналады және кеуектер ашылады:

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad C + CO_2 \rightarrow 2\ CO \qquad (1)$$

Бұл реакциялар эндотермиялық (шамамен +131 және +172 кДж/моль). Көміртектің жанып кеткен үлесін күйіп кету дәрежесімен (burn-off) өрнектейді:

$$BO = (m_0 - m) / m_0 \cdot 100\ \% \qquad (2)$$

Мұндағы m0 — белсендіруге дейінгі, m — кейінгі масса. Күйіп кету дәрежесі артқанда кеуек көлемі мен беті алдымен артады, кейін кеуектер кеңейіп, қабырғалары бұзылады да, көрсеткіш төмендейді. Сондықтан оңтайлы шарт таңдау керек.

Химиялық белсендіруде шикізат белсендіргішпен (H3PO4, ZnCl2, KOH) араластырылып, шамамен 400–900 °C температурада өңделеді. KOH арқылы белсендіру кезінде мына реакция жүреді деп есептеледі: 6 KOH + 2 C → 2 K + 3 H2 + 2 K2CO3. Бұл әдіс төмен температурада жоғары беті бар (3000 м²/г-ға дейін) көмір алуға мүмкіндік береді, бірақ белсендіргішті жуып шығару және қалдықты қайта өңдеу қажет.

Құрылымы. Белсендірілген көмір кішкентай турбостратты (ретсіз орналасқан) графит микрокристалдарынан тұрады. Кеуектері көбіне саңылау тәрізді деп қабылданады, микро- және мезокеуек қатар болады. Кеуек көлемі мен таралуы шикізатқа және белсендіру шартына байланысты. Көмірдің сапасын жоғарыда айтылған N2 изотермасынан басқа иод саны (мг/г, әдетте 800–1200 шамасында), метилен көгі саны, күлділігі және тығыздығы арқылы да бағалайды. Бөлшек өлшемі бойынша ұнтақты (PAC), түйіршікті (GAC) және экструзиялық (цилиндр тәрізді түйіршіктер) көмір болады.

Беттік химия. Оттекті топтар (карбоксил, лактон, фенол, карбонил, хинон) көмірдің қышқылдық қасиетін береді, ал көміртектің π-электрондары мен пирон типті топтар негіздік қасиет береді. Оларды Беме титрлеуі, ИК және РФС әдістерімен зерттейді. Тотықтырғыштармен (HNO3, H2O2) өңдеу қышқылдық топтарды көбейтеді, pHpzc-ті төмендетеді және металл иондарының адсорбциясын арттырады. Ал азотпен қыздыру (термиялық өңдеу) беттің гидрофобтылығын арттырады.

3 Графен және оның туындылары

Графен — sp²-көміртек атомдарының бір атомдық қабаты, бал ұясы тәрізді торды құрайды. Оны 2004 жылы Новоселов пен Гейм графиттен бөліп алды. Идеал графеннің екі жағы да қол жетімді болғандықтан, оның теориялық меншікті беті мына геометриялық есептен шығады. Бір көміртек атомына шамамен 0,0262 нм² аудан келеді:

$$S = 2\,N_A\,A / M_C \approx 2 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23} \cdot 0{,}0262 \cdot 10^{-18} / 12{,}01 \approx 2630\ м^2/г \qquad (3)$$

Мұндағы A — бір атомға келетін аудан, MC — көміртектің молярлық массасы, екі коэффициенті екі жақ бетті ескереді. Іс жүзінде графен парақтары Ван-дер-Ваальс күштерінің әсерінен жиналып, қайта қабаттасады (restacking), сондықтан өлшенген бет теориялық мәннен аз болады. Қайта қабаттасуды азайту үшін графен

аэрогельдері, көпіршікті құрылымдар, аралық қабаттарға бөгде бөлшектерді енгізу қолданылады.

Адсорбентте көбіне графен оксиді (GO) және тотықсызданған графен оксиді (rGO) қолданылады. GO бетінде оттекті топтар (–OH, эпоксид, –COOH) көп, сондықтан ол гидрофильді, суда жақсы дисперсияланады және металл иондары мен катионды бояуларды жақсы адсорбциялайды. Тотықсыздандыру оттекті топтарды азайтып, гидрофобтылық пен электр өткізгіштікті арттырады. Графен негізіндегі материалдар суды тазартуда, газ адсорбциясында, суперконденсаторларда және сенсорларда зерттелуде.

4 Көміртекті нанотүтікшелер, салыстырмалы сипаттама

Көміртекті нанотүтікшелер (КНТ) — графит қабатының цилиндрге оралуынан алынған материал (4-дәріс, көміртекті наноматериалдар курсы). Бір қабырғалы (БҚКНТ) және көп қабырғалы (ККҚНТ) түтікшелер болады. КНТ шоғырында адсорбция төрт түрлі орындарда жүреді: түтіктің сыртқы бетінде, шоғырдағы түтіктер арасындағы арналарда, шоғырдың сыртқы бетіндегі ойықтарда және (түтіктің ұшы ашық болса) ішкі қуыста. Түтіктің ұшын ашу үшін тотықтырғыш өңдеу қолданылады. Жеке БҚКНТ үшін геометриялық есептен шығатын теориялық бет шамамен 1300 м²/г болады, ал нақты бет шоғырлануға және тазалығына байланысты бұдан аз.

КНТ бетін ковалентті (карбоксилдеу, аминдеу) және коваленттік емес (π–π әрекеттесу, беттік-активті заттар) жолмен модификациялайды. Ол дисперсияны жақсартады және белгілі молекулаларға талғампаздықты арттырады. КНТ ауыр металдарды, органикалық бояуларды, газдарды (CO2, CH4, H2), дәрілік заттарды адсорбциялау үшін зерттелген. Практикалық қиындықтар — жоғары құны, шоғырлану және қалдық катализатор қоспаларын тазалау. Үш адсорбентті салыстыру 10.1-кестеде берілген.

Кесте 10.1 – Көміртекті адсорбенттердің салыстырмалы сипаттамасы

Сипаттама	Белсендірілген көмір	Графен (және оның туындылары)	Көміртекті нанотүтікшелер
Меншікті бет	Әдетте 500–1500 м²/г, химиялық белсендіруде 3000 м²/г-ға дейін	Теориялық 2630 м²/г, нақтыда агрегацияға байланысты аз	Тәжірибеде шамамен 200–1000 м²/г
Кеуектер	Микро- және мезокеуектер, кең таралу	Қабаттар арасы, агрегат кеуектері	Түтік арасы, ішкі қуыс, шоғыр арасы

Сипаттама	Белсендірілген көмір	Графен (және оның туындылары)	Көміртекті нанотүтікшелер
Артықшылығы	Арзан, кең өндіріледі, жоғары сиымдылық	Жоғары теориялық бет, өткізгіштік, функционалдау мүмкіндігі	Иілгіш өткізгіш құрылым, беріктік, функционалдау
Кемшілігі	Кеуек өлшемін дәл бақылау қиын	Қабаттардың қайта жиналуы (restacking), құны	Құны, шоғырлануы, тазалау қиындығы

Тәжірибеде белсендірілген көмір арзандығы мен қол жетімділігі арқасында көлемді қолданыс табады, ал графен мен КНТ жоғары технологиялық қосымшаларда және арнайы бетті функционалдауды талап ететін жүйелерде қолданылады.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Белсендірілген көмірді алудың физикалық және химиялық әдістерінің айырмашылығы неде?
2. Күйіп кету дәрежесі дегеніміз не және ол кеуектілікке қалай әсер етеді?
3. Көмір бетіндегі функционалды топтар адсорбцияға қалай әсер етеді?
4. Графеннің теориялық меншікті бетін қалай есептейді?
5. КНТ шоғырында адсорбция қандай орындарда жүреді?

Әдебиеттер:

1. Marsh H., Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon. Amsterdam: Elsevier, 2006.

2. Bansal R.C., Goyal M. Activated Carbon Adsorption. Boca Raton: CRC Press, 2005.

3. Boehm H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon, 1994, Vol. 32, P. 759–769.

4. Novoselov K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science, 2004, Vol. 306, P. 666–669.

5. Peigney A., Laurent Ch., Flahaut E., Bacsa R.R., Rousset A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes // Carbon, 2001, Vol. 39, P. 507–514.

6. Stoller M.D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R.S. Graphene-based ultracapacitors // Nano Letters, 2008, Vol. 8, P. 3498–3502.