

Дәріс 14. Көміртекті аэрогельдерді синтездеуде қолданылатын «жоғарыдан-төмен» және «төменнен-жоғары» тәсілдері және оларға жататын әдістер.

Көміртекті аэрогельдерді алу жолдары үш кезеңнен тұрады: полимерлеу, кептіру және карбонизация.

Прекурсорлардың гель түзуі

Полимерлену сатысында молекулалардың полимерленуі және қосылуы арқылы гидрогель түзіледі. Полимерлену үш бөлек химиялық реакцияны қамтиды. Бірінші, альдегидтен алынған гидроксиметил (-CH₂OH) және гидроксил (-OH) топтары қосылады. Екінші, гидроксиметилрезорцинол кейіннен метилен (-CH₂-) және метилен эфирін алу үшін (-CH₂OCH₂-) конденсацияланады. Ақырында, гидрогельдің үш өлшемді құрылымының қалыптасуы қосылу мен агломерация есебінен жүреді [1].

Қосылу кезеңін бастау үшін сілтілі катализатор ретінде натрий гидроксиді (NaOH), натрий карбонаты (Na₂CO₃), калий карбонаты (K₂CO₃) және кальций гидроксиді (Ca(OH)₂) пайдаланылады. Күшті нуклеофильді қосылуға қабілетті резорцинол анионы сілтілі жағдайларда түзіледі. Кәдімгі байланыс болған кезде, қышқылдық катализаторлар формальдегидті резорцинолға қосу реакциясын электрофильді катализдеу үшін қолданылды [2]. Органикалық көміртекті аэрогельдер дәстүрлі түрде алынған әртүрлі катализаторларды қолдана резорцин мен формальдегидті полимерлеу арқылы алынды [3]. Органикалық аэрогельдерді алу үшін басқа да ароматты альдегид булары қолданылады: меламин мен формальдегид, фенол және формальдегид, фенол және фурфурол, сондай-ақ крезол және формальдегид. Полимерлер, бейорганикалық тұздар және керамикалық нанобөлшектер сияқты үлгілер де бөлшектер көміртекті аэрогельдің синтезінде қатыса алады. Осы типті көміртекті аэрогельдер кеуек өлшемдерінің тар таралуын, реттелген кеуекті құрылымды және механикалық иілгіштікті [4] көрсетеді.

Кептіру

Кептіру процесі көміртекті аэрогель өнімдерінің текстуралық қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Еріткіште гидрогель жойылып, тек қатты жақтауы қалады. Демек, аэрогельдің кеуекті құрылымын бұзбай кептіру жақсы текстуралық қасиеттері үшін маңызды. Көміртекті аэрогельдерді кептіру әдістері үш түрге бөлінеді: сублимациялық *кептіру*, *суперкритикалық кептіру және бөлме температурасында кептіру*. Кептірілген гель өнімдері кептіру әдісіне сәйкес жіктеледі: *аэрогельдер (өте критикалық кептіру)*, *криогельдер (мұздатып кептіру)* және *ксерогельдер (кептіру пеші)*. Үш әдістің бірімен кептірілген гельдер кеңінен таралған аэрогельдер деп те аталады [5].

Карбонизация процесі

Кептіруден кейін инертті атмосферада (N₂ немесе Ar) 773-2773 К-де пиролиз арқасында аэрогельдің механикалық тұрақтылығын жақсартуға болады. Аэрогельдердің микрокеуекті қасиеттеріне ең алдымен карбонизация процесі әсер етеді, ал мезокеуектер мен макрокеуектер бастапқы дайындау немесе кептіру кезінде көбірек зардап шегеді [6, 7]. Сутегі мен оттегінің функционалды топтары карбонизация кезінде газдарға ыдырап, кеуекті және көміртекті 3D торларын түзеді [8]. Әртүрлі жағдайларда карбонизацияланған көміртекті аэрогельдер физикалық қасиеттерімен айтарлықтай ерекшеленеді. 1473 К-нен жоғары температурада карбонизация, көміртекті жақтаудың шамадан тыс тығыздалуынан, аэрогельдің меншікті бетінің ауданын айтарлықтай азайтады. Сонымен қатар, 2273 К жоғары температура толық графиттенуге әкелді, бұл электр өткізгіштігін айтарлықтай арттырады [9, 10]. Демек, жоғары спецификаға қол жеткізу үшін тиісті температуралар, ал электрохимиялық қолдану үшін бетінің ауданы және жоғары электр өткізгіштігі қажет. Көміртекті аэрогельдер микрокеуектерді көбейтіп, бетінің нақты ауданын ұлғайту үшін физикалық немесе химиялық

түрде калий (KOH) немесе натрий гидроксиді (NaOH), көмірқышқыл газы (CO₂) және су (H₂O) белсендіріледі. Көміртекті аэрогельдерді белсендіру беткі қабаттарға кеуектер және өнімдердің таралуын бақылау үшін керек.

Әдебиеттер тізімі:

- [1] Lee J.-H., Park S.-J. (2020) Recent advances in preparations and applications of carbon aerogels: A review. *Carbon* 163:1-18. doi:10.1016/j.carbon.2020.02.073.
- [2] Li T., Cao M., Liang J., Xie X., Du G. (2017) Mechanism of Base-Catalyzed Resorcinol-Formaldehyde and Phenol-Resorcinol-Formaldehyde Condensation Reactions: A Theoretical Study. *Polymers*, 9(12): 426. doi:10.3390/polym9090426,
- [3] Zhang H., Feng J., Li L., Jiang Y., Feng J. (2019) Controlling the microstructure of resorcinol–furfural aerogels and derived carbon aerogels via the salt templating approach. *RSC Advances*, 9(11): 5967–5977. doi:10.1039/c9ra00238c,
- [4] Chen Y., Zhang Z., Lai Y., Shi X., Li J., Chen X., Li J. (2017) Self-assembly of 3D neat porous carbon aerogels with NaCl as template and flux for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 359, 529–538. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.05.06,
- [5] White R.J., Brun N., Budarin V.L., Clark J.H., Titirici M.-M. (2014) Always Look on the “Light” Side of Life: Sustainable Carbon Aerogels. *ChemSusChem*, 7(3): 670–689. doi:10.1002/cssc.201300961,
- [6] Lin C., Ritter J.A. (2000) Carbonization and activation of sol–gel derived carbon xerogels. *Carbon*, 38(6): 849–861. doi:10.1016/s0008-6223(99)00189-x,
- [7] Yamamoto T., Nishimura T., Suzuki T., Tamon H. (2001) Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol–gel polycondensation and freeze drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288(1-3): 46–55. doi:10.1016/s0022-3093(01)00619-6,
- [8] Zhang F., Liu T., Zhang J., Cui E., Yue L., Jiang R., Hou G. (2019) The potassium hydroxide-urea synergy in improving the capacitive energy-storage performance of agar-derived carbon aerogels. *Carbon*. doi:10.1016/j.carbon.2019.03.011.
- [9] Gutiérrez-Pardo A., Ramírez-Rico J., Cabezas-Rodríguez R., Martínez-Fernández J. (2015) Effect of catalytic graphitization on the electrochemical behavior of wood derived carbons for use in supercapacitors., *Journal of Power Sources*, 278:18-26. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.12.03.
- [10] Paliotta L., De Bellis G., Tamburrano A., Marra F., Rinaldi A., Balijepalli S. K., Sarto M. S. (2015) Highly conductive multilayer-graphene paper as a flexible lightweight electromagnetic shield. *Carbon*, 89, 260–271. doi:10.1016/j.carbon.2015.03,