

Лекція 6

Тема лекції: “Пористі вуглецеві матеріали”

В даній лекції ставиться мета ознайомити студентів із сучасними методами одержання синтетичних вуглецевих матеріалів. Вуглець, що утворюється при неповному згоранні деревини, був одним із перших неорганічних матеріалів якого людина, на різних етапах цивілізаційного розвитку, використовувала у повсякденному житті. У давні часи деревним вугіллям присипали рани для їх прискороного загоювання, його застосовували при виробництві заліза, приготуванні пороху тощо.

На даний час пористий вуглецевий матеріал (ПВМ) широко використовують як сорбент у різних галузях промисловості, медицині, аналітичній хімії. Ним розділяють і очищують гази, вилучають домішкові компоненти з розчинів. Вуглецевими сорбентами очищують воду від органічних забруднювачів, йонів важких металів та радіонуклідів.

На основі ПВМ виготовляють електроди електрохімічних конденсаторів (суперконденсаторів) гальванічних джерел електричної енергії, паливних елементів. Пористий вуглець зайшов широке застосування у медичній практиці як ентеро- та гемосорбент.

План лекції:

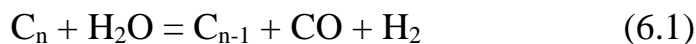
- 1.Методи одержання пористих вуглецевих матеріалів**
- 2.Будова вуглецевих матеріалів, одержаних термолітичним розкладом вуглеводів**

Зміст лекції

1. Методи одержання пористих вуглецевих матеріалів

Велика кількість публікацій за останнє десятиліття стосується одержання пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ) із природної сировини. Для їх синтезу використовують нафтову смолу, деревину, горіхову шкарлупу, торф, зерна кукурудзи, листя, гранульовану каву, соломку, тощо. Одержаний внаслідок карбонізації природної сировини ВМ має недостатньо високий об'єм пор і низьку питому поверхню.

Для створення в матеріалі розвиненої мережі мікропор із радіусом < 1 нм природні або синтетичні вуглецеві матеріали активують при температурі $750-1000$ °С, шляхом їх реакційної взаємодії з молекулами Оксигену, водяної пари або вуглекислого газу:



Для реалізації цього методу необхідне спеціальне технологічне обладнання. Під час активації ВМ по мірі зростання пористості збільшується ступінь його обгорання. За весь процес активації матеріал втрачає $40-70$ % своєї маси. Вуглецевий матеріал, отриманий карбонізацією целюлози (бавовняної тканини), після активації за температурі 800 °С в атмосфері CO_2 упродовж 6 годин, збільшує свою питому поверхню від 450 до 1450 $m^2 \cdot g^{-1}$.

В останні роки як електродний матеріал для виготовлення електрохімічних конденсаторів (ЕК) використовують вуглець, що залишається після екстрагування атомів металу з його карбіду. Для екстрагування атомів металу карбідний матеріал за високих температур прожарюють в атмосфері хлору:



Зокрема, ВМ одержаний із SiC- прекурсору, мав об'єм пор $0,53$ $cm^3 \cdot g^{-1}$ і питому поверхню 1050 $m^2 \cdot g^{-1}$. В $1M$ H_2SO_4 електроліті питома ємність суперконденсаторів із електродами на основі вуглецю з карбідів B_4C , SiC, ZrC, Ti_2AlC і TiC відповідно становила 147 , 153 , 160 , 175 та 196 $F \cdot g^{-1}$.

Для одержання просторово-впорядкованих мезопористих вуглецевих матеріалів застосовують метод матричного (екзотемплатного) синтезу. Суть цього методу полягає в тому, що однорідні за розміром мезопори матеріалу-матриці заповнюють органічною речовиною, яка внаслідок подальшого термолітичного розкладу трансформується у вуглець. Одержаний таким способом ВМ відтворює обернену пористу структуру вихідної матриці. Після

хімічного розчинення і вилучення матеріалу-матриці її пористі створюють вуглецевим каркасом, а на місці вилученої речовини виникає вільний об'єм у вигляді пор і каналів. Матриці-темплати повинні бути хімічно інертними по відношенню до вуглецевих прекурсорів, жаростійкими і здатними розчинятися внаслідок дії хімічних реагентів та вимиватися з об'єму ВМ.

Вперше синтез ПВМ із використанням жорсткої екзотемплати був проведений шляхом просочування силікагелю фенольною смолою з наступною карбонізацією полімеру і видаленням кремнезему. Після цієї публікації для одержання просторово-впорядкованих вуглецевих структур як екзотемплати почали застосовувати цеоліти, мезопористі кремнеземи і пористий оксид алюмінію, мембрани з полістиролу тощо. Вуглецеві структури в цих матрицях відтворювали з використанням сахарози, фурфурилового спирту, акрилонітрилу, пропілену, пірену, вінілацетату, ацетонітрилу.

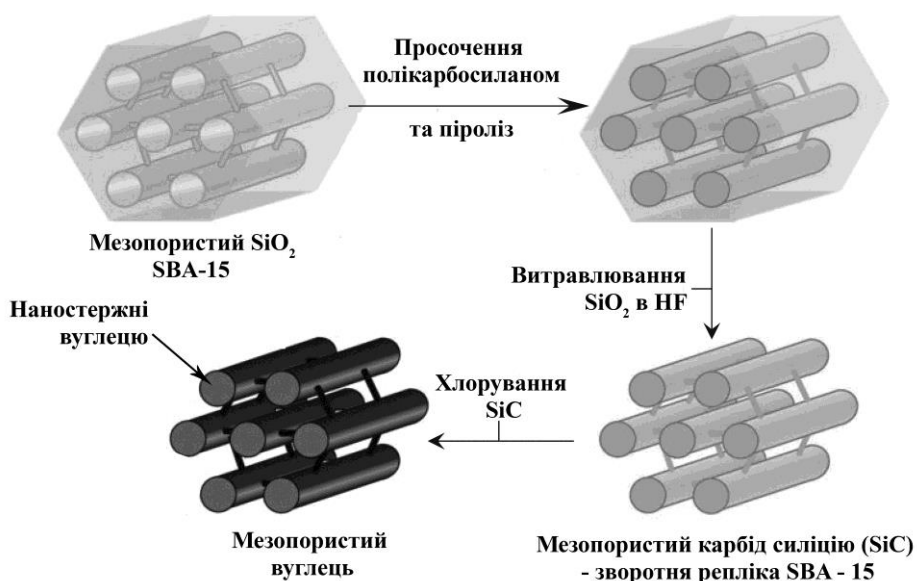


Рис. 6.1. Схема одержання просторово-впорядкованого ПВМ з мультимодальними порами

Карбонізацією сахарози в об'ємі мезопористих молекулярних сит MCM-48 і KIT-6 були синтезовані зразки найбільш досконало впорядкованих

ПВМ з питомою поверхнею відповідно 1420 і $1550 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ та об'ємом пор $0,85$ і $1,88 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Пори в матеріалах мали розмір відповідно $2,1$ і $3,8 \text{ нм}$. Ці вуглецеві структури досліджувались як адсорбенти водню.

Суттєве підвищення питомої ємності суперконденсаторів можна досягнути при використанні ПВМ з великими каналними порами. Такий морфологічний стан електродного матеріалу досягається спочатку заповненням об'єму циліндричних мезопор кремнеземної екзотемплати полікарбосиланом, подальшою його термодеструкцією та утворенням в об'ємі матриці карбиду кремнію, вилученням із композиційного матеріалу кремнеземної фази та екстрагуванням з наночастинок карбиду кремнію атомів атомів Si внаслідок прожарювання SiC в атмосфері хлору за температури 700°C (рис.2). Об'єм пор волокнистого вуглецю становив $1,4\text{-}2,0 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, а питома поверхня – $2250\text{-}2729 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Суперконденсатори з електродами на основі нановолокнистого вуглецю в 1 етил-3метилімідазоліновому тетрафторборатному електроліті мали питому ємність $180 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ і $200 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ в $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ електроліті. Характерно, що 85-90 % ємності цих конденсаторів може розряджатися густиною струму від $0,1$ до $20 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$.

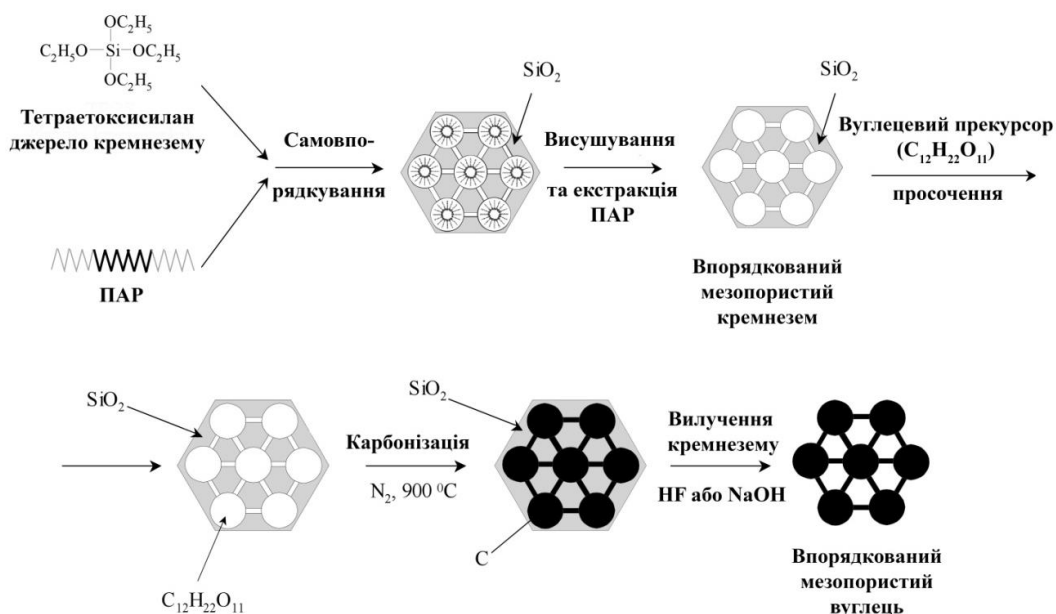


Рис. 6.2. Схема синтезу впорядкованого мезопористого вуглецю

Висока вартість екзотемплат і вуглецевих прекурсорів обмежує можливість одержання промислових партій ПВМ та виготовлення на їх основі електродів електрохімічних конденсаторів. В останній час більшість дослідників сходяться на тому, що дешевий піролізний вуглець із неупорядкованою структурою є найбільш привабливим матеріалом для подальшого модифікування його структурно-морфологічних характеристик і використання як електродного матеріалу для суперконденсаторів. Ефективне корегування пористості ВМ можна здійснювати методом внутрішнього темплатування (ендотемплатування). Для ендотемплатування вуглецевих прекурсорів використовують наночастинки аморфного або кристалічного кремнезему, анодного оксиду алюмінію, силікагелю або алюмосилікагелю.

Дослідники в рідкий вуглецевий прекурсор (суміш резорцину і фенолфталеїну) вмішували наночастинки глобулярного кремнезему. Кремнеземну фазу з карбонізованого матеріалу вимивали 15 % розчином флуоридної кислоти (рис .6.2). Як темплату використовують кремнезолі Ludox AS-30 і Ludox AS-40 із розмірами частинок відповідно 13 і 24 нм. Розмір пор у дослідних зразках синтезованого ПВМ відповідав розміру частинок кремнезему. Зразки вуглецю мали питому поверхню 418 і 425 м²·г⁻¹ та об'єм пор 0,91 і 1,57 см³·г⁻¹.

Оригінальний спосіб темплатування передбачає сополімеризацію/співконденсацію вуглецевого прекурсорю з тетраетоксісиланом Si(OC₂H₅)₄ або тетраметоксісиланом Si(OCH₃)₄.

Для ендотемплатування вуглецевих прекурсорів використовують також поверхнево-активні речовини або триблок-сополімери, наприклад Pluronic або Lutrol. У публікаціях таке темплатування називають “м'яким”. На початковій стадії нагрівання полімерного композиту “м'який” темплатний компонент деградує і вилучається. Це обумовлює формування на стадії карбонізації полімеру просторово-впорядкованого мезопористого вуглецю. При синтезі ПВМ вказаним методом використовують переважно триблок-сополімер: поліетиленоксид-поліпропіленоксид-поліетиленоксид із

загальною формулою $(\text{PEO})_m\text{-(PPO)}_n\text{-(PEO)}_m$, де $m = 106$ і $n = 70$ (Pluronic F 127); $m = 20$ і $n = 70$ (Pluronic F 123); $m = 132$ і $n = 50$ (Pluronic F 108). Для прискореного дегідратування і карбонізації триблок-сополімеру в склад полімерного композиту вводять H_2SO_4 або KOH . Основний вуглецевий прекурсор утворюється, наприклад, внаслідок поліконденсації фенолу, активованого формальдегідом (молярне співвідношення 1:1). Карбонізація полімерного композиту, в якому темплатою є триблок-сополімер Pluronic F 127, а активатором – кислота, забезпечує утворення ПВМ з порами розміром 8 нм. У випадку застосування лужного активатора, пори в матеріалі мають розмір 4 нм.

Для одержання мікрomezопористого вуглецю використовують спосіб “м’якого” темплатування полімеру, одержаного з флороглюценолу і формальдегіду. Карбонізацію полімеру проводять за температури 900°C . Далі вуглець імпрегнують розчином KOH та прожарюють за температури 700°C (Рис. 3).

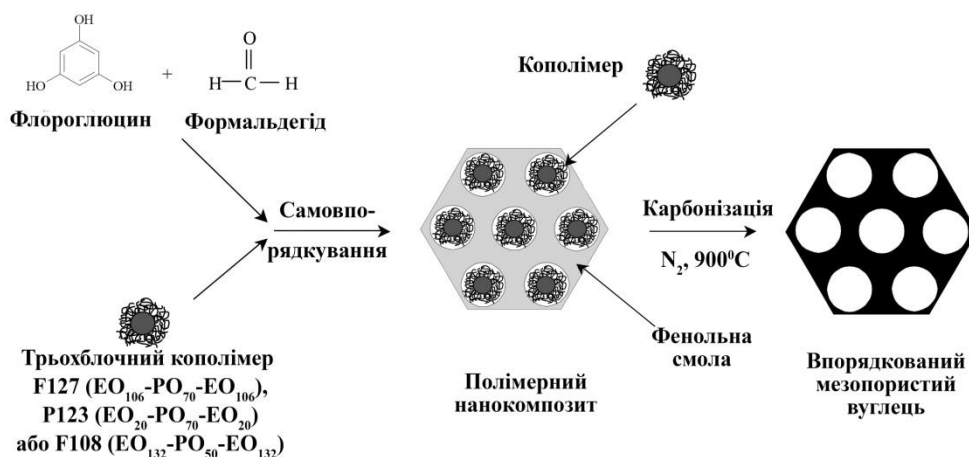


Рис. 6.3. Схема синтезу ВМ методом “м’якого” темплатування вуглецевого прекурсору

Синтезований ПВМ із бімодальною пористістю мав питому поверхню $2199 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. При загальному об’ємі пор $1,20 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, мікропори у матеріалі займали $0,96 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

При одержанні ПВМ функції ендотемплати та активуючого агенту можуть виконувати сполуки KOH , K_2CO_3 , CaCl_2 , K_2SO_4 , H_3PO_4 , ZnCl_2 . Зокрема ПВМ із об'ємом пор $0,7 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ та питомою поверхнею $2700 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ отримують карбонізацією деревини просоченою ZnCl_2 . На основі крохмалю з використанням активаторів KOH , ZnCl_2 та $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ були синтезовані ВМ для електродів ЕК.

Уявлення про вплив домішкових атомів (гетероатомів) на каталітичні, електровідновлювальні та сорбційні властивості пористих вуглецевих матеріалів сформулював Стрелко. Цей вплив автор пов'язує з характером їх участі в π -супряженні з графеновими площинами С-матриці, що обумовлює зміну енергетичного стану турбостратної структури мікрокристалітів, роботу виходу електрона з вуглецевої матриці, ширину забороненої зони. Зокрема, включення в графітоподібну структуру атомів N звужує ширину забороненої зони вуглецю, що забезпечує більшу рухливість електронів (зарядів) в С-матриці та зменшує роботу виходу електронів, наприклад, на межі вуглець-рідка фаза. Аналогічний вплив на фізико-хімічні властивості ПВМ можуть чинити гетероатоми O, S, P і В.

Нітрогенвмісні ПВМ для ЕК отримують шляхом прямого піролізу динатрієвої магнієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти. Одержаний за температури піролізу 700°C допований ПВМ мав питому поверхню $1258 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ та вміст Нітрогену 5,43 ат. %. Питома ємність ЕК з електродом на основі нітрогенвмісного ПВМ в 6М KOH електроліті становила $281 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Це значення ємності включає ємність подвійного електричного шару (ПЕШ) та псевдоємність, яка виникає внаслідок окиснювально-відновних реакцій на межі розділу фаз.

Просторово-впорядковані борвмісні ПВМ для електродів ЕК були отримані карбонізацією сахарози в присутності борної кислоти. Синтез проводили в об'ємі екзотемплат ММС типу SBA-15. Питома поверхня допованого ПВМ становила $870 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а об'єм пор – $1,2 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Матеріал містив 1,0-1,5 мас. % Бору. ЕК з електродами на основі борвмісного ПВМ у

1M H₂SO₄ електроліті мали питому ємність 320 Ф·г⁻¹. Ємність цих конденсаторів обумовлена не лише ємністю ПЕШ, але й так званою міжфазною ємністю (псевдоємністю), пов'язаною з реакційною активністю поверхневих функціональних груп.

Фосфорвмісний вуглець синтезували, наприклад, термолітичним розкладом сахарози в присутності фосфатної кислоти. Сорбент мав високу катіонообмінну ємність (до 5,9 ммоль·г⁻¹). Його загальний об'єм пор становить 0,80 см³·г⁻¹, а об'єм мікропор – 0,50 см³·г⁻¹. Даний матеріал є ефективним сорбентом для вилучення з водних розчинів йонів важких металів.

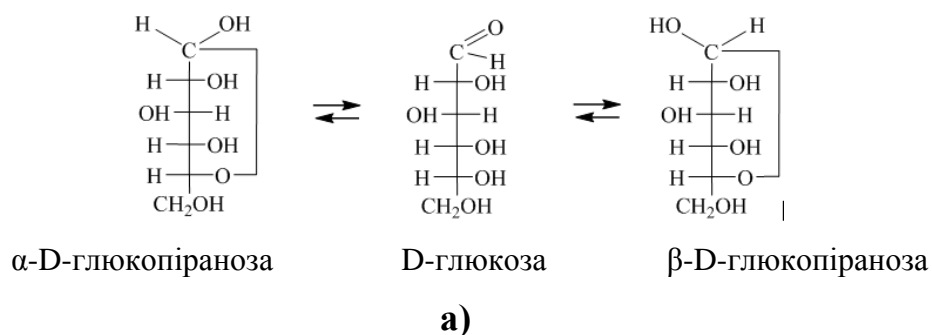
2. Будова вуглецевих матеріалів, одержаних термолітичним розкладом вуглеводів

На даний час з'ясовано, що фізико-хімічні властивості синтетичних ПВМ у значній мірі пов'язані з будовою та хімічним станом вихідної сировини. Однією з головних ознак придатності органічної сировини як прекурсору для одержання ВМ із необхідними морфологічними та електрофізичними властивостями є її циклічна будова. При термолітичному розкладі, наприклад, моно- або дисахариду повинні утворюватися поліароматичні вуглецеві молекули і формуватися графеновмісні кристаліти. Із вуглеводів для одержання пористого вуглецю дослідники надають перевагу сахарозі. Оскільки моно- та дисахаридам притаманна не тільки таутомерія, але й існування діастереоізомерів, тому зазначені чинники вносять відповідний вклад у перебіг карбонізаційного процесу та формування структури ПВМ. Нез'ясованість перебігу деструкційних процесів під час термолітичного розкладу моно- та дисахаридів, а також відсутність інформації щодо термоокиснюючої активації вуглецю малими дозами атмосферного кисню, обмежує використання вуглеводів для одержання високопористих вуглецевих матеріалів.

Із генетичного ряду моносахаридів як прекурсор для одержання зразків ПВМ застосовують глюкозу (кристалогідрат глюкози $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$), а з дисахаридів – сахарозу (буряковий цукор $C_{12}H_{22}O_{12}$) і лактозу (D-лактоза $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$).

Із декількох сотень різних за хімічним складом та стереохімією моносахаридів глюкоза є найбільш поширеною вуглеводневою сполукою, яка входить до складу багатьох молекул ди- та полісахаридів. Глюкозі відповідає формула $C_6H_{12}O_6$ та їй притаманна циклоланцюгова таутомерія. Із шести атомів вуглецю в гексагональному циклі молекули глюкози задіяні лише п'ять, а шостим атомом у ньому є кисень (рис. 6.4, а). При розчиненні глюкози у водному середовищі утворюється рівноважна суміш молекул циклічної та відкритої форм. Альдегідне групування у молекулі відкритої форми обумовлює її відновлюючу дію в різних хімічних реакціях.

Хімічному складу двох інших дисахаридних прекурсорів – сахарозі і лактозі, відповідає формула $C_{12}H_{22}O_{11}$. Молекула лактози побудована з β -D-галактопіранози і α -D-глюкопіранози, які також з'єднані кисневим містком (рис. 4, б). У молекулі лактози для утворення такого містка використовується глікозидний гідроксил лише одного моносахариду. Із-за цього лактоза проявляє відновлюючі властивості, оскільки другий моносахарид із незадіяною OH-групою здатний до циклоланцюгової таутомерії з утворенням альдегідної групи. Молекула сахарози містить дві моносахаридні ланки α -D-глюкопіранози і β -D-фруктофуранози, зв'язаних між собою атомом кисню (рис. 4, в)



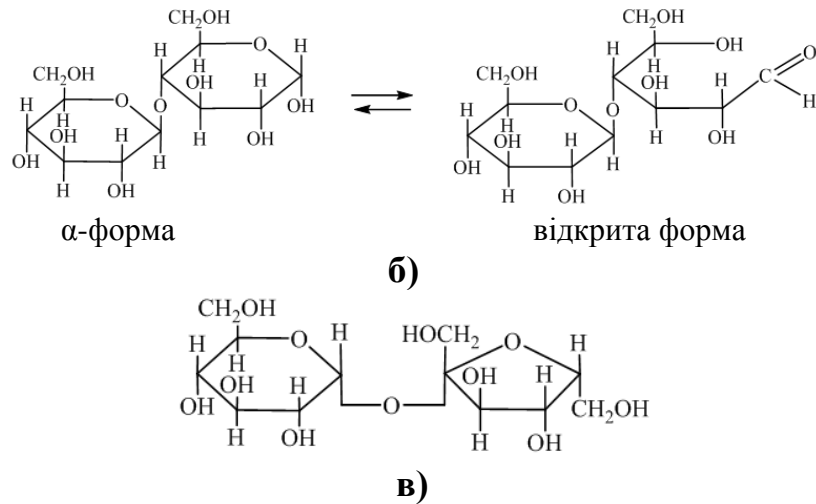


Рис. 6.4. Циклоланцюгова таутомерія глюкози (а) і лактози (б) та циклічна будова сахарози (в)

Дериватографічні залежності термолітичного розкладу глюкози, сахарози та лактози (рис. 6.5) дозволили виокремити процеси дегідратації, плавлення, карамелізації і карбонізації вуглеводів та структурну перебудову утвореного ВМ. Вода з кристалогідрату глюкози та лактози вилучається відповідно в інтервалі температур 65-145°C та 100-175°C. Максимальна швидкість вилучення води з глюкози реєструється на ДТГ-залежності за температури 90°C, а з лактози – за температури 144°C (рис. 6.5, а, в, криві 1).

Процеси вилучення кристалогідратної води, плавлення та карамелізація відбуваються з поглинанням теплової енергії. Інтенсивний ендотермічний ефект на ДТА-залежності лактози з мінімумом за температури 160°C (рис. 6.5, в, крива 3) пов'язаний як з видаленням кристалогідратної води, так і з перебудовою її структури в безводну α-форму. Плавлення глюкози, сахарози та лактози відбувається без зміни маси прекурсорів відповідно за температур 160, 197 та 220°C. Під час карамелізації молекули розплавлених вуглеводів об'єднуються в результаті конденсації їх гідроксильних груп.

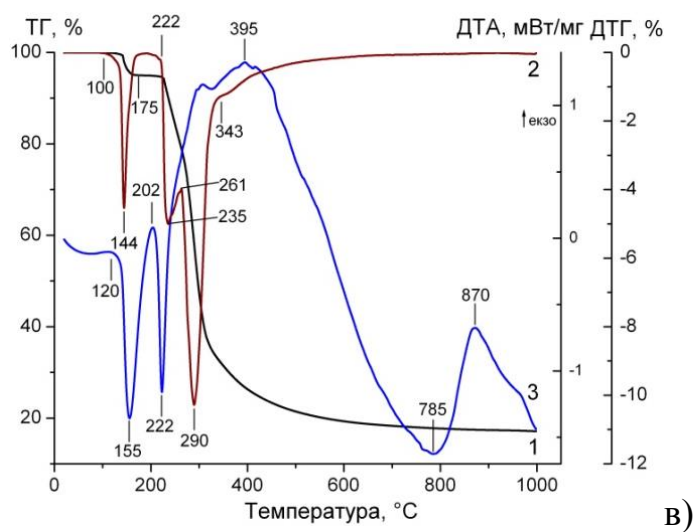
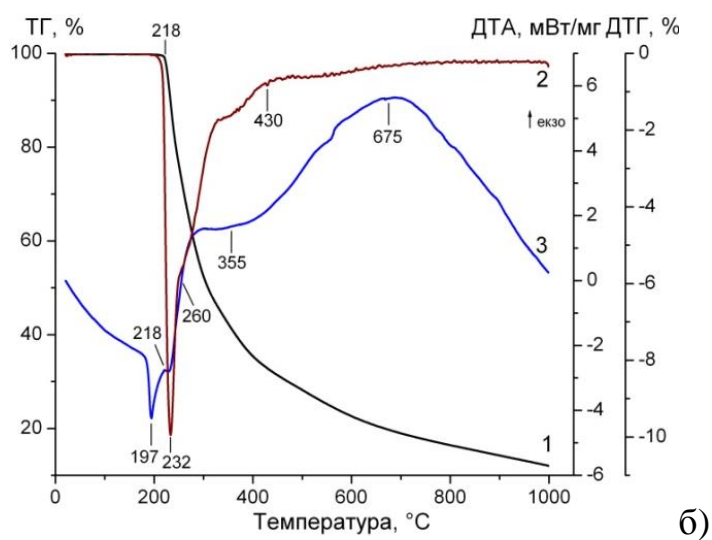
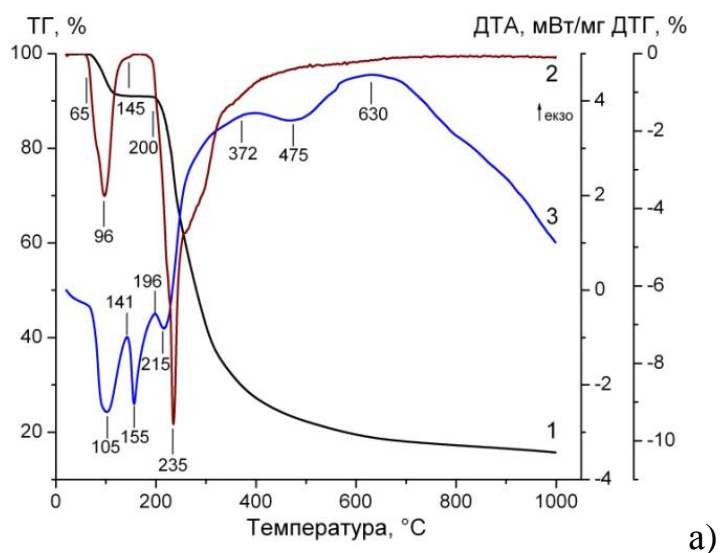
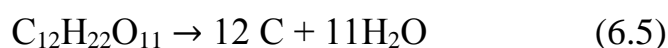


Рис. 6.5. Температурно-дериватографічні залежності розкладу глюкози (а), сахарози (б) і лактози (в): ТГ (1), ДТГ (2) та ДТА (3) криві

У глюкозі зазначений процес проходить в температурному інтервалі 200-230°C, у сахарозі – 218-260°C, а в лактозі – 230-343°C. При цьому матеріал втрачає відповідно 1, 5 та 3 моля H₂O. Карбонізація карамелізованих продуктів здійснюється з виділенням теплової енергії та вилученням води. ВМ із карамелізованої глюкози утворюється за температури 230-322°C, із сахарози – за температури 260-355°C, а з лактози – за температури 230-343°C. У цьому процесі з матеріалів видаляється відповідно 5, 6 та 8 молей H₂O. Після завершення карбонізаційних процесів частка утвореного ВМ по відношенню до молярної маси глюкози та лактози становить 40 %, а сахарози – 42 %. Ці значення узгоджуються з результатами, розрахованими за схемою термолізу прекурсорів, наприклад, сахарози:



та глюкози:



Подальше нагрівання утвореного ПВМ в захисній атмосфері не повинно б супроводжуватися втратою його маси. Однак за даними гравіметричного аналізу (ТГ-залежності) по мірі зростання температури до 1000°C карбонізовані матеріали втрачають свою масу. Зокрема, вуглець, одержаний з глюкози, зменшує масу на 60 %, а ПВМ із сахарози та лактози – відповідно на 75 і 55 %.

Вивчення морфологічного стану ПВМ (температура отримання 800°C) методом трансмісійної електронної мікроскопії в режимі високого розрізнення (масштаб зображень 5;10 нм) дозволило виявити, що текстура матеріалу, одержаного із лактози, сформована з дуже малих пластівчастих кристалітів, більшість яких мають товщину ~0,4 нм і розмір пелюсток 0,4-5 нм (рис. 6.6 а,в). Зверху кристаліти виглядають сірими, а збоку – чорними. Пори на зображенні є світлими і за формою і розмірами подібні кристалітам.

Текстура вуглецю з глюкози та сахарози, сформована переважно з кристалітів, які близькі за формою до глобул і мають розмір 2,4-3 нм (рис. 6.6, а).

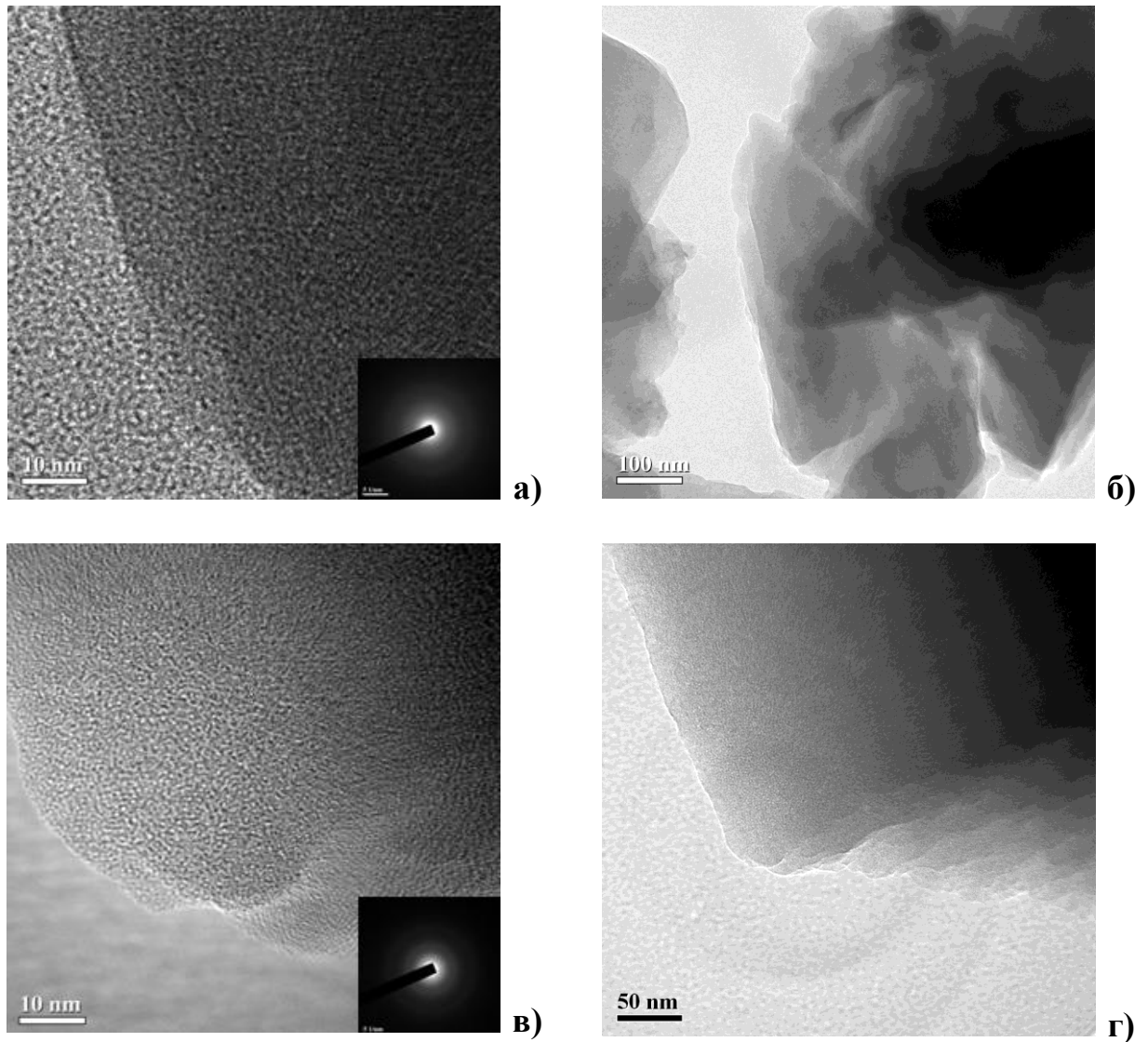


Рис. 6.6. Зображення частинок вуглецевих матеріалів, одержаних із лактози (а,б) та сахарози (в,г). На зображенні а і в у нижньому кутку справа приведені електроннограми матеріалів

Незбалансований хімічний стан ПВМ, пов'язаний із наявністю в їх структурі гетероатомів Гідрогену та Оксисену, є сприятливим для утворення на їх поверхні за відповідної температури малих кластерів $[C_4H_2O]^{2+}$ (66 а.о.м.), $[C_5HO_2]^+$ (93 а.о.м.) та $[C_9H_2]^{2+}$ (110 а.о.м.). Формування кластерів

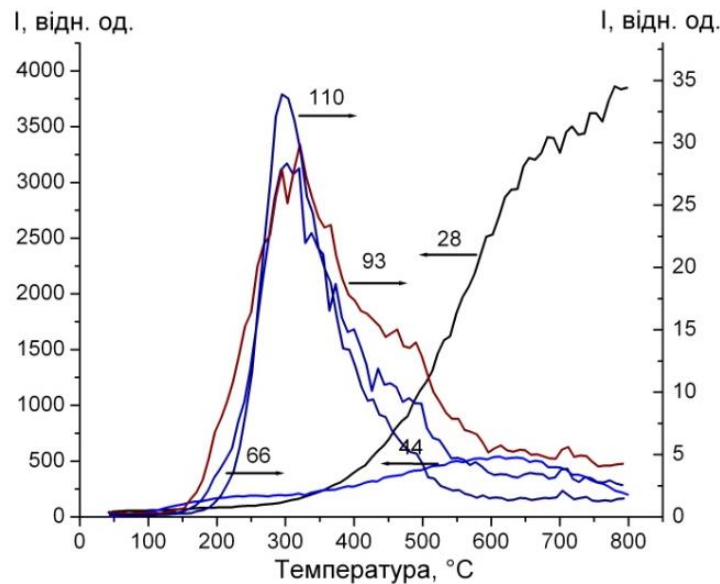


Рис. 6.7. Десорбційні мас-спектри вуглецевого матеріалу, одержаного термолізом глюкози : кластери $[C_4H_2O]^{2+}$ (66 а.о.м.), $[C_5HO_2]^+$ (93 а.о.м.), $[C_9H_2]^{2+}$ (110 а.о.м.), молекули CO_2 (44 а.о.м.) і CO (28 а.о.м.)

зумовлено зміною валентного стану електронів поверхневих атомів вуглецю. Перехід атомів із sp^2 -стану в sp -стан обумовлює утворення ланцюжкових карбіноїдних кластерів із подвійними зв'язками між атомами вуглецю. Будова кластерів є несумісною зі структурою ПВМ, тому вони легко відокремлюються від матриці і сублимуються – переходять у газову фазу.

Одержані в результаті карбонізації вуглеводів ПВМ характеризуються невисокою питомою поверхнею ($54\text{-}237\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$), та низькою пористістю ($0,043\text{-}0,129\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$). Щоб покращити аналітичні характеристики ПВМ, необхідно термоокиснюючу активацію карбонізованого матеріалу здійснювати шляхом його прожарювання в герметичному мезопористому керамічному контейнері. У процесі такого прожарювання досягається рівновага між дифузійним проникненням крізь пори в об'єм контейнера молекул кисню з атмосфери та зворотнім виходом продуктів окиснення - молекул CO , CO_2 . У такий спосіб за будь-якої температури встановлюється автомобільний режим термоокиснюючої активації згідно реакцій (6.2,6.3). Базові зразки карбонізованих матеріалів для дослідження їх аналітичних

характеристик отримували термолітичним розкладом глюкози, сахарози та лактози за температури 400°C (ці зразки в тексті позначені відповідно G400, S400 і L400). Одержані матеріали активувались за температури 800 і 1000°C в умовах обмеженого доступу атмосферного повітря (їм відповідають позначення G800,S800,L800 та G1000, S1000 і L1000) (див.таблицю 6.1).

Таблиця 6.1

Умови одержання вуглецевих матеріалів та параметри їх пористої структури

Вихідна сировина	Темпе- ратура термолізу, °С	Темпе- ратура активації, °С	Позначення матеріалу	S, м ² ·г ⁻¹	S _{мікро} , м ² ·г ⁻¹	S _{мезо} , м ² ·г ⁻¹	V, см ³ ·г ⁻¹	V _{мікро} , см ³ ·г ⁻¹	V _{мезо} , см ³ ·г ⁻¹
Глюкоза	400	–	G 400	200*	–	–	–	–	–
	400	800	G 800	428	391	37	0,195	0,171	0,024
	400	1000	G 1000	46	25	21	0,016	0,006	0,010
Сахароза	400	–	S 400	237	166	71	0,129	0,072	0,057
	400	800	S 800	411	378	33	0,184	0,161	0,023
	400	1000	S 1000	431	391	40	0,197	0,161	0,036
Лактоза	400	–	L 400	54	0	54	0,043	0	0,043
	400	800	L 800	499	455	44	0,222	0,198	0,024
	400	1000	L 1000	764	714	50	0,340	0,304	0,036

* значення питомої поверхні визначено методом малокутової X-променевої дифрактометрії

Зростання температури активації матеріалів, одержаних із сахарози і лактози, приводить до збільшення їх питомої поверхні та об'єму пор. Зразки ВМ, одержаних із сахарози і глюкози за величиною S і V суттєво поступаються відповідним зразкам із лактози. Дослідні зразки S400, S800 та G800 можна вважати мікропористими, оскільки їх пори мають розмір ~ 1,2 нм, а об'єм даних пор становить 88 %. Спільною ознакою ПВМ, отриманих із глюкози і сахарози є зростання об'єму мезопор у результаті термоокиснюючої активації за температури 1000°C. Частка V_{мезо} у зразках G800 та G1000 відповідно складає 12 і 62 %, а в зразках S800 та S1000 – 12 і 18 %. Після активації у зразку G1000 більшість мікропор мають розмір 1,5-1,9 нм, а серед мезопор домінують пори з розміром ~ 2,3 нм та 3,3-8 нм (рис. 8, а). У зразку S1000 мікропори мають розмір 1,7-1,8 нм, а мезопори 3,8 нм (рис. 8, б). Характерно, що питома поверхня зразка G1000 по відношенню до питомої поверхні зразка G800 зменшується у 9 разів. Матеріал L400 є мезопористим, його пори мають розмір 2,2 і 3,7-4,4 нм.

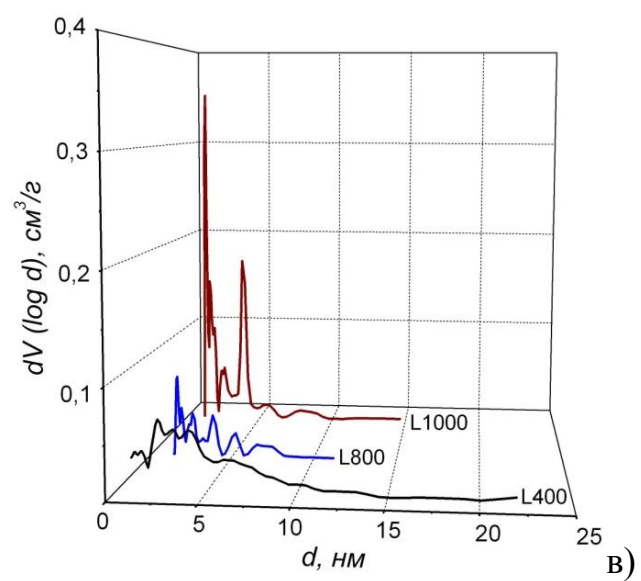
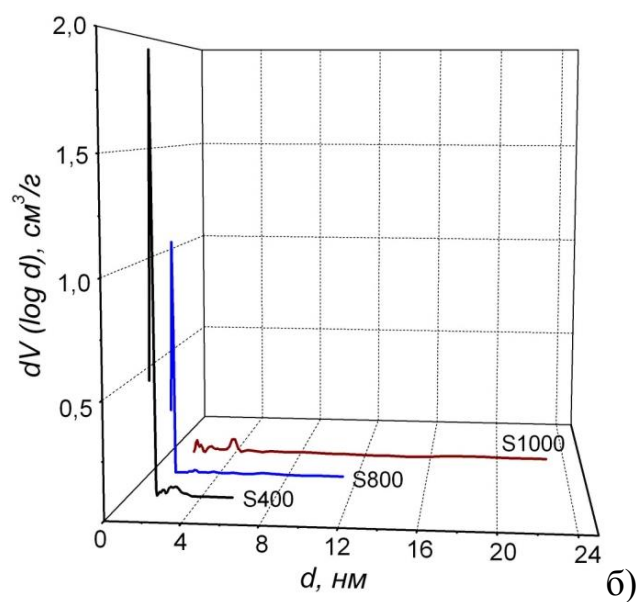
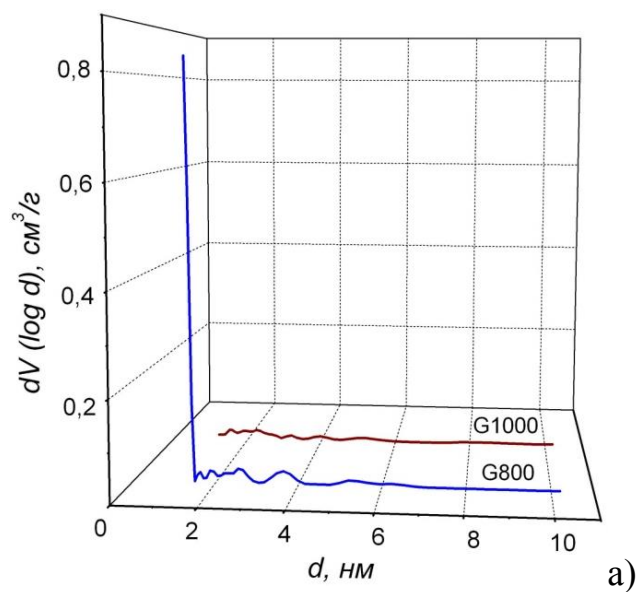


Рис. 6.8. Розподіл пор за розмірами вуглецевих матеріалів

Після активації за температури 800°C в ньому утворюються мікропори, об'єм яких рівний 0,198 см²·г⁻¹, що становить 89 % від загального об'єму пор. Більшість мікропор мають розмір 1,4-1,8 нм, а розмір мезопор в основному становить 2,5-7 нм. Прожарювання матеріалу за температури 1000°C забезпечує ще більше зростання об'єму мікропор, який досягає 0,304 см³·г⁻¹ та сприяє утворенню менших за розміром мезопор. Мікропори у зразку L1000 мають розмір 1,1 нм, а мезопори – 2,0-3,0 нм та 5,2 нм (рис. 6.8, в).

Отже, дослідження термічного розкладу глюкози, сахарози і лактози в інертній атмосфері з використанням дериватографічних методів аналізу виявили, що одержані за температури 230-355°C карбонізовані матеріали при подальшому нагріванні до температури 1000°C самочинно втрачають 55-75 % своєї маси. Це пов'язано з утворенням в матеріалі малих карбіноїдних кластерів [C₄H₂O]²⁺ (66 а.о.м.), [C₅HO₂]⁺ (93 а.о.м.) та [C₉H₂]²⁺ (110 а.о.м.), які при нагріванні легко відокремлюються від вуглецевої матриці і переходять у газову фазу. Максимальна інтенсивність сублімаційного процесу реєструється за температури 270-280°C.

Висновки

1. Узагальнюючи аналіз наукових публікацій, можна констатувати, що на цю пору ведуться масштабні дослідження, пов'язані з розробкою нових вуглецевих електродних матеріалів для ЕК. Вони проводяться як у напрямку пошуку найбільш придатних вуглецьвмісних прекурсорів, так і винайдення нових технологічних підходів для покращення структурно-морфологічних характеристик матеріалу.
2. Синтез просторово-впорядкованого мезопористого вуглецю здійснюють методом екзотемплатування. У даному випадку найбільш придатними матрицями-темплатами є цеоліти,

кремнеземні молекулярні сита, алюмооксидні мембрани та інші пористі матеріали.

3. Для одержання ВМ із мультимодальними порами застосовують також метод ендотемплатування. Суть цього методу полягає в тому, що в рідкий вуглецевий прекурсор замішують наночастинки кремнезему або іншого оксиду металу (Al_2O_3 , ZnO_2), а після карбонізації прекурсору наночастинки оксидного матеріалу вимивають із об'єму вуглецю розчинами HF , KOH або HCl . Крім “жорстких” темплат для ендотемплатування застосовують і “м'які” темплати – поверхнево-активні речовини або триблок-сополімери Pluronic або Lutrol. Як ендотемплати та активуючі реагенти знаходять використання сполуки H_3PO_4 , K_2CO_3 , CaCl_2 , K_2SO_4 , KOH , ZnCl_2 .
4. Можна сподіватися, що в найближчий час будуть винайдені дисперсії наноструктурованих неорганічних або металорганічних сполук спеціально для ендотемплатування вуглецевих прекурсорів, які спростять та здешевлять технологічний процес синтезу ПВМ із передбачуваними електрофізичними та структурно-морфологічними характеристиками.

Література

1. Щербань Н.Д., Ільїн В.Г. Матричний і об'ємний синтез, активація та функціоналізація нанопористих вуглецевих адсорбентів // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6, №1. – С. 97-121.
2. І.Ф. Миронюк, В.І. Мандзюк, В.М. Сачко. Вуглецеві електродні матеріали для електрохімічних конденсаторів (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2016. – Т. 17, №2. – С. 262-268.
3. I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, V.M. Sachko, V.M. Gun'ko. Structural features of carbons produced using glucose, lactose, and saccharose // Nanoscale Research Letters. – 2016. – V.11 (508). – P. 1-9.

4. Николаев В.Г. , Стрелко В.В. Гемосорбция на активированных углях. – К: Наук. думка, 1979. – 288 с.
5. Фенелонов В.Б . Пористый углерод. – Новосибирск: Изд-во СО РАНБ 1995. – 518 с.
6. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. – М.: Химия, 1976. – 190 с.
7. Бухаров В.А., Ковалюк З.Д., Нетяга В.В., Юрценюк С.П. Углеродный материал из растительного сырья для электродов суперконденсаторов//Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т.8, №2. – С. 111-114.

Контрольні запитання

1. Галузі застосування пористих вуглецевих матеріалів.
2. В чому полягає суть термічної активації вуглецю?
3. Що відбувається в вуглецевому матеріалі при його контактуванні з H_2O або CO_2 за високих температур?
4. Одержання вуглецю хімічним екстрагуванням атомів металу з його карбїду.
5. Суть екзотемплатного (матричного) методу одержання пористого вуглецевого матеріалу.
6. Які прекурсори застосовують при “м’якому” темплатуванні вуглецю?
7. Чи впливають гетеросистеми в структурі ПВМ на морфологічні та фізико-хімічні характеристики матеріалу?
8. Які хімічні процеси мають місце при термолітичному розкладі сахарози?
9. Чому ПВМ одержаний із глюкози, має здатність «випаровуватись» за високих температур?

