

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.41.+e, 81.05.Rm, 81.05.U-, 81.07.Nb, 82.35.Np, 82.70.-y

Однороднопористые наноразмерные углеродные материалы аэрогелевого типа с молекулярно-ситовыми свойствами

С. С. Ставицкая, В. Е. Гоба

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 13,
03164 Киев, Украина*

Разработаны способы получения новых низкоплотных углеродных материалов, — аэрогелей (УА) с молекулярно-ситовыми свойствами, — путем карбонизации фенолформальдегидной смолы с использованием аппликатора КСІ, механической и ультразвуковой обработок исходного материала либо полученного в разных температурных режимах карбонизата. Изучены структурно-сорбционные, электрофизические свойства УА, изменения в процессе их карбонизации и последующего модифицирования микроструктуры, реакционной и термостабильности УА в различных окислительных средах (CO_2 , H_2O) при разных температурах.

Розроблено способи одержання нових низькощільних вуглецевих матеріалів, — аерогелів (ВА) з молекулярно-ситовими властивостями, — шляхом карбонізації фенолформальдегідної смоли з використанням аплікатора КСІ, механічного й ультразвукового оброблення вихідного матеріалу або одержаного в різних температурних режимах карбонізату. Вивчено структурно-сорбційні, електрофізичні властивості ВА, зміни в процесі їхньої карбонізації й наступного модифікування микроструктури, реакційної й термостабільності ВА в різних окисних середовищах (CO_2 , H_2O) за різних температур.

The methods for fabrication of new low-density carbon materials—aerogels (AG) with molecular-sieve properties are developed. They are based on the carbonization of phenol-formaldehyde resins using KCI-applicator, mechanical and ultrasonic treatment of initial material or material fabricated under different temperature conditions of a carbonizer. The structure-sorptive, electrophysical properties of AG, changes in microstructure, reactionary and thermal stability during carbonization and subsequent modification in different oxidative media (CO_2 , H_2O) at different temperatures are studied.

Ключевые слова: углеродные аэрогели, полимеры, карбонизация, активизирующие добавки, пористая структура.

(Получено 6 октября 2008 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних лет интерес исследователей в области нанотехнологий обращен к синтезу и изучению физико-химических свойств мезопористых материалов на основе углерода — углеродных нанотрубок и углеродных мезопористых сит, которые характеризуются высокими значениями удельной поверхности, объема пор и однородным распределением пор по размерам, проявляют высокую термическую стабильность в инертной среде, имеют высокие электропроводные и эмиссионные характеристики [1–9].

Углеродные материалы (УМ) с низкой плотностью — углеродные аэрогели (УА) как новый тип аэрогелей впервые были получены в конце 80-х годов прошлого столетия [2] пиролизом органических аэрогелей при температурах от 250°C до 600°C из резорцинол-формальдегидной смолы в токе азота с последующей высокотемпературной активацией углекислым газом при 900–1000°C. Все дальнейшие исследования, посвященные синтезу и изучению структурных характеристик, адсорбционных, электрофизических свойств [3–9] углеродных аэрогелей, были выполнены по классической схеме в три этапа: золь-гелевая полимеризация органических олигомеров (синтез органических аэрогелей), сверхкритическая сушка их в токе углекислого газа и высокотемпературная карбонизация полученных органических аэрогелей.

Интерес к материалам аэрогельного типа обусловлен разнообразными возможностями их использования в химической технологии и электротехнике благодаря высокой, уникальной пористости, электропроводности, коррозионной и кислотной устойчивости, биостабильности. Их применяют в качестве перспективных электродов в высокочастотных источниках тока, в топливных элементах, при разделении и выделении ионов тяжелых металлов и других ионов, адсорбции газов, в частности, в качестве «контейнеров» для сохранения водорода и метана [6], наполнителей хроматографических колонок, носителей катализаторов и самих катализаторов, теплоизоляторов и различных фильтров [3, 6, 7, 9, 10].

Поэтому поиск новых путей синтеза и новых форм УА является весьма актуальным.

Особое значение в некоторых биохимических процессах имеет высокая химическая стойкость и стойкость к набуханию адсорбентов. В этом аспекте углеродные адсорбенты выгодно отличаются от адсорбентов на минеральной и полимерной основе, что открывает широкие возможности для их практического использования. Одна-

ко, среди многочисленных материалов, которые используются в современной биотехнологии, углеродные носители занимают пока довольно скромное место в сравнении с силикатными и полимерными материалами, хотя по совокупности физико-химических характеристик они во многих случаях существенно превышают носители других типов.

Существенной преградой использования углеродных адсорбентов и носителей в биохимии и биотехнологии является низкая химическая активность их поверхности. Потому при использовании углеродных материалов нужна тщательная их предварительная подготовка и разработка эффективных методов модифицирования поверхности прекурсорами различной природы.

Так, в [11] с целью получения углеродного адсорбента пористое пространство шаблона — силикагеля наполняли нелетучими органическими соединениями, которые в дальнейшем карбонизовали. Далее неорганический материал растворяли и вымывали из пористого пространства углеродного материала. В итоге получали наномонопористый углеродный слепок первичного неорганического материала — его «реплику», который в дальнейшем модифицировали своими методами для применения его в биохимии.

В [12] были синтезированы и охарактеризованы углеродные материалы, полученные путем карбонизации сахарозы, импрегнированной в структуру мезопористого кремнезема. После карбонизации и растворения внешнего темплата (кремнезёмной основы) в HF или в NaOH получали твердую фазу — мезопористый уголь. В результате были получены мезопористые углеродные сита с высокой удельной поверхностью $> 1000 \text{ м}^2/\text{г}$, размером пор $2,45 \text{ нм}$ и объемом мезопор до $0,6 \text{ см}^3/\text{г}$. Такие углеродные мезопористые сита показали высокую термостабильность по отношению к кислотам и щелочам.

В [13, 14] нами была показана возможность получения УМ аэрогельного типа из тонкодисперсных саж, изучено влияние строения и происхождения отдельных образцов технического углерода, а также условий их предварительной пропитки активирующими добавками на конечные характеристики УА — плотность, удельную поверхность, сорбционную способность. Найдено, что метод химической активации — двухстадийного насыщения технического углерода серной кислотой и бикарбонатом аммония в сочетании с термообработкой оказался наиболее эффективным; при этом был получен образец с кажущейся плотностью $d = 180 \text{ мг}/\text{см}^3$.

В настоящей работе на основе фенолформальдегидных полимеров с разным соотношением в них исходных компонентов, с использованием специальных добавок в определенных условиях путем карбонизации получены новые низкоплотные УМ — аэрогели. Была осуществлена разработка и оптимизация новых методов синтеза однопористых УА с ситовыми свойствами и низкой плотностью.

2. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала для получения УА была использована фенолформальдегидная смола с заданной текстурой, синтезированная после специальных обработок в определенных условиях по методу, отличному от [6, 7, 16]. Карбонизованные продукты, которые отличались друг от друга по степени разветвленности, пористости, другим структурным параметрам и текстурой, можно получать, используя в синтезе фенолформальдегидную смолу, способную при карбонизации к структурированию в трехмерные пространственные гексагональные углеродные сетки; применяемая смола имела разное соотношение составляющих компонентов. Использовались также и разные добавки.

Карбонизацию фенолформальдегидных олигомеров проводили в токе азота, изменяя время обработки исходного полимера от двух до четырех часов, с постепенным, постадийным увеличением температуры карбонизации от 400 до 900°C.

В результате были получены УА с регулируемой в широком диапазоне кажущейся плотностью d , которая составляла для разных образцов 20–150 мг/см³. Следует отметить, что плотность полученных УА была значительно ниже, чем у необработанного, дополнительно вспученного графита ($d = 350$ мг/см³) и аэросилов (150–180 мг/см³).

Для характеристики пористой структуры в работе были использованы адсорбционно-структурные методы — по сорбции водяного пара при $P/P_s = 1$, по низкотемпературной (77 К) сорбции азота [15]. Газохроматографическим методом тепловой десорбции аргона определяли величину удельной поверхности $S_{уд}$ образцов УА [18].

Для получения новых форм микропористых УМ в работе использовали метод глубокого диспергирования (механическая и ультразвуковая обработки).

Из сорбционных данных рассчитывали основные параметры микропористой структуры [17] — структурные константы B и W_0 уравнения теории объемного заполнения микропор, а также характеристическую энергию адсорбции E_0 .

Для определения электросопротивления (ЭС) брали УА и угли в виде растертого ($D = 0,25$ мм), свободно насыпанного порошка. Навеску порошка помещали в фарфоровую трубку длиной 1 см, внутренним диаметром 6 мм, которую зажимали между двумя металлическими цилиндрами. Измерения проводили при постоянном давлении, температуре 20°C и на переменном токе. ЭС определяли методом вольтметра-амперметра, как в [19].

Рентгеновские спектры исследуемых образцов определяли рентгенофазовым анализом на приборе ДРОН-2 в Институте физической химии НАН Украины.

Контроль качества синтезированных нами образцов осуществля-

ли по величинам их плотности (d), сорбционной емкости по C_6H_6 (W_s), степени обгара, найденных по [13, 17, 18].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе были изучены различные методы получения углеродных адсорбентов с молекулярно-ситовыми свойствами (заданной пористостью) на основе фенолформальдегидной смолы с использованием тонко диспергированного КСИ как аппликатора. В данном исследовании образцы были получены двумя способами.

Первый состоял в том, что исходный образец полимера обрабатывали насыщенным водным раствором КСИ при кипячении в течение 2 ч. Полученный образец оставляли в растворе при комнатной температуре на 8 ч, затем раствор отфильтровывали, а образец сушили при $120^\circ C$ в сушильном шкафу. Высушенный образец подвергали термообработке в печи в инертной атмосфере при $200^\circ C$ в течение 1 ч, а затем при $600^\circ C$ — 0,5 ч. и заканчивали термообработкой в токе Ag при $1000^\circ C$ в течение 0,5 ч. После термообработки образец отмывали от соли горячей дистиллированной водой.

Второй способ обработки заключался в том, что исходную смолу обрабатывали насыщенным раствором КСИ в течение 2,5 ч., раствор отфильтровывали, образец сушили в сушильном шкафу при той же температуре ($120^\circ C$) и подвергали его термообработке при $T = 600^\circ C$ в инертной атмосфере на протяжении 1,5 ч. Полученный материал также отмывали дистиллированной водой от КСИ.

В таблице 1 приведены параметры пористой структуры полученных УМ, определенные по сорбции стандартного пара — бензола при разных P/P_s по [17, 20], и величины кажущейся плотности этих сорбентов (d) до и после карбонизации смолы, рассчитанные по [20]. Для исследования были выбраны несколько исходных образцов с разной плотностью от 40 до 250 мг/см^3 . Из таблицы 1 видно, что плотность образцов, обработанных хлоридом калия, после карбонизации была значительно меньше по сравнению с необработанными. При этом предельный адсорбционный объем (V_s), равный сумме $V_{\text{ми}} + V_{\text{ме}}$, практически не зависит от величин d . В относительно небольших пределах изменяются и значения соотношения между объемами микро- и мезопор. Объем макропор углеродных материалов определяли, как и в [20], по разности между суммарным объемом пор, найденным по влагоемкости углей, и максимальным объемом сорбированного стандартного пара — бензола. Следует отметить, что структурные характеристики образцов, полученных вторым способом, были значительно лучше. Это, очевидно, связано с тем, что в первом способе КСИ вымывается хуже и блокирует поры. Однако и в первом, и во втором случаях были получены однородно-микропористые УМ.

ТАБЛИЦА 1. Параметры пористой структуры и плотность углеродных материалов на разных стадиях обработки.

Образец полимера	d , мг/см ³		Структурные характеристики после карбонизации				
	До карбонизации	После карбонизации	V_s^*	$V_{ми}$	$V_{ме}$	$V_{ма}$	S_r
			см ³ /г	см ³ /г	см ³ /г	см ³ /г	м ² /г
I способ							
Исходный	147	106	0,054	0,013	0,041	0,315	31,2
Обработан КСИ	134	97	0,077	0,033	0,044	0,305	76,8
Исходный	83	193	0,062	0,020	0,042	0,410	55,2
Обработан КСИ	190	158	0,088	0,049	0,039	0,299	122,4
Исходный	246	254	0,037	0,032	0,015	0,245	38,4
Обработан КСИ	220	169	0,066	0,029	0,037	0,250	108,0
II способ							
Исходный	40	28	0,170	0,160	0,010	0,805	37,0
Обработан КСИ	91	54	0,190	0,180	0,010	0,765	98,0
Исходный	122	100	0,220	0,200	0,020	0,650	104,0
Обработан КСИ	246	190	0,360	0,340	0,020	0,559	80,0

Примечание: V_s — предельный адсорбционный объем, равный ($V_{ми} + V_{ме}$); $V_{ми}$ — объем микропор; $V_{ме}$ — объем мезопор; $V_{ма}$ — объем макропор; S_r — геометрическая поверхность микропор.

С целью изучения возможности регулирования структуры, химической природы поверхности [10], придания новых качеств и свойств была изучена реакционная способность, термостабильность УМ в разных средах (CO_2 , O_2 , воздух) и при разных температурах. Для развития микропористости и повышения сорбционной способности образцы различной плотности подвергали высокотемпературной углекислотной (CO_2) активации [10]. Определены ее основные параметры: навеска образца, время, температура обработки и скорость ее повышения, скорость подачи CO_2 — и получены данные об изменении плотности исследуемых УМ в процессе активации при 500–950°C (рис. 1).

Оказалось, что до определенного момента плотность образцов уменьшалась за счет выгорания наиболее реакционноспособной аморфной части углерода с последующим развитием пористости, однако затем с повышением температуры обработки величина d возрастала (рис. 1).

Это может быть обусловлено изменением текстурных особенностей углеродных образцов. Исходные карбонизованные органические материалы до температуры активации 800–950°C состоят из упорядоченной части — кристаллитов углерода, взаимно упакованных сравнительно нерегулярно, и так называемой аморфной части — высокоуглеродных радикалов, связанных с атомами угле-

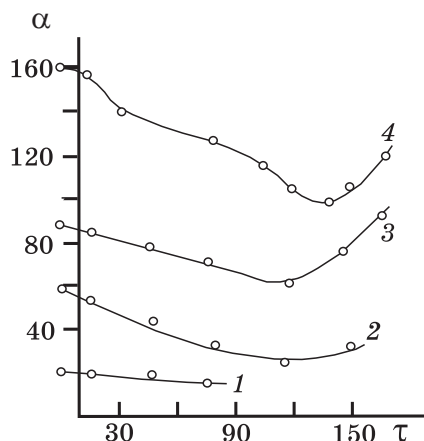


Рис. 1. Кинетические кривые изменения кажущейся плотности d [$\text{мг}/\text{см}^3$] углеродных аэрогелей; T — время активации, мин. УА: 1 — УА-1, 2 — УА-3, 3 — УА-3, 4 — УА₂-А.

рода призматических граней кристаллитов [10, 17, 21]. В процессе активации газообразными окислителями при $750\text{--}950^\circ\text{C}$ диффузия газообразного активатора в поры угля сопровождается химическим взаимодействием. В первую очередь выгорает наименее плотный аморфный углерод, что приводит к образованию микропор нерегулярного строения. При дальнейшей активации происходит частичное или полное выгорание отдельных кристаллитов с образованием основного объема микро- и супермикропор, параллельно завершается развитие мезо- и макропор. Атомы углерода, расположенные по краям графитоподобной кристаллической решетки, наиболее легко реагируют с газами.

Таким образом, в процессе термообработки ($750\text{--}950^\circ\text{C}$) в присутствии CO_2 наряду с деструкцией боковых радикалов полимерного углеродного материала начинает участвовать уже основная часть ароматических слоев. При этом происходит упорядочение структуры углеродных образцов, которое характеризуется ростом линейных размеров полимеризованных ароматических углеродных сеток, уменьшением межплоскостных расстояний и увеличением истинной плотности синтезированных УМ. В пользу этих предположений свидетельствуют полученные на приборе ДРОН-2 рентгенограммы (рис. 2) таких материалов, указывающие на повышенное содержание кристаллического углерода в структуре, что подтверждается наличием четко выраженного дифракционного максимума полосы 002 [22].

Электронномикроскопические исследования показали, что УА имеют микроячеистую структуру с высокой неоднородностью. Поверхность аэрогелей пронизана крупными макропорами 2000--

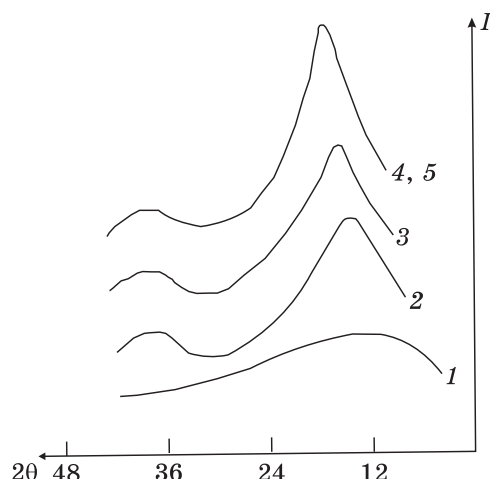


Рис. 2. Рентгенограммы углеродных пудр, полученных разными способами: карбонизат: 1 — исходный; 2, 3 — после механической обработки в течение 15 и 150 мин соответственно; 4, 5 — после ультразвуковой обработки за 60 и 720 мин соответственно; i — интенсивность сигнала, усл. ед.; 2θ — угол отклонения луча, град.

ТАБЛИЦА 2. Зависимость структурных характеристик УМ от температуры (T) их углекислотной термообработки.

T , °C	S_r , м ² /Г	W_0 , см ³ /Г	E_0 , кДж/моль	$B \cdot 10^6$	x , нм
400	367	0,15	25,5	0,56	0,70
500	418	0,22	23,6	0,66	0,53
600	370	0,22	21,2	1,40	0,76
700	220	0,15	16,6	1,18	0,47
850	235	0,19	15,6	1,50	0,80
950	265	0,14	23,6	0,66	0,59

10000 нм и выше (до нескольких десятков микрон) в зависимости от плотности образца. Наличие большого количества макропор и обуславливает высокую общую пористость и соотношение между истинной и кажущейся плотностью, которое составляет 90–95%. На основании данных электронной микроскопии была рассчитана толщина стенок углеродных аэрогелей, которая варьировалась в широких пределах от 10 до 600 нм.

В таблице 2 приведены структурные характеристики полученных при разных температурах обработки в токе CO_2 УМ, рассчитанные по изотермам сорбции паров бензола и воды [17]: геометрическая поверхность S_r микропор, полуширина щели x , структурные константы уравнения Дубинина–Радушкевича W_0 и B , являющие-

ся важнейшими характеристиками микропор [17, 20], а также характеристическая энергия адсорбции E_0 . Полученные данные – небольшие величины структурных констант W_0 и B свидетельствуют о том, что синтезированные УМ обладают развитой микропористой структурой, полуширина микропор колеблется от 0,5 до 0,8 нм. Такие величины характерны для молекулярно-ситовых адсорбентов [22, 23].

Дополнительная активация УА также повышает сорбционную способность за счет развития микропор, однако при этом наблюдается резкое снижение мезопористости.

Наличие микропор в УА подтверждается значениями основных параметров микропористой структуры [20] — структурных констант B и W_0 , уравнения теории объемного заполнения микропор, характеристической энергии адсорбции E_0 , найденных из сорбционных данных паров воды при $P/P_s = 1$ (табл. 3).

Известно [17, 20, 23], что константа W_0 — предельный объем адсорбционного пространства, а константа B характеризует размеры микропор. Увеличение константы B указывает на возрастание размеров микропор; при малых значениях B величина константы W_0 близка к объему микропор.

С увеличением плотности УА значительно повышается и величина поверхности образцов ($S_{уд}$). В некоторых случаях она достигает величин, типичных для активированных углей. Повышение характеристической энергии E_0 и снижение при этом структурной константы B свидетельствуют о преобладании в структуре аэрогелей с достаточно высокой плотностью ($d \sim 100$ мг/см³) малых по размеру микропор и даже ультрамикропор [23].

Наличие микропористой структуры в синтезированных образцах УА подтверждается и результатами исследований их структурно-сорбционных характеристик по N_2 , полученных на высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе Quantachrome Corp., NOVA 2200E.

На рисунке 3, *a–в* приводятся кривые распределения пор по радиусам соответственно для исходного образца (карбонизата), активированного УА-А и окисленного УА-О, которые рассчитывали с использованием Barrett-Joynal-Halenda (ВЖН) метода [15]. Если в исходном неактивированном аэрогеле наблюдается наличие микропор различных размеров, то в активированном и окисленном образцах обнаружены только микропоры размером от 3 до 5 нм, т.е. синтезированные УА оказались наноразмерными и однородномикропористыми, что является весьма ценным качеством для их практического использования.

Таким образом, были изучены оптимальные условия активации, в частности, продолжительность активации аэрогелей разной плотности, при которых заметно улучшаются их качественные показатели.

ТАБЛИЦА 3. Физико-химические характеристики исходного (ФФ-сырец), активированного фенол-формальдегидного (ФФ-А) угля и полученных на их основе углеродных аэрогелей (УА).

Образец	d , мГ·см ⁻³	W_s	$V_{\text{мн}}$	$V_{\text{мс}}$		$V_{\text{на}}$	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	E_0 , кДж/моль	$B \cdot 10^6$	W_0 , см ³ /г
				см ³ /г						
ФФ-сырец	920	0,12	0,02	0,01	—	—	150	—	—	—
ФФ-А	690	0,34	0,09	0,14	—	—	170	—	—	—
УА-1	30	0,17	0,100	0,036	0,875	—	228	16,6	1,18	0,15
УА-2	45	0,20	0,178	0,047	—	—	235	17,0	1,50	0,19
УА-3	60	0,22	0,176	0,079	0,662	—	265	23,6	0,66	0,14
УА-4	70	0,25	0,246	0,064	—	—	300	24,2	0,66	0,14
УА-5	85	0,22	0,178	0,093	0,660	—	370	31,2	0,82	0,22
УА-6	140	0,20	0,141	0,035	0,590	—	418	23,6	0,66	0,11
УА ₁ -А	140	0,34	0,204	0,006	0,550	—	358	27,4	1,30	0,09
УА ₂ -А	150	0,35	0,186	0,032	0,590	—	407	10,6	1,80	0,10
УА-О	73	0,33	0,196	0,064	0,599	—	300	—	—	—

Примечание: УА-1-УА-6 — углеродные аэрогели — карбонизаты фенол-формальдегидной смолы различного состава и плотности; УА₁-А и УА₂-А — углеродные аэрогели, дополнительно активированные в токе СО₂ в течение 2 и 4 ч соответственно. УА-О — углеродный аэрогель, окисленный в жидкой фазе азотной кислотой.

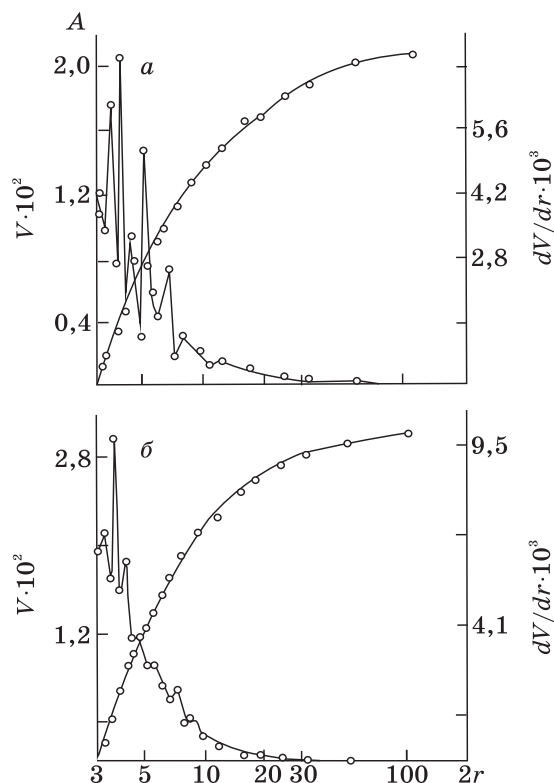


Рис. 3. Кривые дифференциального dV и интегрального V [$\text{см}^3/\text{г}$] распределения пор по радиусам r [нм] в исходном аэрогеле (а), в активированном УА (б) и окисленном УА-О (в).

По результатам рентгенофазового анализа, полученным на приборе ДРОН-2 (рис. 4), углеродный каркас аэрогелей низкой плотности ($d = 30\text{--}50 \text{ мг}/\text{см}^3$) состоит в основном из неупорядоченного аморфного углерода.

Однако при этом замечено увеличение интенсивности диффузионного гало в зависимости от роста плотности образцов и появление на нем дифракционных максимумов, указывающих на кристаллическую упорядоченность углерода, в отличие от рентгеновского спектра с очень размытым гало активированного угля той же природы (рис. 4). На кривых рентгеновского рассеяния карбонизатов аэрогелей с относительно высокой плотностью ($d > 100 \text{ мг}/\text{см}^3$) интенсивность дифракционных максимумов растет, что свидетельствует о преимуществе кристаллической формы и размеров кристаллитов углерода.

Особенно заметно отличаются рентгеновские спектры активированных образцов УА и фенолформальдегидного угля (рис. 5). На рентгенограммах активированного аэрогеля наблюдается четко вы-

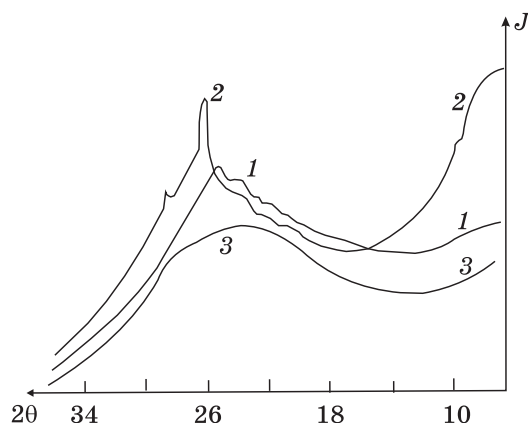


Рис. 4. Рентгенограммы углеродных аэрогелей и фенолформальдегидного угля-сырца. J — интенсивность сигнала, усл. ед.; 2θ — угол отклонения луча, град. образец УА, плотность [$\text{мг}/\text{см}^3$]: 1 — УА-3, 60; 2 — УА-6, 140; 3 — ФФ-сырец.

ТАБЛИЦА 4. Сравнительные характеристики микроструктуры различных углеродных материалов (УМ).

Образец УМ	$L, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$L_a, \text{Å}$
Графит	3,34–3,35	200	6,69
Сажи, ископаемые угли, сахарный кокс	3,44	26–28	9–12
ФФ-А	3,5–3,6	58–83	22–24
УА	4–4,1	22–46	11–21
УА ₁ -А	—	15	28
УА ₂ -А	—	115	57

раженный дифракционный максимум полосы 002, характеризующий значительное повышение содержания кристаллического углерода в микроструктуре после активации, что не характерно для обычного активированного угля.

На основании положения полосы 002 на рентгенограммах образцов аэрогелей и ее полуширины по уравнению Уоррена [22] были рассчитаны средние размеры кристаллитов углерода микроструктуры аэрогелей: L_a — высота пакетов атомных сеток и их диаметр L_c (табл. 4).

Как видно из данных табл. 4, УА заметно отличаются своими характеристиками микроструктуры от таких же показателей для известных углеродных материалов, например, большей величиной межплоскостных расстояний L , которая равна 4,1 Å. Этим можно

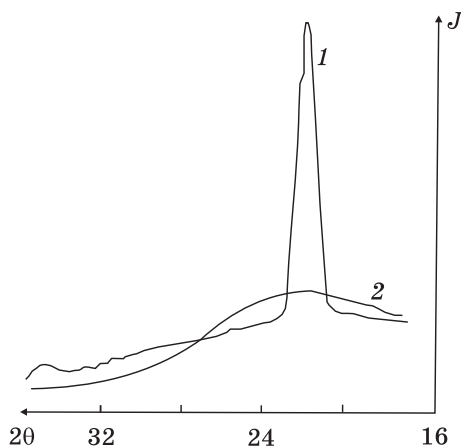


Рис. 5. Рентгенограммы активированного аэрогеля УА₁-А (1) и активированного фенолформальдегидного угля ФФ-А (2). *J* — интенсивность сигнала [усл. ед.]; 2θ — угол отклонения луча [град].

ТАБЛИЦА 5. Электрофизические свойства углеродных материалов.

Образец	<i>d</i> , мг/см	ρ , Ом·см	χ , Ом/см
Аэрогель	30	20,5	$4,9 \cdot 10^{-2}$
—	45	22,1	$4,4 \cdot 10^{-2}$
—	70	41,7	$2,4 \cdot 10^{-2}$
—	85	58,7	$1,7 \cdot 10^{-2}$
—	120	99,5	$1,1 \cdot 10^{-2}$
УА ₁ -А	140	32,5	$3,1 \cdot 10^{-2}$
УА ₁ -А (Н ₂) [*]	140	68,2	$1,4 \cdot 10^{-2}$
ФФ-сырец	—	247	$4,1 \cdot 10^{-2}$
ФФА	—	132	$7,6 \cdot 10^{-3}$

^{*}УА активированный, обработан дополнительно в токе Н₂ при 850°С для снятия возможных поверхностных оксидов. ФФ-фенолформальдегидный уголь; ФФА — ФФ, активированный в токе СО₂, ρ — электросопротивление образца, Ом·см; χ — электропроводность его, Ом/см.

объяснить и расхождение между величинами истинной плотности активированного фенолформальдегидного угля ($1,65 \text{ г/см}^3$) и углеродного каркаса УА ($0,9\text{--}1,25 \text{ г/см}^3$).

Росту кристаллитов и их упорядочению способствует дополнительная высокотемпературная активация, о чем свидетельствует увеличение до 60 \AA высоты пакетов атомных сеток и их диаметра до 115 \AA при постоянном значении межплоскостного расстояния.

Значительная доля кристаллического углерода в синтезирован-

ТАБЛИЦА 6. Кажущаяся плотность и структурные характеристики «углеродных пудр», полученных ультразвуковой обработкой карбонизованных в течение различного времени образцов УМ.

Время отбора проб, мин	d , мг/см ³	W_0 , см ³ /г	S_r , м ² /г	E_0 , кДж/моль	$B \cdot 10^6$
60	42,8	0,192	400	26,04	0,54
120	34,3	0,197	418	27,48	0,52
180	33,5	0,189	423	27,90	0,47
300	30,2	0,173	408	27,14	0,63
480	28,1	0,217	400	24,19	0,66
720	27,4	0,192	390	23,58	0,48

ных образцах УА обуславливает их более высокую (по сравнению с соответствующими образцами активированного угля ФФ-А) электрическую проводимость (табл. 5).

Помимо использования интеркалирования (наполнения исходной фенолформальдегидной смолы хлоридом калия с последующей ее карбонизацией в различных температурных и временных режимах, термоактивацией) для получения новых форм микропористых углеродных материалов в работе использовали также метод глубокого диспергирования УМ. Предполагалось, что в результате этого будет происходить разрушение макро- и частично мезопор и образование наночастиц углерода с микропористой структурой.

Углеродные адсорбенты для диспергирования готовили двумя способами: смолы карбонизовали, а потом дробили (способ I); дробленый образец смолы подвергали карбонизации (способ II). Карбонизацию проводили в печи в присутствии инертного газа при 600°C в течение 1,5 ч. Помимо механического дробления был использован метод ультразвуковой обработки в течение различного времени (15–720 мин). Пробы отбирали через определенный промежуток времени на анализ, остальную часть образца продолжали карбонизировать. Результаты испытаний приведены в табл. 6.

Таким образом, были получены новые углеродные вещества — «углеродные пудры» — тонкодиспергированные порошкообразные (наноразмерные) материалы с низкой кажущейся плотностью (табл. 7), которые по своей структуре, микростроению отличаются от известных углеродных порошков, например от технического углерода (саж), углеродной пыли [20]. С увеличением времени термоактивации уменьшается величина d полученных углеродных пудр (табл. 6). Они имеют достаточно высокую поверхность микропор (около 400 м²/г); низкие величины констант W_0 и B свидетельствуют о развитой микропористой структуре полученных образцов [16, 20, 23].

Рентгенограммы, приведенные на рис. 2, показывают, что исходный углеродный каркас состоит из более неупорядоченного

аморфного углерода (кривая плавная, без каких-либо максимумов). На остальных кривых для образцов после диспергирования наблюдались более или менее четко выраженные дифракционные максимумы, характерные для кристаллического углерода. При этом после механической обработки кажущаяся плотность образцов либо не изменяется, либо несколько увеличивается и не зависит от времени диспергирования. Размеры микропор увеличиваются как после механической (от 12,6 до 14,7 Å), так и после ультразвуковой обработки (от 10 до 17,7 Å); в последнем случае размеры пор больше, чем у образцов, полученных механическим дроблением.

4. ВЫВОДЫ

Разработаны новые способы, найдены и оптимизированы условия получения углеродных адсорбентов с молекулярно-ситовыми свойствами (с преобладающим содержанием микропор определенного размера) на основе фенолформальдегидной смолы с использованием аппликатора (КСИ), механической и ультразвуковой обработки исходного материала либо полученного в разных температурных режимах карбонизата. На основе фенолформальдегидных полимеров путем карбонизации получены новые низкоплотные углеродные материалы — аэрогели с регулируемой в широком интервале кажущейся плотностью (20–150 мг/см³). Показано, что синтезированные УА характеризуются высокими сорбционными показателями (по бензолу, воде, азоту), большими величинами суммарной пористости.

Исследована реакционная способность приготовленных УМ по отношению к различным средам (Н₂О, воздух, СО₂), определены основные параметры активации УМ, изучена кинетика изменения плотности синтезированных образцов в процессе активации при различных температурах (от 500 до 950°С) с целью получения однопористых углеродных материалов с ситовыми свойствами.

С помощью различных современных физико-химических методов (адсорбционно-структурного, рентгенофазового, химического и др.) изучены структурно-сорбционные, электропроводящие свойства углеродных аэрогелей, изменения их микроструктуры, реакционной способности, термостабильности УА в различных средах, при разных температурах.

По изотермам сорбции стандартных паров — бензола и воды — рассчитаны структурные характеристики полученных УМ: объемы микро- и мезопор, геометрическая поверхность микропор, полуширина щели, структурные константы уравнения Дубинина–Радушкевича, характеристическая энергия адсорбции, предельный объем адсорбционного пространства. Установлено, что помимо наличия большого количества макропор, исследуемые материалы имеют достаточно развитую микропористую структуру, которая в отличие

от обычных углей на основе фенолформальдегидных олигомеров формируется уже на стадии карбонизации и обуславливает высокую сорбционную способность, а также удельную поверхность, не уступающую по своим величинам промышленным углям.

Рентгенофазовый анализ показал повышенное содержание кристаллического углерода в микроструктуре углеродных аэрогелей после их активации, что не характерно для обычного активированного угля. Синтезированные образцы отличаются от последних и характеристиками микроструктуры — значительно большей величиной межплоскостных расстояний (до $4,1 \text{ \AA}$), что обуславливает их более низкую истинную плотность по сравнению с обычными углями на основе фенолформальдегидной смолы.

Найдено, что исследуемые образцы аэрогелей имеют присущие углеродным материалам такого типа высокие электропроводящие свойства, в 2–5 раз превышающие таковые для фенолформальдегидных углей.

Изучено влияние типа обработки (механической, ультразвуковой) на степень дисперсности, плотность углеродных порошков, их морфологию; наработаны образцы «углеродных пудр» с ситовыми свойствами, полученных разными способами, определены их структурные характеристики.

Проведенные исследования свойств синтезированных УА позволяют сделать предположения, что такие материалы могут найти применение в качестве эффективных адсорбционных материалов, различных фильтров, наполнителей в хроматографических колонках и др.

Авторы благодарны академику НАН Украины Походенко Виталию Дмитриевичу за предложенную идею исследования, которое выполнялось в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології» (розпорядження Президії НАН України від 20.06.2007 № 424) за договором № 52/07-Н.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Фенелонов, *Пористый углерод* (Новосибирск: Ин-т катализа: 1995).
2. R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.*, **24**, No. 9: 3221 (1989).
3. M. Petricevic, M. Glora, and J. Fricke, *Carbon*, **39**, No. 6: 857 (2001).
4. J. Yamashita, T. Ojima, H. Hatori, and Y. Yamada, *Carbon*, **41**, No. 2: 285 (2003).
5. Guotong Qin and Shucai Guo, *Carbon*, **39**, No. 12: 1935 (2001).
6. A. Thery, C. Clinard, F. Beguin et al., *Proc. of Intern. Conf. on Carbon (15–20 Sept. 2002, Beijing, China)*. CD-ROM SBN 7-900362-03-7/G03.
7. Rui Zang, Zhihong Li, Yiao Xu et al. *Proc. of Intern. Conf. on Carbon (15–20 Sept. 2002, Beijing, China)*. CD-ROM SBN 7-900362-03-7/G03.

8. T. Thorikawa, K. Ogawa, K. Mizuno et al., *Carbon*, **41**, No. 3: 465 (2003).
9. R. Petricevic, G. Reichenauer, and J. Fricke, *J. of Non-Cryst.*, **225**, No. 1: 41 (1998).
10. И. А. Тарковская, *Окисленный уголь* (Киев: Наукова думка: 1981).
11. Л. В. Гловко, В. А. Поважный, А. Г. Терентьев, *Тез. доп. конф. НАНСИС-2004 «Нанорозмірні системи. Електронна, атомна будова і властивості» (12–14 жовтня 2004 р., Київ)*, с. 396.
12. Г. М. Тельбіз, В. І. Герда, В. М. Гунько, В. Г. Ільїн, *Тез. доп. конф. НАНСИС-2004 «Нанорозмірні системи. Електронна, атомна будова і властивості» (12–14 жовтня 2004 р., Київ)*, с. 177.
13. С. С. Ставицкая, В. Е. Гоба, А. Н. Томашевская, Н. Т. Картель, *Укр. хим. журн.*, **72**, № 5: 33 (2006).
14. С. С. Ставицкая, В. Е. Гоба, А. Н. Томашевская, Н. Т. Картель, *ЖПХ*, **78**, № 8: 1276 (2005).
15. S. J. Gregg and K. S. Sing, *Adsorption Surface Area and Porosity* (London: Academic Press: 1982).
16. R. W. Pekela and R. W. Hopper (Пат. 4806290 США, МКИ С 01 В 31/02. Оpubл. 10.12.90.)
17. М. М. Дубинин, *Успехи химии*, **51**, № 7: 1065 (1982).
17. Н. В. Кельцев, *Основы адсорбционной техники* (Москва: Химия: 1984).
19. И. А. Тарковская, Г. М. Козуб, В. Е. Гоба, С. С. Ставицкая, *Укр. хим. журн.*, **44**, № 5: 489 (1978).
20. Д. А. Колышкин, К. К. Михайлова, *Активные угли* (Ленинград: Химия: 1993).
21. *Производство и свойства углеродных саж: Тр. ВНИИИСП* (Ред. В. Ф. Су-ровкин) (Омск: 1972), вып. 1, с. 407.
22. Э. П. Спиридонов, Б. М. Барыкин, Р. Я. Дроздов и др., *Структурная химия углерода и углей* (Ред. В. И. Касаточкин) (Москва: Наука: 1969).
23. Н. Д. Дрожалина, *Углеродные молекулярные сита на основе торфа* (Минск: Наука и техника: 1984).
24. М. М. Дубинин, *Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей* (Москва: Воен. акад. хим. защиты: 1965).