

## НИЗКОПЛОТНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛ

Синтезированы низкоплотные углеродные материалы на основе фенолформальдегидных полимеров. Методами электронной микроскопии, рентгенофазового и термического анализов, адсорбционно-структурными и другими определены их плотность, пористость, микроструктура, электропроводность и реакционная способность. Показана возможность изменения этих характеристик, а также природы поверхности углеродных аэрогелей термообработкой и окислением образцов.

Углеродные материалы с низкой плотностью — углеродные аэрогели (УА) как новый тип аэрогелей впервые были получены в конце 80-х годов прошлого столетия [1] пиролизом органических аэрогелей при температурах от 250 до 600 °С из резорцинол-формальдегидной смолы в токе азота с последующей высокотемпературной активацией углекислым газом при 900—1000 °С. Все дальнейшие исследования, посвященные синтезу и изучению структурных характеристик, адсорбционных, электрофизических свойств [2—8] углеродных аэрогелей, были выполнены по классической схеме в три ступени: золь-гелевая полимеризация органических олигомеров (синтез органических аэрогелей), сверхкритическая сушка их в токе углекислого газа и высокотемпературная карбонизация полученных органических аэрогелей.

Интерес к материалам аэрогелевого типа обусловлен разнообразными возможностями их использования в химической технологии и электротехнике благодаря их высокой, уникальной пористости, электропроводности, коррозионной и кислотной устойчивости, биостабильности. Их применяют в качестве перспективных электродов в высокотоковых 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 [5], наполнителей хроматографических колонок, носителей катализаторов и самих катализаторов, теплоизоляторов и различных фильтров [2, 5, 6, 8, 9].

Поэтому поиск новых путей синтеза и новых форм УА является весьма актуальным. Между тем в литературе главное внимание уделялось способам получения УА, их свойствам и практически не исследовалась возможность направленного изменения пористой структуры, химической природы поверхности приготовленных УА с помощью специальных обработок, добавок и модифицирования.

В настоящей работе изучены свойства новых УА, полученных из фенолформальдегидных олигомеров, а также изменения их структурных характеристик, пористости, природы поверхности, электрофизических свойств, происходящие при их термообработке (активации) в атмосфере  $\text{CO}_2$  и при окислении азотной кислотой.

Карбонизацию фенолформальдегидных полимеров проводили в токе азота, варьируя время обработки исходного полимера от 2 до 4 ч и постепенное, постадийное увеличение температуры карбонизации от 400 до 600 °С. Активацию осуществляли в атмосфере  $\text{CO}_2$  при 850 °С в течение различного времени, окисление — концентрированной азотной кислотой по методикам, описанным в работе [9]. Для характеристики пористой структуры использовали методы электронной микроскопии и традиционные адсорбционно-структурные (сорбция паров бензола и низкотемпературная (77 К) сорбция  $\text{N}_2$ ). Газохроматографическим методом тепловой десорбции аргона измеряли величину удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) исследуемых образцов. Природу и количества кислородсодержащих поверхностных функциональных групп (КПФГ) определяли, как в работе [9], методом химического титрования. Для исследования структуры и реакционной способности УА использовали также рентгенофазовый и термографический анализы.

Были получены углеродные аэрогели с регулируемой в широком диапазоне кажущейся плотностью ( $d$ ) [10], составляющей для разных образцов 20—150 мг/см<sup>3</sup>. По сравнению с традиционными активированными углями синтезированные низкоплотные углеродные аэрогели характеризуются достаточно высокими сорбционными показателями (табл. 1) (объем сорбционных микро-, мезо- и макропор), а также большими значениями суммарного объема пор [10]  $V_{\Sigma}=10\text{—}41\text{ см}^3/\text{г}$  [11], в некоторых случаях на порядок большими, чем, например, у углей БАУ и фенолформальдегидного активированного (ФФ-А,  $V_{\Sigma}=1.8\text{ см}^3/\text{г}$ )

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики исходного (ФФ-сырец), активированного фенолформальдегидного (ФФ-А) угля и полученных на их основе углеродных аэрогелей (УА)

Образец	$d$ , мг/см <sup>3</sup>	$V_{ми}$	$V_{ме}$	$V_o$	$V_{ма}$	$V_{\Sigma}$	$V_{ми}/V_o$ , %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$E_o$ , кДж/моль	$B \cdot 10^6$	$W_o$ , см <sup>3</sup> /г	$\rho$ , Ом·см
ФФ-сырец	920	0.02	0.01	0.03	—	0.9	66	150	—	—	—	247
ФФ-А	690	0.09	0.14	0.23	—	1.8	39	170	—	—	—	132
УА-1	30	0.100	0.036	0.136	0.875	1.1	74	228	16.6	1.18	0.15	20.5
УА-2	45	0.178	0.047	0.225	—	1.9	79	235	17.0	1.50	0.19	22.1
УА-3	60	0.176	0.079	0.255	0.662	2.1	69	265	23.6	0.66	0.14	27.7
УА-4	70	0.246	0.064	0.210	—	2.6	70	300	24.2	0.66	0.14	41.7
УА-5	85	0.178	0.093	0.271	0.660	2.6	66	370	31.2	0.82	0.22	58.7
УА-6	140	0.141	0.035	0.176	0.590	3.4	80	418	23.6	0.66	0.11	99.5
УА <sub>1</sub> -А	140	0.204	0.006	0.210	0.550	8.4	97	358	24.7	0.66	0.09	32.7
УА <sub>2</sub> -А	150	0.186	0.032	0.218	0.590	41.9	85	407	—	—	—	30.2
УА-О	73	0.196	0.064	0.260	0.599	—	75	300	—	—	—	—

Примечание. УА-1—УА-6 — углеродные аэрогели — карбонизаты фенолформальдегидной смолы различного состава и плотности; УА<sub>1</sub>-А и УА<sub>2</sub>-А — углеродные аэрогели, дополнительно активированные в токе СО<sub>2</sub> в течение 2 и 4 ч соответственно; УА-О — углеродный аэрогель, окисленный в жидкой фазе азотной кислотой.  $V_o = V_{ми} + V_{ме}$ .

[9,10]. Согласно работе [10],  $V_{\Sigma}$  выражается разностью объема, занимаемого 1 г зерен угля, и истинного объема собственного вещества угля.

Электронно-микроскопические исследования показали, что УА имеют микроячеистую структуру с высокой неоднородностью. Поверхность аэрогелей пронизана крупными макропорами 2000—10000 нм и выше (до нескольких десятков микрон) в зависимости от плотности образца. Наличие большого количества макропор обуславливает высокие 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 отличие от малопористого угля-сырца на основе фенолформальдегидных смол карбонизаты углеродных аэрогелей той же природы, как свидетельствуют сорбционные данные (табл. 1), имеют достаточно развитую систему и микропор, которая формируется уже на стадии карбонизации. У активированных углей из фенолформальдегидной смолы возникновение микропор происходит только в процессе активации.

Полученные изотермы сорбции стандартного пара (бензола) и рассчитанные по ним структурные характеристики (табл. 1) свидетельствуют о том, что все образцы УА в той или иной

мере характеризуются наличием микро- ( $V_{ми}$ ), мезо- ( $V_{ме}$ ) и макропор ( $V_{ма}$ ), величина объема которых в значительной степени зависит от плотности образца. С увеличением  $d$  существенно повышается и величина поверхности образцов. В некоторых случаях она достигает аналогичных величин для активированных углей. Дополнительная активация УА также повышает их сорбционную способность за счет развития микропор, однако при этом наблюдается резкое снижение мезопористости.

Наличие микропор в УА подтверждается значениями основных параметров микропористой структуры [10, 11] — структурных констант  $B$  и  $W_o$  уравнения теории объемного заполнения микропор, характеристической энергии адсорбции  $E_o$ , найденных по экспериментальной изотерме адсорбции стандартного пара (бензола) при  $P/P_s=0.6$  и 1 (табл. 1). Константа  $W_o$  — предельный объем адсорбционного пространства. При малых значениях  $B$  величина константы  $W_o$  близка к объему микропор. Увеличение константы  $B$  указывает на возрастание размеров микропор. Повышение характеристической энергии  $E_o$  и снижение при этом структурной константы  $B$  свидетельствуют о преобладании в структуре аэрогелей с достаточно высокой плотностью ( $d \sim 100$  мг/см<sup>3</sup>) малых по размеру микропор и даже ультрамикропор [11].

Существование микропористой структуры в синтезированных образцах УА подтверждается и результатами исследований их структурно-сорбционных характеристик по азоту на высокоскоростном газовом сорбционном анализаторе Quantachrome Corp. NOVA 2200E. На рис. 1 (а-в) приводятся кривые распределения пор по радиусам соответственно для исходного образца (карбонизата), активированного УА-А и окисленного УА-О, которые рассчитывались с использованием ВЖН-метода [11]. Если на исходном, неактивированном аэрогеле наблюдается наличие микропор различных размеров, то в активированном и окисленном образцах обнаружены только микропоры размером от 3 до 5 нм, то есть синтезированные УА оказались наноразмерными и однородно микропористыми, что является весьма ценным качеством для их практического использования.

С целью изучения возможности регулирования структуры, природы поверхности УА, придания им новых свойств была исследована реакционная способность, термостабильность УА в различных окислительных средах ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) и при разных температурах; при этом были определены основные параметры активации и получены данные по кинетике изменения плотности УА в этом процессе. При высокотемпературной обработке готовых образцов УА в атмосфере  $\text{CO}_2$ , как и для других углеродных материалов, увеличивается общая пористость, количество микропор, поглощательная способность по бензолу, удельная поверхность, но уменьшается количество мезопор и макропор (табл. 1). Поскольку метод ВЖН дает четкие сведения о содержании микро- и мезопор [11], объем макропор углеродных материалов определяли, как и в работе [10], по разности между суммарным объемом пор, найденным по влагоемкости углей, и максимальным объемом сорбированного стандартного пара (бензола,  $W_s$ ). Впрочем, судя по найденным низким значениям  $d$ , реальный объем макропор должен быть и большим из-за возможного наличия так называемых криптопор [12] — недоступных полостей, не сообщающихся с внешней поверхностью, трудно достигаемых для тестируемых молекул при их сорбции. Согласно [12] эти поры не имеют никакого значения в адсорбционной практике.

Подтверждением этому могут служить величины рассчитанных нами по [10] суммарных объемов пор  $V_\Sigma$ , достигающие для некоторых образцов довольно больших величин — 8.5–41.9  $\text{см}^3/\text{г}$  (табл. 1), скорее всего, за счет большого объема макропор.

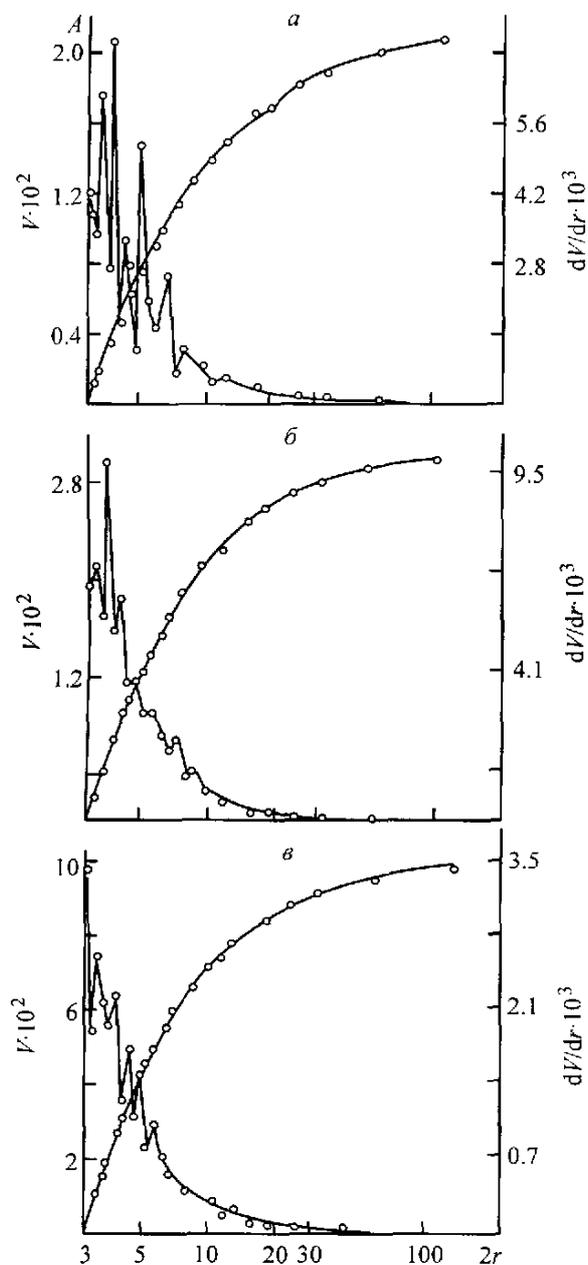


Рис. 1. Кривые дифференциального ( $dV/dr$ ) и интегрального ( $V$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) распределения пор по радиусам ( $r$ , нм) на исходном аэрогеле (а), активированном УА (б) и окисленных УА-О образцах (в).

При высокотемпературной обработке готовых образцов УА в атмосфере  $\text{CO}_2$  (активации), как и для других углеродных материалов, увеличивается общая пористость, количества микропор, поглощательная способность по бензолу и воде, удельная поверхность, но уменьшается количество мезопор (табл. 1).

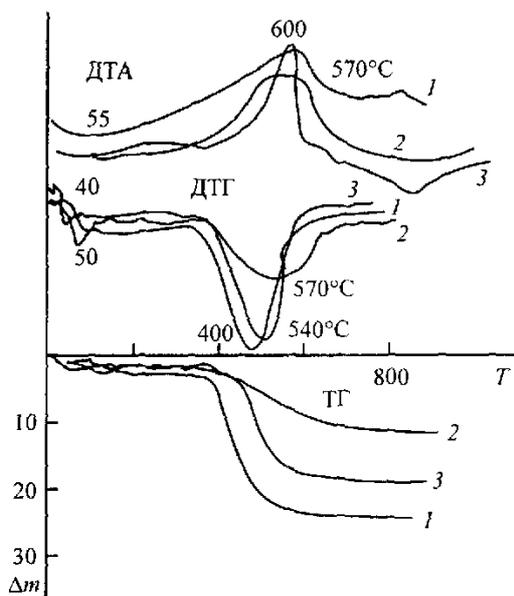


Рис. 2. Термограммы углеродных аэрогелей, полученные на воздухе: исходные карбонизаты УА-1,  $d=30$  мг/см<sup>3</sup> (1); УА-6,  $d=140$  мг/см<sup>3</sup> (2); активированный УА<sub>1</sub>-А,  $d=140$  мг/см<sup>3</sup> (3);  $\tau$  — время, мин,  $T$  — температура, °С,  $\Delta m$  — потеря массы, %.

Для суждения о реакционной способности УА по отношению к кислороду использовали данные термогравиметрического анализа, который проводили как на воздухе, так и в аргоне (рис. 2). Из полученных данных следовало, что начало реакции углерода с кислородом происходит для всех образцов при близкой температуре (540—600 °С), наблюдается практически непрерывно выгорание углеродной массы всех исследованных образцов с экзотермическим эффектом (кривые ДТА), связанное с образованием газовых оксидов почти при одной и той же температуре, что видно по кривым ДТГ. Однако скорость процесса деструктивирования углерода при разном времени контакта с окислителем была неодинакова, о чем свидетельствуют кривые уменьшения углеродной массы (ТГ). При этом, чем выше плотность образцов УА, тем более они термостабильны: низкоплотный образец (кривая 1) сгорает быстрее, чем аэрогели с  $d=140$  мг/см<sup>3</sup> (кривые 2 и 3). При замене воздушной среды на инертную термическая стойкость УА значительно повышается.

По результатам рентгенофазового анализа, полученным на приборе ДРОН-2, углеродный каркас аэрогелей низкой плотности ( $d=30$ — $50$  мг/см<sup>3</sup>) состоит в основном из неупорядоченного аморфного углерода. Однако при этом замечено увеличение интенсивности диффузионного гало в зави-

симости 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. 3). На кривых рентгеновского рассеяния карбонизатов аэрогелей с относительно высокой плотностью ( $d>100$  мг/см<sup>3</sup>) интенсивность дифракционных максимумов растет с уменьшением их количества на спектре, что свиде-

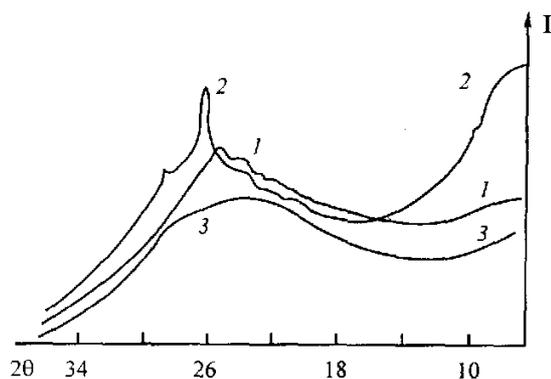


Рис. 3. Рентгенограммы углеродных аэрогелей и (для сравнения) фенолформальдегидного угля-сырца: УА-3,  $d=60$  мг/см<sup>3</sup> (1); УА-6,  $d=140$  мг/см<sup>3</sup> (2); ФФ-сырец (3).  $I$  — интенсивность сигнала, усл.ед;  $2\theta$  — угол отклонения луча, град.

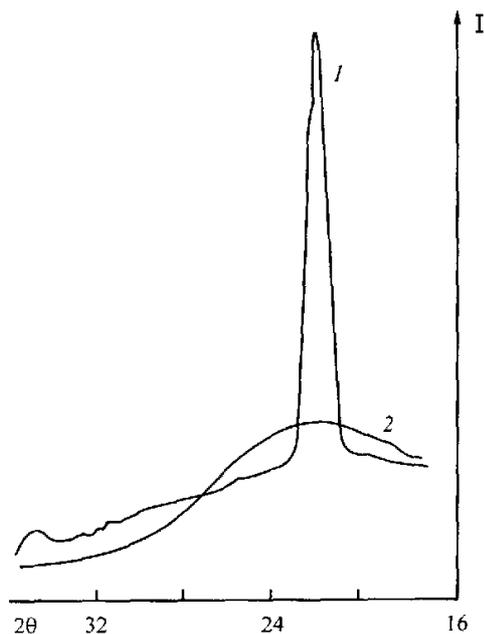


Рис. 4. Рентгенограммы активированного аэрогеля УА<sub>1</sub>-А (1) и активированного фенолформальдегидного угля ФФ-А (2).  $I$  — интенсивность сигнала, усл.ед;  $2\theta$  — угол отклонения луча, град.

Т а б л и ц а 2

Сравнительные характеристики микроструктуры различных углеродных материалов (УМ)

Образец УМ	$L$	$L_C$	$L_A$
	$\text{Å}$		
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 <sub>1</sub> -А	—	15	28
УА <sub>2</sub> -А	—	115	57

льствует о преимуществе существования кристаллической формы в таких образцах.

Особенно заметно отличаются рентгеновские спектры активированных образцов УА и фенолформальдегидного угля (рис. 4). На рентгенограммах активированного аэрогеля наблюдается четко выраженный дифракционный максимум полосы 002, характеризующий значительное повышение содержания кристаллического углерода в их 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 были рассчитаны средние размеры кристаллитов углерода микроструктуры аэрогелей:  $L_a$  — высота пакетов атомных сеток и их диаметр ( $L_c$ ). Как видно из табл. 2, УА заметно отличаются своими характеристиками микроструктуры от таких же показателей для известных углеродных материалов, например, значительно большей величиной межплоскостных расстояний ( $L$ ), которая равнялась 4.1 Å. Оказалось также, что дополнительная высокотемпературная обработка УА способствует росту и упорядочению кристаллитов углерода, о чем свидетельствует увеличение до 60 Å высоты пакетов атомных сеток ( $L_a$ ) и их диаметра ( $L_c$ ) до 115 Å.

Наличие значительной доли кристаллического углерода в синтезированных образцах УА обуславливает их более высокую (по сравнению с соответствующими образцами активированного угля) электропроводность. При этом дополнительная активация образцов УА снижает их электрическое сопротивление (табл. 1), которое было на порядок ниже, чем у обычного активированного угля ФФ-А.

Были изучены также возможности изменения химической природы поверхности УА, получения их окисленных форм известными для других углеродных материалов [10] методами — обработкой активированных УА концентрированным раствором азотной кислоты. При этом были приготовлены образцы с весьма высокой катионообменной емкостью — до 4 мМ/г и разнообразным составом поверхностных функциональных групп различной кислотности. Так, в частности, отдельные образцы окисленных аэрогелей содержали 1.60, 1.75, 2.70 мМ/г сильнокислотных КДФГ, 0.30, 0.35 и 0.50 мМ/г слабокислотных карбоксильных и 1.10, 1.15 и 1.40 мМ/г фенольных. Такие соотношения примерно соответствуют известным распределениям этих групп, наблюдающимся на обычных окисленных углях [9].

В целом результаты проведенной работы свидетельствуют о том, что синтезированные новые низкоплотные углеродные материалы — углеродные аэрогели — существенно отличаются от известных кристаллической и морфологической структурой, физико-химическими свойствами и реакционной способностью. Найденные возможности регулирования их свойств термообработкой (активацией) или окислением имеют важное значение при определении путей практического использования УА.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано нові низькощільні вуглецеві матеріали на основі фенолформальдегідних полімерів. Методами електронної мікроскопії, рентенофазового і термічного аналізу, адсорбційно-структурним та іншими визначено їх щільність, поруватість, микроструктуру, а також електропровідність і реакційну здатність. Показано можливість зміни цих характеристик і природи поверхні вуглецевих аерогелів шляхом термообробки і поверхневого окиснення зразків.

**SUMMARY.** The new carbon materials with low density on the basis of phenolformaldehyde polymers was synthesized. By methods of a submicroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis, adsorptive-structural etc. are determined density, porosity, microstructure, electric conductivity and reactivity of carbon aerogels on the basis of phenolformaldehyde polymers. The possibility of change of these performances is shown, and also nature of a surface of carbon aerogels by heat treatment and surface oxidized samples.

1. Pekala R.W. // J. Mater. Sci. -1989. -24, № 9. -P. 3221–3231.
2. Petricevic M., Glora M., Fricke J. // Carbon. -2001. -39, № 6. -P. 857–867.
3. Yamashita J., Ojima T., Hatori H., Yamada Y. //

- Ibid. -2003. -41, № 2. -P. 285—295.
4. Guotong Qin, Shucui Guo // Ibid. -2001. -39, № 12. -P. 1935—1937.
  5. Thery A., Clinard C., Beguin F. et al. // Proc. of Intern. Conf. on Carbon. 15–20 sept. 2002. -Bejing, China. CD-ROM SBN 7-900362-03-7/G03.
  6. Rui Zang, Zhihong Li, Yiao Xu et al. // Proc. of Intern. Conf. on Carbon. 15–20 sept. 2002. -Bejing, China. CD-ROM SBN 7-900362-03-7/G03.
  7. Thorikawa T., Ogawa K., Mizuno K. et al. // Carbon. -2003. -41, № 3. -P. 465—472.
  8. Petricevic R., Reichenauer G., Fricke J. // J. Non-Cryst. -1998. -225, № 1. -P. 41—51.
  9. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
  10. Кольшикин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли: Справочник. -Л.: Химия, 1993.
  11. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. -London: Academ. Press, 1982. -P. 90.
  12. Кинле Х., Бадеп Э. Активные угли и их промышленное применение. -Л.: Химия, 1984.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 17.06.2005

УДК 546.719:54-386

**А.В. Штеменко, А.Н. Шаповал**

## **ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРРЕНАТА КАЛИЯ ГИПОФОСФИТОМ НАТРИЯ В СМЕСИ МУРАВЬИНОЙ И БРОМИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТ**

Спектрофотометрическим методом с анализом состава промежуточных продуктов реакции исследован процесс восстановления  $KReO_4$  гипофосфитом натрия в смеси бромистоводородной и муравьиной кислот. Установлено, что реакция протекает последовательно через стадии образования соединений  $Re^{VI}$ ,  $Re^V$ ,  $Re^{IV}$ ,  $Re^{III}$  и завершается образованием пентакарбонилбромида  $Re(I)$ . На основании полученных данных оптимизированы параметры синтеза как целевого пентакарбонилбромида  $Re(I)$ , так и ряда промежуточных продуктов.

Восстановлению перрената калия до состояния окисления металла +5 и +4 с помощью различных восстановителей ( $NaH_2PO_2$ ,  $SnCl_2$ ,  $(N_2H_6)^{2+}$ ,  $PPh_3$  и др.) посвящено большое количество работ [1—7, 10]. Однако переход к более восстановленным формам рения требует специальных условий и оборудования. Так, в наших предыдущих работах [5, 6] исследовано восстановление перрената калия в смеси галогеноводородной и карбоновой кислот в атмосфере инертного газа атомарным водородом под давлением. Конечным продуктом такого синтеза являлись карбонилгалогениды рения (I) общей формулы  $Re(CO)_5X$ , где  $X = Br, Cl$ .

Недостатком упомянутых выше методов восстановления является сложность аппаратного обеспечения, преимущество — высокий выход целевого продукта:  $Re(CO)_5X$ , где  $X = Br, Cl$  (до 90 %) [6].

Разработанная нами ранее методика синтеза  $Re(CO)_5Br$  [8] позволяет достичь достаточно высокого выхода целевого продукта без применения сложного автоклавного оборудования. Восстановление перрената калия ведется гипофосфитом натрия при кипячении в смеси бромистово-

дородной и муравьиной кислот. При этом выход  $Re(CO)_5Br$  составлял 84 %.

Цель данной работы — исследование спектрофотометрическим методом процесса восстановления перрената калия гипофосфитом натрия в смеси бромистоводородной и муравьиной кислот при нормальном давлении для выяснения маршрута реакции образования целевого продукта на примере пентакарбонилбромида  $Re^{+1}$  с последующей оптимизацией процесса получения как промежуточных продуктов реакции, так и целевого комплекса  $Re(CO)_5Br$ .

Процесс восстановления  $KReO_4$  в указанной выше системе изучали с помощью электронных спектров поглощения (ЭСП), которые измеряли на спектрофотометре СФ-26 в диапазоне  $12—34 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Для этого через каждые 30 мин отбирали 1 мл реакционной смеси, разбавляли до 10 мл дистиллированной водой и регистрировали спектральную картину в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Реакцию изучали в течение 270 мин.

Начало нагрева смеси (первые 30 мин) сопровождается внедрением  $Br^-$ -ионов в кислородное окружение рения по схеме  $[ReO_4]^- \rightarrow [ReOBr_5]$ ,

© А.В. Штеменко, А.Н. Шаповал, 2006