

УДК 541.11:661.183

DOI: 10.15372/KhUR20150217

Структурные особенности мезопористых углеродных материалов, синтезированных щелочной карбонизацией смесей фенол – фурфурол и гидрохинон – фурфурол

Ч. Н. БАРНАКОВ¹, А. В. САМАРОВ¹, Н. В. ШИКИНА², Д. Г. ЯКУБИК³

¹Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: barnakov@rambler.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

³Кемеровский государственный университет, ул. Красная, 6, Кемерово 650043 (Россия)

Аннотация

Комплексом физико-химических методов анализа (рентгенофазовый анализ, КР-спектроскопия, ПЭМ-и СЭМ-микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота) изучены структурные характеристики преимущественно мезопористых углеродных материалов, синтезированных щелочной карбонизацией смесей гидрохинон – фурфурол и фенол – фурфурол. Показано, что структурные фрагменты синтезированных материалов состоят из случайно ориентированных графеновых плоскостей и их слоистых агрегатов. Средний размер кристаллически упорядоченных областей составляет 12–15 Å.

Ключевые слова: мезопористые углеродные материалы, структура, рентгенофазовый анализ, КР-спектроскопия, сорбционные характеристики

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время пористые углеродные материалы (ПУМ) нашли широкое применение в качестве гемосорбентов [1], носителей катализаторов [2, 3], материалов для электродов энергонакопительных устройств [4], композиционных материалов [5], адсорбентов для хроматографии [6], хранения газов [7], извлечения тяжелых металлов [8] и обезвреживания технологических растворов [9]. Важным аспектом улучшения свойств высокопористых материалов является исследование общих закономерностей формирования их структурных и текстурных параметров, влияющих на сорбционные и электрохимические свойства. В большинстве работ в качестве исходных веществ (прекурсоров) для синтеза

ПУМ используются природные вещества (древесина, каменные и бурые угли, косточки плодов, скорлупа орехов и т. п.), что позволяет решать практически важную задачу переработки технологических отходов производств, улучшая экологическую ситуацию. Однако сложный состав и структура этих прекурсоров затрудняют понимание процесса формирования текстуры ПУМ и не позволяют установить взаимосвязь между условиями проведения синтеза и структурой углеродных материалов, которая определяет их сорбционные и электрохимические свойства. В связи с этим перспективным подходом было бы получение ПУМ из индивидуальных ароматических соединений [10–14]. Исследование карбонизации веществ с известным составом и структурой, возможно, позволит в дальней-

шем выяснить механизм образования текстуры ПУМ и синтезировать углеродные материалы с заранее заданными свойствами.

В настоящей работе рассмотрены структурные особенности пористых углеродных материалов, синтезированных из смесей гидрохинон – фурфурол (Кем-5 и Кем-6) и фенол – фурфурол (Кем-7 и Кем-8).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПУМ с развитой мезопористостью проводили в два этапа. Сначала исходные вещества (прекурсоры) смешивали с эквимольной смесью гидроксидов натрия и калия в соотношении 1 : 5 по массе. Полученную смесь подвергали плавлению при температуре ~250 °С в течение 3 ч. На втором этапе плав карбонизировали на воздухе при температуре 700–900 °С в течение определенного времени. Полученный карбонизат промывали водой до нейтральной среды и сушили до постоянной массы при температуре 105 °С [15].

По данной методике были получены четыре образца мезопористых ПУМ. Условия получения данных образцов представлены в табл. 1.

Регистрация рентгенограмм проведена на дифрактометре HZG-4 с CuK_α -излучением.

Спектры КР получены на Раман-спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800. В качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер с основной линией накачки 633 нм.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) высокого разрешения является мощным инструментом для определения кристаллической структуры отдельных зерен материалов. Она активно используется для изучения пористых углеродных структур, где в большинстве слу-

чаев на изображении высокого разрешения наблюдается периодический полосчатый контраст, который может дать детальную информацию об ориентации кристаллитов в ПУМ [20].

Снимки электронной микроскопии высокого разрешения получены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 с разрешением по решетке 0.14 нм и ускоряющем напряжении 200 кВ.

Адсорбционные характеристики синтезированных материалов определяли из изотерм адсорбции/десорбции азота при 77 К, снятых на установке Micromeritics ASAP-2400 после вакуумной тренировки при 180 °С и остаточном давлении не более $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. По этим характеристикам рассчитывали удельную поверхность по БЭТ. Суммарный объем микро- и мезопор V_Σ (с характерным размером менее 100 нм) определяли по предельному значению адсорбции азота при относительном давлении $P/P_0 = 0.98$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Сильное уширение рефлексов (рис. 1) указывает на высокую степень аморфности синтезированных углеродных материалов. Рефлекс 002 сдвинут в сторону малых углов (~22.5°) относительно рефлекса 002 (~26.5°) для идеального графита, что свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния в ПУМ. Кроме того, на рентгенограммах виден пик при 14°, свидетельствующий о наличии структур с межплоскостным расстоянием 6.61 Å.

По величине рефлексов 002 и 100, согласно [16], были оценены параметры, характе-

ТАБЛИЦА 1

Условия синтеза мезопористых углеродных материалов

Образцы	Соотношение прекурсоров, моль/моль	Условия синтеза
Кем-5	Гидрохинон + фурфурол (1 : 2)	$T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ мин}$
Кем-6	Гидрохинон + фурфурол (1 : 1)	$T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ мин}$
Кем-7	Фенол + фурфурол (1 : 2)	$T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ мин}$
Кем-8	Фенол + фурфурол (1 : 1)	$T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ мин}$

Примечание. T – температура карбонизации, t – время карбонизации.

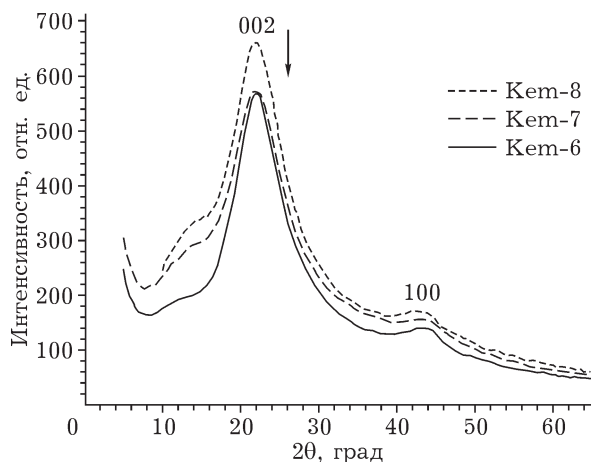


Рис. 1. Рентгенограммы трех образцов пористых углеродных материалов с развитой мезопористостью.

ризирующие пространственно-однородные области с графитоподобной структурой (домены). Среднее межплоскостное расстояние, определенное по формуле Вульфа – Брегга, $d_{002} = 3.95 \text{ \AA}$ сильно превышает таковое для графита ($d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$). Средняя протяженность (длина) домена L_a , определенная по формуле Уоррена, составила 15 \AA . Высота домена L_c , вычисленная по формуле Шеррера, составила 13 \AA , что соответствует четырем графеновым слоям.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

В спектрах КР исследованных образцов ПУМ в области $1000\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются

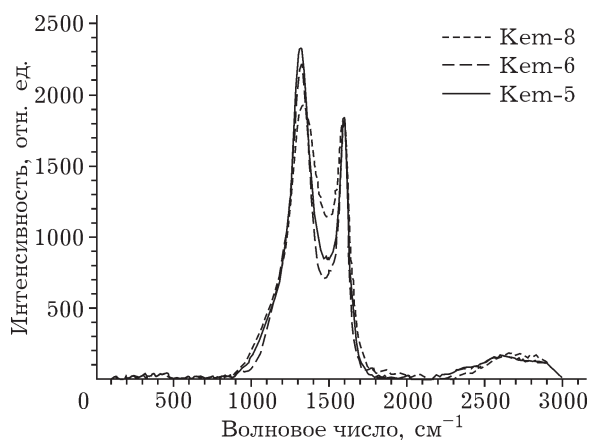


Рис. 2. КР-спектры трех образцов мезопористых углеродных материалов.

две сильные линии (рис. 2). Линия G ($1580\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$) соответствует разрешенным колебаниям E_{2g} гексагональной решетки графита. Уширение линий в КР-спектре и появление дополнительной линии D ($1310\text{--}1340 \text{ см}^{-1}$), которая соответствует колебательной моде A_{1g} , запрещенной правилами отбора для идеального графита, свидетельствует о наличии большого числа структурных дефектов. Обе линии относятся к sp^2 -гибридизированному углероду [17, 18]. Кроме того, асимметрия D-линии показывает наличие в области 1000 см^{-1} линии, соответствующей рассеянию на колебаниях sp^3 -гибридизированного углерода (T-линия) [19].

Элементный анализ

Элементный анализ образцов ПУМ, выполненный по стандарту ISO 625–75, показал наличие углерода (79–89 мас. %), водорода (0.5–1.0 мас. %) и кислорода (4–9 мас. %) (табл. 2). Кроме того, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, присутствуют также Al, Na, Si, Cl, Cu, Fe, Co.

Сканирующая электронная микроскопия

На приведенных фотографиях (рис. 3, а) видно, что фрагменты ПУМ образуют два типа частиц: 1) с хорошо сформированными гранями, для которых можно предположить наличие микро- и мезопор и 2) высокопористые, образованные, вероятно, при хаотичном слипании образующихся в ходе синтеза углеродных доменов; губчатая форма этих частиц свидетельствует о наличии в основном макро- и мезопор.

ТАБЛИЦА 2

Содержание основных элементов в исследованных ПУМ, %

Образцы	С	Н	О
Kem-5	88.82	0.78	3.94
Kem-6	85.90	0.54	5.16
Kem-7	85.42	0.80	6.89
Kem-8	82.11	1.03	8.76

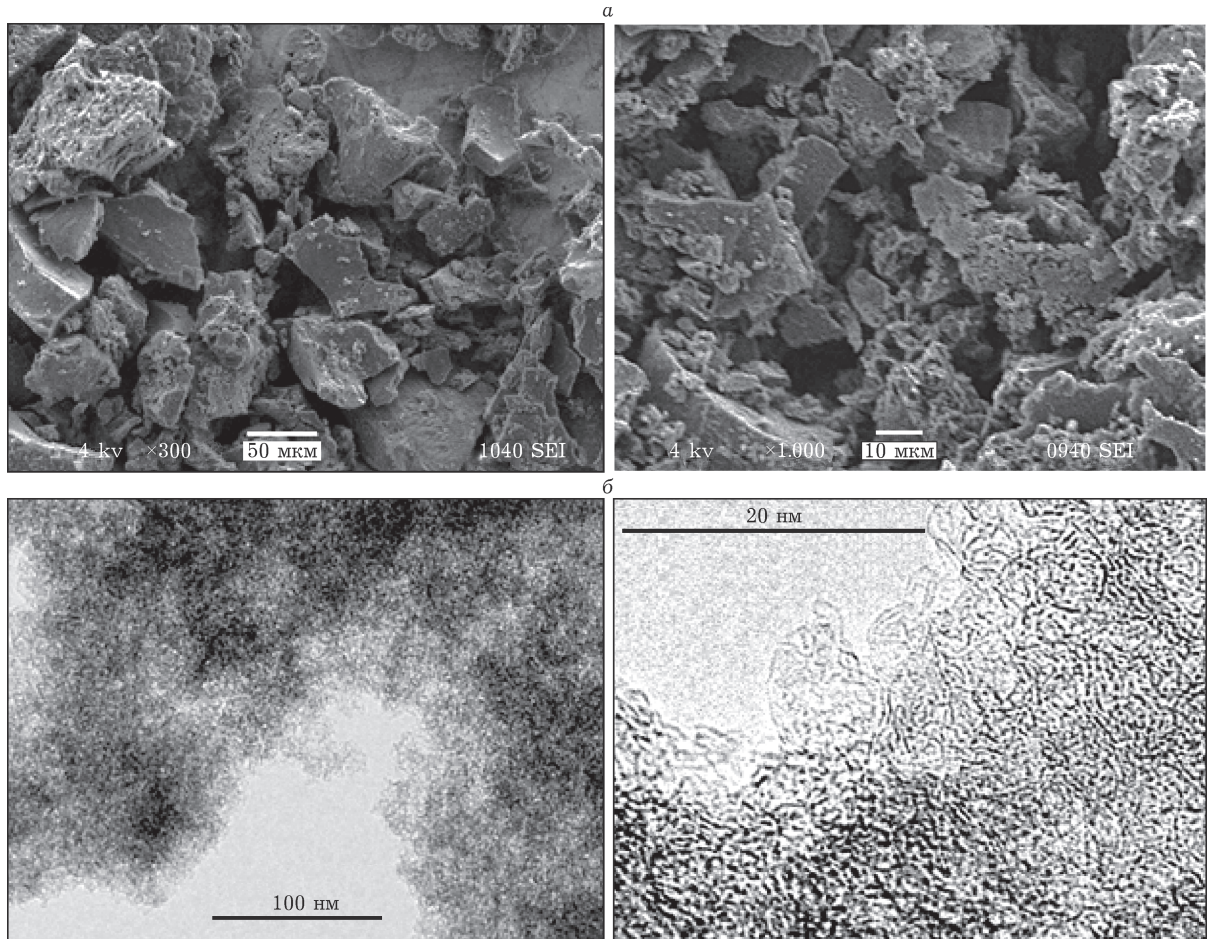


Рис. 3. СЭМ- (а) и ПЭМ-фотографии (б) образца Кем-5.

Просвечивающая электронная микроскопия

Анализ данных рис. 3, б показывает, что исследованные ПУМ представляют собой сильно разупорядоченные материалы, которые можно считать совокупностью хаотично расположенных по отношению друг к друг

графеноподобных слоев и их агрегатов [21]. Просматриваются (особенно по краям) отдельные изогнутые плоскости. Можно предположить, что за счет изогнутости этих плоскостей образуются мезопоры, обеспечивающие высокие значения пористости исследованных ПУМ (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Адсорбционные характеристики ПУМ с развитой мезопористостью

Образцы	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	S_{μ} , м ² /г	V_{μ} , см ³ /г	$S_{\text{мезо}}$, м ² /г
Кем-5	2900	3.68	600	0.31	2300
Кем-6	2600	3.39	900	0.47	1900
Кем-7	2500	3.20	1100	0.59	1400
Кем-8	1900	2.40	850	0.44	1050

Примечание. $S_{\text{БЭТ}}$ – общая удельная поверхность ПУМ, измеренная по методу Брунауэра – Эммета – Тейлора; V_{Σ} – общий объем пор; S_{μ} – площадь микропор; V_{μ} – объем микропор; $S_{\text{мезо}}$ – площадь мезопор.

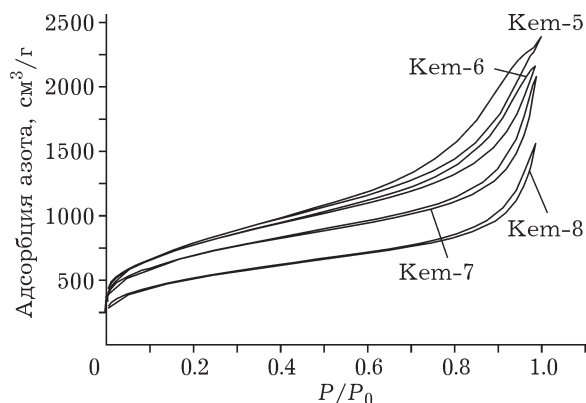


Рис. 4. Изотермы адсорбции-десорбции исследованных пористых углеродных материалов. P/P_0 – относительное давление.

Адсорбционные характеристики

Форма изотерм адсорбции-десорбции (рис. 4) по классификации ИЮПАК соответствует IV типу, характерному для мезопористых материалов, в которых взаимодействие адсорбат – адсорбент сильнее, чем взаимодействие адсорбат – адсорбат. Форма кривой гистерезиса по классификации ИЮПАК соответствует типу H3, характерному для пластинчатых агрегатов, образующих щелевые поры [22].

Выводы

1. Синтезированные мезопористые углеродные материалы представляют собой структуры, состоящие из случайно ориентированных графеновых плоскостей и их слоистых агрегатов.

2. Размер кристаллически упорядоченных областей (агрегатов графеноподобных слоев) составляет 12–15 Å.

3. Форма изотерм адсорбции-десорбции указывает на наличие пластинчатых агрегатов, образующих щелевые поры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Mikhailovsky S. V., Nikolaev V. G. // Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. 2006. Vol. 7. P. 529–561.
- 2 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Shikina N. V., Lisitsyn A. S., Okhlopko L. B., Barnakov Ch. N., Sakashita M., Iijima T., Tadokoro K. // Catal. Today. 2005. Vol. 102–103. P. 58–66.
- 3 Бакланова О. Н., Лавренов А. В., Княжева О. А., Плаксин Г. В., Лихолобов В. А., Гуляева Т. И., Дроздов В. А. // Химия уст. разв. 2011. Т. 19, № 1. С. 23–30.
- 4 Mateishina Yu. G., Ulikhin A. S., Samarov A. V., Barnakov Ch. N., Uvarov N. F. // Solid State Ionics. 2013. Vol. 251. P. 59–61.
- 5 Kriangsak Kraiwattanawong, Noriaki Sano, Hajime Tamon // Carbon. 2011. Vol. 49, Issue 11. P. 3404–3411.
- 6 Lebeda R., Jodyga A., Charnas B. // Mater. Chem. Phys. 1998. Vol. 55. P. 1–29.
- 7 Samarov A. V., Barnakov Ch. N., Kozlov A. P., Ismagilov Z. R. // Coke and Chem. 2012. No. 9. P. 353–357.
- 8 Шавинский Б. М., Левченко Л. М., Митькин В. Н., Галицкий А. А., Головизина Т. С. // Химия уст. разв. 2008. Т. 16, № 4. С. 449–454.
- 9 Маслий А. И. // Химия уст. разв. 2004. Т. 12, № 3. С. 275–286.
- 10 Самаров А. В., Барнаков Ч. Н., Козлов А. П., Исмагилов З. Р. // Химия тв. топлива. 2008. № 5. С. 21–28.
- 11 Барнаков Ч. Н., Козлов А. П. // Журн. неорганической химии. 2009. № 12. С. 1962–1966.
- 12 Пат. № 2307069 РФ, 2007.
- 13 JP Pat. No. 2005-135817, 2005.
- 14 Барнаков Ч. Н., Козлов А. П., Романенко А. И., Васенин Н. Т., Ануфриенко В. Ф., Исмагилов З. Р. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 2. С. 1–4.
- 15 Пат. 2206394 РФ, 2003.
- 16 Саранчук В. И., Русчев Д., Семенов В. К., Галушко Л. Я., Маркова К., Пащенко Л. В., Темерова Г. П. Окисление и самовозгорание твердого топлива / под ред. В. А. Сапунова. Киев: Наук. думка, 1994. 264 с.
- 17 Cardona M. Resonance Phenomena/M. Cardona and G. Güntherodt (Eds.), Light Scattering in Solids II. Vol. 50, Topics in Applied Physics. Berlin: Springer, 1982. P. 19.
- 18 Maultzsch J., Reich S., Thomsen C. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 121407(R).
- 19 Ferrari A. C., Robertson J. // Phys. Rev. B. Vol. 64. P. 075414.
- 20 Штанский В. // Рос. хим. журн. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 81–89.
- 21 Tallo I., Thornberg T., Kontturi K., Alar Jdnes A., Lust E. // Carbon. November 2011. Vol. 49, Issue 13. P. 4427–4433.
- 22 Sing K. S. W. // Pure Appl. Chem. 1982. Vol. 54. P. 2201–2218.