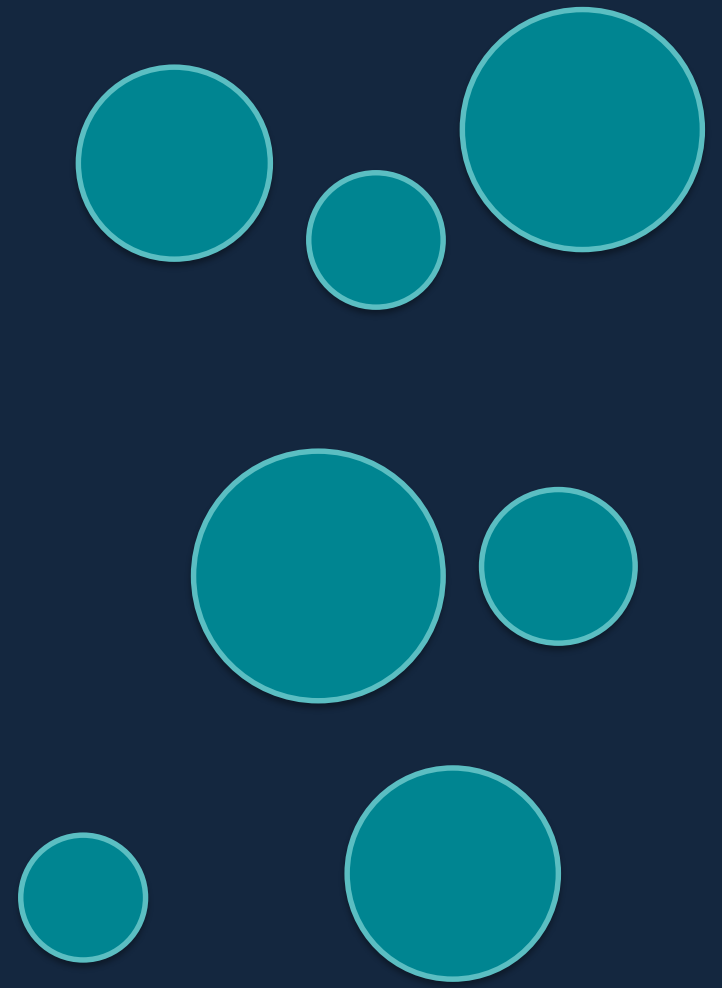
ДӘРІС 11

КӨМІРТЕКТІ СОРБЕНТТЕРДІҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ БЕТКІ СИПАТТАМАЛАРЫН ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ

PhD Сейтжанова Макпал Азизовна



Дәрістің мақсаты мен оқу міндеттері

Мақсаты: көміртекті сорбенттердің құрылымы мен беткі қасиеттерін зерттеудің негізгі әдістерін түсіндіру.

Кеуекті құрылым, меншікті беткі аудан және беттік химия ұғымдарын ажырату.

СЭМ, ТЭМ, Раман, XRD, BET, FTIR және XPS әдістерінің мүмкіндіктерін салыстыру.

Талдау нәтижелерін адсорбциялық қасиеттермен байланыстырып түсіндіру.

Зерттеу әдісін материал түріне және қойылған ғылыми міндетке сәйкес таңдау.

Көміртекті сорбент дегеніміз не?

Көміртекті сорбенттер – бетінде және кеуектерінде молекулалар мен иондарды ұстап қалуға қабілетті көміртек негізді материалдар.

Негізгі түрлері: активтелген көмір, биомассадан алынған көміртек, көміртекті нанотүтікшелер, графен және графен оксиді.

Адсорбциялық қабілетке кеуек өлшемі, меншікті беткі аудан, беткі функционалдық топтар және көміртек қаңқасының құрылымы әсер етеді.

Қолданылуы: суды тазарту, газдарды бөлу, катализ, электрохимиялық энергия сақтау және қоршаған ортаны қорғау.

Қандай сипаттамалар зерттеледі?

Құрылымдық сипаттамалар

Кристалдылық; графиттену дәрежесі; қабатаралық қашықтық; ақаулар; бөлшек өлшемі.

Кеуектілік сипаттамалары

Микрокеуектер (<2 нм); мезокеуектер (2–50 нм); макрокеуектер (>50 нм); кеуек көлемі.

Беттік-химиялық сипаттамалар

Функционалдық топтар; элементтік құрам; химиялық күй; беттің қышқыл-негіздік қасиеті.

Маңызды қағида: бір ғана әдіс материалды толық сипаттамайды. Сенімді қорытынды бірнеше өзара толықтыратын әдістің нәтижелерін біріктіру арқылы жасалады.

Зерттеу әдістерінің жалпы жіктелуі

Морфология

СЭМ, ТЭМ
Бет бедері, бөлшек пішіні, наноқұрылым

Құрылым

Раман, XRD
Графиттену, ақаулар, кристалдық реттелу

Кеуектілік

N_2 адсорбциясы, BET
Беткі аудан, кеуек көлемі мен таралуы

Беттік химия

FTIR, XPS
Функционалдық топтар, элементтер, химиялық күй

1. Сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ)

Жұмыс принципі: электрон шоғыры үлгі бетімен сканерленеді; электрондардың үлгімен әрекеттесуінен пайда болған сигналдар тіркеледі.

Негізгі ақпарат: беттің морфологиясы, бөлшектердің пішіні мен өлшемі, агломерация, жарықшақтар және ірі кеуектер.

Энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопиямен (EDS/EDX) бірге қолданғанда элементтердің жергілікті құрамын бағалауға болады.

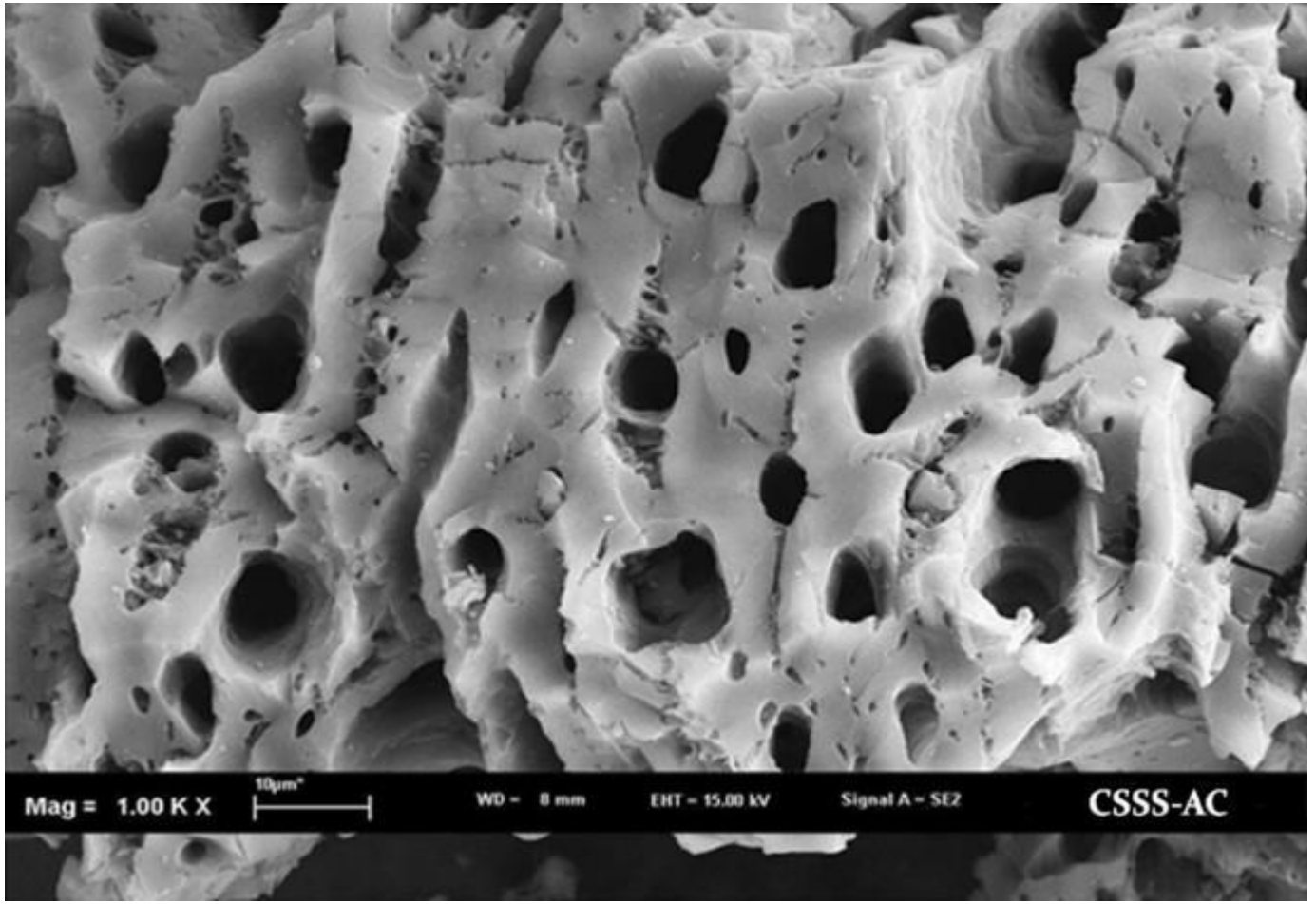
Үлгі дайындау: кептіру, үлгіні ұстағышқа бекіту; электрөткізгіштігі төмен үлгілерді жұқа өткізгіш қабатпен қаптау қажет болуы мүмкін.

Шектеуі: СЭМ суреті барлық ішкі кеуектерді немесе нақты BET беткі ауданын көрсетпейді.



Нәтиже мысалы:

•Бетінде әртүрлі өлшемдегі кеуектер мен қуыстар байқалады.
•Көміртекті бөлшектердің беті біркелкі емес, кедір-бұдырлы.
•Белсендіру нәтижесінде бастапқы материалдың беткі құрылымы өзгереді.



2. Трансмиссиялық электрондық микроскопия (ТЭМ)

Жұмыс принципі: жоғары энергиялы электрондар өте жұқа үлгі арқылы өтеді; өткен электрондардан кескін қалыптасады.

Көміртекті материалдарда графиттік қабаттардың орналасуын, қабатаралық арақашықтықты, нанобөлшектерді және нанокомпозит құрылымын зерттейді.

Жоғары ажыратымдылықтағы ТЭМ (HRTEM) атомдық деңгейге жақын құрылымдық ерекшеліктерді көруге мүмкіндік береді.

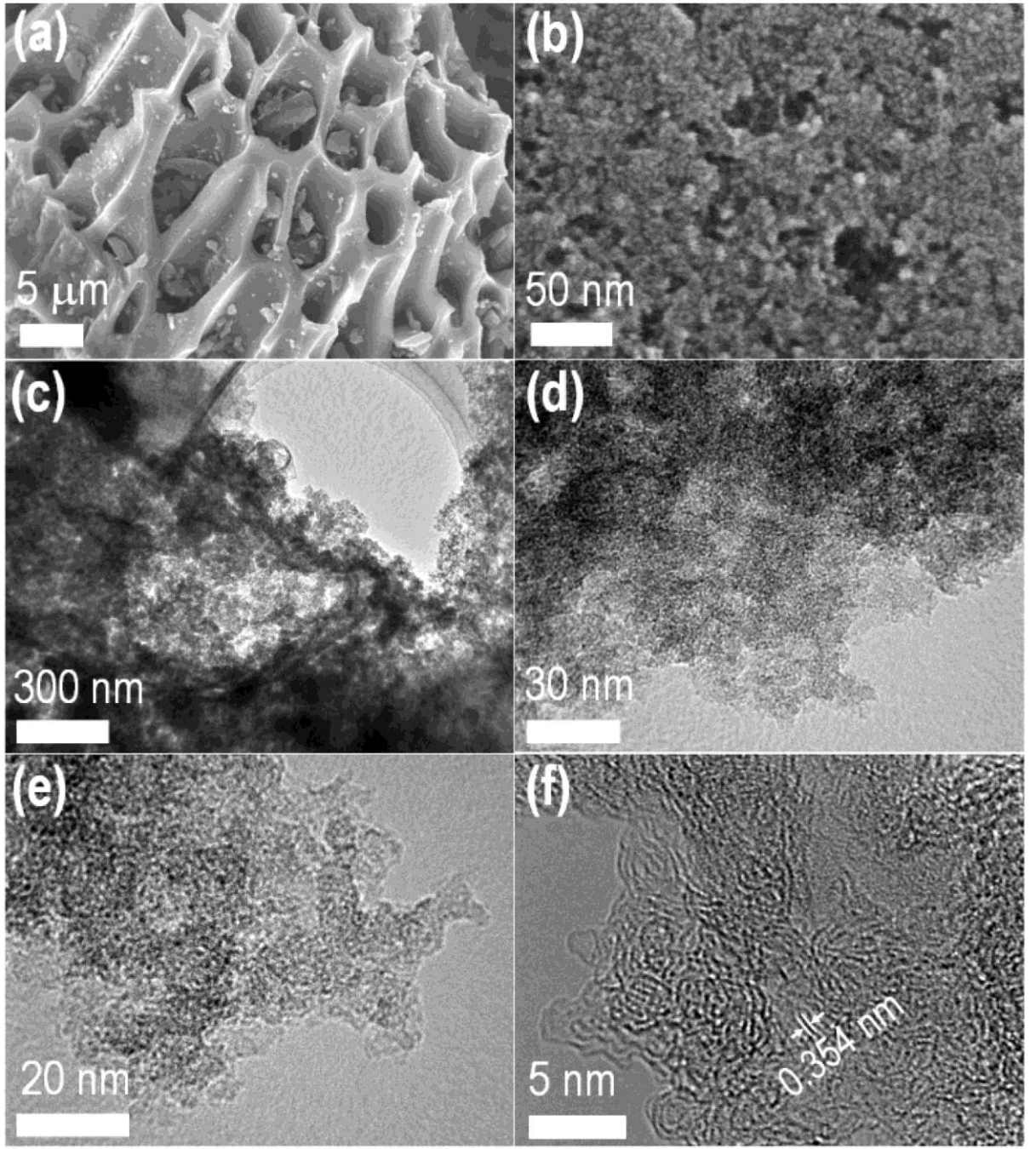
Үлгі өте жұқа болуы керек; дисперсиялау және торға тамызу сияқты дайындау сатылары қолданылады.

Шектеуі: зерттелетін аймақ шағын, үлгі дайындау күрделі, электрон сәулесі кейбір материалдарды өзгертуі мүмкін.



Нәтиже мысалы:

•Көміртек қабаттарының ретсіз орналасуы байқалады.
•Кейбір аймақтарда графит тәрізді қабаттардың қысқа фрагменттері көрінеді.
•Құрылымда аморфты және кристалданған аймақтар қатар кездесуі мүмкін.



3. Раман спектроскопиясы

Жұмыс принципі: лазер сәулесінің үлгімен серпімсіз шашырауы өлшенеді; спектр материалдың тербелмелі қасиеттері туралы ақпарат береді.

Көміртекті материалдар үшін D және G жолақтары ерекше маңызды.

D жолағы (~1350 $см^{-1}$): ақаулармен, шеттермен және құрылымдық ретсіздікпен байланысты.

G жолағы (~1580 $см^{-1}$): sp^2-гибридтелген көміртек қаңқасының тербелістерін сипаттайды.

I_D/I_G қатынасы ақаулылықты салыстырмалы бағалауға қолданылады; оның мағынасы материал түрі мен өлшеу жағдайына тәуелді.

Қолданылуы: графен, графит, көміртекті нанотүтікше және активтелген көмір құрылымын салыстыру.



Раман спектрін түсіндіру: негізгі белгілер

D жолағы

Ақаулар, шеттер және құрылымдық ретсіздік туралы мәлімет береді.

G жолағы

sp^2-көміртек атомдарының жазықтықтағы тербелістерімен байланысты.

I_D/I_G қатынасы

Көміртек құрылымындағы ретсіздікті салыстыруға көмектеседі.

Мысал: активтеу үдерісінен кейін I_D/I_G өзгеруі көміртек қаңқасындағы ақаулардың өзгергенін көрсетуі мүмкін. Бірақ бұл көрсеткішті жалғыз өзі кеуектілік немесе адсорбциялық сыйымдылық өлшемі ретінде қолдануға болмайды.

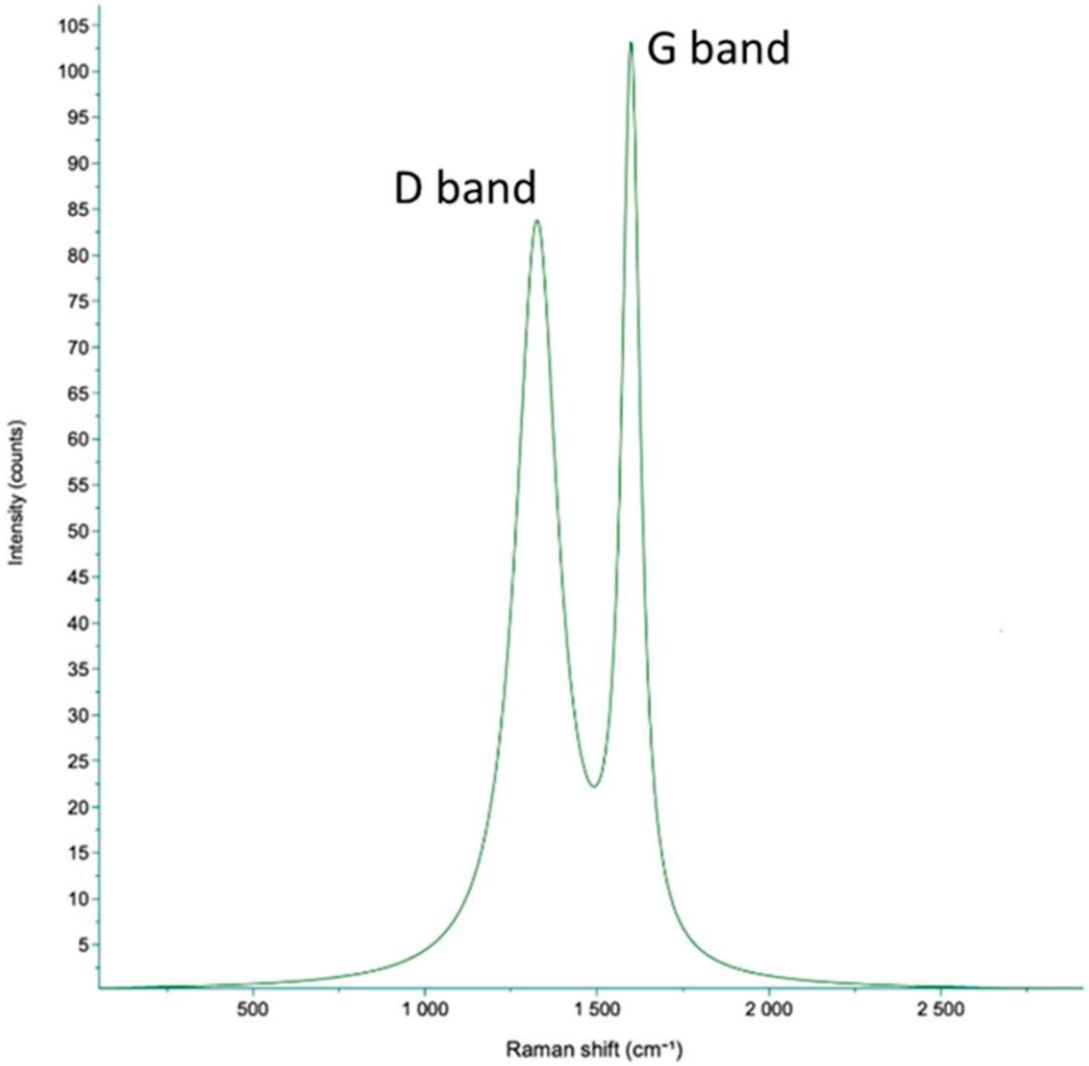
Ескерту: жолақтардың орны лазер толқын ұзындығына, материалға және өлшеу параметрлеріне қарай аздап өзгеруі мүмкін.

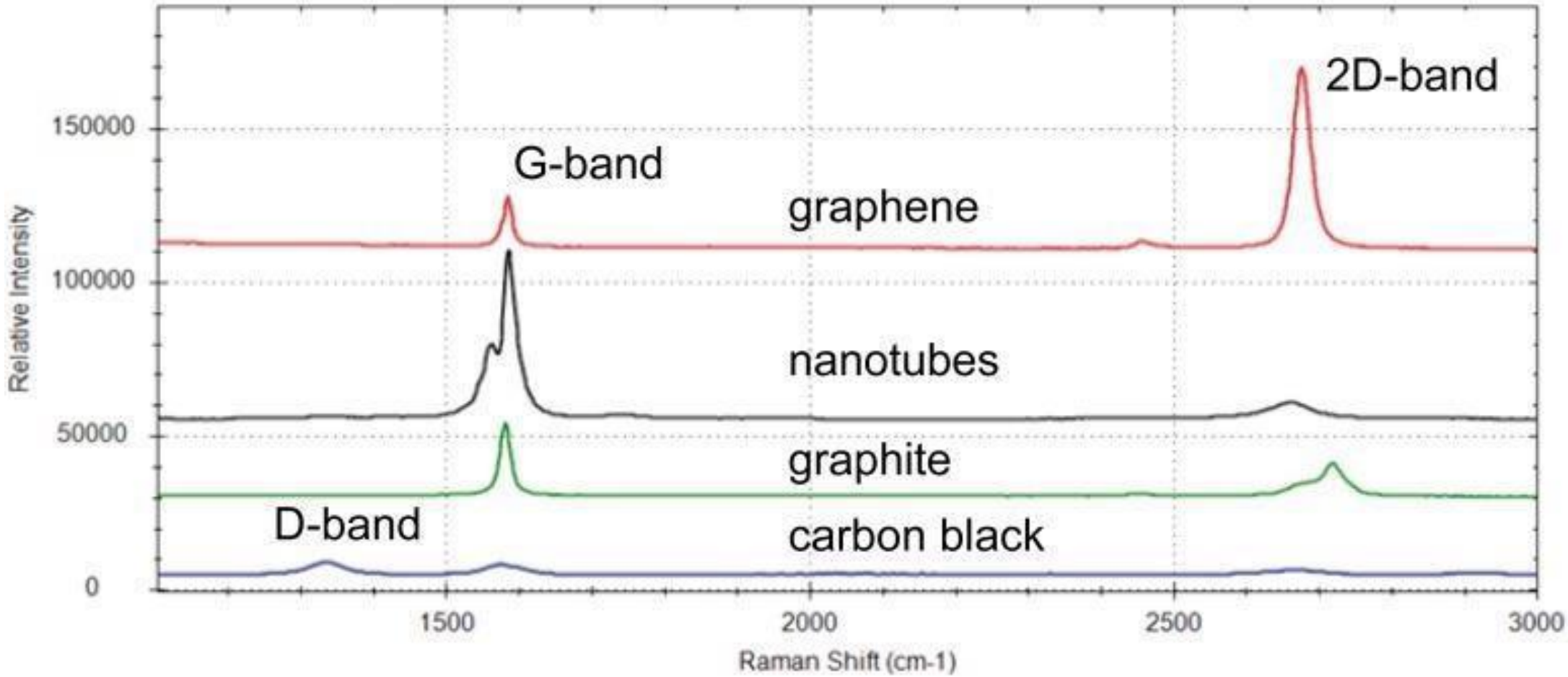
Нәтиже мысалы:

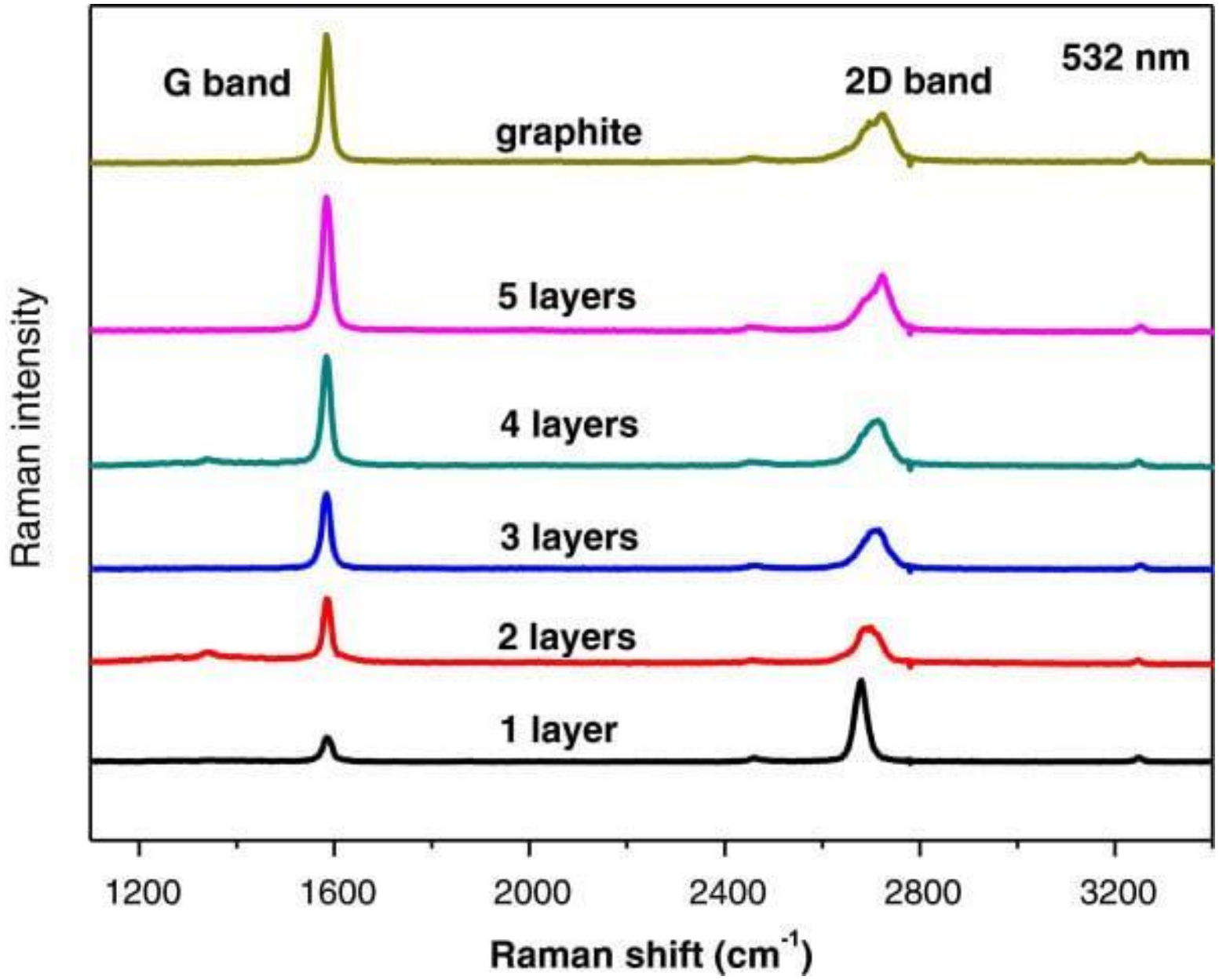
•D жолағы — көміртек құрылымындағы ақаулар мен ретсіздікті сипаттайды.
•G жолағы — sp^2-гибридтелген көміртек байланыстарымен байланысты.
•\(I_D/I_G=0,95\) — материалда құрылымдық ретсіздік бар екенін көрсететін мысал.

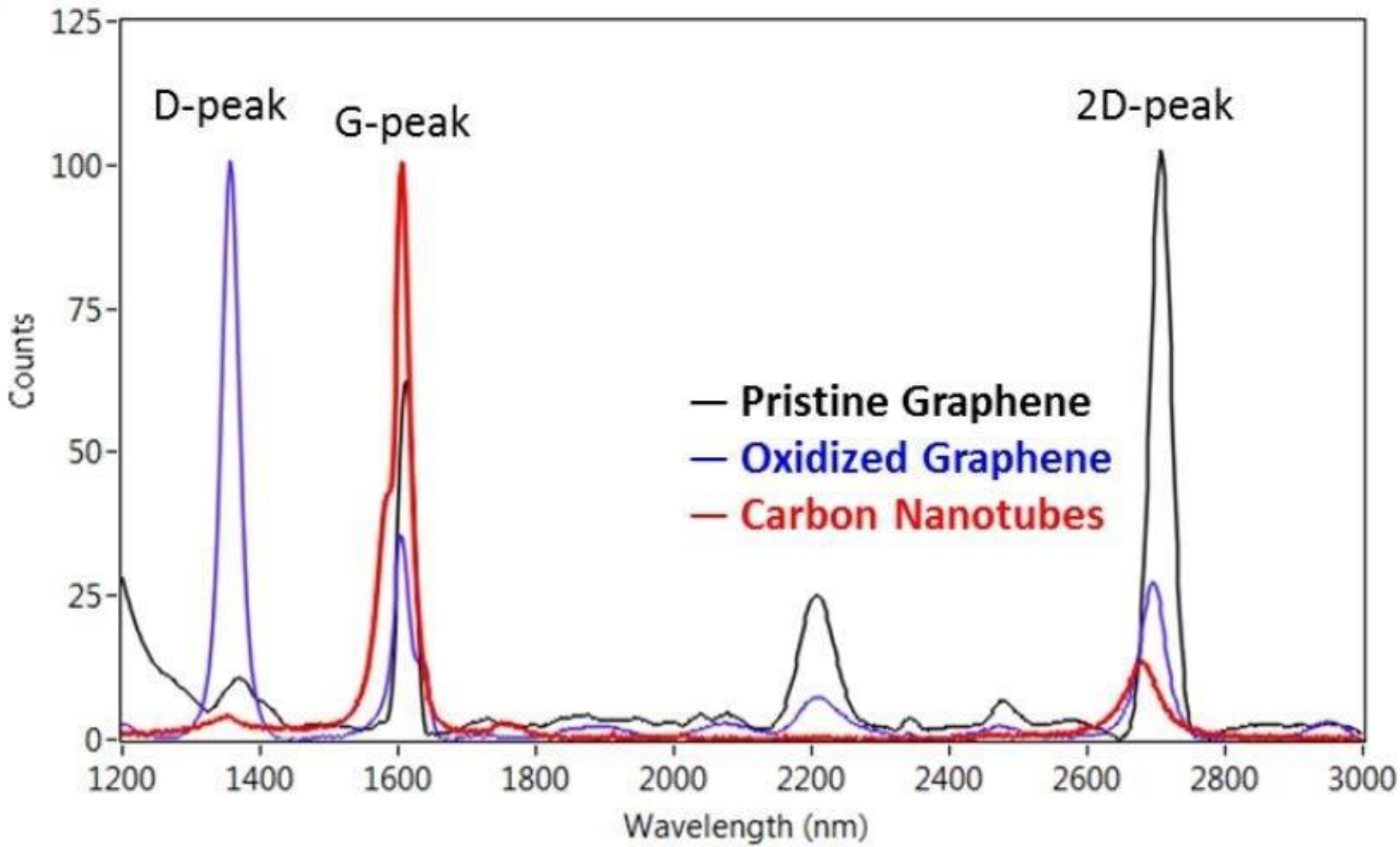
Параметр	Шартты мән
D жолағы	1350 $см^{-1}$
G жолағы	1580 $см^{-1}$
\(I_D/I_G\)	0,95

Раман спектрі көміртектің графиттену дәрежесін, құрылымдық ақауларын және sp^2-көміртек аймақтарын бағалауға көмектеседі. \(I_D/I_G\) қатынасын жеке өзі кеуектілік көрсеткіші ретінде түсіндіруге болмайды.




2D-band
G-band
graphene
nanotubes
graphite
D-band
carbon black
150000
100000
50000
0
Relative Intensity
1500
2000
2500
3000
Raman Shift (cm-1)


G band
2D band
532 nm
graphite
5 layers
4 layers
3 layers
2 layers
1 layer
Raman intensity
1200
1600
2000
2400
2800
3200
Raman shift (cm-1)


D-peak
G-peak
2D-peak
— Pristine Graphene
— Oxidized Graphene
— Carbon Nanotubes
Counts
Wavelength (nm)
125
100
75
50
25
0
1200
1400
1600
1800
2000
2200
2400
2600
2800
3000

4. Рентгендік дифракциялық талдау (XRD)

Жұмыс принципі: кристалдық жазықтықтардан шашыраған рентген сәулелерінің дифракциясы тіркеледі.

Брэгг теңдеуі: $n\lambda = 2d \sin\theta$; мұнда d – жазықтықаралық қашықтық, θ – дифракция бұрышы, λ – рентген сәулесінің толқын ұзындығы.

Көміртекті материалдарда графиттік құрылымға тән (002) және (100) аймақтары талданады.

XRD көміртектің кристалдық реттелуін, графиттену деңгейін және кейбір минералдық қоспаларды бағалауға мүмкіндік береді.

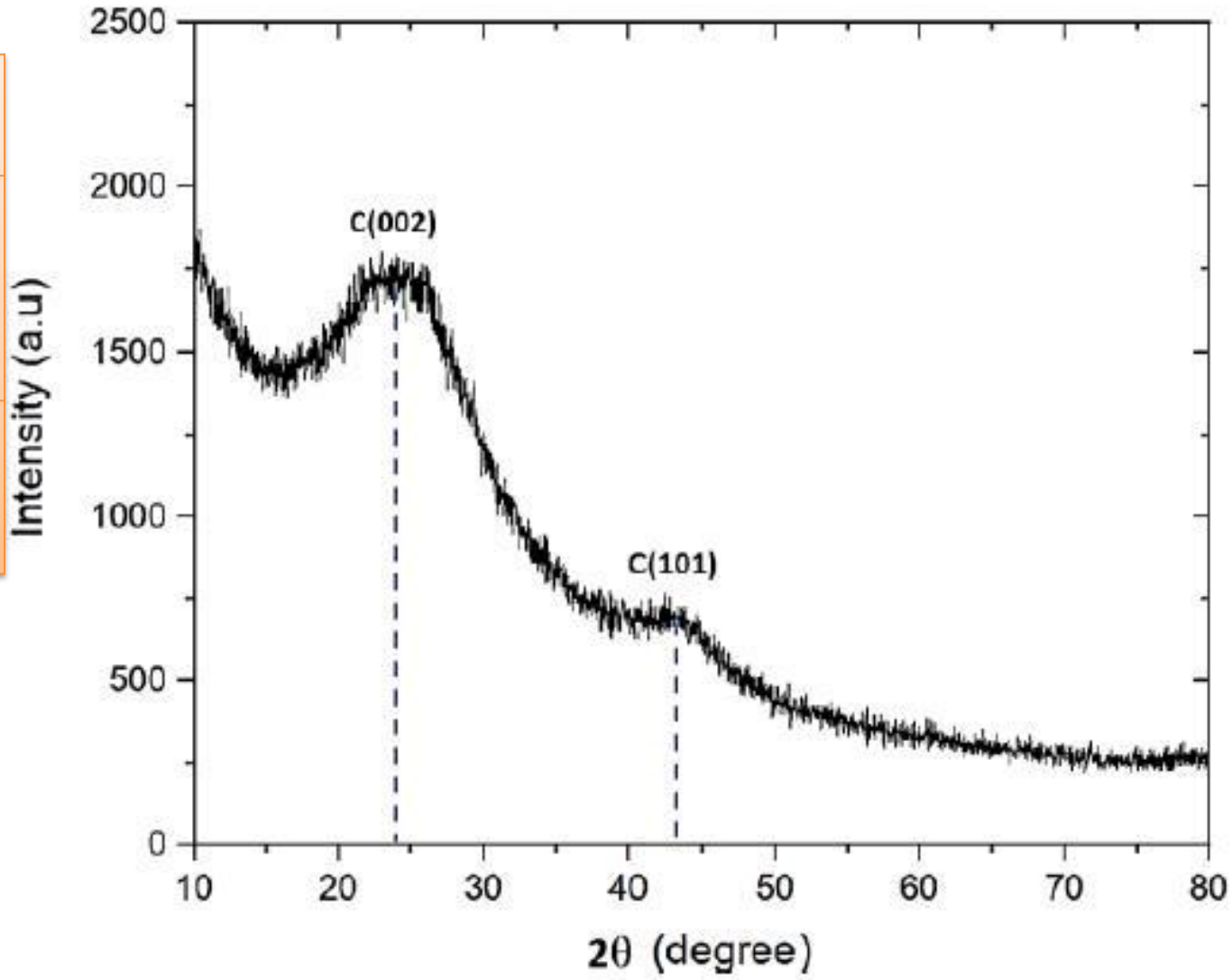
Аморфты немесе қатты ретсіз көміртекте дифракциялық максимумдар кең және әлсіз болуы мүмкін.



Нәтиже мысалы:

Дифракциялық максимум	Шамамен 2θ	Түсіндірме
(002)	24–26°	Көміртек қабаттарының ретсіз орналасуы
(100)	43–45°	Қабат ішіндегі құрылымдық реттілік

Кең және әлсіз дифракциялық максимумдар белсендірілген көмірдің көбіне аморфты немесе турбостратты құрылымға ие екенін көрсетуі мүмкін.



5. Азот адсорбциясы және BET әдісі

BET әдісі газ молекулаларының қатты дене бетіне физикалық адсорбциялануына негізделген.

Көбіне азоттың 77 K температурадағы адсорбция-десорбция изотермасы өлшенеді.

BET теңдеуі бойынша материалдың меншікті беткі ауданы (м²/г) есептеледі.

Изотерманың пішіні кеуек құрылымы туралы ақпарат береді; гистерезис ілмегі мезокеуектердің болуын көрсетуі мүмкін.

Кеуек өлшемдерінің таралуын талдау үшін BJH немесе DFT тәрізді модельдер қолданылады.

Үлгіні өлшеуге дейін дегазациялау қажет: ылғал мен адсорбцияланған газдар нәтижеге әсер етеді.



BET нәтижелерін қалай түсіндіреміз?

Меншікті беткі аудан

м²/г бірлігімен беріледі. Жоғары мән адсорбцияға қолжетімді бет ауданының көп болуы мүмкін екенін көрсетеді.

Жалпы кеуек көлемі

Кеуектерде адсорбаттың жиналуына арналған кеңістікті сипаттайды.

Кеуек өлшемі

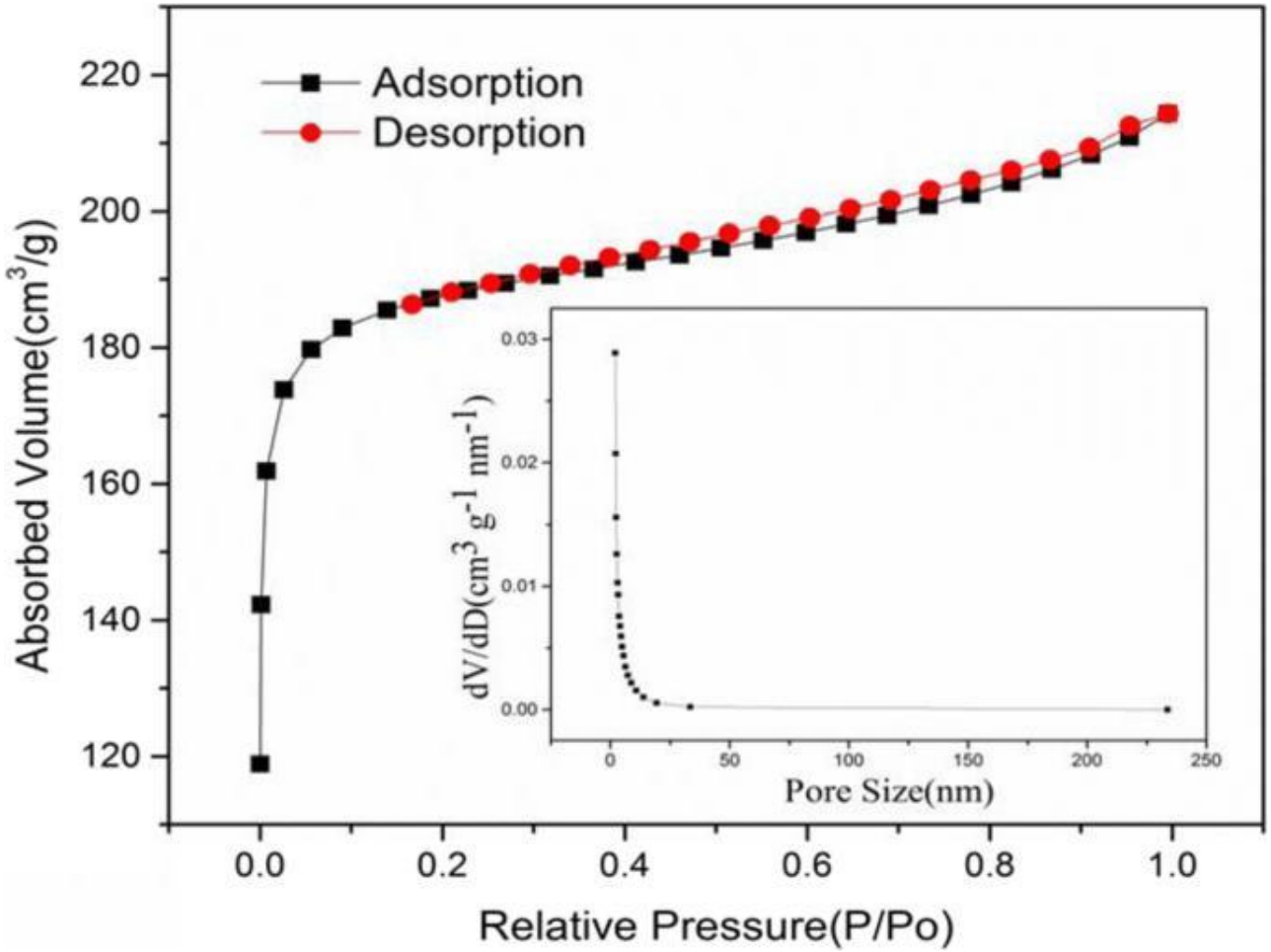
Микро-, мезо- және макрокеуектердің үлесін ажыратуға көмектеседі.

Маңызды: BET ауданы жоғары болған сайын адсорбциялық сыйымдылық міндетті түрде жоғары болады деуге болмайды. Адсорбаттың өлшемі, еріткіш, беттік заряд, функционалдық топтар және кеуектердің қолжетімділігі де ескеріледі.

Нәтиже мысалы:

Көрсеткіш	Шартты нәтиже
Меншікті беткі аудан	850 м²/г
Жалпы кеуек көлемі	0,55 см³/г
Орташа кеуек диаметрі	2,6 нм

•850 м²/г — сорбенттің меншікті беткі ауданы жоғары екенін көрсететін мысал.
•2,6 нм — мезокеуектер диапазонына жатады.
•Азоттың адсорбция-десорбция изотермасы кеуектілік сипатын анықтауға көмектеседі.
Ескерту: BET ауданы азот адсорбциясы арқылы есептеледі, ал кеуек өлшемдерінің таралуын анықтау үшін қосымша модельдер (мысалы, BJH немесе DFT) қолданылады.



6. Фурье-инфрақызыл спектроскопия (FTIR)

Жұмыс принципі: молекулалық байланыстар инфрақызыл сәулені белгілі жиіліктерде жұтады; жұтылу спектрі тіркеледі.

Көміртекті сорбенттердегі оттекті топтарды анықтауда пайдалы: гидроксил (–OH), карбонил (C=O), карбоксил (–COOH), эфирлік және C–O топтары.

Спектрдегі жолақтардың орны мен қарқындылығы беткі химияның өзгеруін салыстыруға мүмкіндік береді.

Қышқылмен өңдеу, тотығу немесе функционалдандырудан кейінгі өзгерістерді бақылауға қолданылады.

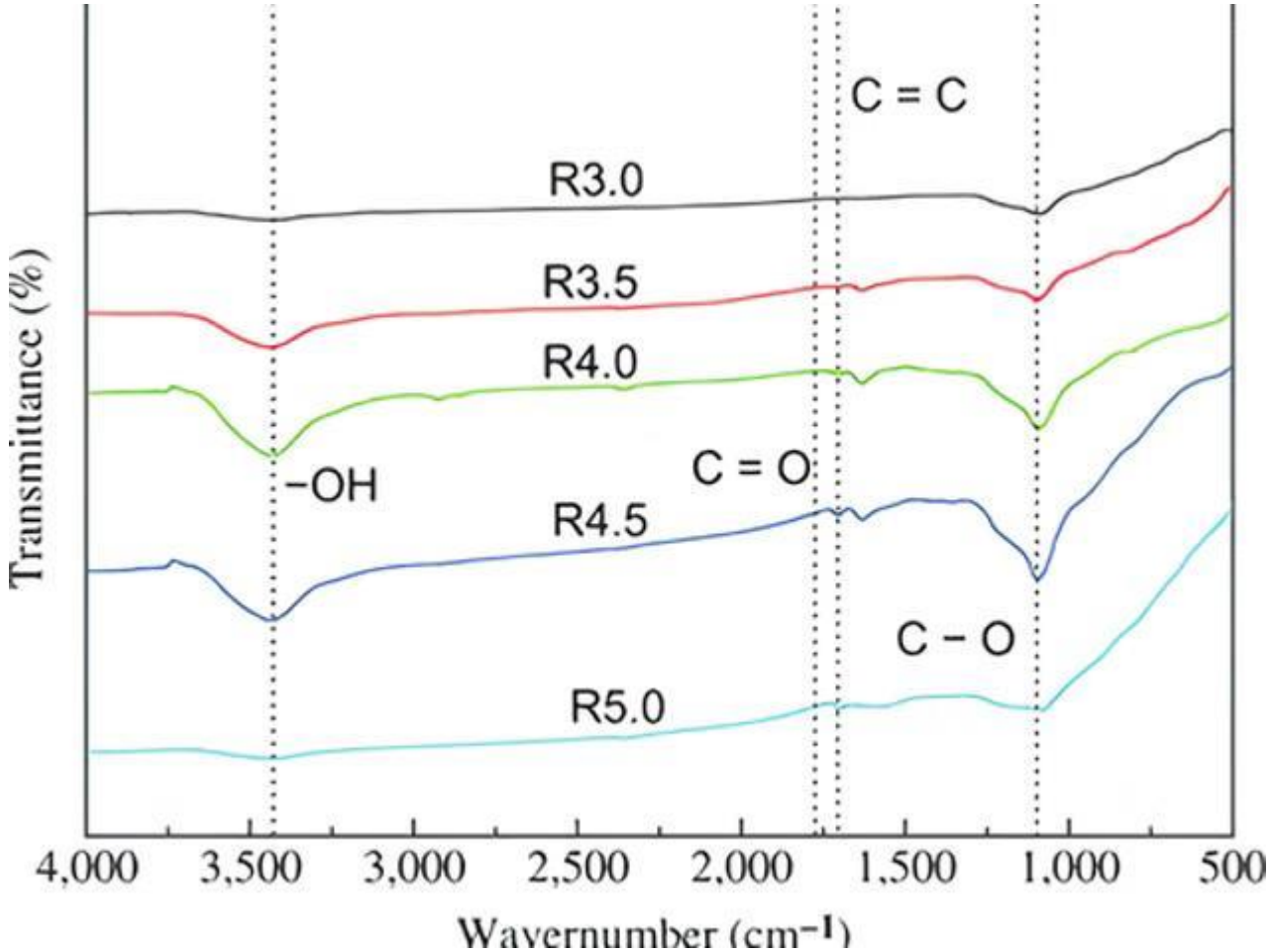
Шектеуі: күрделі спектрлерде жолақтар қабаттасуы мүмкін; FTIR химиялық топтың барын көрсеткенімен, әрдайым оның нақты мөлшерін бермейді.



Нәтиже мысалы:

Толқын саны, $см^{-1}$	Функционалдық топ
3400–3500	–OH
1700–1730	C=O
1580–1620	C=C
1000–1250	C–O

Көміртекті сорбент бетінде гидроксил, карбонил және эфирлік топтар болуы мүмкін. Бұл топтар сорбенттің полярлығын және ерітіндідегі заттармен әрекеттесу ерекшеліктерін өзгертеді.



7. Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (XPS)

Жұмыс принципі: рентген сәулесі әсерінен беттен ұшып шыққан фотоэлектрондардың кинетикалық энергиясы өлшенеді.

Беттің элементтік құрамын және элементтердің химиялық күйін анықтайды.

C 1s спектрі көміртектің әртүрлі байланыстарын; O 1s спектрі оттекті функционалдық топтарды талдауға көмектеседі.

Зерттеу тереңдігі әдетте материалдың ең жоғарғы бірнеше нанометрлік қабатымен шектеледі.

XPS беттік функционалдандыруды, тотығуды және металл/көміртек композиттеріндегі элементтердің күйін зерттеуде маңызды.

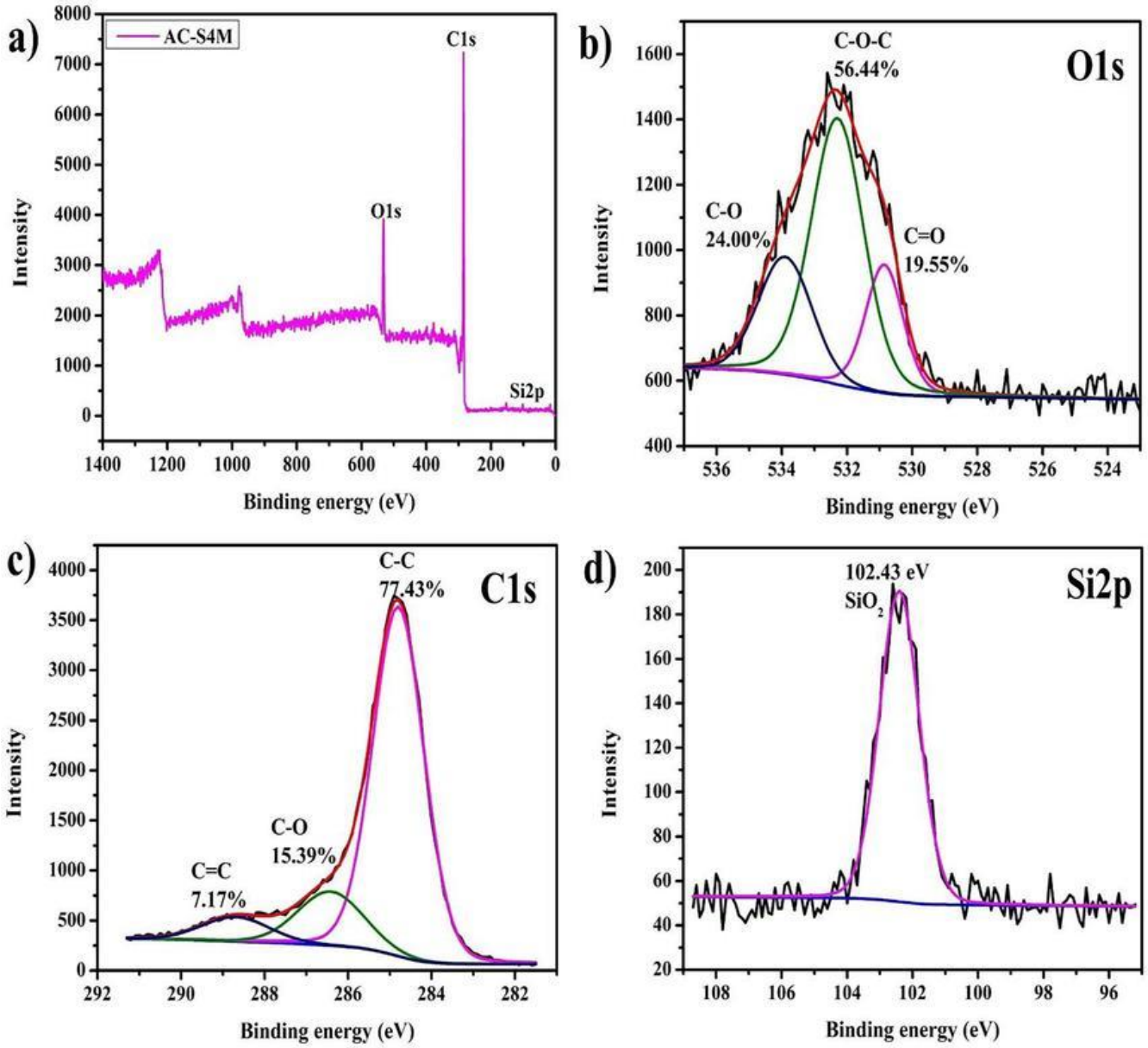


Нәтиже мысалы:

Элемент	Шартты атомдық үлесі
C	88%
O	11%
N	1%

C1s спектрін деконволюциялау кезінде C–C/C=C, C–O және C=O байланыстарына сәйкес компоненттер байқалуы мүмкін.

XPS сорбент бетінің элементтік құрамын және химиялық байланыс күйін анықтайды. Бұл әдіс әсіресе химиялық белсендіру немесе бетті функционализациялау нәтижесін бағалау үшін маңызды.



8. Элементтік және термиялық талдау

Элементтік талдау (CHNS/O)

Көміртек, сутек, азот, күкірт және кейде оттек мөлшерін анықтайды. Материалдың жалпы құрамын сипаттайды.

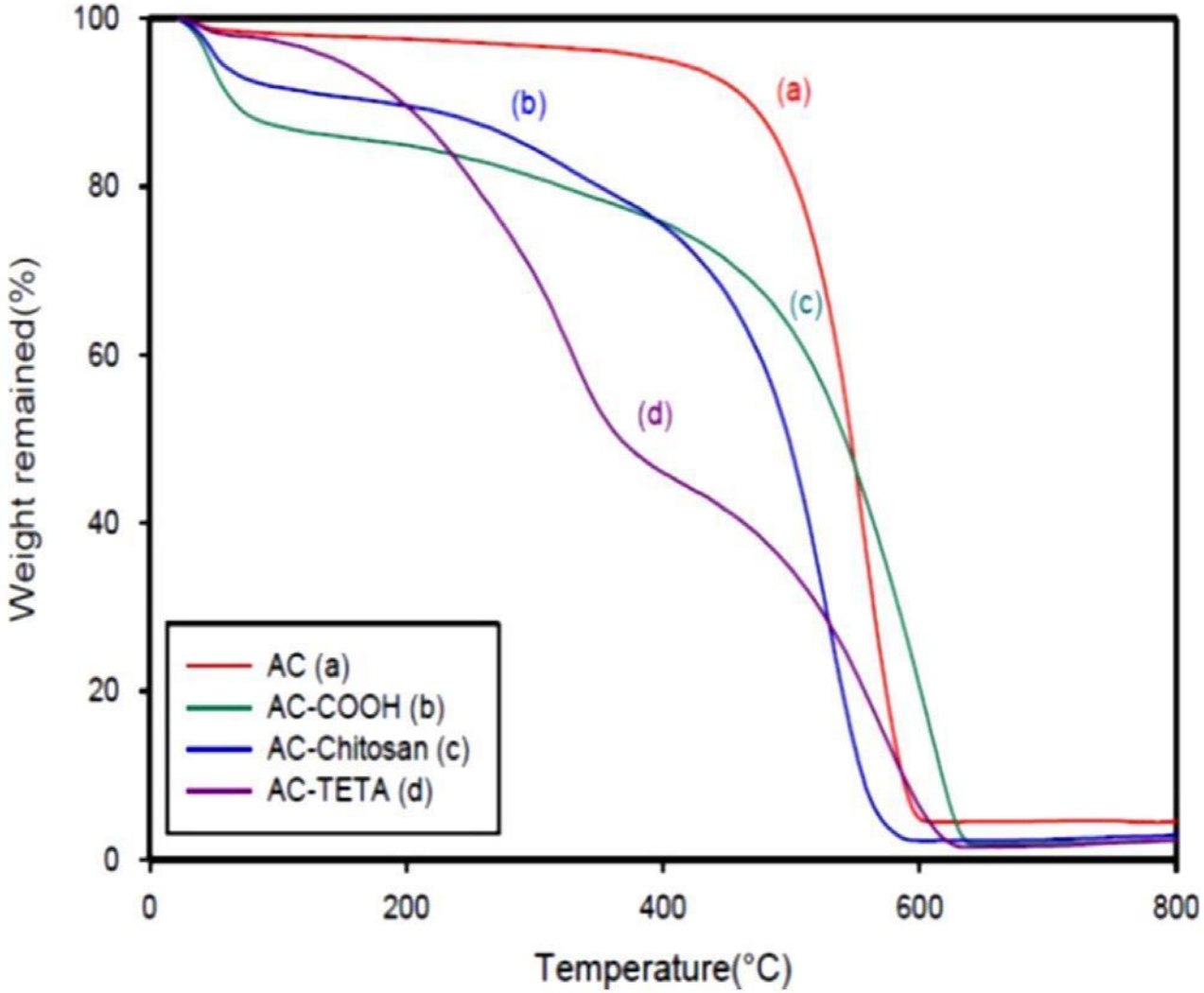
Термогравиметриялық талдау (TGA)

Температура артқанда масса өзгерісін өлшейді. Ылғал, ұшқыш заттар, органикалық қалдықтар және термиялық тұрақтылық бағаланады.

Бұл әдістер СЭМ, BET және спектроскопиялық талдауларды толықтырады: материалдың жалпы құрамын, тазалығын және қыздыру кезіндегі мінез-құлқын түсіндіруге көмектеседі.

Нәтиже мысалы:

Температура аралығы	Массаның өзгеру себебі
25–150 °C	Ылғалдың бөлінуі
150–400 °C	Беткі функционалдық топтардың ыдырауы және ұшқыш компоненттер
400–800 °C	Көміртек құрылымының тотығуы (ауада) немесе термиялық өзгеруі



Мысалы, 100 °C-қа дейін үлгі массасының 5%-ға төмендеуі сорбенттің құрамында ылғал бар екенін көрсетуі мүмкін.
Ғылыми түсіндіру: TGA материалдың термиялық тұрақтылығын және қыздыру кезіндегі массасының өзгеруін бағалайды. Нәтиже қолданылған газ ортасына (азот немесе ауа) тәуелді.

Зерттеу әдістерін салыстыру

Әдіс	Нені анықтайды?	Ескеретін жайт
СЭМ	Бет морфологиясы, бөлшек пішіні	Микро/нано масштабтағы бет кескіні
ТЭМ	Ішкі наноқұрылым, қабаттар	Өте жұқа үлгі қажет
Раман	D/G жолақтары, ақаулар	Құрылымдық реттелу туралы ақпарат
XRD	Кристалдық реттелу, d-қашықтық	Аморфты материалда шыңдар кең
BET	Бет ауданы, кеуек көлемі	Дегазация және модель таңдау маңызды
FTIR	Функционалдық топтар	Жолақтар қабаттасуы мүмкін
XPS	Беттік элементтер, химиялық күй	Тек жоғарғы бет қабатын сипаттайды

Көміртекті сорбентті зерттеудің ұсынылатын реттілігі

1 Үлгіні дайындау

Кептіру, ұнтақтау/елеу, қажет болса дегазация

2 Морфология

СЭМ/ТЭМ арқылы бет пен наноқұрылымды қарау

3 Құрылым

Раман және XRD арқылы көміртек қаңқасын талдау

4 Кеуектілік

N_2 адсорбциясы арқылы BET ауданы мен кеуектерді есептеу

5 Беттік химия

FTIR және XPS арқылы функционалдық топтар мен химиялық күйді бағалау

6 Қорытынды

Барлық деректі адсорбциялық сынақ нәтижелерімен байланыстыру

Зерттеу мысалы: биомассадан алынған активтелген көмір

Мақсат: биомассадан алынған көміртекті сорбенттің активтеуге дейінгі және кейінгі қасиеттерін салыстыру.

СЭМ: беттің морфологиясы мен активтеуден кейінгі өзгерістерді бақылау.

Раман: D және G жолақтарын салыстырып, көміртек қаңқасындағы ретсіздіктің өзгерісін бағалау.

BET: меншікті беткі аудан мен кеуек көлемінің өзгерісін анықтау.

FTIR/XPS: беткі оттекті топтардың және элементтік құрамның өзгерісін зерттеу.

Адсорбциялық сынақ: бояғыш немесе металл ионының ерітіндісінен алыну тиімділігін өлшеп, құрылымдық деректермен байланыстыру.

Нәтижелерді түсіндірудегі жиі кездесетін қателер

СЭМ суретінен BET меншікті беткі ауданын тікелей анықтауға тырысу.

Id/Ig қатынасын материалдың адсорбциялық сыйымдылығының тікелей өлшемі деп қабылдау.

BET нәтижесін үлгіні дұрыс дегазацияламай салыстыру.

FTIR спектріндегі әрбір жолақты нақты бір топқа қосымша дәлелсіз телу.

XPS беттік құрамын материалдың бүкіл көлемдік құрамымен теңестіру.

Әртүрлі әдістердің нәтижелерін өлшеу жағдайларын ескермей салыстыру.

Көміртекті сорбенттің қасиеттері үш өзара байланысты блок арқылы сипатталады:

Құрылым

Раман, XRD, ТЭМ

Кеуектілік

BET, адсорбция-десорбция

Беттік химия

FTIR, XPS, CHNS

Кешенді талдау материалдың құрылымы мен беткі қасиеттерін түсіндіруге, адсорбциялық механизмдерді негіздеуге және сорбентті мақсатты қолдану үшін оңтайландыруға мүмкіндік береді.

Негізгі тұжырым: зерттеу әдістері бірін-бірі толықтырады.

Бақылау сұрақтары

Көміртекті сорбенттердің құрылымдық, кеуектілік және беттік-химиялық сипаттамаларының айырмашылығы неде?

СЭМ және ТЭМ әдістерінің жұмыс принциптері мен қолданылу салаларын салыстырыңыз.

Раман спектріндегі D және G жолақтары нені сипаттайды?

BET әдісі арқылы қандай параметрлер анықталады және үлгіні не үшін дегазациялайды?

FTIR мен XPS әдістері қандай ақпарат береді? Олардың айырмашылығы неде?

Неліктен көміртекті сорбентті толық сипаттау үшін бірнеше әдісті бірге қолдану қажет?