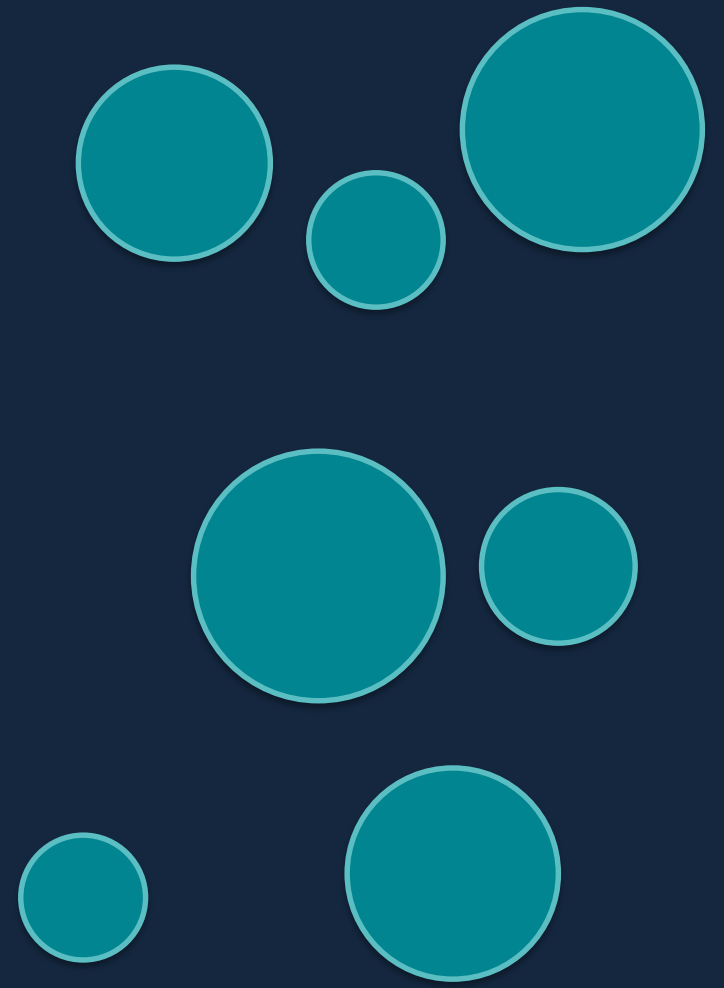
ДӘРІС 1

Наноқұрылымды көміртекті сорбенттерге кіріспе

PhD Сейтжанова Макпал Азизовна



Дәрістің мақсаты мен оқу міндеттері

Наноқұрылымды көміртекті сорбенттердің негізгі түрлерімен, құрылымдық ерекшеліктерімен, адсорбциялық қасиеттерімен және қолданылу бағыттарымен танысу.

1. Наноқұрылымды көміртекті сорбенттер туралы түсінік

Сорбент — газ, бу немесе сұйық ортадағы заттарды өз бетінде не кеуекті құрылымында ұстап қалатын материал. Қатты көміртекті сорбенттерде негізгі үдеріс адсорбция болып табылады: ластағыш молекулалар мен иондар материалдың қолжетімді бетінде жиналады. Адсорбцияны заттың бүкіл көлемге сіңуімен (абсорбциямен) шатастырмау керек.

Наноқұрылымды көміртекті сорбенттер — құрылымының маңызды элементтері (кеуектер, қабаттар, талшықтар немесе түтікшелер) нанометрлік масштабта ұйымдасқан көміртек негізіндегі материалдар. Наноөлшемді құрылым бет ауданының ұлғаюына, беттік белсенді орталықтардың көбеюіне және ластағыштармен әрекеттесуді реттеуге мүмкіндік береді. Дегенмен кез келген белсендірілген көмірді автоматты түрде наноматериал деп атауға болмайды: оның құрылымы мен өлшемдік сипаттамалары нақты анықталуы тиіс.

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.

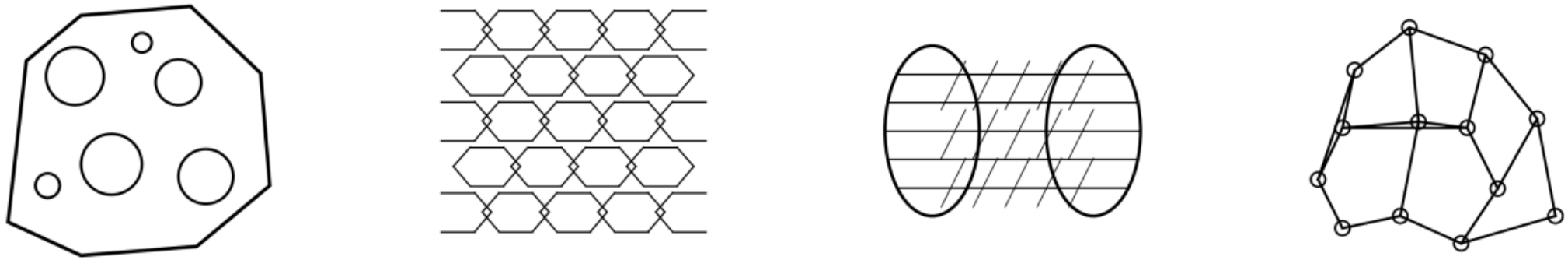
Беттік-химиялық сипаттамалар

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.

2. Негізгі түрлері және олардың ерекшеліктері

Көміртекті сорбенттердің кең таралған түрлеріне белсендірілген көмір, графен және графен оксиді, көміртекті нанотүтікшелер, көміртекті наноталшықтар, көміртекті аэрогельдер жатады. Олар пішіні, кеуектілігі, беттік химиясы және дайындау технологиясы бойынша ерекшеленеді.

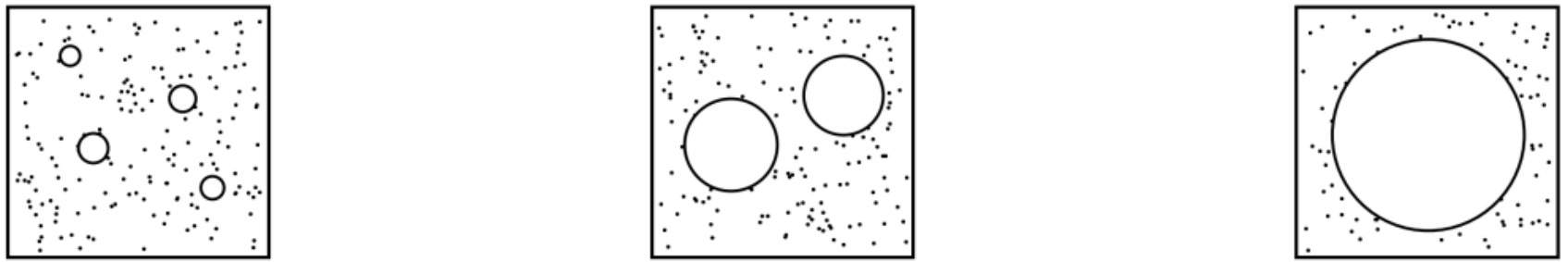


1-сурет. Солдан оңға: белсендірілген көмір, графен, көміртекті нанотүтікше, көміртекті аэрогель

Белсендірілген көмірде микро- және мезокеуектер адсорбция үшін негізгі кеңістікті түзеді. Графен — атомдары алтыбұрышты торға біріктірілген екіөлшемді көміртек қабаты. Көміртекті нанотүтікшелердің цилиндр тәрізді пішіні сыртқы және қолжетімді ішкі беттерді қалыптастырады. Аэрогельдер өзара байланысқан жеңіл үшөлшемді торымен және ашық кеуекті құрылымымен сипатталады.

3. Кеуекті құрылым және оның адсорбциядағы рөлі

Сорбент қасиетін анықтайтын басты параметрлер: меншікті бет ауданы (м²/г), жалпы кеуек көлемі (см³/г), кеуек өлшемдерінің таралуы және кеуектердің сұйық не газ үшін қолжетімділігі. IUPAC жіктемесі бойынша микрокеуектердің ені 2 нм-ден аспайды, мезокеуектер — 2–50 нм, ал макрокеуектер — 50 нм-ден үлкен. Бұл бөліну кеуек құрылымын салыстыруға арналған және шартты шектерге негізделген.



2-сурет. Солдан оңға: микрокеуектер (≤2 нм), мезокеуектер (2–50 нм), макрокеуектер (>50 нм).

Микрокеуектерде адсорбциялық потенциалдар қабаттасып, молекулалардың кеуек көлемін толтыруы маңызды рөл атқарады. Мезокеуектер ірілеу молекулалардың енуін және масса тасымалын жеңілдетеді. Макрокеуектер көбіне ерітіндінің сорбент ішіне таралуына көмектесетін тасымалдаушы арналар қызметін атқарады. Сондықтан жоғары меншікті бет ауданының өзі жеткіліксіз: кеуек өлшемі ластағыштың гидратталған ионына немесе молекуласына сәйкес келуі керек.

4. Беттік химиясы және функционалдық топтар

Көміртекті сорбенттің бетінде карбоксил (–COOH), гидроксил (–OH), карбонил (C=O) және өзге оттекті топтар кездесуі мүмкін. Бетті азотты немесе күкіртті топтармен функционалдандыру да қолданылады. Бұл орталықтар металл иондарымен кешен түзуге, ион алмасуға және электростатикалық әрекеттесуге ықпал етеді. Ал ароматты көміртек аймақтары кейбір органикалық қосылыстармен π–π әрекеттесуіне қатыса алады.

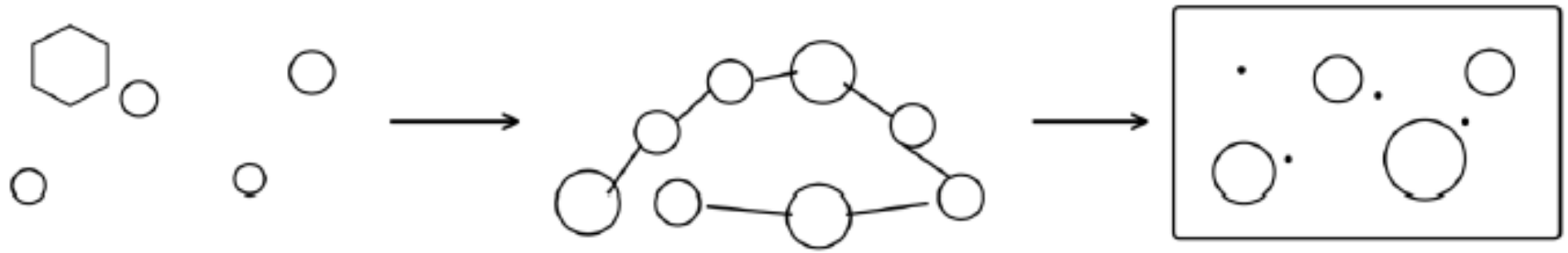
Ерітіндінің pH мәні беттік топтардың иондануына және ластағыштардың химиялық түріне әсер етеді. Мысалы, –COOH тобы белгілі жағдайларда – COO^- түріне ауысады, бұл катиондармен әрекеттесуін өзгертуі мүмкін. Бірақ pH өскен кезде металл гидроксидтерінің тұнбаға түсуі де ықтимал; оны адсорбция нәтижесінен бөлек бағалау қажет.

5. Наноқұрылымды көміртекті сорбенттерді алу жолдары

Кеуекті көміртекті алудың жалпы жолы — көміртекке бай шикізатты оттегі шектеулі ортада термиялық өңдеу (карбонизация), кейін кеуекті дамытатын активтендіру сатысын жүргізу. Физикалық активтендіруде су буы немесе CO_2, химиялық активтендіруде арнайы реагенттер қолданылады. Графен туындылары мен нанотүтікшелерді алу тәсілдері өзгеше болуы мүмкін; кейін олардың бетін функционалдандыру арқылы сорбциялық қасиеттері реттеледі.

6. Адсорбция механизмі және тиімділік көрсеткіштері

Нанокұрылымды көміртекті сорбентте ластағыштың ұсталуын бір ғана механизммен түсіндіру дұрыс емес. Жүйеге қарай кеуектерді толтыру, дисперсиялық (ван-дер-Ваальс) әсерлесу, электростатикалық тартылыс, π–π әрекеттесу, сутектік байланыс, беттік кешен түзілу және ион алмасу қатар жүруі мүмкін. Нақты механизм ерітінді құрамына, pH-қа, температураға және сорбент бетінің табиғатына тәуелді.



3-сурет. Ластағыштардың ерітіндіден сорбент беті мен кеуектеріне өтуінің шартты сызбасы

Тепе-теңдіктегі адсорбциялық сыйымдылық ерітіндідегі концентрация айырмасы арқылы есептеледі: $q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m$. Мұнда q_e — сорбенттің адсорбциялық сыйымдылығы (мг/г), C_0 және C_e — бастапқы және тепе-теңдік концентрациялары (мг/л), V — ерітінді көлемі (л), m — құрғақ сорбент массасы (г). Бұл теңдеу бойынша алынған нәтиже басқа шығындарды, мысалы тұнба түзілуін, жоққа шығаратын бақылау тәжірибесімен расталуы тиіс.

7. Қасиеттерді зерттеу және қолданылу салалары

Бет ауданы мен кеуек өлшемдерінің таралуын газ адсорбциясы әдістерімен, оның ішінде BET талдауымен бағалайды; BET тәсілі негізінен меншікті бет ауданына арналған. Морфологиясы SEM немесе TEM арқылы, беттік функционалдық топтары FTIR және XPS арқылы, құрылымдық тәртіп дәрежесі Raman спектроскопиясымен зерттелуі мүмкін. Сорбциялық тәжірибеде pH, контакт уақыты, бастапқы концентрация, температура және сорбент дозасы міндетті түрде көрсетіледі.

Мұндай материалдар судан Pb(II), Cd(II), Cu(II) тәрізді металл иондарын, бояғыштарды, дәрілік қалдықтар мен өзге органикалық қосылыстарды бөлу үшін зерттеледі. Практикалық қолдануда олардың регенерациялануы, механикалық тұрақтылығы, құны және нанобөлшектердің суға өту қаупі ескерілуі керек.

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.

Қорытынды

Көміртекті сорбенттердің тиімділігі кеуек архитектурасы, қолжетімді бет ауданы және беттік функционалдық топтардың бірлескен әсерімен анықталады. Сорбентті таңдау ластағыш түріне және нақты орта жағдайларына негізделуі тиіс.

Бақылау сұрақтары

1. Нанокұрылымды көміртекті сорбенттің қарапайым белсендірілген көмірден айырмашылығы қандай? 2. Микро-, мезо- және макрокеуектер қандай қызмет атқарады? 3. pH пен беттік функционалдық топтар адсорбцияға қалай әсер етеді?

Ұсынылатын әдебиеттер

1. Thommes M. және т.б. IUPAC Technical Report. Pure Appl. Chem. 2015, 87, 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117. 2. Sabzehmeidani M.M. және т.б. Mater. Adv. 2021, 2, 598–627. DOI: 10.1039/D0MA00087F.