Д 10. Көміртекті адсорбенттер:

активтелген көмір, графен, нанотүтікшелер

Академиялық дәріс

Кеуек құрылымы • беттік химия • адсорбциялық механизмдер • қолданылу

Дәрістің мақсаты мен мазмұны

Мақсаты

Көміртекті адсорбенттердің құрылымы, алынуы, беткі функционалдық топтары мен адсорбциялық қасиеттері арасындағы байланысты ғылыми тұрғыдан түсіндіру.

1

Көміртек құрылымдары және адсорбция

2

Активтелген көмір: алу және активтеу

3

Графен және графен оксиді

4

Бір және көпқабырғалы нанотүтікшелер

5

Сипаттау, салыстыру және қолдану

Нәтиже: студент материал типін таңдауды кеуек өлшемімен, бет химиясымен және адсорбат табиғатымен негіздей алады.

Көміртекті адсорбенттердің орны мен маңызы

Негізгі артықшылықтары

- Реттелетін микро- және мезокеуектілік
- Үлкен қолжетімді беттік аудан
- Гидрофобты және функционалданатын бет
- Сорбция мен каталитикалық процестерге бейімділік

Шектеулері

- Кеуекке ену және диффузия шектеуі
- Су матрицасындағы бәсекелес компоненттер
- Регенерация және материал шығыны
- Наноматериалдарды суға шығармау қажеттілігі

Маңызды тұжырым

BET ауданы адсорбциялық тиімділіктің жалғыз критерийі емес. Тиімділікке кеуек қолжетімділігі, бет заряды, функционалдық топтар, pH, адсорбат өлшемі және концентрациясы әсер етеді.

Sweetman et al., 2017 · Sabzehmeidani et al., 2021

Көміртекті материалдардың құрылымдық жіктелуі

Активтелген көмір

Ретсіз графиттәрізді домендер; дамыған кеуек торы; ұнтақ, түйіршік, талшық.

Графен / GO

Екіөлшемді sp^2 тор; GO-да эпоксид, гидроксил, карбоксил топтары.

CNT

Графен қабатының цилиндр тәрізді оралған құрылымы; SWCNT және MWCNT.

Құрылым → беттік химия → адсорбция энергиясы → кинетика → қолдану

Sweetman et al., 2017 · Wang et al., 2019

Активтелген көмір: құрылымы және кеуек иерархиясы

Микрокеуектер (< 2 нм)

Көптеген ұсақ молекулалар үшін адсорбциялық потенциалдардың қабаттасуы маңызды. Кеуек көлемі адсорбциялық сыйымдылықпен байланысады.

Мезокеуектер (2–50 нм)

Ірілеу адсорбаттардың өтуін жеңілдетеді, капиллярлық конденсация және гистерезис байқалуы мүмкін.

Макрокеуектер (> 50 нм)

Тасымалдау арналары рөлін атқарады; көбіне масса алмасуды жылдамдатуға ықпал етеді.

IUPAC өлшемдері: микро < 2 нм; мезо 2–50 нм; макро > 50 нм. Кеуек таралуы материалға тәуелді.

Активтелген көмірді алу: шикізат және кезеңдер

1

Шикізат

Кокос қабығы, ағаш, көмір, биомасса қалдықтары

2

Карбонизация

Инертті ортада ұшқыш компоненттерді бөлу

3

Активтеу

Бу/CO_2 немесе химиялық реагенттермен кеуекті дамыту

4

Жуу, кептіру

Қалдық реагенттерді кетіру; тұрақтандыру

5

Талдау

BET, PSD, FTIR, pH_pzc, адсорбциялық сынақ

Физикалық активтеу мен химиялық активтеу бірдей температураны немесе реагент концентрациясын талап етпейді.

Физикалық және химиялық активтеу: салыстыру

Көрсеткіш	Физикалық	Химиялық
Әдеттегі агент	CO_2, су буы	KOH, H_3PO_4, $ZnCl_2$
Процесс	Карбонизация + газификация	Импрегнация + термиялық өңдеу
Артықшылық	Реагент қалдықтары аздау	Кеуектерді кең реттеу мүмкін
Шектеу	Энергия шығыны, жану шығыны	Жуу, коррозия, қалдық өңдеу

Sabzehmeidani et al., 2021

Беткі химия: оттекті және азотты топтар

Негізгі функционалдық топтар

–COOH: карбоксил
–OH: фенолды/гидроксил
C=O: карбонил, хинон
–O–: эфир, эпоксид
N-құрамды топтар: амин, пиридиндік N

Беттік қасиеттерге ықпалы

Қышқыл-негіздік мінез-құлық; судағы дисперсия; зарядтың pH-қа тәуелділігі; металл иондарымен комплекс түзу; сутектік байланыстар және электростатикалық әрекеттесу.

$pH < pH_pzc \rightarrow$ бет көбіне оң зарядты

pH_pzc – нөлдік заряд нүктесі; нақты заряд күйін тәжірибе арқылы анықтайды.

Графен: екіөлшемді sp^2-көміртек

Құрылым

Бір атомдық қалыңдықтағы алтыбұрышты sp^2 тор. Негізгі беті π-электрондық жүйеден тұрады. Теориялық толық қолжетімді меншікті аудан ≈ 2630 м²/г; нақты өлшенген мән қабаттардың агрегациясы мен үлгінің күйіне тәуелді.

Адсорбциялық ерекшеліктер

Ароматты қосылыстармен π–π өзара әрекеттесу; гидрофобтық әсер; бетке модификатор бекіту. Қабаттардың қайта жинақталуы қолжетімді адсорбциялық ауданды төмендетеді.

Теориялық аудан — зертханалық материалдың міндетті BET мәні емес. Салыстыру кезінде өлшеу әдісін және дегазация жағдайын көрсету қажет.

Графен оксиді (GO) және қалпына келтірілген GO

Графен (G)

sp^2 құрылымы сақталған; салыстырмалы гидрофобты; жоғары электрондық өткізгіштік.

Графен оксиді (GO)

Оттекті топтарға бай; суда дисперсиялануы жиі жеңіл; металл иондарымен және полярлық молекулалармен әрекеттеседі.

Қалпына келтірілген GO (rGO)

GO-дағы оттекті топтардың бір бөлігі жойылады; π-жүйесі ішінара қалпына келеді; ақаулар сақталуы мүмкін.

Anegbe et al., 2024 · Zubair et al., 2024

Көміртекті нанотүтікшелер: SWCNT және MWCNT

SWCNT – бірқабырғалы нанотүтікше

Бір графен қабатынан құралған цилиндр. Диаметрі мен хиральдылығы қасиеттеріне әсер етеді; ерекше сыртқы бет және түтік аралық адсорбциялық орындар болуы мүмкін.

MWCNT – көпқабырғалы нанотүтікше

Коаксиалды бірнеше графен цилиндрінен тұрады. Сыртқы бет, аралық кеңістіктер және ақаулы орындар адсорбцияға ықпал етеді. Ішкі каналдың қолжетімділігі түтік ұштарының ашық-жабық болуына тәуелді.

CNT адсорбциясы үшін агломерация, беттік ақаулар және функционалдану дәрежесі маңызды.

CNT алу және функционалдандыру

Синтез әдістері

- Химиялық бу фазасында тұндыру (CVD)
- Электр доғасы
- Лазерлік абляция
- Катализатор бөлшектерінің қалдығы мен дефектілерді бақылау қажет

Беттік модификация

- Тотықтыру: –COOH, –OH енгізу
- Аминдеу және полимермен қаптау
- Магниттік композиттер алу
- Қышқылмен өңдеу түтік құрылымын зақымдауы ықтимал

Wang et al., 2019 · Ogunsola et al., 2024

Адсорбция механизмдері: молекула мен бет әрекеті

Кеуек толуы

Активтелген көмір микрокеуегінде жоғары потенциалды көлемдік толу.

π–π әрекеттесу

Ароматты молекулалар мен графендік π-жүйелер арасындағы әрекет.

Электростатика

Бет зарядын, ион түрін және ерітінді pH-ын ескеру қажет.

Комплекстену

GO/CNT бетінің оттекті немесе N-топтары металдармен байланысады.

Қосымша әсерлер: сутектік байланыс, гидрофобтық әрекет, ионалмасу және бәсекелес адсорбция.

Адсорбция сыйымдылығы және жою тиімділігі

$$q_e = (C_0 - C_e)V / m$$

q_e, мг/г; C_0, C_e – мг/л; V – л; m – г

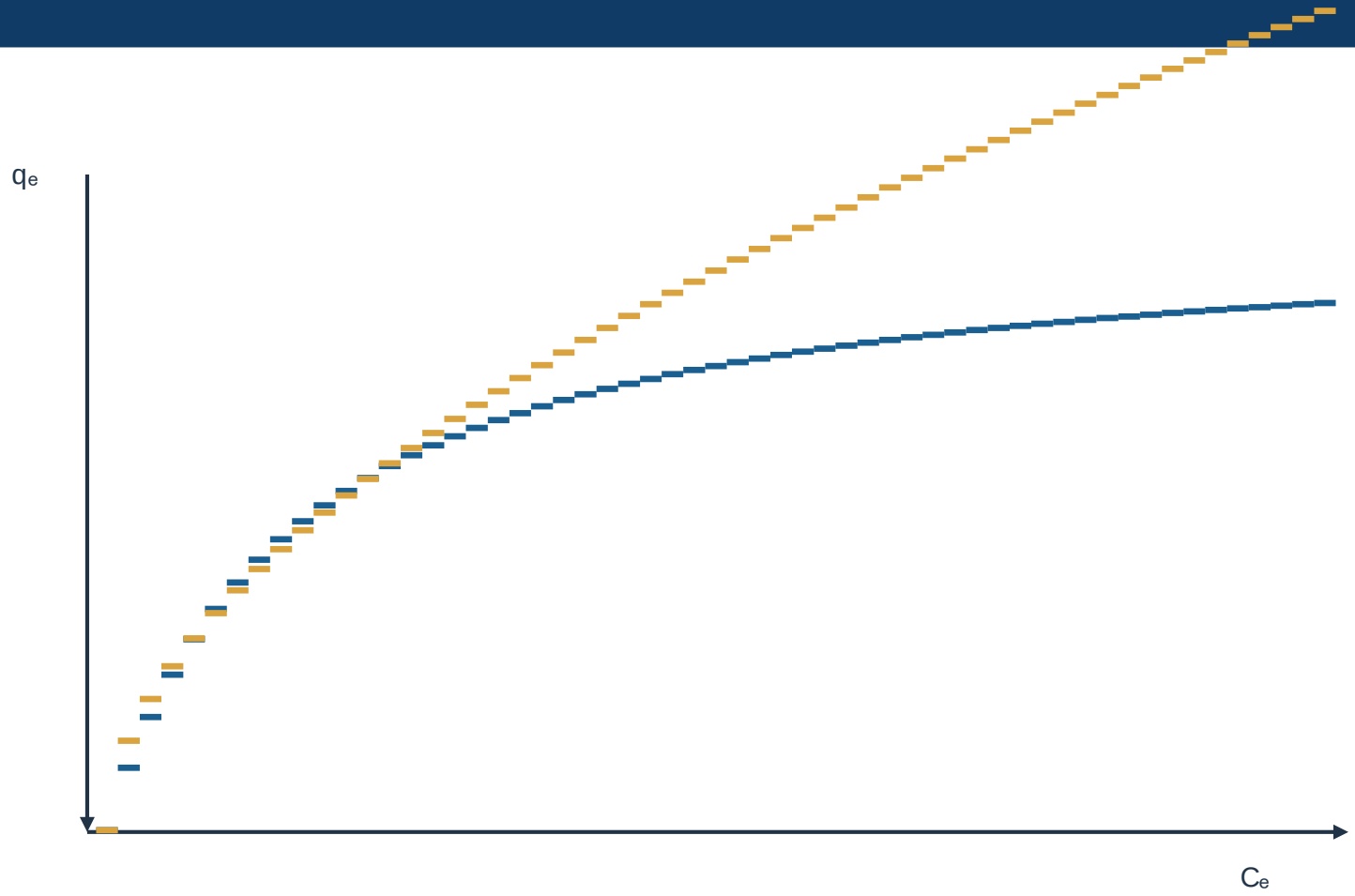
$$R = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\%$$

R – ерітіндіден жойылған үлес, %

Оқу есебі

C_0 = 50 мг/л, C_e = 10 мг/л, V = 0,100 л, m = 0,200 г болса: q_e = (50 − 10) × 0,100 / 0,200 = 20 мг/г; R = 80%. Бұл — модельдік есептеу мысалы.

Изотермалар: салыстырмалы теориялық қисықтар



Көк — Ленгмюр; сары — Фрейндлих

Ленгмюр

$q_e = q_m K^L C_e/(1 + K^L C_e)$

Фрейндлих

$q_e = K^f C_e\text{^}(1/n)$

Сызба тек теориялық иллюстрацияға арналған, өлшенген эксперименттік деректер емес.

Кинетика: сорбция жылдамдығы және диффузия

Негізгі сатылар

1. Сұйық фазадан бөлшек бетіне тасымал
2. Сыртқы пленка арқылы диффузия
3. Кеуекішілік диффузия
4. Беттік орындармен байланысу
5. Тепе-теңдікке жақындау

Модельдер

Псевдобірінші ретті: $q_t = q_e(1 - e^{(-k_1 t)})$
Псевдоекінші ретті: $t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$
Weber–Morris: $q_t = k_i d\ t^{0.5} + C$

Псевдоекінші ретті модельге жақсы сәйкестік хемосорбцияны өздігінен дәлелдемейді.

Тәжірибелік факторлар: pH, тұз, температура

pH және иондық күй

Иондардың түрі, бет заряды, pH_{pzc} және металдардың гидролизі өзгеруі мүмкін.

Иондық күш

Электростатикалық экрандалу мен бәсекелес адсорбция; ерітінді құрамы маңызды.

Температура

Термодинамикалық тепе-теңдік пен диффузия жылдамдығына бір мезгілде әсер етеді.

Салыстыруда C_0, дозалау, pH, T, жанасу уақыты, ерітінді көлемі және адсорбат түрі көрсетілуі тиіс.

Материалдарды сипаттау: әдістер мен алынатын ақпарат

N_2 адсорбциясы / BET	Қолжетімді арнайы беттік аудан
DFT/NLDFT, BJH	Кеуек өлшемдерінің таралуы (модельге тәуелді)
SEM/TEM	Морфология; түтікше, қабат, агломерация
Raman	D және G жолақтары, құрылымдық ақаулар
XPS/FTIR	Беттік элементтер, байланыстар, функционалдық топтар
ζ-потенциал, pH_pzc	Бет зарядының ерітіндіге тәуелділігі

BET тек беттік аудан береді; химиялық байланыстарды немесе сорбция механизмін жеке өзі дәлелдемейді.

Активтелген көмір, графен және CNT салыстыруы

Критерий	Активтелген көмір	Графен / GO	CNT
Басты құрылым	Кеуекті 3D тор	2D қабаттар	1D цилиндрлер
Басты артықшылық	Қолжетімділік, өнеркәсіптік ауқым	Бетті модификациялау	Функционалдық композиттер
Шектеу	Кеуек диффузиясы	Қайта қабаттасу	Агломерация, баға
Мақсатты қолдану	Су, ауа, VOC	Металдар, органикалық заттар	Органика/металдар, гибридтер

Материалды тек «м²/г» бойынша ранжирлеуге болмайды: қолдану матрицасы мен регенерацияны қоса бағалау керек.

Қолданылуы: су, газ және технологиялық жүйелер

Су тазарту

Бояғыштар, фенолдар, пестицидтер, фармацевтикалық қалдықтар; металдар үшін функционалдандырылған беттер.

Газ фазасы

VOC, иіс беретін компоненттер; газды тазарту және сорбциялық бөлу. Ылғал әсерін ескеру қажет.

Энергия және катализ

Электрод материалдары, катализатор тасымалдағыштары және гибридті мембраналар.

Sweetman et al., 2017 · Sabzehmeidani et al., 2021 · Tewari et al., 2026

Регенерация, қауіпсіздік және тұрақтылық

Қайта пайдалану

Термиялық, еріткіштік, pH арқылы десорбция, электрохимиялық өңдеу; әдіс адсорбатқа және материалға сәйкес таңдалады. Әр циклде сыйымдылық, масса жоғалуы және шайынды құрамы тексеріледі.

Қауіпсіздік және экология

CNT/GO ұнтақтарының таралуын шектеу; пайдаланылған сорбент пен десорбатты бөлек жинау; реагент пен энергия шығынын есептеу; пилоттық масштабта тұрақтылықты сынау.

Жоғары бастапқы адсорбция сыйымдылығы қайта пайдалануға жарамдылықты немесе экологиялық қауіпсіздікті автоматты түрде білдірмейді.

Тәжірибелік зерттеуді жоспарлау: алгоритм

1 Адсорбатты анықтау

Молекула/ион түрі, өлшем, pKa

2 Сорбентті таңдау

Кеуек, функционалдық топ, құн

3 Талдау

BET/PSD, Raman, FTIR/XPS, pH_pzc

4 Batch тест

pH, C_0, дозалау, уақыт, T

5 Модельдеу

Изотерма, кинетика, қателік өлшемдері

6 Регенерация

Циклдер, шығын, шайынды

Ең аз есептік жиынтық: C_0, C_e, V, m, q_e, R%, қайталаным саны, қателік/сенімділік аралығы.

Қорытынды: негізгі ғылыми тұжырымдар

1. Активтелген көмірдің басты ерекшелігі — дамыған микро-, мезо- және макрокеуек торы.
2. Графен және GO адсорбциясында 2D құрылым, π-жүйе және оттекті топтар маңызды.
3. CNT үшін түтік диаметрі, қабат саны, агломерация мен функционалдану шешуші болуы мүмкін.
4. Адсорбциялық тиімділікті бет ауданы ғана емес, адсорбат-бет әрекеті және тасымал анықтайды.
5. Зерттеуде беттік сипаттамаларды кинетикамен, изотермамен және регенерациямен байланыстыру қажет.

Бақылау сұрақтары және өзіндік жұмыс

Сұрақтар

1. Активтелген көмірдің микрокеуектілігі қалай қалыптасады?
2. Графен мен GO бетінің айырмашылығын түсіндіріңіз.
3. SWCNT және MWCNT адсорбциялық орындарын салыстырыңыз.
4. BET ауданын неге сорбция сыйымдылығымен теңестіруге болмайды?
5. pH_{pzc} және pH металл иондары сорбциясына қалай әсер етеді?

Тапсырма

Активтелген көмір мен GO үшін бір адсорбатты таңдаңыз. Беттік химиясы, кеуек қолжетімділігі, pH және регенерацияны қамтитын салыстыру жоспарын ұсыныңыз.

Пайдаланылған әдебиеттер (DOI)

1. Sweetman M.J. et al. (2017). Activated Carbon, Carbon Nanotubes and Graphene. C, 3, 18. DOI: 10.3390/c3020018

2. Sabzehmeidani M.M. et al. (2021). Carbon based materials: a review of adsorbents. Mater. Adv., 2, 598–627. DOI: 10.1039/D0MA00087F

3. Wang Y. et al. (2019). Environmental Remediation Applications of CNTs and GO. Nanomaterials, 9, 439. DOI: 10.3390/nano9030439

4. Zubair M. et al. (2024). GO-based materials for water remediation. Environ. Sci.: Nano, 11, 3693–3720. DOI: 10.1039/D4EN00143E

5. Ogunsola S.S. et al. (2024). Carbon nanotubes for sustainable environmental remediation. Nano-Structures & Nano-Objects, 37, 101099. DOI: 10.1016/j.nanoso.2024.101099

6. Tewari S. et al. (2026). Functionalized nanocarbon adsorbents for toxic pollutant removal. Nanoscale Res. Lett., 21, 57. DOI: 10.1186/s11671-026-04473-1