

Диференціація груп кислотного характеру на поверхні вуглецевих матеріалів різної природи

Л.В. Головка, О.В. Мельничук, Д.В. Молодий, Т.В. Лисуха

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел.: (044) 559-66-18*

Вивчено склад і термічну стійкість функціональних груп вуглецевих матеріалів залежно від умов їх окиснення на поверхні нанопоруватих вуглецевих матеріалів з рихлою та ущільненою структурою вуглецевого каркасу, активного вугілля на синтетичній і природній основі, а також непоруватого колоїдного графіту. Методом Цветановича розраховано енергію активації термічного розкладання оксидів на вуглецевій поверхні з виділенням діоксиду вуглецю.

Суттєвими перевагами вуглецевих матеріалів над матеріалами мінеральної й полімерної основи є їх висока хімічна стійкість та стійкість до набухання в органічних розчинниках. Однак на властивості вуглецевої поверхні значно впливають поверхневі оксиди, формування яких визначається умовами отримання вуглецевих матеріалів. Детальне вивчення процесів окиснення вуглецевої поверхні дотепер викликає підвищений інтерес дослідників [1–5]. Досконале знання будови і природи функціональних груп, а також застосування методів регулювання їх кількості на поверхні потрібне при створенні новітніх матеріалів із заданими властивостями: носіїв каталізаторів і ферментів, молекулярних сит, наноконструкцій, електродів і мембран паливних комірок, суперконденсаторів, літєвих джерел живлення, фаз для високоефективної рідинної хроматографії тощо.

Відомо [6], що хемосорбція кисню можлива вже за 233 К, а за деякими відомостями навіть за 193 К. В інтервалі температур 273–473 К хемосорбція кисню вже вельми помітна. Вона характеризується високими значеннями диференційних теплот сорбції (292,67–418,40 кДж/моль) для перших порцій кисню з його поглинанням на рівні 2–2,5 %. Останній може бути вилучений з вуглецевої поверхні лише як фазові оксиди вуглецю. Природу поверхневих кисневих сполук поки що детально не визначено. Взаємодія твердого вуглецю з киснем вище 473 К супроводжується відщепленням кисневих сполук з вуглецевої поверхні з утворенням газоподібних оксидів. Диференційні теплоти цих перетворень становлять 836,80 кДж/моль та вище [6]. З вуглецем зв'язується до 15 і навіть до 25 % кисню у вигляді шару поверхневих оксидів. Максимальної інтенсивності у середовищі кисню цей процес досягає в температурному діапазоні 673–823 К. За вищих температур інтенсифікується процес розкладання оксидів з виділенням СО та СО₂, а за температур понад 1073 К поверхневі оксиди взагалі не утворюються.

Окиснення вуглецевої поверхні, як правило, здійс-

нюють газозфазним окисненням киснем повітря або озonom, рідиннофазовим окисненням розчинами азотної кислоти, пероксиду водню, гіпохлоритом натрію тощо, а також поєднанням дії різних окиснювачів. Неокиснені вуглецеві матеріали існують лише у вакуумі та в інертній атмосфері після термообробки при 1173 К. За будь-якого контакту з окиснючим середовищем на поверхні якого-небудь вуглецевого матеріалу обов'язково утворюється шар оксиду, будова якого залежить від умов окиснення. На вуглецевій поверхні виникають функціональні групи як кислотного, так і основного характеру. Якщо перші досить добре вивчено [7], то природу основних груп поки що надійно не з'ясовано.

У цій роботі вивчено склад і термічну стійкість функціональних груп вуглецевих адсорбентів залежно від умов їх окиснення, зокрема, нанопоруватих вуглецевих матеріалів (НВМ) та ущільнених нанопоруватих вуглецевих матеріалів (НВМ2), отриманих методом темплатного синтезу, активного вугілля на синтетичній основі (СКН) і природного активованого антрацити (АУА), а також непоруватого колоїдного графіту (С00) ретельно подрібненого у вібротліні.

Матеріали і методи досліджень

Зразок НВМ отримували методом темплатного синтезу [8, 9]. В ролі шаблону використовували силікагель "Silica gel 60" (Fluka, cat.N 60752) з дисперсним складом в межах 230–400 mesh ASTM (0,04–0,063 мм). Силікагель попередньо прожарювали на повітрі 3 год за 825 К. Після цього насипна маса силікагельного шаблону становила 0,52 г/см³, а питома поверхня, визначена за низькотемпературною десорбцією азоту, 360 м²/г.

Наважку прожареного силікагельного шаблону вносили у вакуумний реактор і добавляли заздалегідь перегнаний фурфуроловий спирт. Насичення ним пор силікагельного проводили за 293 К у вакуумі. Отриманий продукт фільтрували і промивали свіжоперегнаним мезитилоном. Промитий і насичений спиртом силікагель

знову вміщували в реактор. Зразок спочатку прогрівали у вакуумі за 353 К протягом 8 год для забезпечення полімеризації спирту в порах. Потім температуру в печі підіймали до 423 К і знову витримували протягом 8 год для забезпечення надійного зшивання полімеру всередині пор. Далі композит силікагелю з полімером переносили в кварцову піч, яку продували аргоном. Температуру в печі підвищували зі швидкістю 5 град/хв до 973–1023 К з метою карбонізації одержаного полімерного матеріалу. З добутого силікатно-вуглецевого нанокompозиту видаляли силікатну складову обробкою водним розчином фтористоводневої кислоти на струшувальному апараті з наступним промиванням продукту дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод. У результаті темплатного синтезу отримували наноструктурований вуглецевий адсорбент з насипною масою 0,21–0,23 г/см³ і питомою поверхнею в інтервалі 1100–1500 м²/г залежно від умов одержання.

З метою ущільнення структури вуглецевого каркасу зразка НВМ, після стадії утворення силікатно-вуглецевого композиту проводили додаткове насичення останнього фурфуріловим спиртом з подальшими полімеризацією та карбонізацією додаткової його кількості. В результаті двох циклів такої обробки отримували зразок ущільненої репліки НВМ2, який вже не поглинав значної кількості фурфурілового спирту під час насичення. Такий спосіб ущільнення вуглецевого каркасу дає змогу повністю зберегти структуру поруватого простору НВМ.

Активне вугілля АУА отримували у процесі активації подрібненого антрацити парогазовою сумішшю в печах киплячого шару на Рубіжанському заводі “Барвник” (Луганська обл., Україна) згідно з ТУ 88 УССР 264–29–90, розробленими Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. Для дослідження з промислової партії відсіювали фракцію вугілля АУА 0,25–0,63 мм, насипна маса якої становила 0,54 г/см³, питома поверхня за низькотемпературною адсорбцією азоту 1000 м²/г, гранична ємність за бензолом 0,38 см³/г. Оскільки зольність промислових зразків вугілля АУА може досягати 15–20 %, досліджувані зразки відмивали двічі водним розчином фтористоводневої кислоти на струшувальному апараті з наступним промиванням дистильованою водою до нейтральної реакції, доводячи вміст золи в АУА до 0,6 %.

Активне вугілля СКН отримано в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України із синтетичних вінілпіридинових смол різного ступеня зшивання у дві стадії. Спочатку проводять карбонізацію гранульованих синтетичних вінілпіридинових смол в обертових печах в інертному чи слабкокислому середовищі за температури до 873 К. Після цього карбонізований продукт активують водяною парою в печах киплячого шару в температурному діапазоні від 873 до 1073 К. В результаті отримують вугілля СКН з питомою поверх-

нею 800–1200 м²/г (за низькотемпературною адсорбцією азоту) залежно від ступеня активації. Вугілля цього типу характеризується наявністю макропор з вузькими входами, переважний розмір яких становить 45–50 нм. Високі сорбційно-кінетичні характеристики СКН забезпечуються добре розвиненою поверхнею супермікро- і мезопор [10].

Колоїдний графіт С00 (непоруватий вуглецевий матеріал) отримано дуже ретельним розмолотом очищеного природного кристалічного графіту Завалівського родовища (Кіровоградська обл., Україна) у промислових вібротлинах з металевими кулями [11]. Зольність колоїдного графіту разом з невеликою кількістю намолотого заліза не перевищувала 0,5 %, насипна маса становила 0,18 г/см³, питома поверхня за низькотемпературною десорбцією азоту – 520 м²/г.

Деякі фізико-хімічні характеристики матеріалів, які досліджувалися у цій роботі, наведено в табл. 1.

Вихідні зразки досліджуваних вуглецевих матеріалів (НВМ_{вих}, НВМ2_{вих}, АУА_{вих}, СКН_{вих}, С00_{вих}) окиснювали азотною кислотою (НВМ_{ННО3}, НВМ2_{ННО3}, АУА_{ННО3}, СКН_{ННО3}, С00_{ННО3}) і хемосорбували кисень з повітря за 473 К (НВМ₂₀₀, НВМ2₂₀₀, АУА₂₀₀, СКН₂₀₀, С00₂₀₀) після попереднього повного видалення з поверхні вихідних зразків оксидного шару.

Окиснення азотною кислотою проводили таким чином: 3 г зразка перемішували в тригорлій колбі з 300 см³ концентрованої азотної кислоти механічним змішувачем за 353 К протягом 3 год. Після цього зразки відмивали дистильованою водою до рН > 5.

Зразки з шаром хемосорбованого кисню на вуглецевій поверхні формували за такою методикою. Спочатку їх прожарювали у вакуумі в беззмашувальній високовакуумній установці за 1173 К протягом 2 год, що приводило практично до повного видалення з вуглецевої поверхні шару оксидів. Далі зразки охолоджували в вакуумі до кімнатної температури і приводили їх в контакт з повітрям за 473 К. Після витримки отриманих зразків на повітрі протягом 2 год формували на

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики досліджуваних матеріалів

Зразок	Насипна щільність, г/см ³	Питома поверхня, м ² /г	Гранична адсорбційна ємність (бензол), см ³ /г
НВМ	0,21	1200	2,12
НВМ2	0,22	850	1,30
СКН	0,45	1060	0,75
АУА	0,54	1000	0,38
С00	0,18	520	–

Примітка: НВМ – наноструктурований вуглецевий матеріал; НВМ2 – ущільнений наноструктурований вуглецевий матеріал; СКН – активне вугілля марки СКН; АУА – активне вугілля, отримане в процесі активації подрібненого антрацити; С00 – колоїдний графіт С00 (непоруватий вуглецевий матеріал)

вуглецевій поверхні максимально насичений шар хімічно адсорбованого кисню (НВМ₂₀₀, НВМ₂₀₀, АУА₂₀₀, СКН₂₀₀, С00₂₀₀).

Визначали вміст функціональних груп у досліджуваних вуглецевих матеріалах за класичною методикою Боєма [7]. Зокрема, вміст основних груп у зразках вуглецевих матеріалів визначали титруванням з соляною кислотою таким чином: 300 мг зразка заливали 15 мл 0,01 н НСІ, змішували й струшували колбу з суспензією протягом 3 год на лабораторному струшувачі. Потім розчин фільтрували, відбирали три проби по 5 см³ і титрували 0,01 н розчином NaOH з індикатором метилрот. Кількість основних груп визначали за формулою

$$n = V(C_0 - C)/m,$$

де n – кількість основних груп в 1 г вуглецевого матеріалу; V – об'єм вихідного розчину НСІ, см³; C_0 і C – вихідна та рівноважна концентрації НСІ, н; m – маса зразка, г.

Вміст кислих груп визначали титруванням з 0,01 н NaOH за аналогічною методикою.

Кислі групи диференціювали нейтралізацією основами різної сили (NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH) за кількістю лугів, які пішли на нейтралізацію. Вважається [7], що усі карбоксильні групи нейтралізуються Na₂CO₃. Найактивніші (сильні) карбоксильні групи нейтралізує NaHCO₃. Різниця між усією кількістю кислих груп, нейтралізованих NaOH, і кількістю груп, нейтралізованих Na₂CO₃, дає кількість фенольних груп. До них можуть належати також і всі інші неідентифіковані слабкісислотні групи.

Термічну стійкість функціональних груп на вуглецевій поверхні досліджували термодесорбцією з мас-спектрометричним контролем. Ідентифікацію сполук, що виділяються з вуглецевої поверхні в процесі терморозкладання поверхневих комплексів, проводили з використанням мас-спектрометра Селмі МХ 7304А (Суми, Україна) в інтервалі температур 293–1073 К за швидкості нагрівання зразка 20 град/хв [11]. Зразки вміщували у кварцову ампулу, безпосередньо приєднану до мас-спектрометра і завантажену в піч, яка забезпечувала контрольоване лінійне підвищення температури. Після ретельного вакуумування зразка за кімнатної температури, синхронно з початком лінійного підвищення температури запускали реєстрацію мас-спектра.

Енергію активації десорбції (E_d) розраховували методом Цветановича [13], який дає змогу знайти E_d лише з одного експерименту, при цьому використовували усі експериментальні точки на ТПД-кривій.

Суть цього методу полягає у розв'язанні рівняння Поляні-Вігнера (рівняння 1) і апроксимації експериментальної ТПД-кривої теоретичною залежністю (рівняння 2).

$$r'_d = -\frac{d(\theta)}{dt} = v\theta^m e^{-\frac{E_d}{RT}} = k'_d \theta^m \quad (1)$$

$$v_0 (n_s^{\max})^{m-1} = v \quad (2)$$

де r'_d – швидкість десорбції; θ – ступінь заповнення поверхні; n_s^{\max} – максимальний ступінь заповнення поверхні адсорбатом; m – кінетичний порядок десорбції; k_d – константа швидкості десорбції; v_0 – передекспоненційний множник.

Для визначення E_d за методом Цветановича експериментальний пік ТПД необхідно перевести у відносні координати, нормовані на координати точки максимуму, та апроксимувати залежністю

$$\frac{r'_d}{(r'_d)_M} = e^{x-I} \quad (3)$$

У лівій частині цього виразу знаходиться швидкість десорбції, нормована на її значення у точці максимуму десорбційного піку. У правій частині – інтеграл I , що є функцією x ; а x , у свою чергу, є функцією (T/T_M) – відносної температури. Таким чином, залежність (3) є теоретичними рівняннями кривих десорбції для лінійного закону нагрівання у відносних координатах ($r'_d/(r'_d)_M - T/T_M$).

У цьому рівнянні ε – параметр:

$$\varepsilon = \frac{E_d}{RT_M} \quad (4)$$

Інтеграл I розраховують чисельно. Для значень $\varepsilon > 10$, що справедливо за умов реального експерименту в переважній більшості випадків, використовують наближення

$$I = \int_0^x \frac{e^x dx}{\left(1 - \frac{x}{\varepsilon}\right)^2} \sim e^x \left(\frac{T}{T_M}\right)^2 \times \left[1 - \frac{2}{\varepsilon} \left(\frac{T}{T_M}\right) + \frac{6}{\varepsilon^2} \left(\frac{T}{T_M}\right)^2\right] - \left[1 - \frac{2}{\varepsilon} + \frac{6}{\varepsilon^2}\right] \quad (5)$$

На рис. 1 наведено приклад апроксимації кривої термодесорбції CO₂ з поверхні НВМ_{HNO₃} за методом Цветановича.

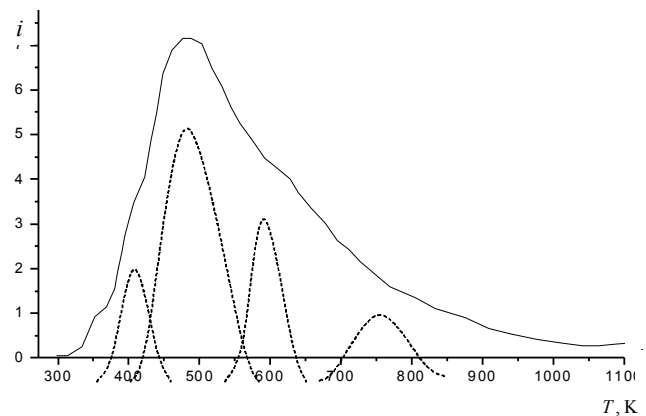


Рис. 1. Апроксимація кривої термодесорбції CO₂ з поверхні НВМ_{HNO₃}

Таблиця 2. Вміст функціональних груп різної природи на поверхні вуглецевих матеріалів

Зразки	Основних груп, мг-екв/г	Кислих груп, мг-екв/г	Кислі групи: з них		
			Фенольних груп, мг-екв/г	Всього карбоксильних груп, мг-екв/г	З них карбоксильних сильних груп, мг-екв/г
HBM _{HNO3}	0,31	3,03	1,24 (40,9 %)	1,79 (59,1 %)	0,71 (39,7 %)
HBM _{вих}	0,54	0,47	0,28 (59,6 %)	0,19 (40,4 %)	0,01 (5,3 %)
HBM ₂₀₀	0,92	0,12	0,10 (83,0 %)	0,02 (17,0 %)	0 (0 %)
HBM2 _{HNO3}	0,53	2,03	0,65 (32,3 %)	1,38 (67,7 %)	0,52 (37,7 %)
HBM2 _{вих}	0,73	0,41	0,24 (57,7 %)	0,17 (42,3 %)	0,01 (5,88 %)
HBM2 ₂₀₀	0,80	0,19	0,15 (79,0 %)	0,04 (21,0 %)	0 (0 %)
СКН _{HNO3}	0,53	1,97	0,54 (27,4 %)	1,43 (72,6 %)	0,86 (60,1 %)
СКН _{вих}	0,57	0,46	0,21 (45,7 %)	0,25 (54,3 %)	0,10 (40,0 %)
СКН ₂₀₀	0,77	0,11	0,07 (63,6 %)	0,04 (37,4 %)	0 (0 %)
A _{HNO3}	0,65	1,67	0,64 (38,3 %)	1,03 (61,7 %)	0,67 (65,0 %)
A _{вих}	0,32	0,56	0,34 (60,7 %)	0,22 (39,3 %)	0,18 (81,8 %)
A ₂₀₀	0,63	0,12	0,10 (83,3 %)	0,02 (16,7 %)	0 (0 %)
COO _{HNO3}	0,27	1,05	0,29 (27,9 %)	0,76 (72,1 %)	0,17 (22,4 %)
COO _{вих}	0,64	0,54	0,17 (31,3 %)	0,37 (68,7 %)	0,07 (18,9 %)
COO ₂₀₀	0,72	0,12	0,09 (75,0 %)	0,03 (25,0 %)	0 (0 %)

Питому поверхню досліджуваних матеріалів визначали газохроматографічним методом за низькотемпературною десорбцією азоту [12] з використанням хроматографа ГХ-1 (Росія).

Граничну адсорбційну ємність за парами бензолу визначали ексікаторним методом. З цією метою навески досліджуваних зразків прогрівали у сушильній шафі при 378 К протягом 3-х год, охолоджували і розміщували в ексікаторі, на дно якого наливали бензол. Ексікатор герметично закривали і ставили в повітряний термостат при 293 К, витримуючи в ньому зразки протягом доби. Після цього гравіметричним методом визначали граничні значення адсорбції бензолу досліджуваними зразками.

Результати досліджень та їх обговорення

Визначення кількості груп кислотного й основного характеру на поверхні досліджуваних матеріалів за методикою Боєма [7] показало, що, незважаючи на різну природу вуглецевих матеріалів і характер їх поруватого простору або відсутність поруватості, формування оксидних шарів на поверхні відбувається подібним шляхом. У табл. 2 наведено вміст функціональних груп різної природи на поверхні досліджуваних вуглецевих матеріалів, а також диференціацію груп кислотного характеру згідно з класичними уявленнями Боєма. Найбільшу кількість функціональних груп спостерігали на окиснених азотною кислотою зразках усіх матеріалів (табл. 2). Зокрема, загальна кількість кислих груп окиснених азотною кислотою зразків приблизно, але не точно, пропорційна величині питомої поверхні (табл. 1). Тобто щільність і поруватість вуглецевих матеріалів, безумовно, впливають на процес окиснення матеріалів і, відповідно, чисельність функціональних

груп, але цей вплив набагато менший, ніж вплив величини питомої поверхні. Зазначимо, що навіть на поверхні окиснених за жорстких умов азотною кислотою зразках залишається певна кількість груп основного характеру. З одного боку, це підтверджує амфотерний характер вуглецевої поверхні, з іншого боку, це також може свідчити про принципові обмеження методу Боєма. Чітко розгалузити кількість заміщених функціональних груп і вміст фізично адсорбованих на поверхні та в мікропорах реагентів неможливо. Тому в цьому випадку на основі методу Боєма можна розглядати лише загальні закономірності процесів формування оксидних шарів на вуглецевій поверхні. Поверхня вихідних зразків має виражений амфотерний характер (табл. 2). Вміст кислих і основних функціональних груп на поверхні вихідних зразків на деяких матеріалах

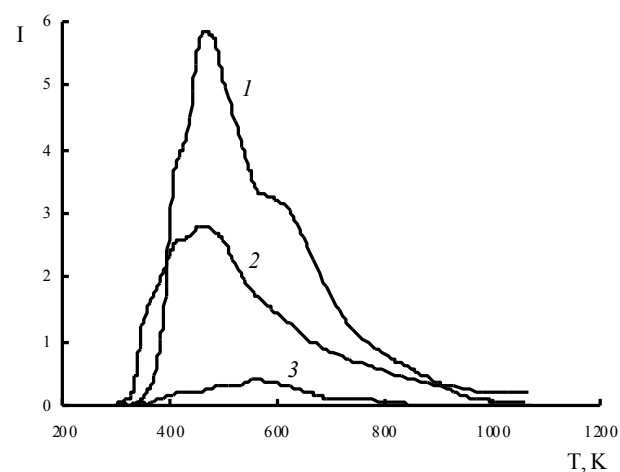


Рис. 2. Спектри термодесорбції CO₂ з поверхні гемосорбенту СКН: 1 – СКН_{HNO3}; 2 – СКН_{вих}; 3 – СКН₂₀₀

Таблиця 3. Енергії активації терморозкладу поверхневих оксидів з виділенням CO_2 та відносна інтенсивність піків десорбції CO_2

Зразки	Температура, К	Енергія десорбції, Дж/моль	Відносна інтенсивність, I
HBM _{HNO3}	403	38,4	1,72
	523	43,4	2,20
	613	51,0	1
	863	52,6	0,58
HBM _{вих}	413	34,1	0,44
	493	40,8	0,63
	633	52,6	1
	813	71,0	0,59
HBM ₂₀₀	413	39,4	0,57
	553	45,1	1,31
	633	53,1	1
	773	82,7	0,53
HBM2 _{HNO3}	443	36,8	0,67
	513	42,4	1,53
	603	49,4	1
	743	56,5	0,28
HBM2 _{вих}	423	34,9	1,23
	513	42,5	1,25
	633	52,2	1
	973	80,9	0,33
HBM2 ₂₀₀	423	35,1	0,8
	503	41,3	1,0
	593	49,2	1
	723	57,0	1,0
СКН _{HNO3}	403	29,4	0,6
	473	38,8	2,0
	623	48,1	1
	783	74,4	0,3
СКН _{вих}	403	31,8	2,2
	473	38,5	2,5
	663	54,8	1
	763	57,4	0,3
СКН ₂₀₀	413	42,3	0,4
	483	49,1	0,8
	573	77,9	1
	773	98,4	0,1
A _{HNO3}	403	36,9	1,1
	473	38,7	1,6
	603	45,6	1
	843	52,4	0,7
A _{вих}	408	35,4	1,6
	473	50,0	2,3
	673	53,8	1
	833	66,6	0,7
A ₂₀₀	383	30,2	1,1
	473	37,9	1,4
	723	48,8	1
	863	68,4	0,4
C00 _{HNO3}	433	36,0	0,7
	513	42,5	3,0
	733	63,2	1
	913	75,9	0,6
C00 _{вих}	443	39,2	1,5
	493	43,3	1,5
	613	50,0	1
	743	57,9	0,7
C00 ₂₀₀	433	35,6	0,3
	513	42,6	0,5
	633	52,7	1
	773	66,4	0,2

Примітка. HBM_{вих}, HBM2_{вих}, AYA_{вих}, СКН_{вих}, C00_{вих} – вихідні зразки досліджуваних вуглецевих матеріалів; HBM_{HNO3}, HBM2_{HNO3}, AYA_{HNO3}, СКН_{HNO3}, C00_{HNO3} – зразки, окиснені азотною кислотою; HBM₂₀₀, HBM2₂₀₀, AYA₂₀₀, СКН₂₀₀, C00₂₀₀ – зразки, окиснені киснем повітря за 473 К.

(HBM_{вих}, СКН_{вих}, C00_{вих}) приблизно однаковий, на інших він не так істотно відрізняється. Певні закономірності тут важко виявити, оскільки на кількість функціональних груп суттєво впливають умови охолодження матеріалів після їх отримання і умови подальшого зберігання. На поверхні зразків з хемосорбованим киснем зосереджено переважно групи основного характеру, природу яких поки що не з'ясовано.

В останніх трьох колонках табл. 2 наведено дані щодо диференціації груп кислотного характеру за Боемом. Виявлено, що за більшого ступеня окиснення вуглецевої поверхні в усіх зразках зростає вміст карбоксильних груп відносно фенольних, а сильні карбоксильні групи в значних кількостях наявні в основному у сильно окиснених зразках.

На поверхні усіх зразків із хемосорбованим киснем превальювали насамперед фенольні та основні групи.

Терморозкладання оксидів на вуглецевій поверхні вивчали за виділенням CO_2 , оскільки функціональні групи вуглецевих матеріалів, як правило, пов'язують з поверхневими оксидними комплексами, що розпадаються з виділенням діоксиду вуглецю [6]. Видалення з поверхні CO відбувається в основному за високих температур, починаючи з 650 К [11].

Дослідження термодесорбції діоксиду вуглецю з вуглецевої поверхні мас-спектрометричним методом показало, що, незважаючи на різну природу вуглецевих матеріалів і характер їх поруваного простору, криві десорбції для всіх досліджених матеріалів з однаковим ступенем окиснення подібні. На рис. 2 для прикладу наведено спектри термодесорбції діоксиду вуглецю з поверхні СКН. Чітко видно, що при зміні ступеня окиснення вуглецевої поверхні суттєво змінюється і характер будови її окисного шару. Найінтенсивніші були криві термодесорбції для окиснених азотною кислотою зразків. Менш інтенсивнішими – термодесорбції вихідних матеріалів, а криві терморозкладання хімічно адсорбованого кисню були слабоінтенсивними, що добре узгоджується з даними табл. 2.

Розрахунок мас-спектрів термодесорбції за методом Цветановича показав, що в усіх кривих досліджених зразків можна виділити по чотири найінтенсивніші піки термодесорбції у таких температурних інтервалах: 403 – 463 (I); 473 – 573 (II); 593 – 673 (III); 693 – 873 (IV) К (рис. 1, 2 і табл. 3). Достатньо широкий температурний інтервал розкладання поверхневих оксидів свідчить про суттєвий вплив будови вуглецевого каркасу і структури його поверхні на термічне розкладання поверхневих оксидів. Детально вплив цих факторів у цій роботі не вивчали.

У табл. 3 наведено величини розрахованої за методом Цветановича енергії активації терморозкладання поверхневих оксидів з виділенням CO_2 й відносну інтенсивність піків десорбції CO_2 . В усіх спектрах інтенсивність піку (III) приймали за одиницю, щоб виклю-

чити похибку умов запису спектрів різних зразків. В усіх окиснених азотною кислотою зразках найінтенсивніші були піки (II) і (I) табл. 3). При розкладанні шару хемосорбованого кисню превалюючу інтенсивність, як правило, мали піки (II) і (I). Тому, порівнюючи ці дані з даними табл. 2, логічно віднести піки (II) і (I) до розкладання карбоксильних груп, пік (III) – до фенольних. Як видно, термостійкість слабокислих функціональних груп набагато вища, ніж сильнокислотних карбоксильних груп. Ще вища термостійкість основних груп, які й формуються за умов прожарювання вуглецевих матеріалів в інертному середовищі за температур близько 1000 К. Високотемпературний пік (IV) якраз і може бути пов'язаний з групами основного характеру або іншими неідентифікованими оксидними сполуками на вуглецевій поверхні.

Висновки

На основі вивчення складу й термічної стійкості функціональних груп п'яти вуглецевих матеріалів різної природи й будови показано, що формування оксидних шарів на їх поверхні відбувається подібним чином і мало залежить від природи вуглецевого матеріалу. Загальна кількість функціональних груп на вуглецевій поверхні пропорційна величині її питомої поверхні й ступеню окиснення. Найбільшу кількість функціональних груп спостерігали на окиснених азотною кислотою зразках в усіх досліджених матеріалах. Встановлено, що сильнокислотні карбоксильні групи мають меншу термостійкість порівняно з кислотними групами меншої сили.

1. Strelko V., Malik D.J., Streat M., *Carbon*, 2002, **40**, 95–104.
2. Gorgulho H. F., Mesquita J.P., Goncalves F., *et al.*, *Ibid*, 2008, **46**, 1544–1555.
3. Fuente E., Menendez J.A., Suarez D., *et al.*, *Langmuir*, 2003, **19**, 3505–3511.
4. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Ritter J.A., *et al.*, *Carbon*, 2001, **39**, 2313–2324.
5. Lopez-Ramon M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., *et al.*, *Ibid*, 1999, **37**, 1215–1221.
6. Дубинин М.М., *Успехи химии*, 1955, **24**, (5), 513–526.
7. Boehm H. P., *Adv. Catal. and Relat. Subj.*, 1966, **16**, 179.
8. Головки Л. В., Терентьев А. Г., Поважный В. А., *et al.*, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2004, **2**, (2), 543–552.
9. Головки Л.В., Гомза Ю.П., Поважный В.А., *et al.*, *Полимерный журнал*, 2008, **3**, (4), 311–318.
10. Стрелко В.В., Картель Н.Т., *Научные основы разработки лекарственных препаратов*, Харьков, Основа, 1998, 490–516.
11. Головки Л.В., Поважный В.А., Назаренко В.А., *et al.*, *Теорет. и эксперим. химия*, 1992, **28**, 184–186.
12. Буянова Н.Е., Гудакова Г.Б., Карнаухова А.П., *Методы исследования катализаторов и каталитических реакций*, Новосибирск, 1965, **2**, 55–78.
13. Svetanovic R.J., Amenomiya Y. A., *Catal. Revs*, 1972, **6**, 21–49.

Надійшла до редакції 23.09.2011 р.

Дифференциация групп кислотного характера на поверхности углеродных материалов разной природы

Л.В. Головки, А.В. Мельничук, Д.В. Молодой, Т.В. Лысухо

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1, тел. (044) 559-66-18*

Изучен состав и термическая стойкость функциональных групп углеродных адсорбентов в зависимости от условий их окисления на поверхности нанопористых углеродных материалов с рыхлой и уплотненной структурой углеродного каркаса, активного угля на синтетической и природной основе, а также не пористого коллоидного графита. Методом Цветановича проведен расчет энергии активации термического разложения окислов на углеродной поверхности с выделением двуокси углерода.

Differentiation of acid groups on surface of different nature carbon materials

L.V. Golovko, A.V. Melnichuk, D.V. Molodiy, T.V. Lysukho

*Institute of bioorganic chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine, Fax: 38 (044) 559-66-18*

Content and thermal stability of functional groups of carbon adsorbents depending on oxidizing conditions on the surface of nanoporous carbon materials with incoherent and squeezed carbon framework, active carbon on synthetic and natural base and nonporous colloidal graphite have been studied. Activation energy of thermal destruction of oxides on carbon surface with carbon dioxide emission has been calculated by Cvetanovic method.