

СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ СТЕКЛОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Д.А. Жеребцов, С.Б. Сапожников, Д.М. Галимов, К.Р. Смолякова,
Д.А. Винник, Г.Г. Михайлов, М.Г. Вахитов*

Исследованы продукты обжига полимера на основе фурановой смолы, модифицированного поверхностно-активным веществом и растворителем. Материалы изучены с помощью электронной микроскопии. Выявлена область составов растворов, в которой образуется биконтинуальная структура в виде связанной трехмерной сетки из капель полимера. Размер капель изменяется от 0,3 до 1,5 мкм.

Ключевые слова: стеклоуглерод, нанопоры, фурановая смола, биконтинуальная структура.

Введение

Мезопористые углеродные материалы обладают высокой удельной поверхностью, химической инертностью и электропроводностью. Такое сочетание свойств оптимально для применения их как электродов для конденсаторов сверхвысокой емкости, электрохимических и топливных ячеек [1–6], как адсорбентов [5–10], молекулярных сит [5–8], мембран [5, 6, 11], катализаторов и носителей для частиц катализаторов [5–8, 12]. Получение углеродных материалов из природного сырья ограничивает управление их структурой и свойствами. Синтез стеклоуглеродных материалов путем обжига термореактивных полимеров, модифицированных растворителями, позволяет широко варьировать структуру и свойства получаемых продуктов [5].

В данной работе предложен новый способ синтеза мезопористого углеродного материала, с применением многокомпонентного раствора на основе фурфуролового спирта.

Методика эксперимента

В основе синтеза лежит способность фурановых смол при прокаливании превращаться с высоким выходом в стеклоуглерод [5, 13]. Для исследования влияния состава исходного раствора на структуру и свойства получаемого материала была избрана система на основе фурфуролового спирта (ФС), жидкого неионогенного поверхностно-активного вещества – полиэтилен-10-гликолевого эфира изооктилфенола (торговое название ОП-10), а также триэтиленгликоля (ТЭГ). Ранее нами был проведен аналогичный синтез в системе ФС – ОП-10 – дибутилфталат [14].

К порциям по 5 г ФС добавляли соответствующий раствор на основе ОП-10 и ТЭГ (с 0, 25, 50, 75 и 100 мас. % ТЭГ) в необходимом количестве, перемешивали, после чего добавляли несколько капель 20 мас. % серной кислоты для катализа реакции поликонденсации ФС (см. табл. 1). Количество добавок серной кислоты были определены в предварительных экспериментах и составили от 0,04 мл для чистого ФС до 0,8 мл для раствора с 30 мас. % ФС. Применение таких добавок компенсировало разбавление кислоты и приводило к одновременному превращению ФС в полимер во всех образцах.

После того, как образцы полимеризовались при комнатной температуре в течение 18 суток, их подвергали сушке в сушильном шкафу при 50, 90 и 150 °С с выдержкой при каждой температуре в течение 24 часов. Просушенные при 150 °С образцы далее нагревались без доступа кислорода со скоростью 50 °С/ч до 970 °С и прокаливались при этой температуре в течении часа. Прокаленные образцы представляли собой углеродные материалы черного цвета, сохранившие форму, но уменьшившиеся в размерах. Линейная усадка составила от 22 до 40 % соответственно для образцов AS16 и AS11 (см. таблицу).

Состав исходного раствора для синтеза образцов стеклоуглерода

№ п/п	№ образца	Состав исходного раствора, мас. %			№ п/п	№ образца	Состав исходного раствора, мас. %		
		ФС	ОП-10	ТЭГ			ФС	ОП-10	ТЭГ
1	AS1	70,0	30,0	0	9	AS9	50,1	12,4	37,5
2	AS2	69,8	22,5	7,7	10	AS10	50,5	0	49,5
3	AS3	70,1	15,1	14,8	11	AS11	30,0	70,0	0
4	AS4	70,3	7,3	22,4	12	AS12	30,1	52,4	17,6
5	AS5	70,2	0	29,8	13	AS13	30,0	35,0	35,0
6	AS6	50,0	50,0	0	14	AS14	29,9	17,4	52,7
7	AS7	50,0	37,6	12,4	15	AS15	30,9	0	69,1
8	AS8	49,9	25,1	25,0	16	AS16	100	0	0

Взвешивание образцов после прокаливании показало, что количество образовавшегося стеклоуглерода почти не зависит от разбавления ФС и близко к теоретическому значению 3,2 г из 5 г ФС. Это свидетельствует, что в предложенном методе синтеза, вне зависимости от количества вводимых ОП-10 и ТЭГ, реакция поликонденсации ФС идет до полного превращения мономера в полимер.

Морфология стеклоуглеродных материалов исследовалась с помощью растровых электронных микроскопов Jeol JSM-7001F и Jeol JSM-6460LV, а также просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM 7600F.

Обсуждение результатов

В зависимости от состава исходных растворов полученные образцы стеклоуглеродных материалов приобретают различную морфологию (рис. 1).

Стеклоуглерод наследует морфологию смеси двух исходных жидких фаз, сформировавшихся на промежуточной стадии образования фуранового полимера, таким образом, давая уникальную возможность изучать эту межфазную поверхность с помощью электронного микроскопа. Одна из этих жидкостей – олигомеры фурановых смол, а вторая – низкомолекулярные продукты поликонденсации фурфуролового спирта. До введения кислоты на начальных стадиях полимеризации все три жидкости (ФС, ОП-10 и ТЭГ) смешиваются между собой в любых соотношениях с образованием гомогенного раствора. По мере поликонденсации ФС растворимость его олигомеров в низкомолекулярном растворе (ФС, ОП-10, ТЭГ и вода) уменьшается, что приводит на определенной стадии к разделению фаз. Обе фазы содержат в той или иной концентрации все указанные компоненты, однако в одной доминирует полимер, а в другой – низкомолекулярные вещества. В зависимости от концентрации ФС в исходном растворе образующийся полимер становится либо дисперсной фазой (каплями), либо дисперсионной средой (с включениями капель низкомолекулярных веществ).

Когда межфазное натяжение высокое, они образуют гладкие сферы, стремящиеся к укрупнению (см. рис. 1, а–в, д). Когда межфазное натяжение мало (например, благодаря введению поверхностно-активных веществ), поверхность раздела фаз становится более развитой, размер капель – более низким, а поверхность капель – визуально более развитой (рис. 1, г). Обе фазы в таком случае могут образовать биконтинуальную структуру, в которой понятия дисперсной фазы и дисперсионной среды становятся иными; обе фазы непрерывны и пронизывают друг друга (рис. 1, е, и, к). В случае использования чистого ФС образуется монолитный полимер (рис. 1, ж).

При увеличении $\times 500000$ становятся различимы более тонкие детали внутреннего строения капель AS12 (рис. 1, к), что даёт возможность обнаружить в них поры размером 1–3 нм.

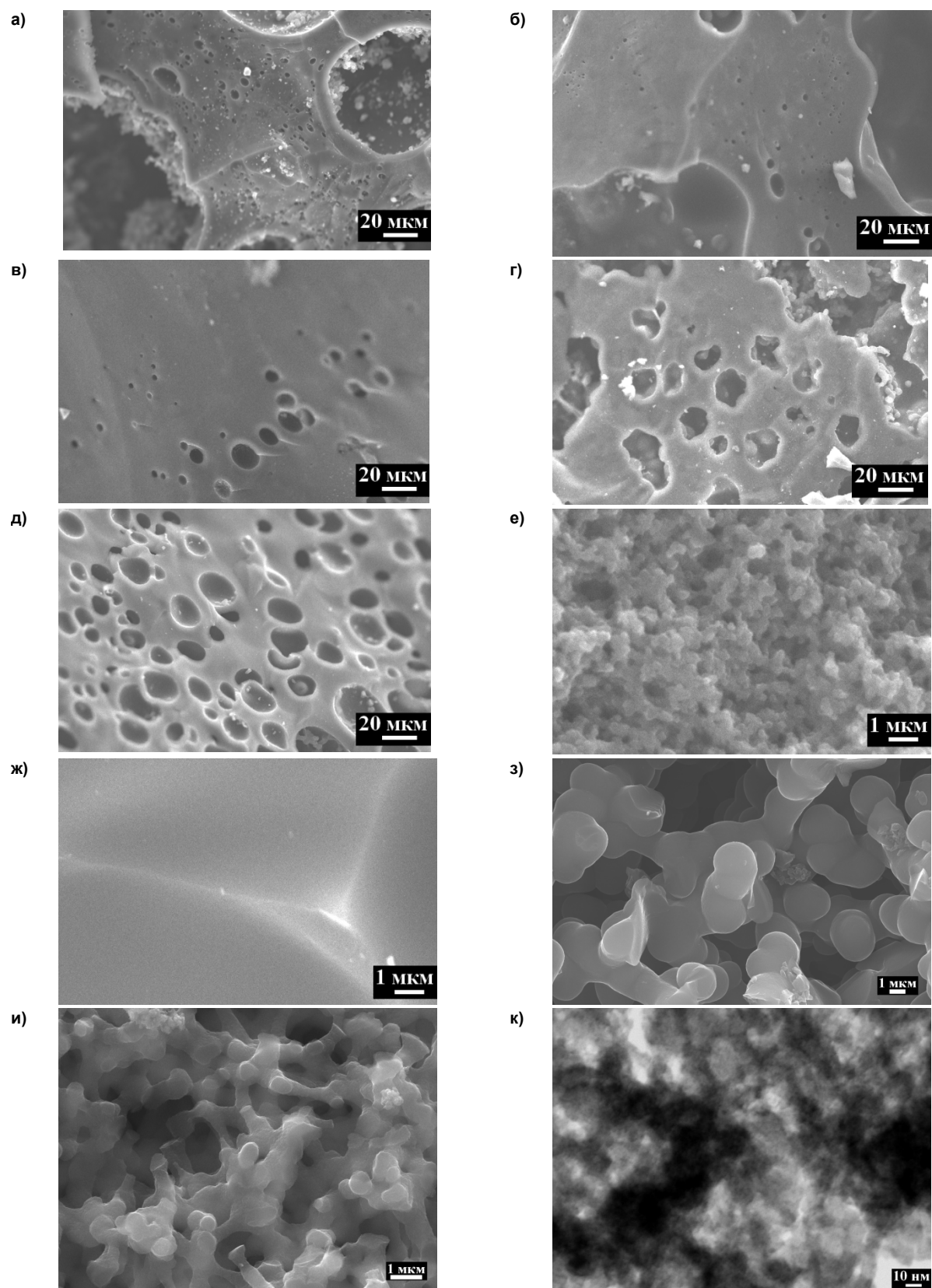


Рис. 1. Морфология образцов по данным растровой и просвечивающей (к) электронной микроскопии:
а) AS1, б) AS5, в) AS6, г) AS10, д) AS11, е) AS15, ж) AS16, з) AS13, и) AS12, к) AS12

Заключение

Таким образом, найдена область составов в тройной системе на основе фурфуролового спирта, ПАВ (ОП-10) и триэтиленгликоля, позволяющая при полимеризации и последующем прокаливании получать мезопористые стеклоуглеродные материалы с открытой пористостью и высокой удельной поверхностью, родственные к морфологии активированных углей. Предложенный способ синтеза дает возможность получать такие материалы в виде крупных изделий (блоков, дисков, цилиндров, труб) путем формования отливок на стадии полимеризации.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки в рамках исполнения государственного контракта № 14.513.11.0134 от 14.10.2013 г.

Литература

1. Preparation of Low Loading Pt/C Catalyst by Carbon Xerogel Method for Ethanol Electrooxidation / D.-Y Zhang, Z.-F. Ma, G. Wang et al. // Catal. Lett. – 2008. – V. 122. – P. 111–114.
2. Carbon Xerogel Supported Pt and Pt–Ni Catalysts for Electro-oxidation of Methanol in Basic Medium / P.V. Samant, J.B. Fernandes, C.M. Rangel et al. // Catalysis Today. – 2005. – V. 102–103. – P. 173–176.
3. Chung, D.D.L. Electrical Applications of Carbon Materials / D.D.L Chung // J. Materials Science. – 2004. – V. 39. – P. 2645–2661.
4. Zanto, E.J. Sol-gel-derived Carbon Aerogels and Xerogels: Design of Experiments Approach to Materials Synthesis / E.J. Zanto, S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter // Ind. Eng. Chem. Res. – 2002. – V. 41. – P. 3151–3162.
5. Pierson, H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerene: Properties, Processing and Applications / H.O. Pierson. – New Jersey: Noyes Publications, 1993. – 399 p.
6. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение: пер. с нем. / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
7. Грег, С. Адсорбция. Удельная поверхность / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
8. Kyotani, T. Control of Pore Structure in Carbon/ T. Kyotani // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 269–286.
9. The Role of the Porosity and Oxygen Groups on the Adsorption of n-Alkanes, Benzene, Trichloroethylene and 1,2-dichloroethane on Active Carbons at Zero Surface Coverage / M.C. Almazan-Almazan, M. Perez-Mendoza, M. Domingo-Garcia et. al. // Carbon. – 2007. – V. 45. – P. 1777–1785.
10. Comparative Adsorption Study on Carbons from Polymer Precursors / K. Laszlo, A. Bota, L.G. Nagy // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 1965–1976.
11. Ultrafiltration Membrane Synthesis by Nanoscale Templating of Porous Carbon / M.S. Strano, A.L. Zydney, H. Barth et. al. // J. of Membrane Science. – 2002. – V. 198. – P. 173–186.
12. Catalytic Properties of Carbon Materials for Wet Oxidation of Aniline / H.T. Gomes, B.F. Machado, A. Ribeiro et. al. // J. Hazard. Mater. – 2008. – V. 159. – No. 2. – P. 420–426.
13. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
14. Мезопористый композитный углеродный материал на основе фурфуролового спирта и металлических/оксидных частиц / Д.М. Галимов, Д.А. Жеребцов, В.В. Дьячук и др. // Перспективные материалы. – 2012. – № 2. – С. 83–89.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – кандидат химических наук, инженер, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.ru

Сапожников Сергей Борисович – доктор технических наук, проф., кафедра «Прикладная механика, динамика и прочность машин», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ssb@susu.ac.ru

Галимов Дамир Муратович – заместитель директора научно-образовательного центра «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: galimovdm@ya.ru

Смолякова Ксения Романовна – кандидат химических наук, доцент, кафедра «Химическая технология», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: ka_satka@mail.ru

Винник Денис Александрович – кандидат технических наук, доцент, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: denisvinnik@gmail.com

Михайлов Геннадий Георгиевич – доктор технических наук, проф., кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: mikhailov-gg@mail.ru

Вахитов Максим Григорьевич – кандидат технических наук, доцент, кафедра «Конструирование и производство радиоаппаратуры», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: max_v_333@mail.ru

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2014, vol. 6, no. 1, pp. 28–33

SYNTHESIS OF MESOPOROUS GLASSY CARBON MATERIAL

D.A. Zharebtsov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, zharebtsov_da@yahoo.com

S.B. Sapozhnikov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ssb@susu.ac.ru

D.M. Galimov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, galimovdm@ya.ru

K.R. Smolyakova, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, ka_satka@inbox.ru

D.A. Vinnik, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, denisvinnik@gmail.com

G.G. Mikhailov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, mikhailov-gg@mail.ru

M.G. Vakhitov, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, max_v_333@mail.ru

Calcinations products of the polymer based on furan resin modified with a surfactant and a solvent have been investigated. Materials structure has been studied by electron microscopy. The region of solution composition in which the bicontinuous structure is formed as a three-dimensional network of linked polymer droplets has been disclosed. The droplet size ranges from 0.3 to 1.5 micrometers.

Keywords: glassy carbon, nano-pores, furan resin.

References

1. Zhang D.-Y., Ma Z.-F., Wang G., Chen J., Wallace G.C., Liu H.-K. Preparation of Low Loading Pt/C Catalyst by Carbon Xerogel Method for Ethanol Electrooxidation. *Catal. Lett.*, 2008, v. 122, pp. 111–114.
2. Samant P.V., Fernandes J.B., Rangel C.M., Figueiredo J.L. Carbon Xerogel Supported Pt and Pt–Ni Catalysts for Electro-oxidation of Methanol in Basic Medium. *Catalysis Today*, 2005, v. 102–103, pp. 173–176.
3. Chung D.D.L. Electrical Applications of Carbon Materials. *J. Materials Science*, 2004, v. 39, pp. 2645–2661.
4. Zanto E.J., Al-Muhtaseb S.A., Ritter J.A. Sol-gel-derived Carbon Aerogels and Xerogels: Design of Experiments Approach to Materials Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, v. 41, pp. 3151–3162.
5. Pierson H.O. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerene: Properties, Processing and Applications*. Noyes Publications, New Jersey, 1993, 399 p.
6. Kinle Kh., Bader E. *Active Carbon and Their Industrial Applications* [Aktivnye ugli i ikh promyshlennoe primeneniye]. Leningrad, Chemistry, 1984, 216 p.

7. S. Greg, K. Sing. *Adsorbtsiya. Udel'naya poverkhnost'* [Adsorption. Surface Area]. Moscow, World, 1984, 310 p.
8. Kyotani T. Control of Pore Structure in Carbon. *Carbon*, 2000, v. 38, pp. 269–286.
9. Almazan-Almazan M.C., Perez-Mendoza M., Domingo-Garcia M., Fernandez-Morales I., del Rey-Bueno F., Garcia-Rodriguez A., Lopez-Garzon F.J. The Role of the Porosity and Oxygen Groups on the Adsorption of n-Alkanes, Benzene, Trichloroethylene and 1,2-dichloroethane on Active Carbons at Zero Surface Coverage. *Carbon*, 2007, v. 45, pp. 1777–1785.
10. Laszlo K., Bota A., Nagy L.G. Comparative Adsorption Study on Carbons from Polymer Precursors. *Carbon*, 2000, v. 38, pp. 1965–1976.
11. Strano M.S., Zydney A.L., Barth H., Wooler G., Agarwal H., Foley H.C. Ultrafiltration Membrane Synthesis by Nanoscale Templating of Porous Carbon. *J. of Membrane Science*, 2002, v. 198, pp. 173–186.
12. Gomes H.T., Machado B.F., Ribeiro A., Moreira I., Rosario M., Silva A.M., Figueiredo J.L., Faria J.L. Catalytic Properties of Carbon Materials for Wet Oxidation of Aniline. *J. Hazard. Mater.*, 2008, v. 159, no. 2, pp. 420–426.
13. Fialkov A.S. *Uglerod, Mezhsloevye Soedineniya I Kompozity na ego Osnove* [Carbon, Inter-layer Connections. Composite Materials with It]. Moscow, Aspekt Press, 1997, 718 p.
14. Galimov D.M., Zherebtsov D.A., D'yachuk V.V., Mikhaylov G.G. Mesoporous Composite Carbon Material Made with Furfuryl Alcohol and Metal/Oxide Particles [Mezoporistyuy kompozitnyy uglerodnyy material na osnove furfurylovogo spirta i metallicheskih/oksidnykh chastits]. *Perspektivnyye Materialy*, 2012, № 2, pp. 83–89.

Поступила в редакцию 21 ноября 2013 г.