

Эластичный стеклоуглеродный материал с высокой удельной поверхностью

Д. А. Жеребцов, С. Б. Сапожников, Д. М. Галимов

Получен мезопористый стеклоуглеродный материал с пористостью 55 % и удельной поверхностью 395 м²/г с помощью обжига полимерной смеси на основе фурановой смолы. Этот наноматериал может быть использован для адсорбентов, мембран, носителей для катализаторов, электродов в электрохимических и топливных ячейках. Благодаря ажурной открытой архитектуре пор упругая деформация полученных материалов до разрушения составила 1,8 %, прочность при сжатии 60 МПа, модуль упругости 3,1 ГПа.

Ключевые слова: стеклоуглерод, нанопоры, эластичность, прочность.

Using calcination of furfuryl polymer based mixture there was prepared mesoporous glassy carbon material in one-pot synthesis route. Porosity of material is 55 % and specific surface area is 395 м²/g. Material prospective for application as adsorbent, membrane, catalyst support, electrode for electrochemical and fuel cell. Due to open framework of pores the elastic deformation of such material reaches 1.8 %, ultimate strength 60 MPa and elastic modulus 3.1 GPa.

Keywords: glassy carbon, nanopores, elasticity, compressibility.

Введение

Наноструктурированный стеклоуглерод привлекает внимание исследователей благодаря его высокой удельной поверхности, химической инертности и электропроводности. Такое сочетание свойств оптимально для применения его в традиционных областях как адсорбентов [1 – 3], молекулярных сит [2], мембран [4], катализаторов и носителей для частиц катализаторов [2, 5], а также в качестве электродов для конденсаторов сверхвысокой емкости, электрохимических и топливных ячеек [6 – 9]. Для практических приложений при изготовлении электродов и фильтрующих элементов важным фактором является прочность, упругость и деформируемость получаемых материалов.

Цель работы — синтез нового высокопористого углеродного материала, определение его морфологии и механических свойств.

Получение стеклоуглеродистого материала

В основе предлагаемого метода синтеза лежит способность фурановых смол при прокаливании в

инертной атмосфере превращаться с высоким выходом (до 65 масс. %) в стеклоуглерод [10, 11]. Для увеличения пористости получаемого материала на стадии синтеза в раствор было введено неионогенное поверхностно-активное вещество — полиэтилен-10-гликолевый эфир изооктилфенола (торговое название ОП-10), а также триэтиленгликоль (ТЭГ).

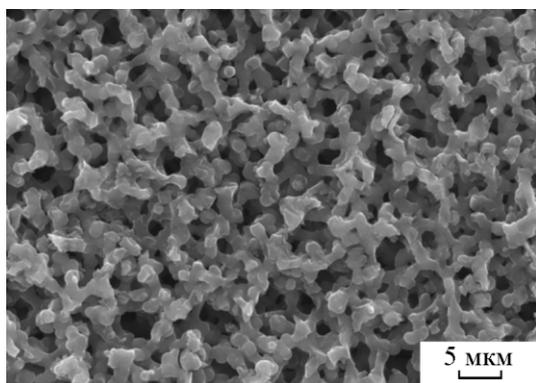
Для проведения исследования был приготовлен образец состава 30 масс. % фурфуролового спирта, 35 масс. % ОП-10 и 35 масс. % ТЭГ. После смешения в раствор добавляли 5,4 масс.% раствора серной кислоты концентрацией 20 масс. % для катализа реакции поликонденсации фурфуролового спирта.

После того, как образец полимеризовался при комнатной температуре, его подвергали сушке в сушильном шкафу при 50, 90 и 150°C с выдержкой при каждой температуре в течение 10 ч. Далее образец нагревали без доступа кислорода со скоростью около 50°C/ч до 970°C и прокаливали при этой температуре в течении 1 ч. Прокаленный образец представлял собой стекловидный углеродный материал черного цвета, сохранивший форму, но уменьшившийся в размерах. Линейная усадка относительно размера частично полимеризованного при 50°C образца составила 36 %.

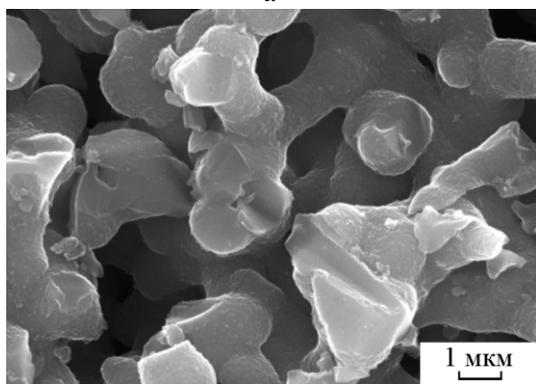
Эксперимент, результаты и обсуждение

Морфологию стеклоуглеродного материала исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-7001F. На рис. 1а можно наблюдать углеродную микропористую зернистую губку в виде связанной трехмерной сетки из капель полимера диаметром 1–2 мкм, превращенного при обжиге в стеклоуглерод. Характерный размер наблюдаемых мезопор составляет 10–50 нм. Однако большая величина адсорбции бензола (29,6 г/100 г адсорбента) свидетельствует о наличии внутри зерен стеклоуглерода еще более мелких пор (рис. 1б). Измерение величины адсорбции азота при температуре жидкого азота с помощью прибора МЕТА “Сорби” позволяет определить удельную площадь поверхности методом БЭТ (метод Брунауэра – Эммета – Тейлора) как $395 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$. Таким образом, по измерениям с помощью растрового электронного микроскопа, данным определения удельной поверхности и данным адсорбции бензола полученный стеклоуглеродный материал может быть отнесен к мезопористым наноматериалам.

Данные рентгеновской дифракции, полученные с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в режиме



а



б

Рис. 1. РЭМ образца стеклоуглерода.

просвечивания порошка, помещенного между двумя майларовыми пленками толщиной 6 мкм, позволяют заключить, что материал является рентгеноаморфным (рис. 2).

Кажущаяся плотность материала составила $0,682 \text{ г}/\text{см}^3$. При измеренной плотности беспористого стеклоуглерода $1,527 \text{ г}/\text{см}^3$ можно оценить общую пористость как 55 %.

Химический состав стеклоуглеродных образцов, определенный с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора Oxford INCA X-max 80, демонстрирует следовые количества примесей, в масс. %: 0,03 Si, 0,01 P и 0,31 S.

Прочность материала исследовали с помощью разрывной машины Instron 5882 при нагружении на сжатие плоскопараллельных образцов толщиной 3 мм и площадью 45 мм^2 . Предельная прочность составила 60 МПа, упругие деформации при разрушении — 1,8 % при полных деформациях — 2,1 %, модуль упругости — 3,1 ГПа (рис. 3). В качестве образца сравнения был аналогично исследован монолитный беспористый стеклоуглерод, у которого пикнометрическая плотность составляла $1,527 \text{ г}/\text{см}^3$, прочность

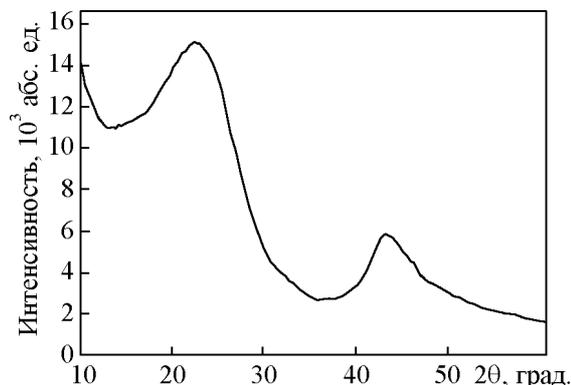


Рис. 2. Рентгенограмма образца стеклоуглерода.

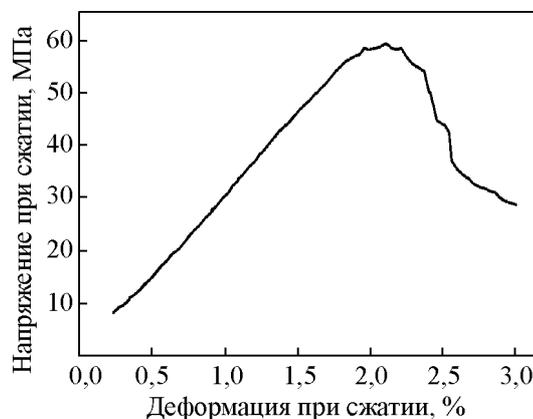


Рис. 3. Кривые нагружения мезопористого стеклоуглерода.

— 570 МПа, деформация при разрушении — 2,7 % и модуль упругости — 21,6 ГПа.

Выводы

Получен новый стеклоуглеродный материал, который может быть отнесен к мезопористым наноматериалам. Высокая эластичность нового материала обуславливает его перспективность для изготовления из него деталей электрохимических, адсорбционных и каталитических аппаратов в сочетании с металлическими конструкционными элементами.

Литература

1. 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, p. 1777 – 1785.
2. Kyotani T. Control of pore structure in carbon. *Carbon*, 2000, v. 38, p. 269 – 286.
3. Laszlo K., Bota A., Nagy L.G. Comparative adsorption study on carbons from polymer precursors. *Carbon*, 2000, v. 38, p. 1965 – 1976.
4. Strano M.S., Zydney A.L., Barth H., Wooley K.L., Agarwal H., Foley H.C. Ultrafiltration membrane synthesis by nanoscale templating of porous carbon. *J. of Membrane Science*, 2002, v. 198, p. 173 – 186.
5. 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, p. 420 – 426.
6. 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, p. 111 – 114.
7. 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, p. 173 – 176.
8. Chung D.D.L. Electrical applications of carbon materials. *J. Materials Science*, 2004, v. 39, p. 2645 – 2661.
9. 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, p. 3151 – 3162.
10. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Пер. с нем. Л.: Химия, 1984, 216 с.
11. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997, 718 с.

Статья поступила в редакцию 26.07.2011 г.

Жеребцов Дмитрий Анатольевич — Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), кандидат химических наук, инженер. Специалист в области физической химии, неорганической химии, металлургии. E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com.

Сапожников Сергей Борисович — Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), доктор технических наук, профессор, декан Заочного инженерно-экономического факультета. Специалист в области прикладной механики, динамики и прочности машин, сопротивления материалов. E-mail: ssb@susu.ac.ru.

Галимов Дамир Муратович — Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск), аспирант. Специализируется в области физической химии и неорганической химии.