

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЦЕЛЕВОГО ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕНТРОВ ОСНОВНОГО ХАРАКТЕРА НА УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

А. И. Солдатов

Рассмотрен вопрос о структуре центров основного характера, присутствующих на поверхности углеродного материала. Экспериментально показано, что основные центры высокой силы могут быть образованы структурами типа пирионов на концах полиароматических графеновых слоев.

Углеродные материалы (УМ) находят самое широкое применение в различных областях промышленности. При этом адсорбционные свойства углеродной поверхности являются главенствующими. При использовании углеродного материала в качестве адсорбента для очистки жидкостей и газов данное свойство является основополагающим, как и при производстве углеродных изделий, когда за счет сорбционных процессов взаимодействия углеродного наполнителя и связующего происходит формирование прочной матрицы изделия [1,2].

Адсорбционная способность, особенно избирательность, углеродной поверхности проявляется из-за наличия на поверхности УМ различных функциональных групп, важнейшими из которых являются кислородсодержащие [3].

Выяснение влияния отдельных видов функциональных групп на избирательную адсорбцию является важной задачей. Но не менее важной задачей является и установление структуры отдельных видов функциональных групп [2, 3].

Большая часть видов кислородсодержащих функциональных групп в литературе в достаточной степени охарактеризована. В частности, относительно групп проявляющих кислотные свойства царит полное единодушие [1-4]. Так к группам, придающим кислотные свойства поверхности, относят, прежде всего, карбоксильные и фенольные, которые и составляют их львиную долю. Тогда как относительно групп, придающих поверхности основные свойства, мнения специалистов (исследователей) несколько расходятся.

Фактором, свидетельствующем о присутствии таких групп на углеродной поверхности, является показатель рН водной вытяжки. Для ряда углеродных образцов данный показатель может достигать величины 8-9 [5], что убедительно говорит не только о количестве групп основного характера на поверхности этих образцов, но и об их силе. При наличии на поверхности карбоксильных групп, т.е. достаточно сильных ароматических кислот для обеспечения данной величины рН в противовес им на поверхности должны находиться и не менее сильные основные центры.

Причин проявления основности углеродным материалом может быть несколько.

Прежде всего, это наличие зольных компонентов. Прежде всего, оксидов и карбонатов металлов, поэтому при изучении основных центров собственно углеродной матрицы пробы обычно обеззоливают.

В некоторых случаях основность углеродной поверхности может быть обеспечена за счет присутствия на ней азотсодержащих групп [6]. Получение таких поверхностных групп возможно следующими путями:

- приготовление углеродного сорбента из азот-содержащего прекурсора;
- реакция углерода с азот-содержащим реагентом, например, аммиаком (NH₃).

Первый путь в некоторой мере возможен при традиционных технологиях переработки УМ, например азотсодержащих углеродных волокон, но т.к. сырьевые материалы (древесина, угли, нефти и т.д.), как правило, содержат азот в незначительных количествах (0,2-0,6 %), то в обычных условиях он практически не осуществляется [1,7].

Второй путь введения азота предусматривает проведение специального этапа взаимодействия углеродной поверхности с азотсодержащими реагентами (целевой модификации поверхности). Данный способ реализуется только при получении углеродных сорбентов специального назначения.

Однако присутствие азота при формировании углеродной поверхности еще не означает, что данная поверхность будет обладать достаточно сильными основными свойствами. Обычно при введении азота на углеродную поверхность реализуется определенный порядок формирования азотных центров [3].

Введение азотных функций на активированный углерод может быть достигнуто путем (1) окисления углерода азотной кислотой при реакции с аммиаком при 200 °С или (2) реакцией углерода при 230 °С с KN_3 -воздушным потоком.

Из кислотно-основного титрования, TPD-масс-спектрологии, FT-ИК и элементного анализа, выяснилось, что образуются три типа функций (рис. 1а). При изотермической выдержке при 600 °С, эти поверхностные группы могут быть переведены в ароматические типы (рис. 1б), стабильные вплоть до ~950 °С [3].

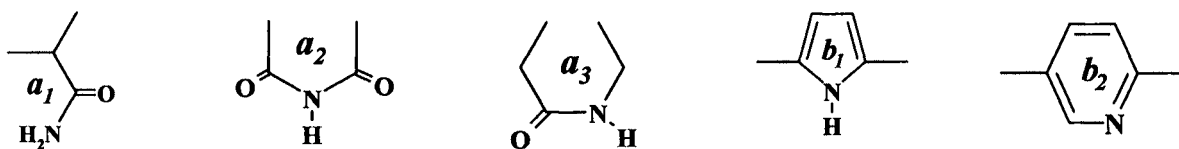


Рис. 1. Азотсодержащие функции: a_1 — амидная группа; a_2 — имидная группа; a_3 — лактамная группа; b_1 — пиррольная группа; b_2 — пиридиновая группа

Для представленных структурных фрагментов структура типа a_2 обладает кислотными свойствами, соединения ряда пиррола (b_1) основностью не обладают, наиболее слабыми основными свойствами обладает структура a_1 (рКа для сопряженной кислоты ~-1), а наиболее сильными основными свойствами обладает структура b_2 (рКа для сопряженной кислоты ~ 5,2) [8]. Таким образом, достаточно низкое содержание азота в углеродных материалах, а также уровень основности образуемых азотом структур не могут обеспечить достигаемого уровня рН водной вытяжки углеродных материалов.

Также одной из причин для проявления поверхностью основного характера может служить π -основность открытых графеновых слоев [9-11]. Однако такое объяснение нельзя считать достаточно удовлетворительными, т.к. данный подход также не может объяснить высокого значения показателя рН водной вытяжки, так как энергия подобных взаимодействий является недостаточной для обеспечения подобной силы (табл. 1).

Таблица 1

Энергия водородной связи ($\text{XH}\cdots\text{Y}$), кДж/моль [12]

XH	Y				
	O	N	S	π -система	галоген
OH...	9-34	6-32	—	6	5-17
NH...	19	6-15	21-25	6	—
SH...	4-8	11	15-23	2	—
CH...	6-15	6-15	—	—	—

Кроме того, по классификации Маликена [12], полициклические углеводороды скорее относятся к группе акцепторов, поэтому более склонны к приему электронов, чем к их отдаче. Поэтому, полностью исключать π -основность скорее всего нельзя, но ее вклад в общую основность поверхности незначительный, т.е. должны существовать центры другой структуры, проявляющие более сильные основные свойства.

При формировании на углеродной поверхности кислородсодержащих групп также могут образовываться структуры обладающие основными свойствами [13]. Так, по информации [14] активация углерода при 1000 °С в инертной атмосфере с последующей реакцией с кислородом при комнатной температуре ведет к основной поверхности, которая увеличивает рН нейтральных или кислых растворов. При этом, температура экспозиции кислорода (25 °С или -42 °С) не играет большой роли.

Parifer [15] считает, что при умеренной температуре тепловой обработке УМ, часть карбонильных групп, имеющих на поверхности, может сохраняться. Далее, в процессе охлаждения происходит формирование эфирной группы. Затем за счет комбинации эфирных групп с карбо-

нильными, присутствующими на других ароматических кольцах, образуется пириноподобная группа, предложенная Voehm [16].

Еще Игнатовичем [17] было замечено, что некоторая часть поверхностного кислорода может быть переведена гидролизом угля спиртовым раствором щелочи в реакционноспособное состояние. Образцы углей, начиная с содержания 83 % углерода и выше, содержат неактивный кислород, который после гидролиза спиртовым раствором щелочи становится активным за счет образования гидроксильных и карбоксильных групп. Учитывая этот факт, Игнатович утверждал, что эти угли должны пройти через стадию, где фенольные группы сконденсированы в гетероциклические системы колец, которые могут быть еще подвергнуты гидролизу.

По информации авторов работы [5] последовательное потенциометрическое титрование показывает на кривой распределения pK_a существование трех пиков. Одному из этих пиков — самому слабому — приписывается π -основности. По мнению Voehm [4, 18], наиболее сильный пик на данной кривой, предположительно может быть отнесен к структурам типа пирона на краях полиароматических слоев. Однако, можно возразить, что γ -пирон является достаточно слабым основанием и не сможет обеспечить необходимой силы наблюдаемого пика, порядка $pK_a \sim 8,5$ для сопряженной кислоты Брендстеда [5]. Теоретические вычисления показывают, что сила основания сильно увеличивается для структур, когда карбонильная группа и цикл кислорода пиринового типа разделены полициклическими ароматическими компонентами. Например, для пирона антраценового типа (рис. 2) ожидается основность более сильная, чем для пиридина [19].

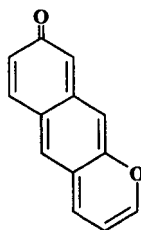


Рис. 2. Структура типа пирона

Таким образом, наличие подобных структур также может являться залогом присутствия на углеродной поверхности основных центров высокой силы.

Настоящая работа посвящена экспериментальной проверке высказанного предположения, что базовой природой групп основного характера на углеродной поверхности являются структуры типа пирона, которые могут обладать достаточной силой и опробование метода целенаправленного введения подобных групп на углеродную поверхность.

Для исследования были выбраны УМ различного класса, сырья и способа получения — как промышленные угли (древесный уголь (ДрУ) и активированный уголь марки АГ-2), так и естественные угольные материалы — витринитовый антрацит ЦОФ «Обуховская», прошедший термообработку при различных температурах.

Термообработка антрацита производилась в печи Таммана в инертной среде (аргон) до температур 1300 и 1800 °С (О1300 и О1800) со скоростью нагрева 500 °С/час и выдержкой в течение 1 часа при конечной температуре. Охлаждение термообработанных проб производилось также в инертной среде.

Все виды материалов предварительно были обеззолены выдержкой образцов в растворе плавиковой кислоты с последующей промывкой дистиллированной водой до отрицательной реакции на фторид-ион.

Затем образцы были высушены в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 3-х суток, а образцы антрацита были подвергнуты термообработке по вышеприведенной схеме.

После этого были определены показатели, характеризующие химическое состояние поверхности изучаемых образцов:

- удельная поверхность по методу газопроницаемости на приборе ПСХ-8;
- суммарное содержание кислотных групп путем настаивания образца в спиртовом растворе щелочи в течение 3-х суток с последующим оттитровыванием оставшейся щелочи;

- содержание карбонильных групп путем настаивания образца в водном растворе солянокислого гидроксиламина в течение 3-х суток с последующим оттитровыванием выделившейся кислоты;

- восстанавливающая способность поверхности путем настаивания образца в спиртовом растворе йода и последующего определения изменения концентрации йода фотометрически с использованием калибровочного графика;

- показатель рН водной вытяжки образца определялся путем кипячения пробы в течение 5 мин в деионизированной, свободной от CO_2 , воде с последующим отстаиванием, декантированием и измерением электрометрически с помощью стеклянного электрода.

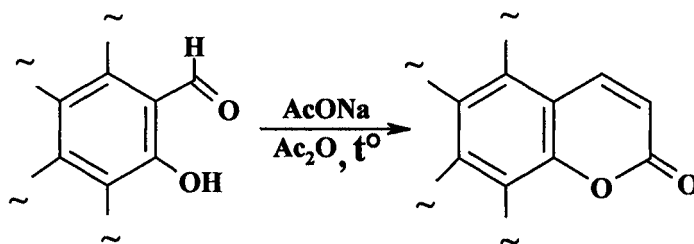
Все показатели по содержанию различных видов функциональных групп на углеродном материале пересчитывались на единичный фрагмент поверхности для каждого образца. Результаты определения показателей, характеризующих химическую структуру поверхности исследуемых образцов, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика поверхности исследуемых материалов

№	Образец	рН водной вытяжки	Количество восстанавливающих групп, ммоль/м ²	Количество кислотных групп, ммоль/м ²	Удельная поверхность, см ² /г
1	АГ-2	3,95	3,57	3,00	3747
2	ДрУ	4,50	2,63	1,30	8475
3	О1300	5,50	3,30	4,85	2586
4	О1800	6,15	2,12	2,23	1834

Химическая обработка образцов для синтеза α -пирроноподобных, точнее кумариновых, групп производилась по известному методу Перкина [20], схема которого может быть представлена следующей реакцией:



В сухую колбу поместили навеску материала (10 г). Внесли 35 мл Ac_2O и добавили 10 г свежерасплавленного ацетата натрия. Проводили кипячение с обратным холодильником в течение 24 часов. После чего пробу отфильтровали и промыли дистиллированной водой до рН = 6,4 (рН дистиллированной воды). Пробу предварительно высушили на воздухе и окончательно просушили в шкафу при температуре 180 °С.

Для образцов, подвергнутых химической модификации поверхности были определены показатели, характеризующие химическую структуру поверхности, как и для исходных образцов по указанным выше методам. Результаты определения представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика поверхности модифицированных материалов

№	Образец	рН водной вытяжки	Количество восстанавливающих групп, ммоль/м ²	Количество кислотных групп, ммоль/м ²	Удельная поверхность, см ² /г
1	АГ-2 ₆	4,55	2,26	2,60	3522
2	ДрУ	6,65	—	0,20	8139
3	О1300	6,25	1,77	3,80	2436
4	О1800	7,10	0,52	0,81	1707

Особенностью применяемого подхода являются следующие обстоятельства:

- для проведения данного синтеза необходимо, чтобы на периферических атомах углеродной сетки графитоподобного кристаллита при соседних атомах углерода одного ароматического

кольца одновременно находились бы две различные группы - фенольная и карбонильная, что говорит о достаточной ограниченности возможных мест на углеродной поверхности для протекания данной реакции;

- в процессе синтеза происходит удаление части функциональных групп, придающих углеродной поверхности кислотный характер - фенольных, однако, учитывая их относительно высокую силу и незначительную убыль в силу вышеозначенной ограниченности мест протекания реакции, не стоит ожидать довольно существенного повышения показателя рН водной вытяжки только за счет убыли части групп данного вида;

- если считать, что синтез прошел в достаточной степени, то, учитывая методику определения количества кислотных групп на поверхности, можно ожидать, что часть синтезированных структур в щелочной среде будет подвергаться гидролизу, что даст некоторое завышение определяемого результата.

Сопоставление и анализ данных, представленных в табл. 2 и 3, показывает, что за счет проведения химической модификации поверхности на всех видах исследуемых материалов отмечается:

1. Убыль содержания групп кислотного характера, что происходит за счет расходования части гидроксильных групп в соответствии с приведенной химической реакцией, как это отмечалось выше при рассмотрении особенностей проводимой модификации.

2. Снижение показателя восстанавливающей способности поверхности, который также связан с содержанием части гидроксильных групп, характеризующихся некоторыми особенностями структуры*, что согласуется с изложенным в предыдущем пункте.

3. Увеличение количества групп основного характера, что видно из изменения показателя рН водной вытяжки, т.к. данный показатель в определенной мере характеризует суммарное действие кислотных и основных центров поверхности.

Синтезированные группы основного характера относятся к числу достаточно сильных. Это наглядно иллюстрируется тем, что, несмотря на убыль части групп кислотного характера, т.е. гидроксильных групп, в процессе синтеза не затрагивается другой вид кислотных групп, имеющийся на поверхности - достаточно сильные карбоксильные группы. При этом количество синтезированных групп довольно ограничено, по причинам оговоренным выше. Однако, изменение показателя рН водной вытяжки значительно (от 0,6 до 2,25) и для образца ДрУ практически достигает значения рН использованной дистиллированной воды, а для образца О1800 превышает его.

В органической химии соединения ряда α -пиронов характеризуются довольно слабыми основными свойствами из-за очень близкого расположения кислородных атомов, тогда как в данном случае при синтезе получены основные группы вида α -пиронов с относительно высокой силой, в достаточной степени превосходящей ожидаемую величину основности. Это, по всей видимости, происходит за счет наличия большой системы ароматического сопряжения в базисной плоскости графитоподобного кристаллита, обеспечивающего высокую делокализацию положительного заряда при присоединении протона. Причем, можно ожидать, что с ростом количества сопряженных ароматических колец в базисной плоскости сила данных групп может возрастать, например, сопоставляя результаты по образцам О1300 и О1800, с повышением температуры термообработки возрастает размер L_a кристаллита [2] и больше рост показателя рН водной вытяжки. Исходя из данного предположения, можно ожидать, что при наличии на углеродной поверхности пирино-подобных структур, предложенных Boehm и большой системы сопряжения конденсированных колец, сила основности этих структур будет существенно выше, чем показывают расчеты для варианта, представленного на рис. 2.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что пирино-подобные структуры, сформированные на краях полиароматических слоев углеродной поверхности могут являться основными центрами с достаточно высокой силой.

* Данный вопрос выходит за рамки настоящей статьи и является предметом особого исследования, поэтому он будет рассмотрен отдельно в одной из следующих публикаций.

2. Показано, что возможно осуществление целенаправленной модификации поверхности химическим путем с формированием структур с требуемыми свойствами.

Литература

1. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. - Л.: Химия, 1984.-216 с.
2. Солдагов, А.И. Структура и свойства поверхности углеродных материалов / А.И. Солдагов // Вестн. Челяб. ун-та. Сер. 4. Химия - 2001. - №1. - С. 155-163.
3. Lahaye J. The chemistry of carbon surfaces / J. Lahaye // Fuel. - 1998. - V. 77, № 6. - P. 543-547.
4. Boehm, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment / H.P. Boehm // Carbon. - 2002. - V. 40, № 2. - P. 145-149.
5. Contescu, A. Acid buffering capacity of basic carbons revealed by their continuous pK distribution / A. Contescu, M. Vass, C Contescu *et al* // Carbon. - 1998. - V.36, №3. - P. 247-258.
6. Jansen, R.J. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon / R.J. Jansen, H. van Bekkum // Carbon. - 1995. - V. 33, № 8. - P. 1021-1027.
7. Передерни, М.А. Дробленые и гранулированные сорбенты из антрацита / М.А. Передерни, Ю.И. Кураков, В.С. Самофалов // ХТТ. - 2004. - № 3. - С. 46-59.
8. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. - М.: Мир, 1976. - 541 с.
9. Zielke, U. Surface oxidized carbon fibers: II. Chemical modification / U. Zielke, K.J. Hittinger, W.P. Hoffman. // Carbon. - 1996. - V. 34, № 8. - P. 999-1005.
10. Boehm, H.P. Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff - I. Adsorption von sauren / H.P. Boehm, M. Voll. // Carbon. - 1970. - V. 8, № 2. - P. 227-240.
11. Leon y Leon, C.A. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon / C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic // Carbon. - 1992. - V. 30, № 5. - P. 797-811.
12. Разделение углеводов с использованием селективных растворителей / Г.Й. Битрих, А.А. Гайле, Д. Лемпе и др. - Л.: Химия, 1987. - 192 с.
13. Darmstadt, H. Surface spectroscopic study of basic sites on carbon blacks / H.Darmstadt, C Roy // Carbon. - 2003. - V. 41, № 13. - P. 2662-2665.
14. Bismarck, A. Basic surface oxides on carbon fibers / A. Bismarck, C Wuertz, J. Springer // Carbon. - 1999. - V. 37, № 8. - P. 1019-1027.
15. Papirer, E. Contribution to the study of basic surface groups on carbons / E. Papirer, S.Li, J.B. Donnet // Carbon. - 1987. - V. 25, № 2. - P. 243-247.
16. Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons / H.P. Boehm. // Carbon. - 1994. - V. 32, № 5. - P. 759-769.
17. Ван-Кревелен, Д.В. Наука об угле / Д.В. Ван-Кревелен, Ж. Шуер. - М.: Госгортехиздат, 1960.-304 с.
18. Voll, M. Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff - IV. Chemische Reaktionen zur Identifizierung der Oberflächengruppen / M. Voll, H.P. Boehm // Carbon. - 1971. - V. 9, № 4. - P. 481-488.
19. Suarez, D. Contribution of Pyrone-Type Structures to Carbon Basicity: An ab Initio Study / D. Suarez, J.A. Menendez, E. Fuente // Langmuir - 1999. - V. 15, № 11. - p. 3897-3904.
20. Джоуль, Дж. Основы химии гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, Г. Смит. - М.: Мир, 1975.-399 с.

Поступила в редакцию 17 января 2008 г.