

PACS numbers: 62.23.Pq, 68.43.-h, 81.05.Rm, 81.07.Pr, 81.16.Rf, 82.70.Gg, 82.75.Fq

Вплив просторової організації матриці на структурно-сорбційні властивості нанопористих вуглецевих матеріалів

Н. Д. Лисенко, О. В. Швець, П. С. Яремов, В. Г. Ільїн

*Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України,
просп. Науки, 31,
03028 Київ, Україна*

Встановлено, що СМК-3, СМК-8 та продукт карбонізації сахарози в SBA-16 є структурно адекватними репліками SBA-15, KIT-6 та SBA-16 відповідно; у випадку МСМ-48 точна репліка не утворюється, що зумовлено більшою деформацією матриці в процесі піролізу через особливості біконтинуальної системи пор і тонших стінок каркасу. З цим же, очевидно, пов'язана трансформація вуглецевого матеріалу в продукт нижчої симетрії при детемплатуванні композиту С/МСМ-48 (розчиненні кремнезему). Досліджено вплив умов матричної карбонізації сахарози у кремнеземних мезопористих молекулярних ситах типу МСМ-48 та SBA-15 на структуру та адсорбційні властивості вуглецевих ММС типу СМК-1 та СМК-3 відповідно. Одержано нанопористі вуглецеві матеріали з високими структурно-сорбційними характеристиками.

As revealed, the SMK-3, SMK-8, and product of sucrose carbonization in SBA-16 are structurally similar replicas of SBA-15, KIT-6, and SBA-16, respectively. In the case of MCM-48, exact replica is not formed because of greater deformation of matrix during pyrolysis process due to features of bicontinual pore system and thinner walls of a carcass. Transformation of carbon material into product of lower symmetry during detemplating of C/MCM-48 composite (silica dissolving), obviously, is caused by the same cause. Influence of conditions of matrix carbonization of sucrose in silica mesoporous molecular sieves of MCM-48 and SBA-15 types on structure and sorption properties of carbon MMC SMK-1 and SMK-3 types, respectively, is investigated. Nanoporous carbon materials with high structural-sorption characteristics are obtained.

Установлено, что СМК-3, СМК-8 и продукт карбонизации сахарозы в SBA-16 являются структурно адекватными репликами SBA-15, KIT-6 и SBA-16 соответственно; в случае МСМ-48 точная реплика не образуется, что обусловлено большей деформацией матрицы в процессе пиролиза вследствие особенностей биконтинуальной системы пор и более тон-

ких стенок каркаса. С этим же, очевидно, связана трансформация углеродного материала в продукт низшей симметрии при детемплатировании композита С/МСМ-48 (растворении кремнезема). Исследовано влияние условий матричной карбонизации сахарозы в кремнеземных мезопористых молекулярных ситах типа МСМ-48 и SBA-15 на структуру и адсорбционные свойства углеродных ММС типа СМК-1 и СМК-3 соответственно. Получены мезопористые углеродные материалы с высокими структурно-сорбционными характеристиками.

Ключові слова: матрична карбонізація, екзотемплат, вуглецевмісний прекурсор, вуглецеві мезопористі матеріали, пориста структура.

(Отримано 12 листопада 2008 р.)

1. ВСТУП

В останні роки все більше уваги надається розробці способів одержання та вивченню адсорбційних та інших властивостей вуглецевих мезопористих молекулярних сит (С-ММС) [1–3]. Такі матеріали характеризуються розвинутою поверхнею, великим адсорбційним простором, що створюється за рахунок однорідних, відносно невеликих мезопор ($D \sim 2\text{--}4$ нм) з деякою часткою мікропор, і викликають особливий інтерес у зв'язку, зокрема, з проблемою створення ефективних сорбентів і акумуляторів водню, селективного виділення водню і метану з багатокомпонентних газових сумішей, їх очищення від домішок, а також для розв'язання інших завдань. Застосування, у зв'язку з цим, саме матричної карбонізації деяких органічних сполук в неорганічних ММС з довершеною просторовою організацією, великою питомою поверхнею, впорядкованою пористою структурою і тонкими стінками мезопор видається одним з найбільш цікавих і перспективних у практичному відношенні підходів.

На даний час одержані просторово впорядковані мезопористі вуглецеві матеріали типу СМК-1, СМК-3, СМК-8 та ін. [4–7] шляхом карбонізації сахарози, фурфурілового спирту, поліакрилонітрилу, полістиролу та деяких інших джерел вуглецю в кремнеземних і алюмосилікатних ММС декількох типів, зокрема МСМ-48, SBA-15, KIT-6. Синтезовані С-ММС з контрольованим вмістом азоту для застосування як високоефективних електродів, що використовують конденсатори з подвійним електричним шаром [8]. Методом прямої карбонізації, виходячи з нанокompозитів співполімер Pluronic-123 (P-123) — резол-кремнезем, які були приготовлені золь-гель-поліконденсацією кремнезему в присутності P-123 і резолу, одержано черв'якоподібні мезопористі вуглецеві матеріали, мезокомірчасті вуглецеві піни з бімодальною пористою структурою та вуглецеві нановолокна [9]. Синтезовано також вуглецеві матеріали з низьким рівнем просторової впорядкованості, які характеризуються знач-

ною пористістю [10]. Крім С-ММС, можлива також синтеза вуглецевих волокон і стрижнів, що визначається типом вихідного екзотемплату (гексагональна структура матриці), кількістю вуглецевмісного прекурсорів, наявністю мікропор, які з'єднують мезопористі канали матриці [11].

Однак до цього часу не вистачає систематичних досліджень процесів та продуктів матричної карбонізації С-прекурсорів у ММС різних типів. Серед найбільш цікавих і важливих питань слід виділити вплив просторової організації та пористої структури вихідних неорганічних матриць, природи вуглецевмісних прекурсорів, ступеню заповнення пор матриці органічною речовиною на структурно-сорбційні характеристики проміжних композитів та кінцевих вуглецевих матеріалів.

Метою роботи було порівняльне дослідження продуктів матричної карбонізації сахарози в кремнеземних та алюмосилікатних матрицях різних типів (зокрема, МСМ-41, МСМ-48, SBA-15, SBA-16, KIT-6), а також з'ясування впливу умов карбонізації (зокрема, ступень заповнення пор матриці сахарозою, спосіб виділення вуглецевого матеріалу з вуглець-кремнеземного композиту) на структурно-сорбційні властивості С-ММС.

2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Фазовий склад синтезованих зразків аналізували, використовуючи Рентгенові дифрактометри «ДРОН-3М» та 'Bruker D8 Advance' з монохроматизованим CuK_α -випроміненням. Адсорбційно-структурні характеристики зразків розраховували з ізотерм ад(де)сорбції парів метилового спирту (стандартна установка з кварцовими терезами). Адсорбцію азоту і водню вимірювали об'ємною методою при 77 К, до 1 атм на аналізаторі пористих матеріалів 'Sorptomatic 1990'. Питому поверхню $S_{\text{шт.}}$ оцінювали за рівнянням БЕТ, розмір мезопор — за Кельвіновим рівнянням (методи ВЖН та ДН).

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗА

Як вихідні матриці використовували зразки кремнеземних та алюмосилікатних ММС типу МСМ-41, МСМ-48, SBA-15, SBA-16, KIT-6. Після детемплатування (прожарювання зразка на повітрі при температурі 550°C протягом 4–5 годин; швидкість нагріву 2°C/хв.) їх використовували як екзотемплати та нанореактори для синтезу С-ММС карбонізацією сахарози в порах матриць в присутності сірчаної кислоти, як каталізатора, з подальшим відокремленням вуглецевого продукту від кремнезему (як базову використовували методику [1]). Для цього наважку вихідного кремнеземного ММС перемішували з водним розчином, що містив певні кількості сахарози й концентро-

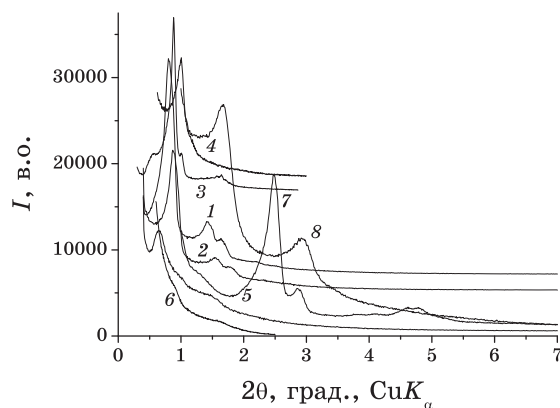


Рис. 1. Дифрактограми SBA-15 (1), CMK-3 (2), KIT-6 (3), CMK-8 (4), SBA-16 (5), С з SBA-16 (6), MCM-48 (7), CMK-1 (8).

ваної сірчаної кислоти (з розрахунку 1,25 г і 0,14 г відповідно на 1 г ММС з об'ємом пор $1,3 \text{ см}^3/\text{г}$). Одержану суспензію спочатку сушили при температурі 100°C протягом 6 год., а потім стільки ж часу витримували при 160°C . Після цього одержаний композит, що містив частково розкладену після нагрівання сахарозу, знову змішували з водним розчином сахарози й сірчаної кислоти (0,8 г і 0,08 г відповідно на 1 г ММС з об'ємом пор $1,3 \text{ см}^3/\text{г}$). Після повторного оброблення в ідентичних умовах одержаний порошок темно-коричневого кольору нагрівали (швидкість нагріву $5 \text{ град}/\text{хв}$) в інертній атмосфері (азот або аргон) до 900°C і витримували при вказаній температурі 2,5 год. Кремнеземну складову видаляли обробленням вуглець-кремнеземного композиту 15% розчином HF або 1 М водно-спиртовим (1:1) розчином NaOH при 80°C з перемішуванням на магнетній мішалці. Вуглецевий продукт відфільтровували, промивали етиловим спиртом і сушили при 100°C .

Кількості сахарози та сірчаної кислоти, необхідні для одержання вуглецевих матеріалів у зразках алюмосилікатних ММС, розраховували відповідно до об'єму пор даних матриць.

Як слідує з даних рентгенофазової аналізи (РФА) (рис. 1) вуглецеві матеріали, одержані в результаті матричної карбонізації сахарози в SBA-15 (CMK-3) є точними репліками (за просторовою організацією) вихідного екзотемплату, внаслідок того, очевидно, що в стінках каркасу SBA-15 (гексагональна $P6m$ структура) присутні мікропори та невеликі мезопори, які з'єднують великі мезопорожнини і таким чином сприяють зшиванню вуглецю в єдиний каркас. Карбонізація сахарози в ММС типу KIT-6 (кубічна $Ia\bar{3}d$ структура) призводить до утворення вуглецю типу стрижнів, який є реплікою вихідної кремнеземної матриці, з 3D-кубічною структурою стрижнів, що упаковані в дві енантімерні взаємопроникні системи [4].

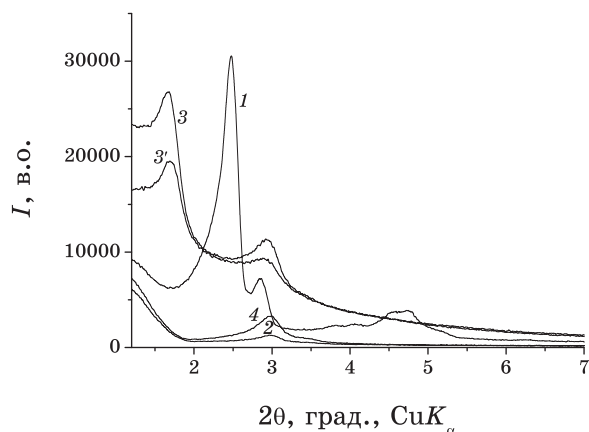


Рис. 2. Дифрактограми вихідної кремнеземної матриці МСМ-48 (1), вуглець-кремнеземного композиту (2), мезопористого вуглецевого матеріалу СМК-1, виділеного водно-спиртовим (1:1) розчином NaOH (3) та водним розчином HF (3'), а також кремнеземної матриці, виділеної з композиту після карбонізації сахарози (4).

Продуктом піролізу сахарози в SBA-16 (кубічна $Im\bar{3}m$ структура) є пористий просторово неупорядкований матеріал, що зумовлено низькою просторовою впорядкованістю вихідної кремнеземної матриці. В результаті карбонізації сахарози в МСМ-41 (гексагональна $R6m$ структура) одержується рентгеноаморфний вуглецевий матеріал. Це пояснюється тим, що на відміну від SBA-15, який характеризується таким же типом симетрії, МСМ-41 не має мікропор, що з'єднують канали. Внаслідок цього окремі утворені вуглецеві стрижні є нез'язаними між собою в певний каркас і тому ближній порядок для такої структури відсутній.

На відміну від розглянутих кремнеземних матриць, які утворюють адекватні за симетрією вуглецеві репліки (SBA-15, КІТ-6) в ММС типу МСМ-48, утворюється продукт нижчої симетрії внаслідок структурної трансформації. Дифрактограма вуглець-кремнеземного композиту ідентична дифрактограмі матриці МСМ-48, за винятком деякого стиснення решітки (приблизно на 20%) внаслідок термічного оброблення й значного зниження інтенсивності рефлексів (рис. 2). Це стиснення решітки МСМ-48 відбувається навіть у випадку нагрівання зразка без сахарози при високих температурах (800–900°C), тоді як зниження інтенсивності рефлексів на дифрактограмах пов'язане із заповненням пор екзотемплату вуглецем. Як показує аналіза змін дифрактограм зразків, одержаних після видалення матриці, піддається трансформації структури і вуглецева складова, в основному, очевидно, під час детемплатування–розчинення кремнеземного екзотемплату [1].

В МСМ-48 мезопори формують енантімерні неперервні розгалужені простори, які взаємно перетинаються. Передбачається, що вуглець, який утворюється в середині цієї системи пор, також представляє собою дві ізольовані енантімерні підструктури [12, 13]. Одну таку підструктуру можна уявити як з'єднання спряжених трилистих фрагментів, сформованих викривленими циліндричними сегментами. Однак така структура не допускає розділення вуглецевих підструктур із збереженням симетрії вихідної матриці після розчинення кремнеземної стінки, хіба-що тільки частинки матеріалу занадто малі (або тонкі) чи структури викривлені.

Можна припустити дві стадії структурної трансформації переплетених вуглецевих сегментів після розчинення кремнеземного каркасу — зміщення підструктур одна відносно одної з наступним формуванням контактних ділянок і подальша деформація каркасу. Просте зміщення підструктур без викривлення не вимагає додаткової енергії і тому така трансформація є найлегшою і найбільш ймовірною [12]. І навпаки, деформація вуглецевих сегментів, яка припускає наявність сильної взаємодії між їхніми поверхнями, малоймовірна для вже сформованого вуглецевого матеріалу.

Підтвердженням структурного перетворення вуглецевого матеріалу, є поява сильного малокутового рефлексу при $2\theta = 1,67^\circ$ на дифрактограмі (рис. 2), що несумісно з просторовою групою $Ia\bar{3}d$ матриці МСМ-48. Цей рефлекс індексується як (110), і його появу можна пояснити нижчою симетрією вуглецевого матеріалу порівняно з кремнеземним. Оскільки зміщення підструктур, як передба-

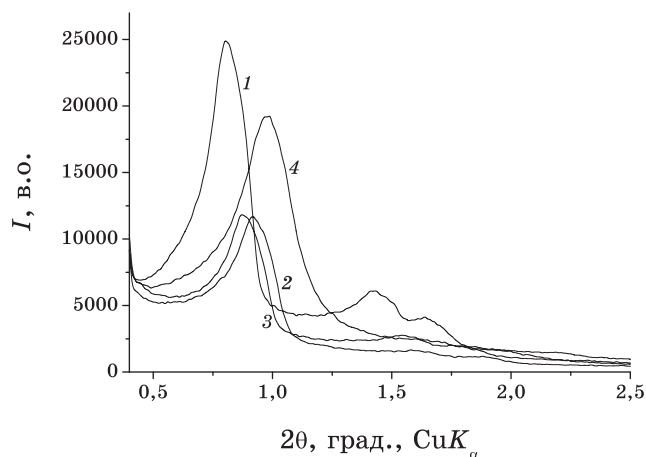


Рис. 3. Дифрактограми вихідної кремнеземної матриці (1) SBA-15, вуглець-кремнеземного композиту (2), мезопористого вуглецевого матеріалу СМК-3 (3), а також кремнеземної матриці, виділеної з композиту після карбонізації сахарози (4).

чається, не пов'язане з якоюсь певною взаємодією між їхніми поверхнями, можна очікувати випадкового напрямку зсуву підструктур. Однак серед різних можливих контактів вуглецевих кістяків, які можуть утворюватись після зміщення підструктур, найбільш стабільна конфігурація повинна мати найменший ступінь свободи, що забезпечується зсувом підструктур вздовж напрямку (110) [12].

Симетрія матеріалу із зміщеними підструктурами нижча, ніж симетрія $Ia\bar{3}d$ матриці МСМ-48. Зсув каркасу вздовж напрямку (110) виключає всі елементи симетрії крім однієї вісі другого порядку, орієнтованої вздовж (110), та центру інверсії. СМК-1 характеризується симетрією $I4_132$ [12].

Таким чином, внаслідок структурних особливостей вихідної кремнеземної матриці МСМ-48 (кубічна структура, система взаємопроникних каналів і тонкі стінки каркасу, відносно низький ступінь конденсації речовини-каркасоутворювача) точна вуглецева репліка не формується.

У випадку вихідного екзотемплату КІТ-6, який характеризується таким же самим типом симетрії, що й МСМ-48, в результаті карбонізації сахарози і розчинення кремнезему вуглець-кремнеземного композиту не відбувається структурної трансформації й утворюється вуглецева репліка вихідної матриці, оскільки між енантіомерними пористими системами вихідного ММС типу КІТ-6 є місткові пори.

З метою з'ясування деяких особливостей матричної синтези в ММС різних типів симетрії (зокрема реплікація у випадку SBA-15 і структурна трансформація в МСМ-48) була досліджена структура кремнеземних екзотемплатів після виконання карбонізації. Для виділення залишків кремнеземних матриць одержані вуглець-кремнеземні композити нагрівали на повітрі до температури 800°C. Виходячи з даних РФА (рис. 3), структура матриці SBA-15 не піддається значним змінам, спостерігається лише невелике зниження інтенсивності та розділеності малокутових рефлексів завдяки більш міцному, жорсткому каркасу — товстим стінкам (близько 1,8–2 нм) екзотемплату та гексагональній упаковці. У випадку МСМ-48 спостерігається значне стиснення кремнеземного каркасу матриці ще на стадії одержання вуглець-кремнеземного композиту (товщина стінок — 1–1,2 нм). Параметри елементарної комірки МСМ-48 в композиті та виділеного з композиту близькі за значенням, але набагато менші (приблизно на 20%), ніж параметер комірки вихідного матеріалу, що пояснюється стисненням решітки в процесі карбонізації.

Виділення вуглецевих ММС типу СМК-1 з композитів С/МСМ-48 1 М водно-спиртовим (1:1) розчином NaOH є ефективнішим, ніж видалення кремнезему з використанням 5–7 М водного розчину HF.

СМК-1, який виділяється за першим способом, характеризується більшою просторовою впорядкованістю, про що свідчить більша інтенсивність та чіткість малокутових рефлексів на дифрактогра-

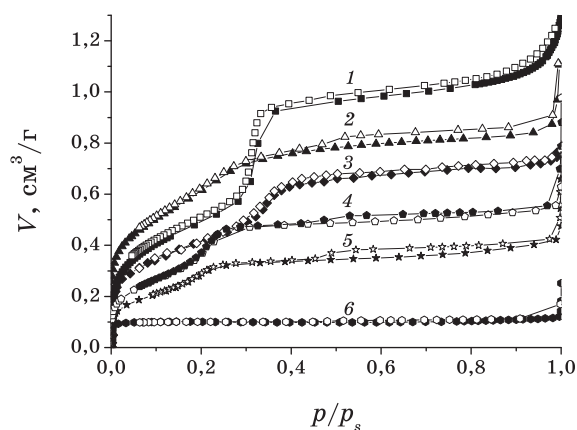


Рис. 4. Ізотерми адсорбції азоту зразками: 1 — МСМ-48; 2 — СМК-1/1,0 (100% заповнення пор); 3 — СМК-1/0,8 (80% заповнення пор); 4 — композит МСМ-48/0,1 (10% заповнення пор); 5 — композит МСМ-48/0,4 (40% заповнення пор); 6 — композит МСМ-48/1,0 (100% заповнення пор).

ТАБЛИЦЯ 1. Адсорбційно-структурні характеристики (по N_2 і H_2 , 77 К) вихідної кремнеземної матриці, вуглець-кремнеземних композитів та С-ММС.

Зразок і ступінь заповнення вихідної матриці сахарозою	$S_{\text{питт}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мікро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{мезо}}, \text{ нм}$	Адсорбція водню при 1 атм, мас. %	Щільність заповнення пор воднем, мг/см ³
МСМ-48	1200	1,3	1,1	—	2,60	0,48	3,7
Композит МСМ-48/0,1	785	0,65	0,52	—	2,30	0,31	4,4
Композит МСМ-48/0,4	600	0,52	0,36	—	2,20	0,37	7,1
Композит МСМ-48/1,0	230	0,12	—	0,09	—	0,53	44,2
СМК-1/0,8	1160	0,78	0,7	0,02	2,30	1,11	14,2
СМК-1/1,0	1420	0,95	0,85	0,12	2,15	1,12	11,8
SBA-15	620	1,0	0,95	0,004	6,80	0,36	3,6
СМК-3	1120	1,2	0,99	0,15	3,56	1,09	9,1

мах зразків (рис. 2). Такої залежності просторової впорядкованості від способу розчинення кремнеземного каркасу не спостерігається для СМК-3 та СМК-8 внаслідок більшої товщини стінок каркасу та жорсткості вихідних матриць.

Можливо, деяке розупорядкування вуглецевого каркасу СМК-1 у випадку оброблення композиту розчином HF зумовлене дією сильної кремнефлуористоводневої кислоти H_2SiF_6 , яка утворюється в результаті взаємодії HF з кремнеземом.

Аналіза результатів адсорбційних вимірювань (рис. 4, табл. 1) показує, що часткове (10%, по відношенню до кількості прекурсора, яку слід використати для заповнення всього об'єму пор екзотемплату) заповнення пор матриці МСМ-48 вуглецем призводить до значного зменшення об'єму мезопор ($V_{\text{мезо}}$) — від 1,10 до 0,52 см³/г та питомої поверхні ($S_{\text{БЕТ}}$) від 1200 до 785 м²/г. За невеликою гістерезою, що спостерігається на ізотермі в області $p/p_s = 0,4-0,5$, можна говорити про відносно рівномірне покриття внутрішньої поверхні пор вуглецем та відсутність агломерації вуглецевих частинок з утворенням звужень. При цьому діаметер мезопор ($D_{\text{мезо}}$) зменшується від 2,6 нм для МСМ-48 до 2,3 нм для композиту МСМ-48 з 10% первинним заповненням пор прекурсором. Адсорбційна здатність цього композиту за воднем знижується, порівняно з вихідною кремнеземною матрицею, від 0,48 до 0,31 мас.% внаслідок суттєвого зменшення об'єму мезопор (в 2 рази), за відсутності мікропор у композиті та вихідному екзотемплаті.

При більшому відносному заповненні пор екзотемплату сахарозою (40%) і, в результаті, вуглецем (композит МСМ-48/0,4) процес карбонізації супроводжується зменшенням $V_{\text{мезо}}$ до 0,36 см³/г, $S_{\text{БЕТ}}$ до 600 м²/г і $D_{\text{мезо}}$ до 2,2 нм, однак спостерігається незначне (внаслідок малого об'єму мезопор та відсутності мікропор збільшення сорбційної місткості за воднем (до 0,37 мас.%) порівняно з композитом МСМ-48/0,1, що можна пояснити подальшою зміною природи поверхні стінок мезопор та зменшенням їхнього розміру при вищому вмісті вуглецю в зразку. Щільність заповнення пор воднем для даного композиту (7,1 мг/см³) приблизно в 2 рази вища, ніж для вихідної кремнеземної матриці (3,7 мг/см³) та композиту МСМ-48/0,1 (4,4 мг/см³). Композит МСМ-48/С (100% заповнення пор матриці сахарозою) з переважно мікропористою будовою ($V_{\Sigma} = 0,12$ см³/г, $V_{\text{мікро}} = 0,09$ см³/г, $D_{\text{мікро}} \sim 0,6$ нм) та найменшою з усіх розглянутих зразків $S_{\text{БЕТ}}$ (230 м²/г) характеризується найбільшим (на рівні цеолітних та мікропористих вуглецевих матеріалів) значенням щільності заповнення пор воднем (44,2 мг/см³), його адсорбційна здатність за воднем максимальна серед композитів і складає 0,53 мас.%.

Заповнення мезопор вихідної матриці МСМ-48 сахарозою (на рівні 80%), призводить після карбонізації, до зменшення V_{Σ} від 0,95 см³/г (для 100% заповнення пор) до 0,78 см³/г і $S_{\text{БЕТ}}$ від 1420 м²/г (100%-е заповнення) до 1160 м²/г для зразків СМК-1, однак сорбційна місткість за воднем ($\approx 1,1$ мас.%) та щільність заповнення пор воднем (12–14 мг/см³) практично не змінюються.

Незважаючи на те, що СМК-3 має мезопори більшого діаметра (3,6 нм), ніж СМК-1 (2,1 нм), сорбційна місткість по водню для вказаних С-ММС близька (на рівні 1,1 мас.%) внаслідок великого об'єму пор та наявності мікропор (приблизно 0,13 загального об'єму) в СМК-3 (рис. 5, табл. 1).

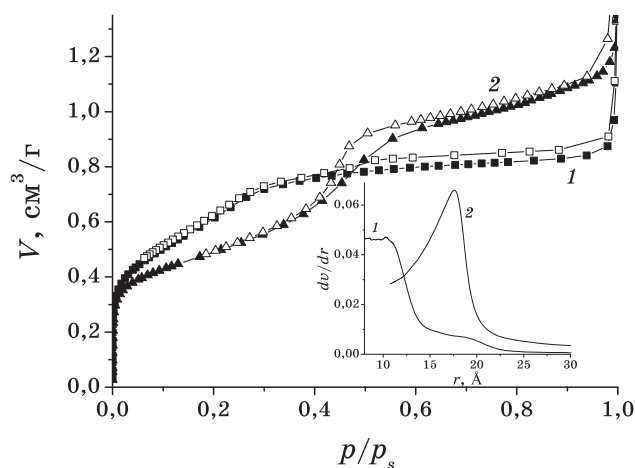


Рис. 5. Ізотерми адсорбції азоту і розподіл пор за розмірами для зразків СМК-1 (1) і СМК-3 (2).

Згідно з результатами адсорбційних вимірювань по метанолу (рис. 6, табл. 1, 2) вуглецеві продукти, одержані в кремнеземному та алюмосилікатному зразках SBA-15 (Si/Al = 15), мають близькі структурно-сорбційні характеристики, що зумовлено близькими значеннями параметрів пористої структури вихідних матриць SBA-15 та Al-SBA-15. Продуктом карбонізації сахарози в алюмосилікатному зразку MCM-48 є матеріал з низькими сумарним об'ємом пор та питомою поверхнею, а також із відсутністю чіткого розподілу пор за розмірами, що можна пояснити невисокими структурно-сорбційними параметрами пористої структури вихідного екзотемплату Al-MCM-48 та наявністю пляшкоподібних мезопор.

Вуглецевий матеріал, одержаний карбонізацією сахарози в SBA-16 (кубічна *Im\bar{3}m* структура) характеризується досить високим значенням питомої поверхні та об'єму пор, але широким розподілом пор за розмірами, що може бути пов'язано із недосконалістю структури матриці SBA-16, а також із можливими стеричними утрудненнями при заповненні пор, які з'єднують мезопори вихідного екзотемплату, сахарозою.

Середній діаметер пор для СМК-8 (вуглець типу стрижнів) становить 3,3–3,4 нм, що є близьким до товщини стінок вихідної кремнеземної матриці КІТ-6.

Продуктом карбонізації темплату (зокрема, цетилтриметиламоній броміду у випадку MCM-48) є рентгеноаморфний вуглецевий матеріал із сумарним об'ємом пор близько 0,5 см³/г (по метанолу). Відсутність просторової впорядкованості одержаного матеріалу можна пояснити нещільною упаковкою відносно великих молекул поверхнево-активної речовини в порах кремнеземного ММС, вна-

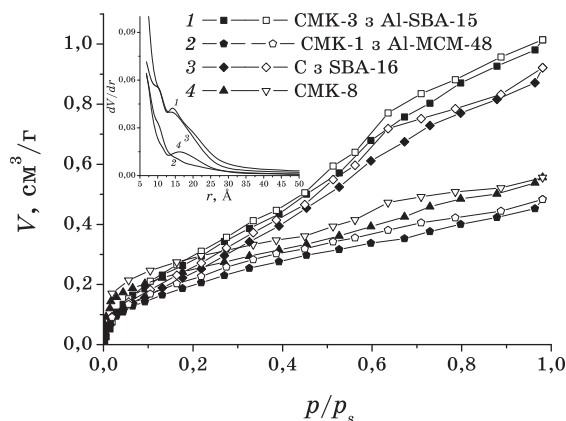


Рис. 6. Ізотерми адсорбції метанолу зразками вуглецевих ММС.

ТАБЛИЦЯ 2. Адсорбційно-структурні характеристики (по метанолу) вихідних неорганічних матриць та одержаних нанопористих вуглецевих матеріалів.

Зразок	$S_{\text{питт}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$D_{\text{мезо}}$, нм
Al-SBA-15 (Si/Al = 15)	840	1,2	6,8
CMK-3 з Al-SBA-15	1040	1,0	2,8
Al-MCM-48 (Si/Al=20)	920	0,75	2,6
CMK-1 з Al-MCM-48	440	0,48	—
SBA-16	830	0,7	7,6
С з SBA-16	1070	0,9	3,0–3,3
КІТ-6	820	1,1	7,8
CMK-8	680	0,56	3,4

слідок чого в процесі карбонізації вуглецевий продукт утворюється у вигляді окремих фрагментів і не може сформувати цілісну, зшити вуглецеву структуру.

Крім того, хемізм процесів карбонізації сахарози та розкладу темплату відрізняється: піролізу сахарози в присутності сірчаної кислоти включає стадії гідролізу, дегідратації та олігомеризації моносахаридів, що утворюються, вуглювання полісахаридів, а розклад СТАР відбувається без оліго- та полімеризації; тому ймовірність зшивок вуглецевих ланцюгів у даному випадку набагато менша, ніж у випадку карбонізації сахарози.

4. ВИСНОВКИ

Структурно-сорбційні властивості вуглецевих ММС визначаються,

передусім, просторовою організацією, пористою структурою та товщиною стінок вихідної неорганічної матриці, ступенем заповнення пор екзотемплату вуглецьвмісним прекурсором, а також способом виділення вуглецевого матеріалу з вуглець-кремнеземного композиту. Продуктами карбонізації сахарози в SBA-15, KIT-6, SBA-16 є вуглецеві матеріали, структурно адекватні як репліки вихідним матрицям, тоді як у випадку MCM-48 точна репліка не утворюється. В процесі карбонізації структура MCM-48 піддається більшій деформації, ніж інші екзотемплати, зокрема SBA-15, внаслідок особливостей біконтинуальної системи пор і тонких стінок каркасу. З цим самим пов'язана і трансформація вуглецевого матеріалу в продукт нижчої симетрії при детемплатуванні композиту C/MCM-48 (розчиненні кремнезему). У випадку MCM-41 просторово впорядковані вуглецеві ММС не формуються через відсутність з'єднувальних пор між мезоканалами. Оптимізовано методику синтезу вуглецевих ММС з високими структурно-сорбційними характеристиками.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. S. H. Joo, S. Jun, and R. Ryoo, *Microporous and Mesoporous Materials*, **44–45**: 153 (2001).
2. M. Armandi, B. Bonelli, I. Bottero et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, **103**: 150 (2007).
3. R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **103**, No. 37: 7743 (1999).
4. F. Kleitz, S. H. Choi, and R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 2136 (2003).
5. K. P. Gierszal, T.-W. Kim, R. Ryoo et al., *J. Phys. Chem. B*, **109**: 23263 (2005).
6. M. Kruk, K. M. Kohlhaas, B. Dufour et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, **102**: 178 (2007).
7. C. N. Mbileni, F. F. Prinsloo, M. J. Witcomb et al., *Carbon*, **44**: 1476 (2006).
8. J. Kim, M. Choi, and R. Ryoo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**, No. 2: 413 (2008).
9. J. Lee, J. Kim, Y. Lee et al., *Chem. Mater.*, **16**, 3323 (2004).
10. A. B. Fuertes, *J. Mater. Chem.*, **13**: 3085 (2003).
11. S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**: 10712 (2000).
12. L. A. Solovyov, V. I. Zaikovskii, and A. N. Shmakov, *J. Phys. Chem. B*, **106**: 12198 (2002).
13. M. Imperor-Clerc, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **9**: 370 (2005).