

# ВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ

Загальне виробництво – 300-400 тис.т

Галузі використання	%
Харчова промисловість	25
Очистка води	30-35
Газоочистка	10
Медицина	5
Технологічне використання	25-30

До вуглецевих матеріалів (ВМ) відносяться:

1. Кристалічні форми вуглецю: алмаз, графіт, карбіни
2. Аморфні вуглецеві та алмазоподібні плівки
3. Вуглецеві наночастинки, включаючи нанотрубки та фулерени
4. Графітоподібні матеріали з тим чи іншим ступенем неупорядкованості

$sp^3$  – об'ємні алмазоподібні та аморфні фрагменти

$sp^{2+\sigma}$  – фулерени?

$sp^2$  – шаруваті графеноподібні структури, нанотрубки

$sp$  – карбіни: ланцюгові відкриті або кільцеподібні структури

## Деякі властивості зв'язку

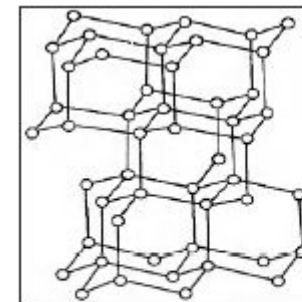
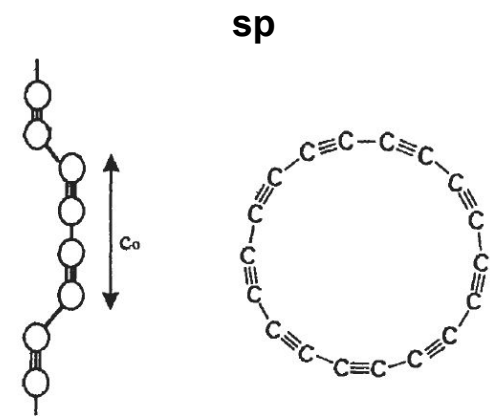
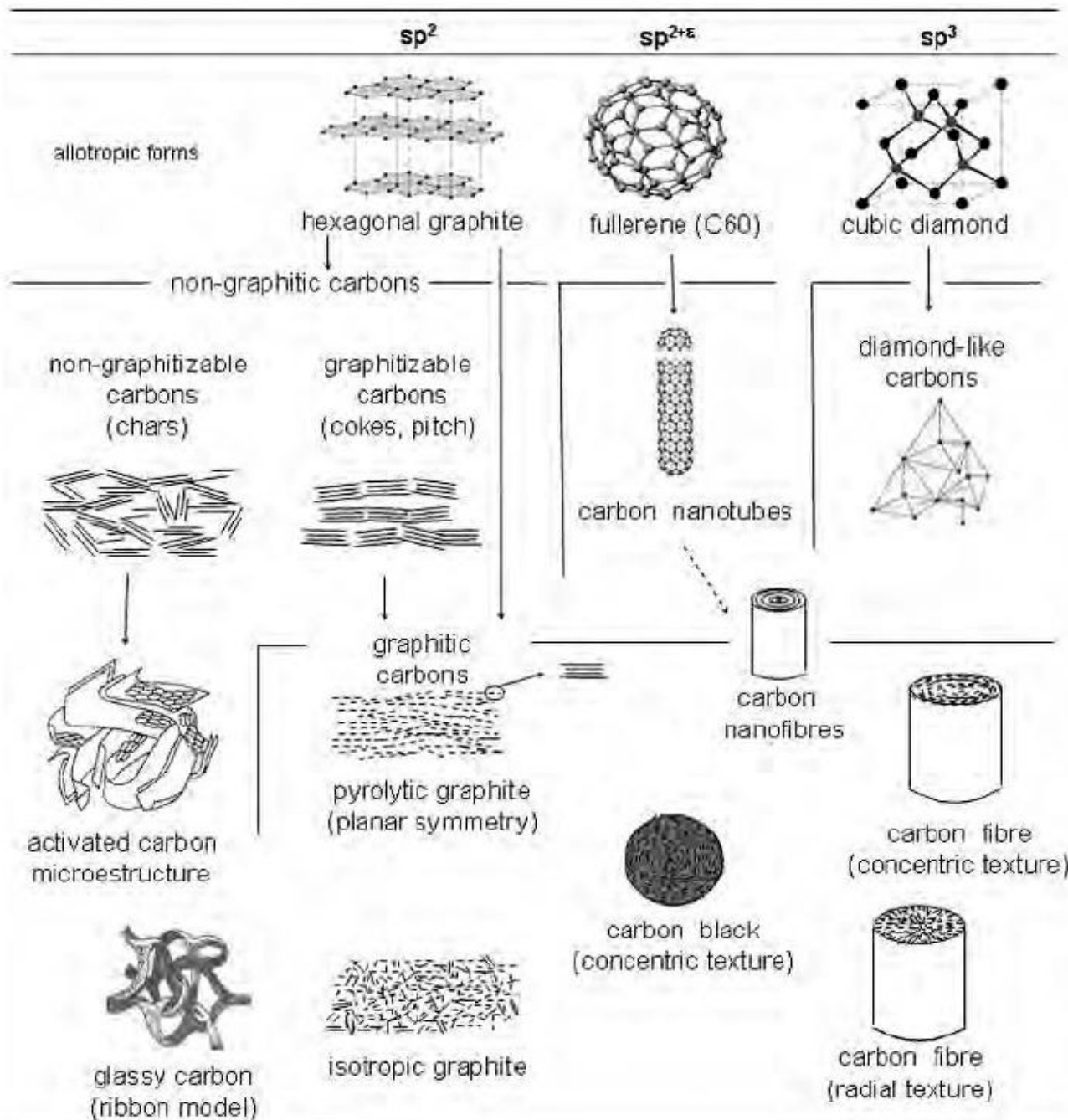


Зв'язок	Порядок зв'язку	Довжина зв'язку, Å	Енергія зв'язку, кДж/моль
$Csp^3-Csp^3$	1	1,530	348
$Car=Car$	1,5	1,384	518
$Csp^2=Csp^2$	2	1,322	612
$Csp\equiv Csp$	3	1,181	838

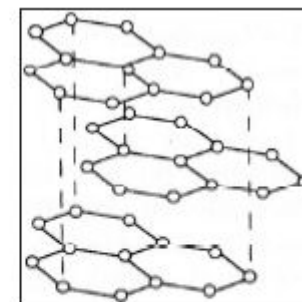
## Вплив оточення на довжину зв'язку C—C

Зв'язок	Субструктура	Довжина зв'язку, Å
$Csp^3-Csp^3$	$-C-C-$	1,530
$Csp^3-Carom$	$-C-Carom=$	1,513
$Csp^3-Csp^2$	$-C-C=$	1,507
$Csp^3-Csp$	$-C-C\equiv$	1,490
$Csp^2-Carom$	$=C-Carom=$	1,483
$Csp^2-Csp^2$	$=C-C=$	1,460
$Csp^2-Csp$	$=C-C\equiv$	1,431
$Carom-Carom$	$C-Carom=Carom-C$	1,397
$Csp^2=Csp^2$	$C-C=C-C$	1,316
$Csp\equiv Csp$	$C-C\equiv C-C$	1,181

# Найважливіші алотропічні модифікації вуглецю та структура деяких їхніх похідних



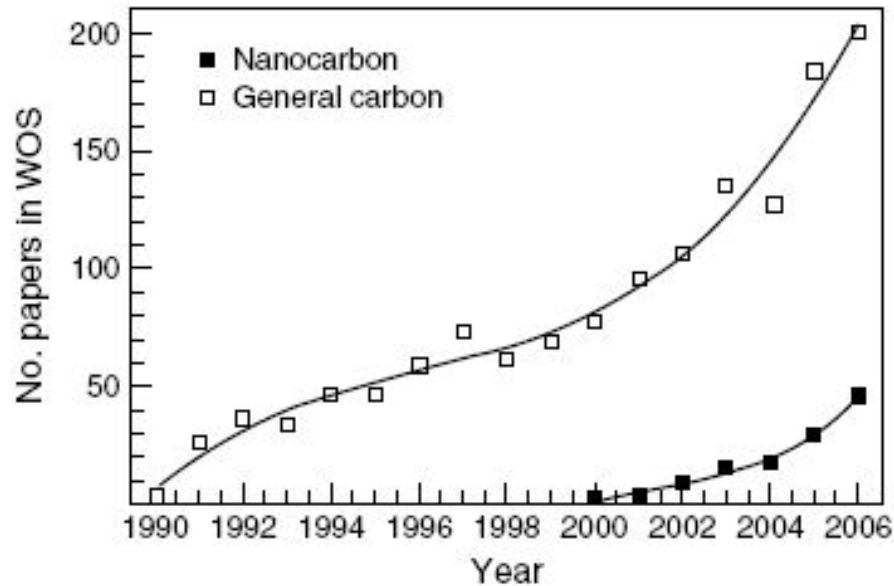
Cubic diamond  
( $a = 0.356 \text{ nm}$ )



Hexagonal graphite  
( $a = 0.246 \text{ nm}$ )  
( $c = 0.671 \text{ nm}$ )

## Формування наноматеріалів (НМ)

Нано – наявність структур, що мають розмір 1-100 нм. Такі угруповання існують практично завжди в будь-якому матеріалі. Якщо ці наноструктури визначають властивості матеріалу, то його відносять до **наноматеріалів**.

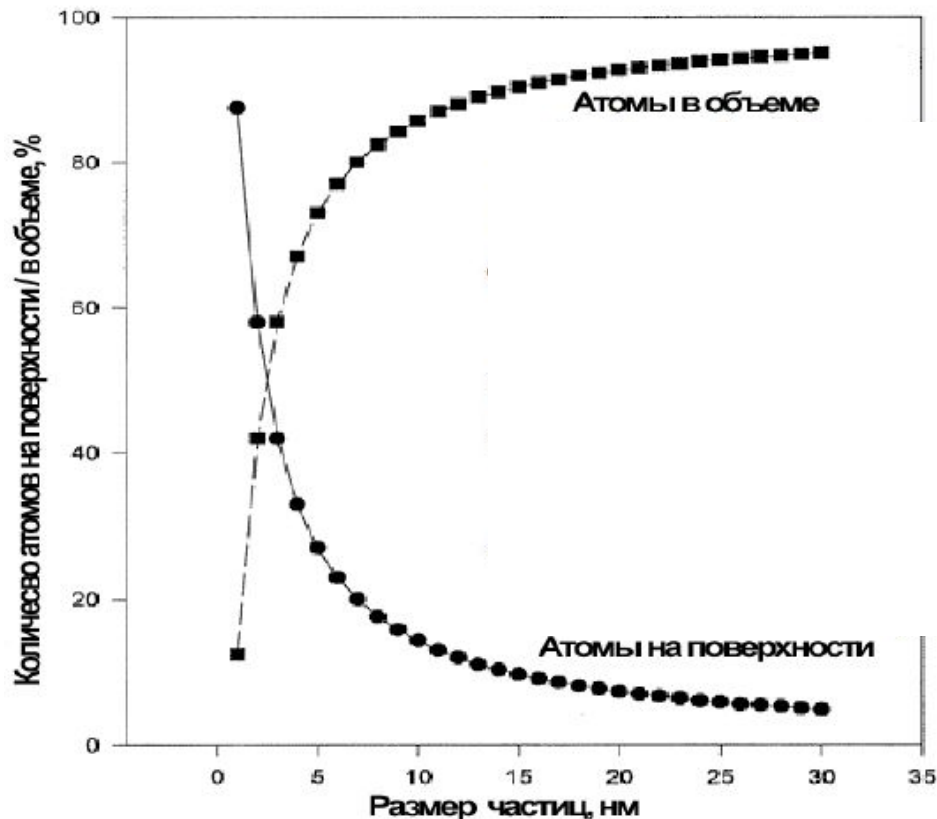


# Формування наноматеріалів (НМ)

Два підходи в одержанні НМ: “зверху” та “знизу”.

Принцип “зверху” до “низу” передбачає обробку макрооб'єктів – диспергування шляхом механічного, термічного, електричного впливу (фізичні методи). Щоб запобігти реконденсації вводять стабілізатори (ПАВ).

## Вклад поверхності



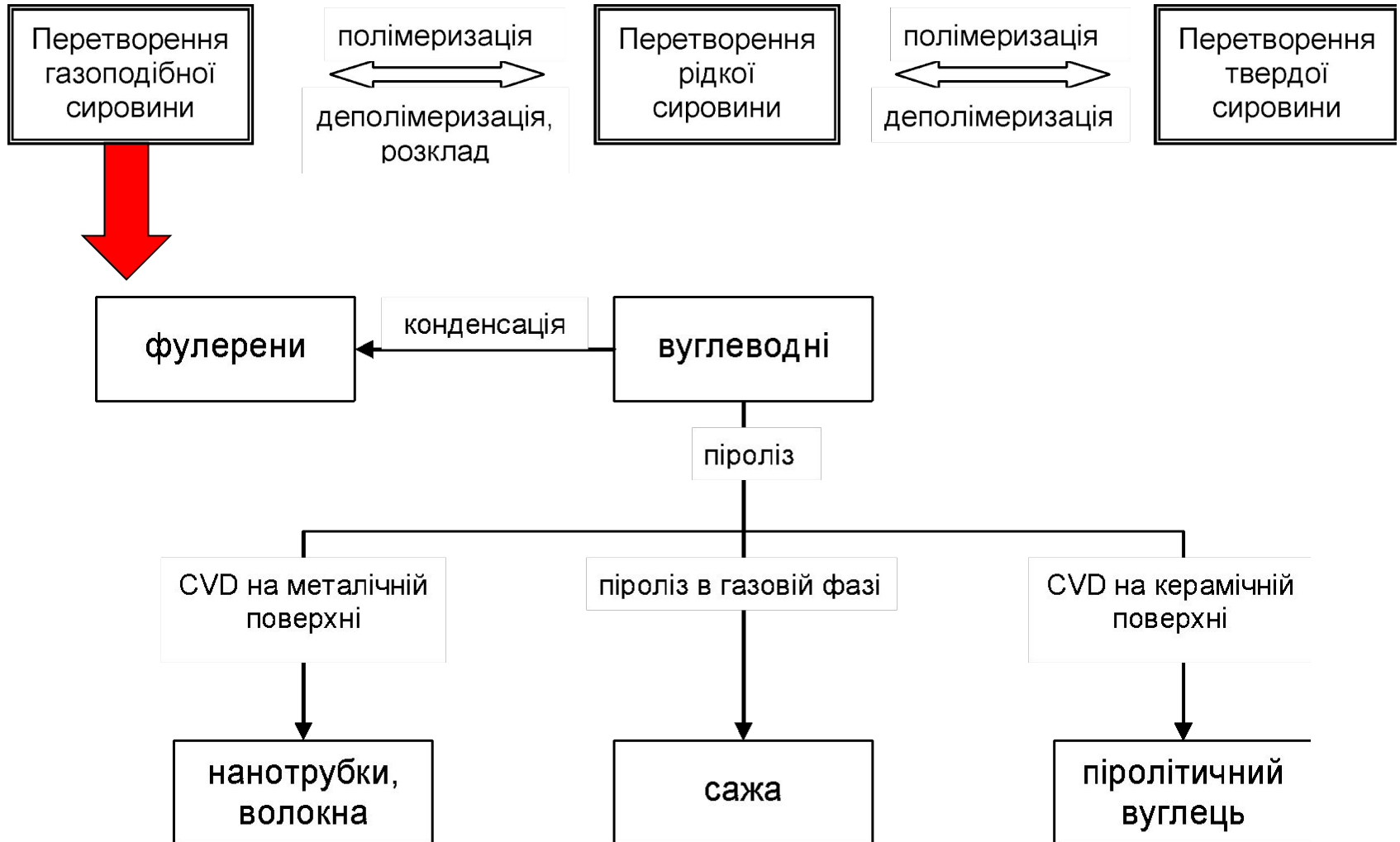
Принцип “знизу” до “верху” ґрунтується на конденсаційних методах – вирощування наночастинок з окремих атомів та їх впорядкування в наноструктури (хімічні методи: золь-гель метод, самоорганізація, самозборка і т.д.)

З точки зору чистоти НМ другий підхід є кращим. З точки зору простоти методик перший підхід кращий.

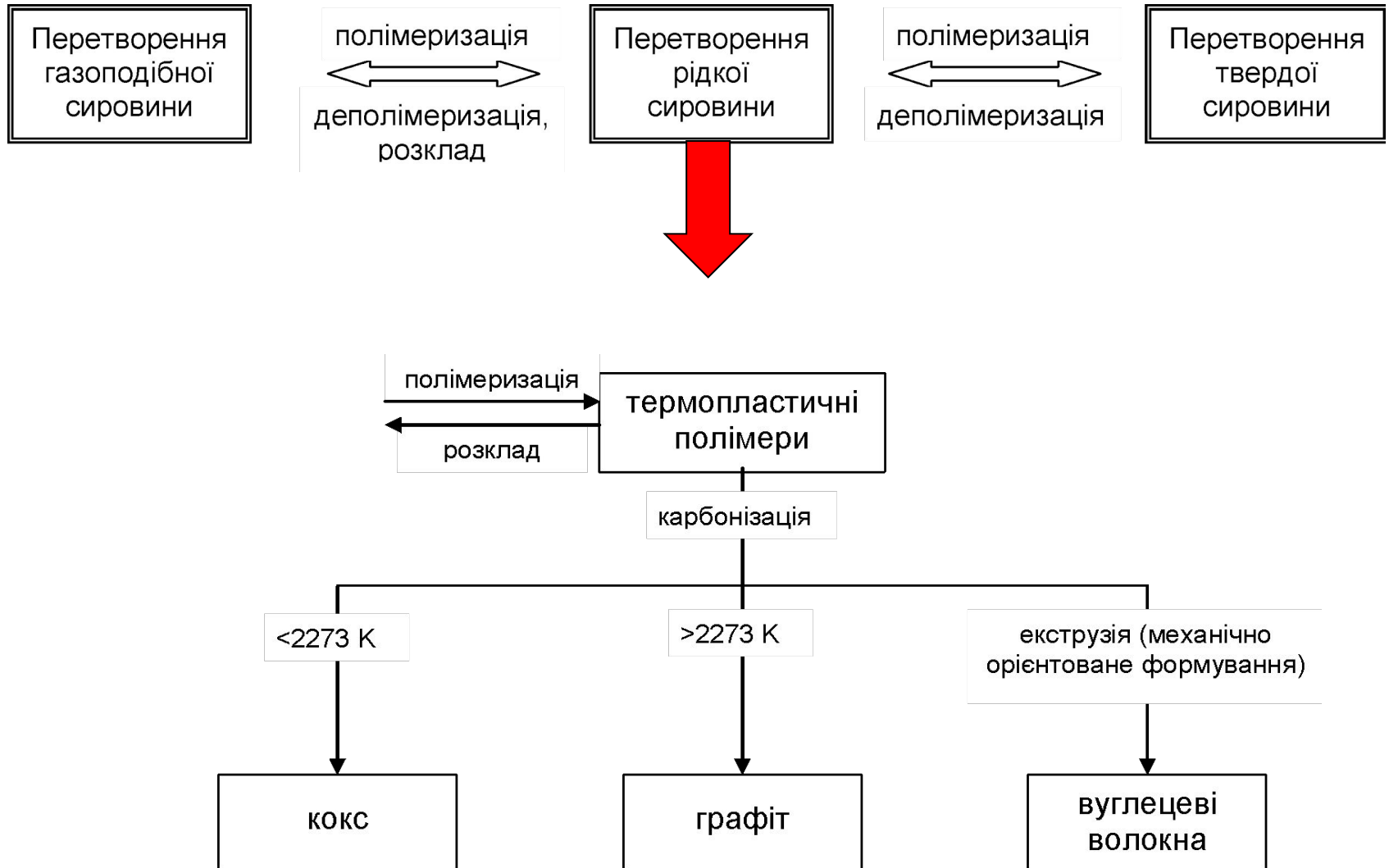
Оскільки при формуванні НМ суттєво збільшується кількість поверхневих атомів, то всі методи їх одержання потребують значних затрат енергії, наноматеріали, які одержують, знаходяться в нерівноважному метастабільному стані.

# Формування ВМ

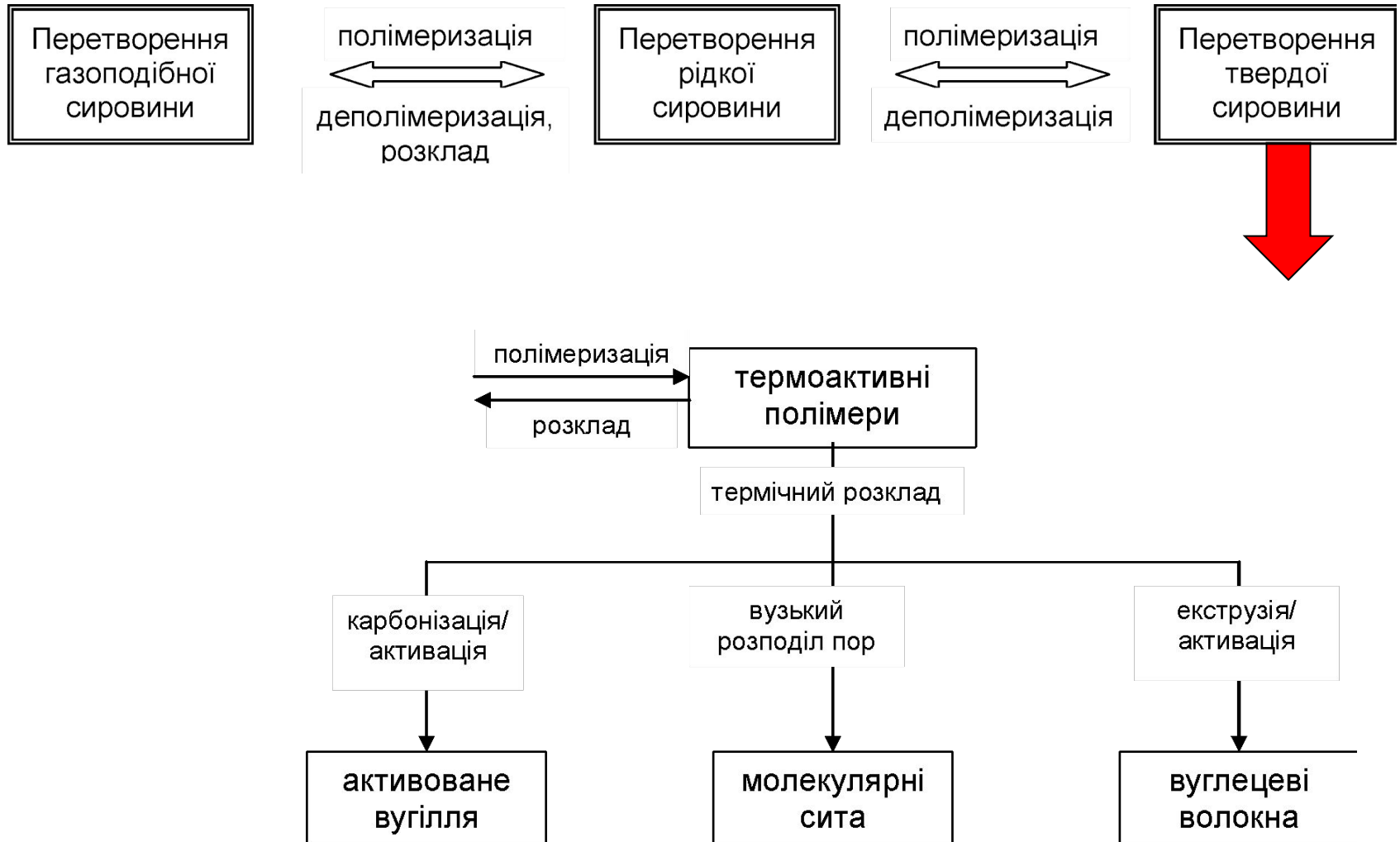
ВМ можливо одержати з будь-якої вуглецьвмісної сировини, незважаючи на її агрегатний стан. Однак властивості одержаного матеріалу будуть істотно відрізнятися не тільки від типу та агрегатного стану сировини, а і суттєво залежатимуть від умов синтезу.



# Формування ВМ



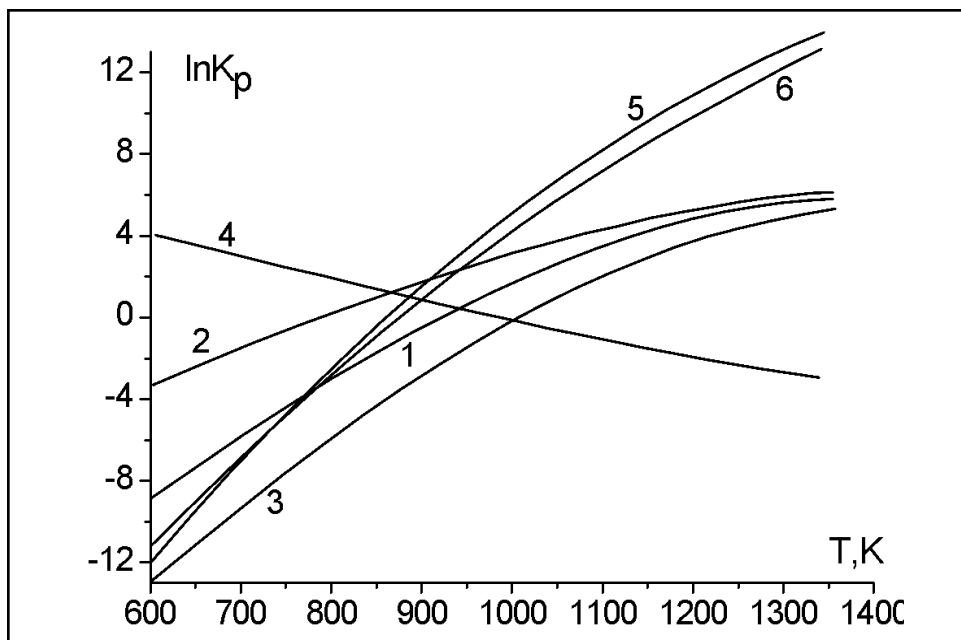
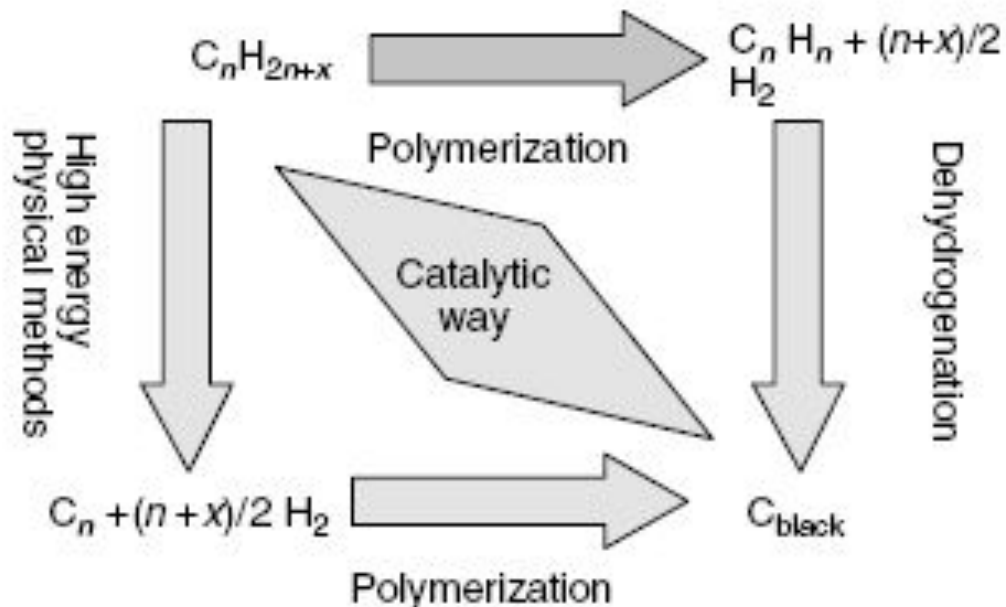
# Формування ВМ





# Енергія деяких зв'язків

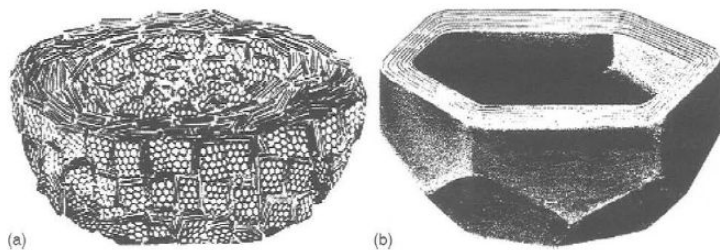
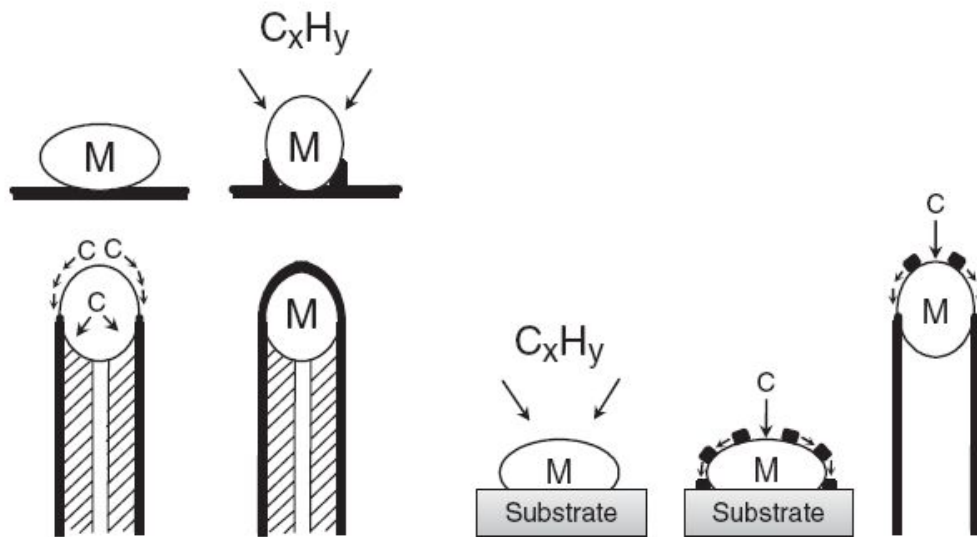
Зв'язок	Енергія, кДж/моль	Зв'язок	Енергія, кДж/моль
C-C	348	C-S	280
C=C	612	C-N	255
C≡C	838	C-F	481
C <sub>аром</sub> -C <sub>аро</sub>	518	C-Cl	326
C-H	414	C-Br	276
C-O	343	H-H	435



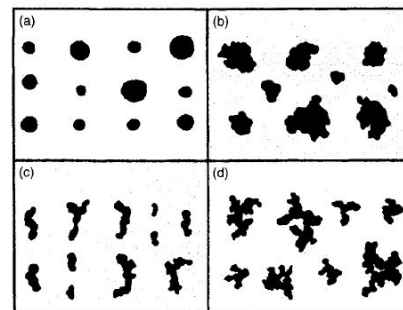
РЕАКЦІЇ ГАЗИФІКАЦІЇ	ΔH, кДж/моль
1) $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	133
2) $C + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	88
3) $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	176
4) $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	- 43
5) $2CO + 2H_2 \leftrightarrow CO_2 + CH_4$	- 247
6) $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	- 209
7) $C + O_2 \rightarrow CO_2$	- 395
8) $2C + O_2 \rightarrow 2CO$	- 219
9) $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	- 517
10) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	- 485

Залежність константи рівноваги деяких реакцій газифікації від температури.

# Механізм карбонізації газоподібної сировини

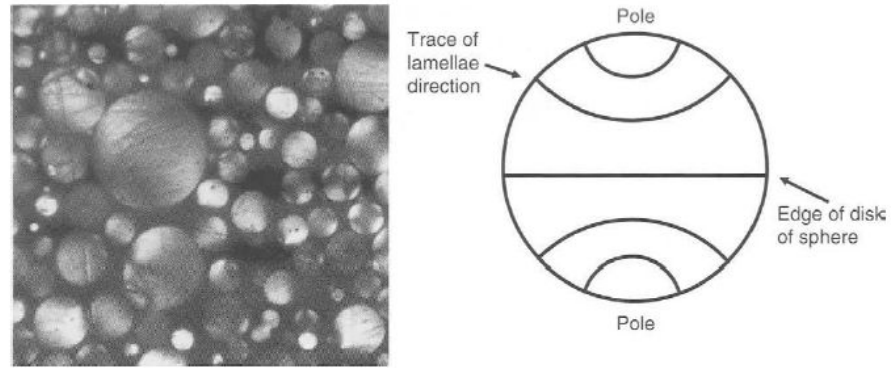


**Figure 2.40.** (a) Models of structure in a thermal carbon black as prepared and (b) after graphitization (Heinenreich *et al.*, 1968).

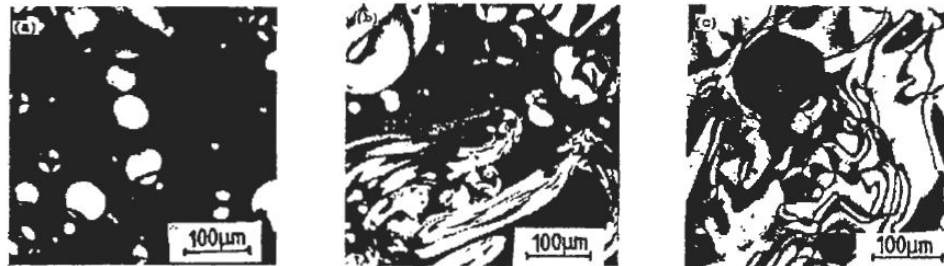


Морфологія частинок сажі

# Механізм карбонізації рідкої (рухливої) вуглецевої сировини

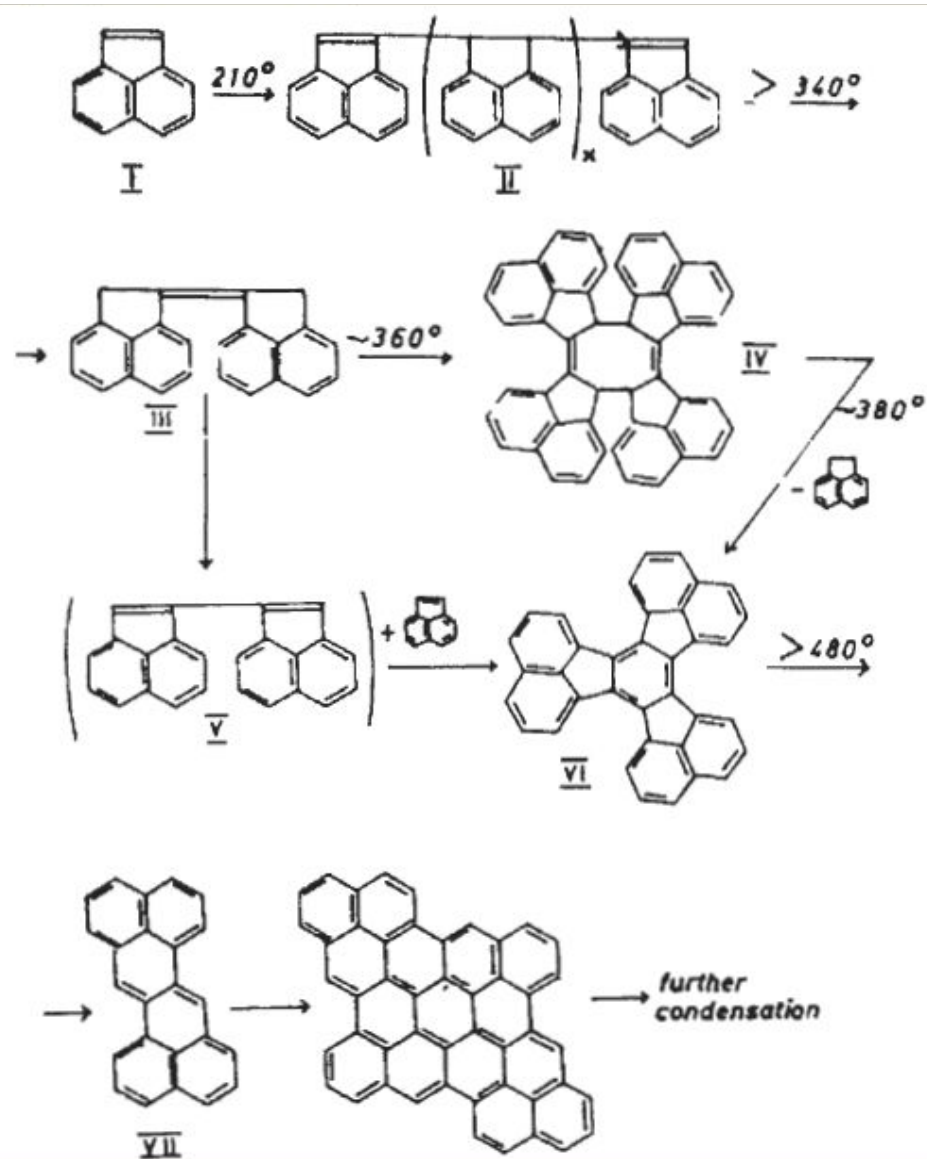
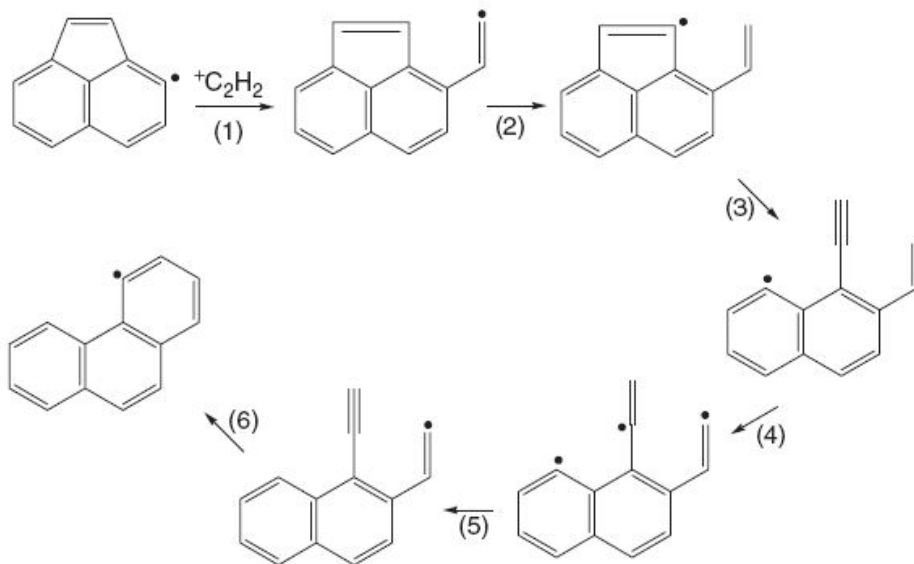


**Figure 2.35, Figure 2.36.** Optical micrograph of spheres of mesophase as developed during the carbonization of anthracene (left). Drawing of stacking arrangements of mesogens parallel to an equator of the sphere (right) (Marsh, unpublished results).



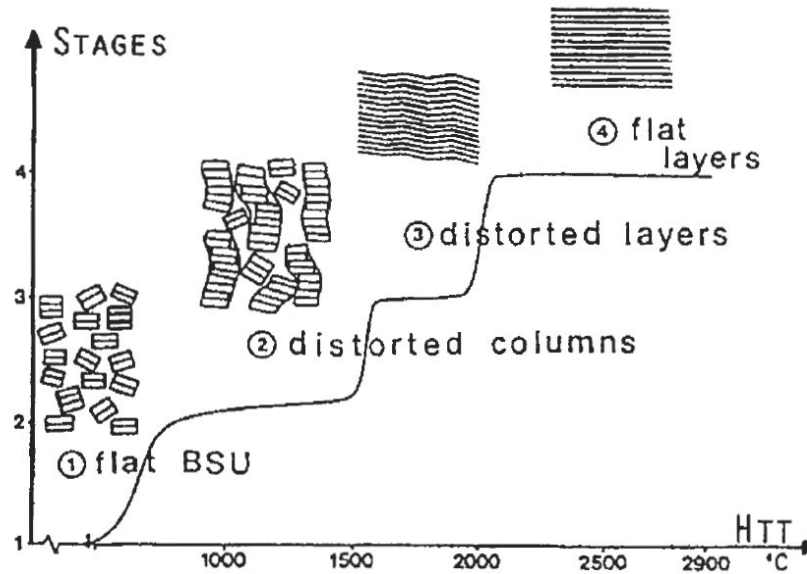
Час, температура карбонізації

# Можливі детальні механізми карбонізації вуглецевої сировини



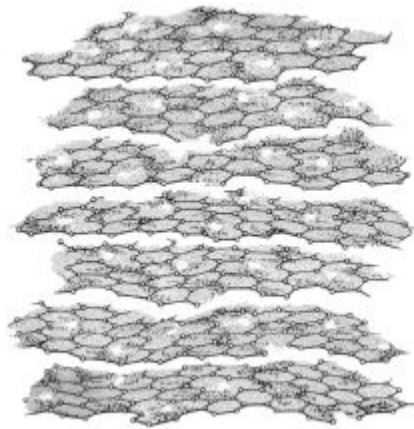
реакція	Оцінена теплота, кДж/моль
1	-43
2	15
3	11
4	44
5	-50
6	-48

# Карбонізація твердою та рідкої (не рухливої) вуглецевої сировини

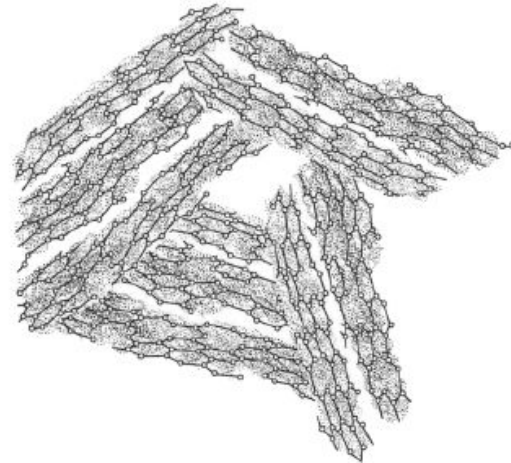


BSU=basic structural unit.

Перехід від окремих структурних одиниць через спотворені структури до графітоподібної структури

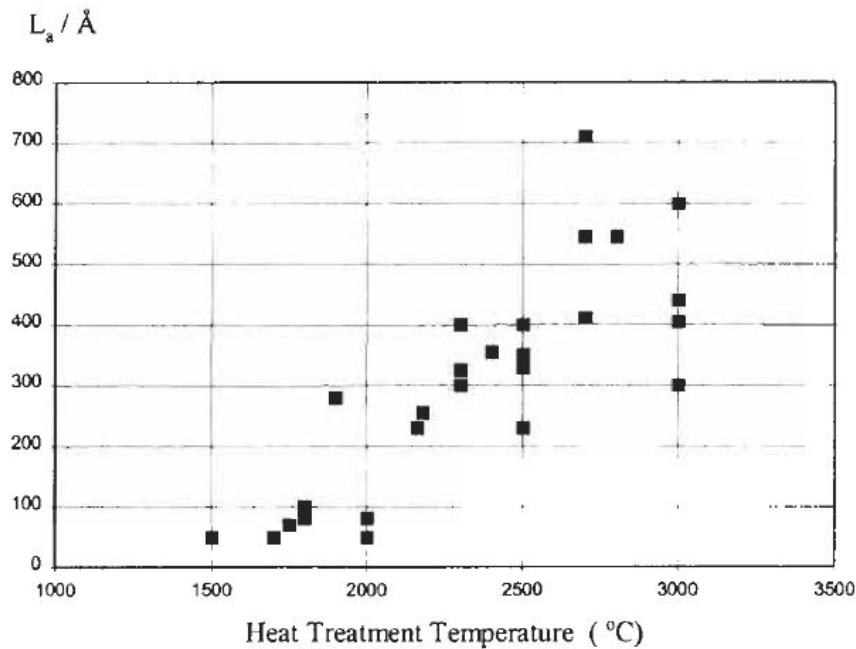


а



б

ВМ, що може бути графітований (а) та той що не може бути графітований (б)



Залежність середнього розміру пачки шарів графіту від температури карбонізації коксу

**Висновок:** структура ВМ визначається двома основними факторами. Першим фактором є структура вихідної вуглецевої сировини. Від її властивостей істотно залежить наскільки впорядкованим буде одержаний ВМ. Другим фактором є умови, що створюються при одержанні ВМ. Важливим є максимальна температура, швидкість її зміни та час витримки сировини, а також тиск, наявність сторонніх домішок, окисників в газовій фазі тощо.

# ДЕЯКІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Властивість	графіт	ПВ	ВВ	СВВ	АВ	сажа	кокс	карбонізат
Густина твердої фази, см <sup>3</sup> /г	2,268	>2,0	<2,2	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Уявна густина (густина гранули), см <sup>3</sup> /г	>2,0	>2,0	-	1,5	1,2-1,6	1,5-2,0	1,5-2,0	1,4-1,8
Насипна густина, см <sup>3</sup> /г	>1,0	-	1,4-2,2	0,75	0,1-0,8	0,2-0,5	0,7-1,0	0,7-0,9
Відстань між шарами, нм	0,3354	0,34-0,36	0,34-0,36	>0,34	>0,34	0,35-0,36	0,34-0,36	>0,34
«Довжина» кристаліта, нм	>100	>10	>5	<10	<5	1,0-2,5	2,0-100	<5
«Ширина» кристаліта, нм	>100	>5	5,0-50	<10	<5	1,0-3,0	2,0-50	<5
Термічна провідність, Вт/м К	-	-	-	5	-	0,02	-	10
Паралельно до впорядкованих шарів	400	190-390	8-1000					
Перпендикулярно до впорядкованих шарів	<80	1,0-3,0	-					
Електричний опір, Ом м 10 <sup>6</sup>	-	-	-	10-100	10 <sup>3</sup> -10 <sup>6</sup>	100	10-1000	100-1000
Паралельно до впорядкованих шарів	0,4	4,0-5,0	2,0-20					
Перпендикулярно до впорядкованих шарів	>40	1000-3000						
Питома поверхня (БЕТ), м <sup>2</sup> /г	<10	<10	<10	<1	500-3000	20-2500	<500	<500

Tab. 5 Heteroatoms in carbon black materials

Property	Philblack A furnace	Philblack E furnace	Spheron C channel	Spheron 9 channel	Mogul color
Surface area/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	45.8	135.1	253.7	115.8	308
Total H/g 100 g <sup>-1</sup> C	0.35	0.31	0.33	0.62	0.48
Total O/g 100 g <sup>-1</sup> C	0.58	1.01	3.14	3.49	8.22
CO <sub>2</sub> /g 100 g <sup>-1</sup> C <sup>a</sup>	0.187	0.401	0.575	0.536	2.205
CO/g 100 g <sup>-1</sup> C <sup>a</sup>	0.343	0.411	2.00	1.928	4.180
H <sub>2</sub> O/g 100 g <sup>-1</sup> C <sup>a</sup>	0.00	0.435	0.600	0.710	1.440
H <sub>2</sub> /g 100 g <sup>-1</sup> C <sup>a</sup>	0.209	0.152	0.152	11.5	0.132
H/μmol m <sup>-2</sup>	38.2	11.5	6.5	7.7	7.7
O/μmol m <sup>-2</sup>	7.9	4.7	7.7	18.0	16.7
CH <sub>x</sub>	0.48	0.15	0.08	0.33	0.1
CO <sub>x</sub>	0.1	0.06	0.10	0.23	0.21
C <sub>x</sub> R	1.72	4.76	5.55	1.79	3.25
Ratio H : O	4.8	2.4	0.80	1.43	0.48
Ratio CO : CO <sub>2</sub>	1.83	1.02	3.48	3.36	2.04

<sup>a</sup>Integral from thermal desorption up to 1475 K.

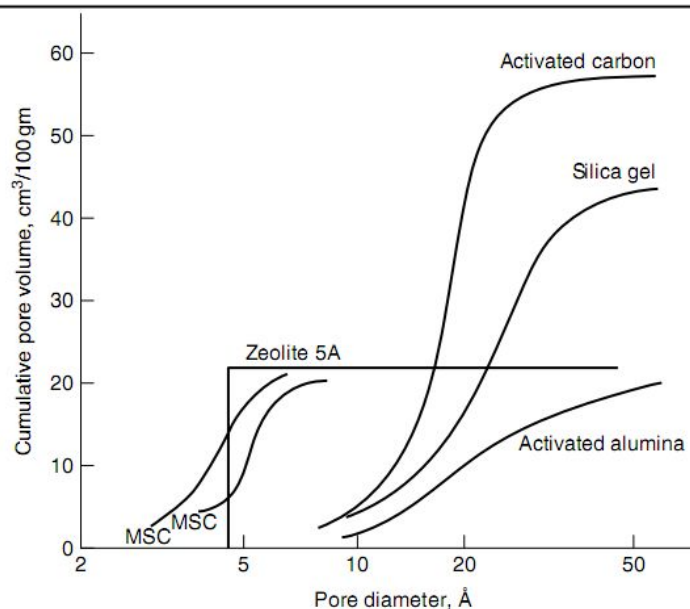


Figure 5.1. Pore-size distributions for activated carbon, silica gel, activated alumina, two molecular-sieve carbons (MSC), and zeolite 5A (Yang, 1997, with permission).