

УДК 541.124:542.943.5

Шунгитовый углерод и его модифицирование

Н. Н. Рожкова, Г. И. Емельянова, Л. Е. Горленко, В. В. Лунин

НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА РОЖКОВА — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института геологии Карельского научного центра. Область научных интересов: физикохимия углерода, материаловедение, наноматериалы.

185910 Петрозаводск, ул. Пушкинская, д. 11, Институт геологии КарНЦ, тел. (78142)780-189, E-mail rozhkova@krc.karelia.ru

ГАЛИНА ИВАНОВНА ЕМЕЛЬЯНОВА — кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: гетерогенный катализ, физикохимия поверхности, химия озона, углеродные материалы. E-mail emgi@kge.msu.ru

ЛЮБОВЬ ЕФРЕМОВНА ГОРЛЕНКО — кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры физической химии Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: гетерогенный катализ, физикохимия поверхности, химия озона, углеродные материалы. E-mail gorlenko@kge.msu.ru

ВАЛЕРИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ЛУНИН — академик, профессор, декан Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: кинетика и катализ, нефтехимия, физикохимия поверхности, суперкритические жидкости, наноматериалы, экологический катализ и химия озона.

Москва В-234, Ленинские горы, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, д. 1, строение 3, тел. (095)939-45-75, E-mail vvlunin@kge.msu.ru

Шунгитовые породы. Общие сведения о структуре и свойствах шунгитового углерода

Актуальность изучения новых структурных форм углерода и их свойств, а также существующие геологические проблемы древнейшего углерода объясняют неослабевающий уже третье столетие научный интерес к углероду шунгитовых пород.

Докембрийские шунгитовые породы, содержащие древнейший некристаллический углерод, возраст которого датируется ~2 млрд. лет, широко распространены на территории Карелии. Шунгитовый углерод пронизывает практически все породы региона на площади более 9000 км², ресурсы его оцениваются в 25·10¹⁰ тонн [1].

Шунгитовые породы по содержанию в них углерода, которое варьирует от долей до 98 % (масс.), классифицируют на пять типов [2], из которых наибольший интерес представляют шунгиты I и III типов. Из карельских шунгитовых пород к I типу относятся породы месторождения Шуньга, содержащие почти чистый стеклообразный углерод (96—98 % (масс.)) с небольшими примесями других элементов (Н 0,1—0,5, О 0,6—1,5, N 0,7—1,0, S 0,2—0,4 %). Породы этого типа представлены в виде небольших жил и включений. Они не имеют промышленного значения, но широко используются в исследованиях как эталон шунгитового углерода. Наибольшее распространение имеют шунгитовые породы III типа с содержанием углерода около 30 % (масс.). Забогатенное месторождение этих пород имеет промышленное значение и разрабатывается в настоящее время.

Помимо углерода и минеральной фазы — кварца и алюмосиликатов, шунгитовые породы обычно содержат в незначительном количестве растворимое орга-

ническое вещество, представленное соединениями алифатического ряда, прежде всего насыщенными кетонами и эфирами, имеющими разветвленное строение, с очень незначительной примесью ароматических соединений. Выход экстрагируемого органического вещества шунгитовых пород составляет 0,011—0,025 % (масс.) для шунгита III типа [3].

Структурообразующими элементами шунгитового углерода (по данным методов рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения) являются глобулярные или эллипсоидные многослойные частицы размером 6—10 нм, имеющие внутреннюю полость. В общем случае области когерентного рассеяния соответствуют областям однотипного расположения слоев глобулярных элементов, а слои со значительным искажением, обеспечивающие связь между глобулами, образуют случайную сетку [4, 5].

Новую волну интереса к шунгитовому углероду вызвало обнаружение в шунгитовых породах фуллеренов (методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и масс-спектрометрии) [6]. Эксперименты по экстракции с использованием традиционных органических растворителей не дали ответа на вопрос о нахождении и концентрации фуллеренов в шунгитах [7]. Отметим, что в основе всех этих работ лежало предположение о молекулярном характере связи фуллеренов в шунгитах. В последнее время широко изучаются ковалентные и донорно-акцепторные соединения фуллеренов как результат взаимодействия с нуклеофильными молекулами. Отметим, что следовые количества C₆₀ экстрагируются из шунгитового углерода методом коллоидной экстракции с использованием полярных растворителей [8]. В связи с этим вновь встал вопрос об условиях формирования

и консервации фуллеренов и фуллереноподобных структур в природных условиях [9, 10]. Так, выявлено морфологическое подобие глобулы шунгитового углерода и фуллеренов: наличие внутренней полости и двухмерная гексагональноподобная ячейка углеродных атомов с характерной анизотропией искажений, понижающей ее симметрию до тригональной [11].

Шунгитовый углерод относится к неграфитируемым углеродным объектам (не графитируется до 2800 °С). Однако наблюдаемая перестройка-модификация наноструктурных элементов при внешних воздействиях свидетельствует о метастабильности шунгитового углерода. В результате термической обработки и тонкого измельчения происходит слияние глобул с образованием крупных полых преимущественно полиэдрических частиц [12]. Аналогичные перестройки описаны для частиц углеродных саж, но происходящие при более высоких температурах (при 1200 и 2800 °С для шунгита и сажи соответственно) [13]. Наноразмерные углеродные частицы (гигантские фуллерены, луковичные частицы, нанотрубки), представляющие собой слоевые структуры с расстоянием между графитоподобными плоскостями 0,35 нм, обнаружены в порошке шунгитового углерода [14]. Многослойные сфероидальные частицы углерода диаметром 100 нм образуют углеродные пленки на поверхности кварцевых зерен лидита (шунгитовая порода с содержанием углерода 3 %). Агрегированные наночастицы выделены при автоклавном растворении кварца в лидите [15].

Несмотря на структурное подобие, среди шунгитов различных месторождений наблюдаются различия в объемной морфологии — обнаружены два типа структурной организации, соответствующие плотным кластерам и цепочкам [16]. В этой связи отметим, что шунгиты I типа различных месторождений (Карелия) делятся на высокопористые (месторождения Нигозеро и Максово) и низкопористые (месторождения Шуньга и Чеболакша).

До сих пор нет единой точки зрения по вопросу о происхождении шунгитового углерода и его структурных элементов. К его решению можно подойти, если предположить, что различия в морфологии отражают различие условий формирования той или иной разновидности, в частности окружения, существовавшего в процессе образования шунгита.

Наиболее активно обсуждаются гипотезы о биогенном [17] и абиогенном [18] происхождении шунгитового углерода. Выдвижение абиогенной гипотезы основано на положении о глубинном источнике углерода и эволюции вулканического процесса в регионе, ранее считавшемся сформированным осадочными породами. Минеральная часть шунгитовых пород закономерно меняется в зависимости от фаз вулканизма. На основании геологических данных считают, что образование шунгитового комплекса произошло в результате обширной гидротермальной деятельности, но в относительно мягких условиях — при температуре не выше 450 °С и давлении 700 МПа [19].

Специфичность структуры шунгитового углерода состоит в том, что вследствие высокоразвитой межфазной границы между углеродом и кремнеземом — основными компонентами шунгитовой породы, эти фазы образуют взаимопроникающие сетки. Поэтому в каждой частице порошка шунгитовой породы III типа

присутствуют углеродная и минеральная составляющие [20].

Высокая микропористость и развитая поверхность в сочетании с высокими прочностными свойствами определяют широкие возможности применения шунгитового углерода. Он является эффективным катализатором процессов гидрогенизации при низких температурах [21] и в реакциях кислотного основного типа, например в дегидратации вторичных спиртов [22], адсорбентом и фильтром в процессах водоочистки и водоподготовки [23, 23а], многофункциональным наполнителем органических полимеров и неорганических связующих [24]. На основе шунгитовых пород разработаны конструкционные строительные материалы: бетон, мастика и кладочный раствор, которые могут быть использованы для экранирования электромагнитного излучения [25]. Шунгитовая порода может быть эффективным заменителем кокса и кварцита в термических процессах удаления жидких шлаков в металлургии, в электротермических процессах в производстве ферросплавов и фосфора, железистых сплавов, нитридной и карбидной керамики [26, 26а].

Благодаря высокой химической стойкости, свойственной стеклоуглероду, и активности, характерной для кокса, шунгитовый углерод может заменить различные углеродные материалы. Однако до настоящего времени не определены режимы обработки шунгита, позволяющие получить стабильные свойства, характерные для стеклоуглерода и кокса.

Оценивая активность шунгитового углерода как адсорбента, катализатора и наполнителя, отметим, что если максимально достижимая дисперсность шунгитового углерода (средний размер частиц) определяется размером структурного элемента (глобулы), который сохраняется неизменным для шунгита конкретного месторождения, то удельную поверхность, а также количество и распределение функциональных групп на поверхности можно варьировать подбором соответствующих условий обработки. Термообработка в инертной атмосфере не приводит к изменению структурных параметров шунгитового углерода и не влияет на удельную поверхность и концентрацию парамагнитных центров вплоть до температуры 1000 °С [27]. Вместе с тем эффективной является термообработка в окислительной либо восстановительной атмосфере. Особый интерес представляют методы нетрадиционного модифицирования свойств углеродных материалов, такие как низкотемпературное окисление озоном и обработка в плазме тлеющего разряда. В данной работе обсуждаются результаты и особенности использования этих методов для модифицирования свойств шунгитового углерода.

Для проведения исследований нами были выбраны шунгитовые породы разных месторождений Карелии с содержанием углерода от 30 до 98 % (масс.): шунгитовые породы I типа месторождения Шуньга, 96-98 %С (Ш-ІШ), месторождения Максово, до 90 %С (Ш-ІМ), а также шунгитовая порода III типа месторождения Жагоино, 32 %С (Ш-ІІІ). Характеристики шунгитов этих месторождений детально описаны в работах [4, 11, 16]. Основные их физико-химические параметры приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические параметры шунгитов

Параметры	Ш-1Ш	Ш-1М	Ш-1Ш3
Содержание углерода, %	96—98	90	28—32
Минеральная составляющая, %	SiO ₂ < 3,0; Al ₂ O ₃ < 0,4		SiO ₂ — 60; Al ₂ O ₃ — 3,5; Fe ₂ O ₃ + FeO — 2,0; TiO ₂ — 0,2; MgO+CaO — 1,0; K ₂ O+Na ₂ O — 1,0
H/C, ат. доля	0,034—0,063	0,102—0,110	
Объемная плотность, г/см ³	1,90	1,79—1,85	2,23
Пористость, %			
открытая	4,7	18,8	
закрытая	8,1	6,6	
Удельная поверхность (по методу БЭТ), м ² /г	2—5	180—240	36
Размер пор, нм	4—6	3	2—10 (90%)
Микроэлементы			
> 0,1%	S, Cl, Na	S, Cl, Fe	Al, Fe, Mg, K, Ti, Ca, Na
≈ 0,1%	Si, Al, As, Cu	Zn	Mn
< 0,1%	Mg, K, Fe, Cr, V, Ni, Ag, Ti, Co	Si, Na, Ni, V, Al, As	
РЗЭ	Sc, Pd, Y, Zr, La, Pr	нет	

Термоокислительная активация шунгитового углерода

Большинство существующих методов активации углей основано на двухстадийном процессе: карбонизация исходного угля-сырца в инертной атмосфере при температурах до 1073—1323 К и активация карбонизованных гранул в окислительной (перегретый водяной пар, СО₂) или в восстановительной атмосфере при высоких температурах. При этом удаляются смолистые вещества и формируется разветвленная сеть пор, изменяются концентрация и состав кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углерода. В процессе окисления свойства поверхности могут изменяться от гидрофобных до гидрофильных [28].

Термоокислительную активацию шунгитового углерода перегретым водяным паром проводили в проточных условиях в интервале температур 1048—1198 К. В табл. 2 приведены данные, демонстрирующие влияние условий ступенчатой термоокислительной обработки паром на степень выгорания и удельную поверхность шунгитового углерода. Как видно, в результате активации удельная поверхность шунгита Ш-1Ш возрастает на полтора порядка, а поверхность шунгита Ш-1М увеличивается почти на порядок. Максимальные значения удельной поверхности, достигнутые при термоокислении шунгитов этих месторождений (548 м²/г для Ш-1Ш и 587 м²/г для Ш-1М), сопоставимы с максимальными значениями удельной поверхности для образцов природного шунгита месторождения Нигозеро (450—500 м²/г), который, по-видимому, подвергается термоокислительной активации в природных условиях.

Добавление в окислительную смесь углекислого газа способствует более интенсивному выгоранию углерода и не оказывает значительного влияния на удельную поверхность. Так, в результате обработки Ш-1Ш при 1098 К в течение 6 ч смесью водяного пара и СО₂ удельная поверхность увеличилась до

544 м²/г, тогда как при обработке только паром в этих же условиях — до 502 м²/г. По данным метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, после обработки смесью паров воды и СО₂ отмечено образование микропор на поверхности Ш-1Ш [29].

Проведено сравнение кинетических параметров процесса активации шунгитового углерода с ранее опубликованными данными для малозольных углей различной стадии метаморфизма [30]. В отличие от обработки шунгита активацию малозольных углей проводили в две стадии: на первой стадии все угли подвергали пиролизу при 1073 К в инертной атмосфере, на второй стадии некоторые образцы предварительно окисляли на воздухе при 1073 К в течение 8 ч.

Таблица 2

Степень выгорания при термоокислительной обработке шунгитов I типа и удельная поверхность обработанных образцов

Интенсивность потока водяного пара 2,5 · 10⁻⁵ м³/(м² · с), фракция 3—6 мм, удельную поверхность образцов определяли по сорбции иода.

Условия обработки*	Ш-1Ш		Ш-1М	
	степень выгорания, %	S _{уд} , м ² /г	степень выгорания, %	S _{уд} , м ² /г
Исходный образец	—	17	—	186
1048 К, 30 мин	42,8	437	46,0	634
1098 К, 120 мин	81,6	370	78,7	504
1148 К, 120 мин	83,9	548	86,6	587
1198 К, 120 мин	100	—	87,4	207

* Последовательный нагрев одного и того же образца.

Затем все образцы углей активировали в таких же условиях, как и шунгитовые.

Методом неизотермической кинетики [31] определен оптимальный температурный интервал для оценки кинетических параметров процесса активации (выгорания) [16] образцов шунгитового углерода. Найденные зависимости эффективных констант скорости процесса термоокисления (первый порядок реакции) в интервале температур 1000–1200 К имеют вид:

для Ш-1М

$$k = 1,3 \cdot 10^6 \exp(-21059/T) \text{ [мин}^{-1}\text{]}$$

для Ш-1Ш

$$k = 1,5 \cdot 10^9 \exp(-28760/T) \text{ [мин}^{-1}\text{]}$$

Более высокая степень конверсии Ш-1Ш позволяет предположить значительный вклад гидроактивации в этот процесс.

Полученные значения кинетических параметров были использованы для определения изокинетической точки, которая позволяет установить оптимальные параметры процесса, т.е. температурный интервал, в пределах которого кинетику процесса пиролиза можно охарактеризовать кинетической кривой первого порядка [29]. Этот подход значительно облегчает оценку режима протекания процесса активации, ранее для такого анализа термогравиметрическую кривую приходилось делить на три условных температурных интервала.

С помощью общей зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры:

$$\ln A = \ln k_{\text{изо}} + \frac{E}{RT_{\text{изо}}}$$

определены константа скорости и температура реакции в изокинетической точке. Для обоих шунгитов Ш-1Ш и Ш-1М параметры процесса активации в изокинетической точке оказались равными, а именно: $k_{\text{изо}} = 0,033 \text{ мин}^{-1}$ и $T_{\text{изо}} = 1178,5 \text{ К}$, что указывает на возможность проведения активации обоих шунгитов в одинаковых условиях.

Анализ результатов показывает, что можно говорить о некоторой аналогии процессов активации шунгитов и только тех малозольных углей, карбонизация которых проводилась более длительное время при условии постоянства всех других параметров. Удельная поверхность активированных углей, карбонизованных, но еще не прошедших стадию окисления, не превышала $420 \text{ м}^2/\text{г}$. После стадии окисления карбонизатов их удельная поверхность составила до $1083 \text{ м}^2/\text{г}$. Изокинетический эффект обнаружен только для неокисленных углей, его параметры равны: $k_{\text{изо}} = 0,08792$ и $T_{\text{изо}} = 1135,3 \text{ К}$.

Таким образом, показано, что термоокислительная активация шунгитового углерода (на примере высокоуглеродистых шунгитов двух месторождений) может быть проведена в одну стадию, благодаря высокой сте-

пени его карбонизации. Возможность одноступенчатой активации является главным отличием высокоуглеродистых шунгитов от углей различной степени метаморфизма.

Термоактивация шунгитового углерода в восстановительной атмосфере

Шунгиты Ш-1Ш и Ш-1М (дисперсность менее 50 мкм) подвергали термообработке без доступа воздуха при фиксированной температуре в интервале от 473 до 1473 К в течение 2 ч .

Поскольку в ряде технологических процессов (например, при получении резин) шунгитовый углерод ведет себя аналогично углеродным сажам [32], то это позволило провести сравнение поверхностных свойств полученных модифицированных высокоуглеродистых шунгитов с аналогичными свойствами двух типов углеродных саж: печной (А) и ацетиленовой (D).

Различия в способе получения саж (А и D) сказываются на концентрации кислородсодержащих поверхностных групп. Отметим, что содержание и состав кислородсодержащих групп определяли путем последовательной обработки образцов основаниями разной силы с последующим титрованием соляной кислотой (метод Бозма) [33]. Наиболее низкая концентрация кислородсодержащих функциональных групп получена для ацетиленовой сажи D. Эта сажа характеризуется более высокой концентрацией парамагнитных центров ($5 \cdot 10^{20}$ спин/г), высокой структурирующей способностью (по сорбции дибутилфталата) и большей адсорбционной емкостью (табл. 3). Для определения энергетической неоднородности поверхности использовали потенциометрический метод измерения адсорбции гидроксоаквакомплексов железа(III) в водных растворах [34].

Порошки шунгитов по сравнению с углеродными сажами характеризуются меньшим значением рН водной дисперсии, большей концентрацией кислородсодержащих функциональных групп и меньшей структурирующей способностью (низкие значения адсорбции дибутилфталата).

Термообработка без доступа воздуха по-разному влияет на свойства шунгитовых порошков и саж.

На рис.1 приведена зависимость концентрации кислородсодержащих групп от температуры обработки. Резкое различие хода кривых зависимости для

Таблица 3

Физико-химические свойства саж и дисперсных шунгитов

Свойства	А	D	Ш-1Ш	Ш-1М
рН водной суспензии	7,44	9,96	6,0–6,7	2,8–2,9
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	68	35	17	186
Адсорбция (по дибутилфталату), $\text{мл}/100\text{г}$	144	198	47	48
Адсорбционный потенциал, $\text{кДж}/\text{моль}$	20,9	20,5	15,2	31,9
Степень покрытия поверхности комплексами Fe^{+3} , $\theta_{\text{макс}}$	51	98,7	86	48
Содержание кислородсодержащих функциональных групп, $10^3 \cdot \text{мг-экв}/\text{м}^2$	0,442	0,749	5,4	0,925
карбоксильные	0,035	0,009	1,1	0,048
лактонные группы	0,025	0,340	1,5	0,070

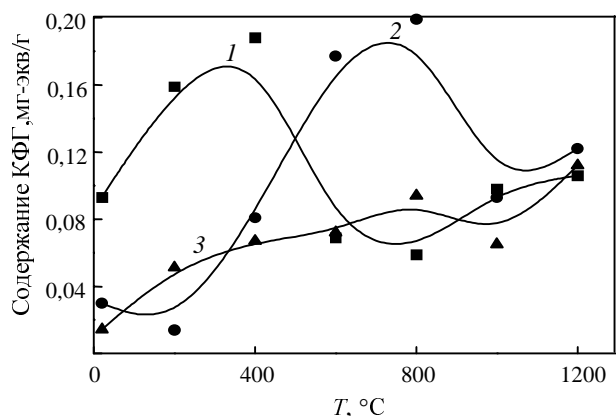


Рис. 1. Зависимость концентрации поверхностных кислородсодержащих функциональных групп (КФГ) для углеродных структур от температуры их обработки:

1 — Ш-III; 2 — печная сажа (А); 3 — ацетиленовая сажа (D)

двух типов саж связано с различными способами их получения. Концентрация кислородсодержащих групп на поверхности ацетиленовой сажи монотонно растет с повышением температуры. В то же время для шунгитового углерода и печной сажи эта зависимость имеет ярко выраженный экстремальный характер. Такое аналогичное поведение интересно соотносить с фактом сходства вторичной структуры шунгитового углерода со структурой печной сажи [15]. В отличие от саж общее содержание функциональных групп на поверхности исходного шунгитового углерода значительно больше, но процесс термодесорбции (выделяются CO , CO_2 , H_2O) для шунгита начинается при более низких температурах. Связь десорбции CO с разложением карбоксильных и фенольных групп, ранее установленная на сажах [28], справедлива и для шунгитов: минимальным концентрациям кислородсодержащих поверхностных групп соответствует максимум на кривой термодесорбции CO с поверхности Ш-III, который наблюдается в том же температурном интервале, что и для саж [35]. Десорбция оксидов углерода приводит к увеличению удельной поверхности низкопористого шунгита с 17 до $53 \text{ м}^2/\text{г}$.

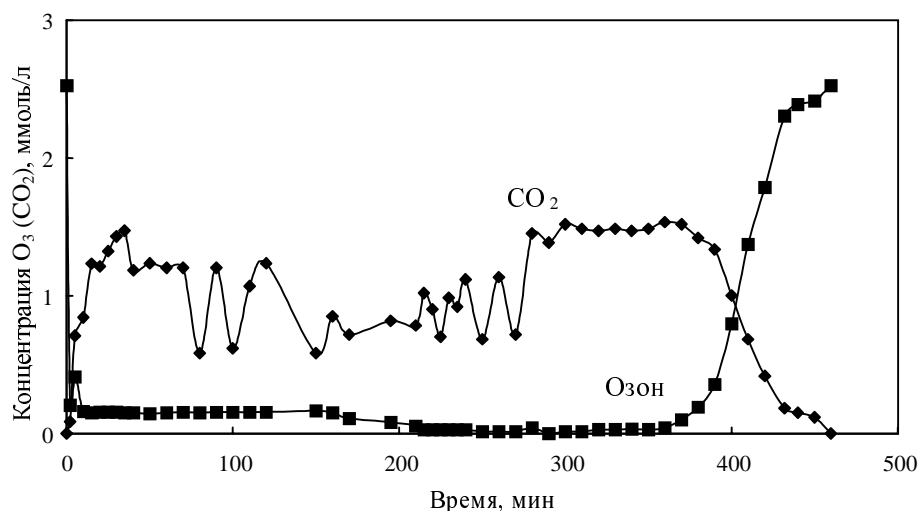


Рис. 2. Дифференциальные кинетические кривые озонирования Ш-1М (кривые поглощения O_3 и образования CO_2) при 293 К

Проведенные исследования показали, что шунгитовый углерод, имея морфологическое сходство с углеродными сажами, характеризуется большей концентрацией кислородсодержащих поверхностных групп и высокой их подвижностью по сравнению с сажами. Эта особенность представляет интерес с точки зрения использования их в полимерных композициях, где традиционно применяются модифицированные сажи.

Низкотемпературное модифицирование шунгитового углерода озоном

Модифицирование высокоуглеродистых шунгитов озоном проводили в проточных условиях при температурах 293—333 К. Содержание озона в смеси составляло 2—5 % (об.).

На рис. 2 приведены дифференциальные кинетические кривые поглощения озона и образования CO_2 для процесса озонирования шунгита I типа. В отличие от процесса низкотемпературного окисления углей озоном при озонировании шунгитов CO не был обнаружен. Отношение поглощенного озона к выделившемуся диоксиду углерода CO_2 составляет 2:1, что отвечает стехиометрии реакции.

Представленные кинетические кривые типичны для окисления мелкозернистого Ш-1III: быстрый выход на стационарный режим расходования озона при практически полном его поглощении и необычная для окисления углей нестационарная колебательная кинетика образования CO_2 [36, 37]. Амплитуды колебаний различны для разных шунгитов, зависят от размеров частиц и макрокинетических параметров (длительность контакта, концентрация озона, температура). Подобные колебания скорости не наблюдаются при окислении озоном других типов углеродных материалов (активированные угли, графит, алмаз, углеродные волокна и др. [38, 39]) за исключением кокса, получаемого из бурых углей карбонизацией при 1073 К в атмосфере аргона. Можно полагать, что развитие колебательного режима связано со специфичностью структуры и свойств шунгитового углерода, который, очевидно, катализирует окисление образовавшегося на поверхности CO до CO_2 [11].

Подобные кинетические автоколебания скорости реакции окисления CO на Pd/цеолитных катализаторах достаточно хорошо изучены и, как показано в работах [40—44], они связаны с периодическими стадиями окисления и восстановления активных центров на поверхности катализатора. Аперриодичность колебаний нередко возникает вследствие торможения при внутридиффузионном контроле реакции, что с учетом особенностей морфологии шунгитового углерода представляется наиболее вероятной причиной наблюдаемого эффекта. В [40] для описания колебательной кинетики процесса гомогенного окисления углеводородов предложена мо-

дель, основанная на последовательном образовании пероксидов и альдегидов, играющих роль катализаторов. Поскольку эти соединения являются одними из основных продуктов озонирования шунгитов, то можно полагать, что подобный механизм реализуется и в данном случае.

Как показали исследования, скорость окисления озоном не зависит от месторождения шунгита, а определяется лишь содержанием в нем активного углерода. Следует отметить, что эффекта каталитического разложения озона при окислении шунгитов I типа обнаружено не было. В случае образцов Ш-III расход озона на окисление углерода на 16–20 % превышал стехиометрическое соотношение, что указывает на каталитическое разложение озона под действием минеральной составляющей этого шунгита.

Эффективные константы скорости окисления шунгитового углерода озоном, рассчитанные по уравнению Фроста для режима, близкого к идеальному вытеснению (первый порядок реакции), при 293 К равны $0,1 \cdot 10^{-3}$ ммоль/(с·см³) для шунгита Ш-IM и $5,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль/(с·см³) для более высокоуглеродистого Ш-1III. Энергия активации процесса равна 33 ± 2 кДж/моль. Поглощение озона заканчивается до того, как израсходован весь углерод. В зависимости от условий опыта (температура, концентрация озона), а также от типа исследуемого шунгита количество углерода, не реагирующего с озоном, составляет 15–20%.

Количественный анализ кислородсодержащих функциональных групп на поверхности шунгитов показал, что в Ш-1III содержание фенольных гидроксильных групп в два раза превышает содержание карбоксильных и лактонных групп, причем концентрации последних двух приблизительно равны, что вполне соответствует данным табл. 3. В результате озонирования шунгита Ш-1III озono-кислородной смесью (5% O₃) в течение 2 ч общая концентрация кислородсодержащих групп на единицу массы возросла на 16 % (до 0,088 ммоль/г) и практически не изменилась в расчете на единицу поверхности. При этом содержание фенольных и лактонных групп возросло примерно в полтора раза, в то время как количество карбоксильных групп уменьшилось в четыре раза, что, очевидно, связано с доокислением карбоксильных групп до CO₂. Общая концентрация кислородсодержащих групп в Ш-1III в расчете на единицу поверхности (5 мкмоль/м²) близка к величинам, найденным ранее для активированного угля (8 мкмоль/м²) и углеродных волокон (3 мкмоль/м²) [39, 45].

Полученные данные позволяют заключить, что в Ш-III основную долю кислородсодержащих групп составляют карбоксильные группы. Содержание фенольных групп по сравнению с Ш-1III меньше в два, а лактонных – в 1,3 раза. Суммарные количества кислородсодержащих функциональных групп в этих шунгитах приблизительно равны. Озонирование увеличивает количество карбоксильных и фенольных групп, тогда как количество лактонных групп существенно снижается. Общая концентрация кислородсодержащих групп на единицу поверхности, как и в случае Ш-1III, остается неизменной и равной приблизительно 5 мкмоль/м².

ИК-спектральное исследование шунгитового углерода позволило получить дополнительную информацию о структуре этой разновидности углерода и каче-

ственном составе функциональных групп на поверхности. Отметим наиболее интересные моменты. Так, несмотря на то, что ряд авторов считает шунгиты конденсированными ароматическими системами, полоса поглощения 3100–3000 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям С–Н-связей ароматических ядер, в ИК-спектрах исследованных шунгитов не обнаружена, тогда как для других углей она проявляется достаточно четко [46]. Интенсивная полоса с максимумом около 1620 см⁻¹ в ИК-спектрах шунгитов может отвечать поглощению сопряженных двойных связей С=С в полиенах и в ароматических структурах. Но поскольку полоса поглощения в области валентных колебаний связей С–Н ароматических ядер (3100–3000 см⁻¹) в ИК-спектрах шунгитов отсутствует, то полосу 1620 см⁻¹ следует отнести к полиеновым фрагментам в шунгитах. Большая интенсивность этой полосы может быть обусловлена тем, что двойные связи С=С оказываются сопряженными со связями С=О карбонильных групп. После озонирования шунгитов интенсивность полосы при 1620 см⁻¹ существенно возрастает, что можно объяснить только увеличением количества сопряженных С=С и С=О связей.

Отметим также обнаруженную в ИК-спектре шунгитового углерода интенсивную полосу поглощения с максимумом при 1090 см⁻¹, связанную с валентными колебаниями связей –С–О– (простые эфиры, пероксиды, эпоксиды) [47]. После озонирования шунгитов интенсивность этой полосы существенно возрастает, что позволяет предположить образование большого количества таких групп, содержащих кислород, не поддающихся определению методом кислотно-основного титрования.

В целом окислительное модифицирование шунгитового углерода озоном приводит к общему значительному увеличению количества кислородсодержащих групп на его поверхности с преимущественным ростом фенольных, лактонных групп и групп, содержащих связи С–О. Особенности строения шунгитов благоприятствуют образованию на поверхности при озонировании большого количества нестабильных соединений пероксидного типа, циклических аналогов органических триоксидов. Согласно современным представлениям [46], при дальнейшем озонировании в результате распада триоксидов происходит образование карбонильных групп в возбужденном состоянии и генерируется синглетный кислород, который наряду с триоксидами является сильным окислителем [48]. В результате отрыва от поверхности углерода возбужденных карбонильных групп образуется СО, который в ходе озонирования полностью окисляется до СО₂.

Модифицирование шунгитового углерода озоном сопровождается изменением его структурных и физико-химических характеристик. Методом тепловой десорбции азота были измерены удельные поверхности образцов шунгитов до и после озонирования. В результате озонирования удельная поверхность шунгитов возрастает. Эффект наиболее значителен для шунгита Ш-1III по сравнению с Ш-III, и это показывает, что озонирование существенно влияет лишь на углеродную составляющую шунгита.

Для изучения влияния обработки озоном на адсорбционные свойства шунгитов были использованы различные по своим характеристикам адсорбаты (бензол, СО₂ и пары воды) (рис. 3, 4). Измерения прово-

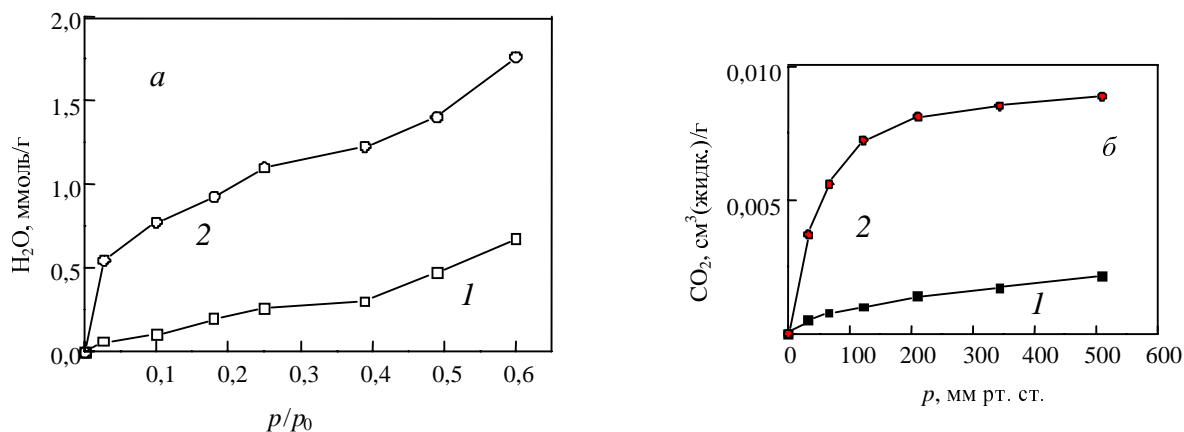


Рис.3. Изотермы адсорбции водяного пара (а), CO_2 (б) на исходном (1) и озонированном (2) образцах III-III

дили с использованием вакуумной гравиметрической аппаратуры при 298 К.

Изотерма адсорбции паров воды на исходном шунгите (рис. 3а) несколько вогнута в сторону оси абсцисс, что характерно для слабополярных поверхностей, содержащих микро- и мезопоры. После озонирования величина адсорбции H_2O уже при низких давлениях резко увеличивается, растет количество микропор на поверхности. Константа $C_{\text{БЭТ}}$ увеличивается от 8,1 для исходных образцов до 38,0 для озонированных.

Суммарный объем пор, измеренный по адсорбции H_2O и CO_2 , после озонирования значительно превышает величину, найденную по адсорбции C_6H_6 . Количество микропор, рассчитанное по адсорбции воды, после озонирования в 3–4 раза превышает исходную величину, по адсорбции CO_2 — в 6 раз (исходный удельный объем микропор $0,001 \text{ см}^3/\text{г}$, после озонирования $0,006 \text{ см}^3/\text{г}$). Последний результат указывает на то, что наряду с ростом полярных свойств поверхности имеет место хемосорбция CO_2 . Количество адсорбированного C_6H_6 после озонирования образца увеличивается в два раза. Поскольку для бензола характерен специфический тип адсорбции с участием π -связей, то, очевидно, что число таких связей при озонировании возрастает. Этот результат подтверждают и данные ИК-спектроскопии, согласно которым наблюдается увеличение количества сопряженных $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ связей на поверхности шунгитового углерода после озонирования. Отсутствие заметной гистерезисной петли на изотерме адсорбции C_6H_6 при $p/p_0 > 0,6$ (рис. 4) указывает на небольшой вклад мезопор в общий объем пор шунгита даже после озонирования.

Все изученные шунгиты обладают значительным парамагнетизмом. ЭПР-измерения показали, что для всех исследованных образцов характерно однотипное резонансное поглощение в области значений g -фактора, близких к 2,0. Поскольку «кислородный эффект» уширения сигнала имеет обратимый характер, следует признать, что широкий сигнал, наблюдаемый в спектре образцов на воздухе, соответствует поверхностным парамагнитным спектрам шунгита, тогда как узкий сигнал — объемным центрам. Наличие в спектрах вакуумированных образцов единичного синглета свиде-

тельствует о близкой природе объемных и поверхностных парамагнитных центров.

Экспериментально определяемые значения g -факторов ЭПР-сигналов в шунгитах ниже g -фактора для свободного электрона (2,0023) и ниже опубликованных в литературе данных для различных типов углей — от $2,0026 \pm 0,0002$ до $2,0029 \pm 0,0001$ [46], что указывает на различие природы парамагнетизма в шунгитовом углероде и в других углях.

Озонирование несколько уменьшает общее количество парамагнитных центров, измеренных в вакууме и на воздухе, что свидетельствует об увеличении концентрации валентнонасыщенных кислородсодержащих функциональных групп в объеме и на поверхности модифицированного шунгита. Уменьшение общего числа парамагнитных центров наблюдается и при увеличении содержания неорганической компоненты в структуре исходного шунгита.

Таким образом, применение озона в качестве модифицирующего окислителя позволяет уже при низких температурах направленно влиять на физико-химические свойства шунгитового углерода. Озонирование шунгитов в несколько раз увеличивает их удельную поверхность и пористость, основной вклад в которую вносят микропоры. С ростом количества валентно-насыщенных кислородсодержащих групп усиливаются полярные свойства

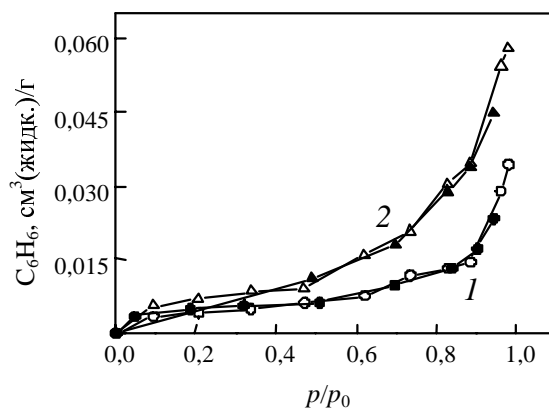


Рис.4. Изотермы адсорбции и десорбции C_6H_6 на исходном (1) и озонированном (2) образцах III-III

поверхности, увеличивается адсорбционная емкость. Заметных изменений в структуре шунгитов после их обработки озоном не обнаружено.

Модифицирование шунгитового углерода в кислородной и аргоновой плазме тлеющего разряда

Изучено влияние на свойства шунгитов I типа кислородной и аргоновой плазмы тлеющего разряда. Обработку образцов проводили при давлении плазмообразующего газа 1 мм рт. ст. [49], продолжительность экспозиции — 20 мин.

Масса образцов после воздействия кислородной плазмы уменьшилась на 5% для крупнозернистого шунгита, на 30% для мелкозернистого шунгита и на 10 и 40% соответственно после воздействия аргоновой плазмы.

Кратковременное воздействие плазмы (10 мин) приводит к уменьшению удельной поверхности Ш-IШ до 10,7 м²/г. В аргоновой плазме с поверхности углерода удаляется большая часть функциональных групп, а его удельная поверхность снижается до 7,2 м²/г. После обработки Ш-IШ плазмой, как кислородной, так и аргоновой, наблюдается общее снижение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах, в особенности в области 1700—1300 см⁻¹, где практически исчезают максимумы, соответствующие кислородсодержащим функциональным группам. Полосы, соответствующие поглощению валентных колебаний С=C-связей и деформационным колебаниям С—Н-связей алкильных групп, сохраняются, хотя их интенсивность несколько снижается, что связано, по-видимому, с удалением сопряженных с двойными связями карбонильных групп. Единственным исключением является существенный рост максимума в области 1090 см⁻¹, который в данном случае скорее всего связан с образованием большого количества эпоксидов в результате присоединения атомного кислорода, образующегося в плазме, по двойной связи. Этот максимум наблюдался и после обработки образцов в аргоновой плазме, поскольку используемый в экспериментах аргон содержал следы кислорода.

Концентрация парамагнитных центров после обработки шунгита в плазме снижается до предела чувствительности прибора ($N \leq 10^{15}$ спин/г). Величина $g_{\text{ЭКС}}$ равна 2,0008.

Учитывая уменьшение общего содержания функциональных групп на поверхности шунгитового углерода после обработки плазмой, можно полагать, что основным процессом, протекающим при плазменном воздействии, является образование газообразных продуктов. Поверхность углерода очищается практически полностью, что немаловажно при использовании высокоуглеродистых шунгитов в целом ряде производств.

Заключение

В отличие от углей различной степени метаморфизма, термоокислительная обработка шунгитового углерода приводит к высокой степени его карбонизации, так что активация в данном случае может быть проведена в одну стадию. Результатом активации является увеличение удельной поверхности шунгитового углерода почти на два порядка.

Адсорбционная емкость шунгитового углерода в результате озонирования возрастает в несколько раз,

главным образом за счет увеличения количества микрорпор и в меньшей степени мезопор.

Шунгитовый углерод характеризуется высокой концентрацией кислородсодержащих функциональных групп на поверхности и большей их подвижностью по сравнению с углеродными сажами, что позволяет его сравнивать с окисленными (модифицированными) углеродными сажами. Колебательная кинетика образования СО₂ при озонировании и отсутствие СО в продуктах реакции указывают на особую структуру и состав каталитически активных центров поверхности шунгитового углерода, отличных от поверхностных центров у других углеродсодержащих материалов.

Обработка шунгитового углерода в аргоновой плазме тлеющего разряда позволяет практически полностью очистить его поверхность от функциональных групп, придав ей гидрофобные свойства.

Рассмотренные методы модифицирования свойств шунгитового углерода могут быть применены для регенерации его поверхности, повышения эффективности и селективности при использовании в качестве адсорбентов и катализаторов.

Шунгит III типа эффективно катализирует процесс разложения озона и может быть рекомендован для использования на водоочистительных станциях.

Направленная модификация поверхности шунгитового углерода необходима в случае использования его в качестве наполнителя полимеров различной полярности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шунгиты — новое углеродистое сырье. Ред. В.А. Соколов, Ю.К. Калинин, Е.Ф. Дюккиев. Петрозаводск: КНЦ РАН, 1984, 239 с.
2. Buseck P.R., Galdobina L.P., Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Valley J.W., Zaidenberg A.Z. Canadian Mineralogist, 1997, v. 35, № 6, p. 1363—1378.
3. Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Глаголев Н.Н., Зайченко Н.Л., Тимашиев С.Ф. Ж. физ. химии, 1999, т. 73, № 2, с. 299—305.
4. Ковалевский В.В. Ж. неорганической химии, 1994, т. 39, № 1, с. 31—35.
5. Kovalevski V.V., Buseck P.R., Cowley J.M. Carbon, 2001, №39(2), p. 243—256.
6. Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R. Science, 1992, v. 257, p. 215—217.
7. Ebbersen T.W., Hiura H., Hedenquist J.W., de Ronde C.E.J., Andersen A., Ofien M., Melezhik V.A. Ibid, 1995, v. 268, p. 1634—1635.
8. Рожкова Н.Н., Андриевский Г.В. В сб.: Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск: БГУ, 2000, с. 63—69.
9. Osawa E. Fullerene Science and Technology, 1999, v. 7, № 4, p. 637—652.
10. Новгородова М.И. Геохимия, 1999, № 9, с. 1000—1008.
11. Зайденберг А.З., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н., Туполев А.Г. Ж. физ. химии, 1996, т. 70, с. 107—110.
12. Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z., Yermolin A.N. Mol. Mat., 1994, v. 4, p. 77—80.
13. Carbon: Electrochemical and physical chemical properties. Ed. Kim Kinoshita. N.Y.: John Wiley & Sons, 1988, 545 p.
14. Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevskii V.V., Lorents D.C., Chevallier J. Mol. Mat., 1996, v. 8, p. 107—110.
15. Zaidenberg A.Z., Kovalevski V.V., Rozhkova N.N. Proc. of the ECS Fullerene Symp., Reno, NJ, 1995, p. 24—27.

16. *Rozhkova N.N., Golubev E.A., Siklitsky V.I., Baidakova M.V.* Abstr. of Int. conf. on Carbon, Carbon'03. Oviedo, Spain, 2003, p. 104. Extended abstracts: CD.
17. *Сидоренко А.В., Сидоренко С.А.* Сов. Геология, 1971, № 5, с. 3—20.
18. *Иванкин П.Ф., Галдобина Л.П., Калинин Ю.К.* Там же, 1987, № 12, с. 40—47.
19. Органическое вещество шунгитоносных пород Карелии. Ред. М.М. Филиппов. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1994, 208 с.
20. *Rozhkova N.N.* Composite Interfaces, 2001, v. 8, № 3—4, p. 307—312.
21. *Григорьева Е.Н., Рожкова Н.Н.* Ж. приклад. химии, 2000, т. 73, № 4, с. 600—605.
22. Авт. свид. СССР 910178, 1982.
23. Авт. свид. СССР 622765, 1978.
- 23а. Патент РФ 2143404, 1998.
24. Патент РФ № 2140941, 1994, Патент РФ № 1637292, 1994.
25. *Solovov V.K., Turpolev A.G., Zaidenberg A.Z., Zverev A.A., Kalinin Yu.K.* In: MISC-90 Moscow Int. Composites Conf. Eds. I.N. Fridlyander, V.I. Kostikov London: Elsevier, 1990, p. 1343—1347.
26. *Калинин Ю.К., Кравченко В.А., Туктамышев И.Ш., Юсфин Ю.С.* Металлургия, 1999, № 3, с. 33—36.
- 26а. Патент РФ 2118371, 1997; патент РФ 2112072, 1997; патент РФ 2127316, 1998; патент РФ 2128731, 1996.
27. *Касаточкин В.И., Элизен В.М., Мельниченко В.М., Юровский И.М., Самойлов В.С.* Химия твердого тела, 1978, № 3, с. 17—21.
28. *Ehrburger P., Vix-Guterl C.* Surface properties of carbons for advanced carbon-based composites. Eds. B. Rand, S.P. Arpleyard, M.F. Yurdim. NATO Sci. Ser., Ser. E: Applied Sci., v. 374. Dordrecht, 2001, p. 85—124.
29. *Рожкова Н.Н., Овчарек М.* Труды первого Палеовулканологического симпозиума. Ред. А.И. Светов, Петрозаводск: Кар.НЦ РАН, 2001. с. 119—120
30. *Рожкова Н.Н., Овчарек М., Миановский А.* В сб.: Геология и полезные ископаемые Карелии. Ред. А.И. Голубев, М.М. Филиппов. Вып.5. Петрозаводск. Кар.НЦ РАН, 2002, с. 123—129.
31. *Mianowski A, Radko T.* Thermochemica Acta, 1994, v. 247, p. 389—405.
32. *Рожкова Н.Н.* В сб.: Фуллерены и фуллеренсодержащие материалы. Ред. П.А. Витязь. Минск: УП «Технопринт», 2001, с. 39—46.
33. *Voelt H.P.* Adv. Catalysis. V.16. Ed. D.D. Eley N.Y.: Academic Press, 1966, p. 179—274.
34. *Алесковский В.Б., Корсаков В.Г.* Физико-химические закономерности эффективного выбора активных материалов. Ленинград: ЛГУ, 1980, 159 с.
35. *Рожкова Н.Н., Кочнева И.В., Рожкова В.С.* В сб.: Геолого-технологические исследования промышленных минералов Фенноскандии. Ред. В.И. Соколов. Петрозаводск: Кар.НЦ РАН, 2003, с.85—89.
36. *Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Тихонов Н.А., Рожкова Н.Н., Рожкова В.С., Лунин В.В.* Ж. физ. химии, 2003, т. 78, № 7, с. 1232—1239.
37. *Атякшева Л.Ф., Емельянова Г.И.* Там же, 1982, т. 56, № 10, с. 2627—2631.
38. *Ракитская Т.Л., Васильева Е.К., Бандурко А.Ю., Паина В.Я.* Кинетика и катализ, 1994, т. 35, № 1, с. 103—105.
39. *Атякшева Л.Ф., Емельянова Г.И.* Ж. физ. химии, 1989, т. 63, № 10, с. 2606—2609.
40. *Слинько М.Г., Слинько М.М.* Успехи химии, 1980, т. 49, № 4, с. 561—587.
41. *Куркина Е.С., Макарова С.М., Слинько М.М.* Математическое моделирование, 1990, т. 2, № 1, с. 14—26.
42. *Куркина Е.С., Песков Н.В., Слинько М.М., Слинько М.Г.* Докл. РАН, 1996, т. 351, № 4, с. 497—501.
43. *Slinko M.M., Ukharskii A.A., Peskov N.V., Jaeger N.J.* Catal. Today, 2001, v. 70, № 4, p. 341—357.
44. *Франк-Каменецкий Д. А.* Докл. АН СССР, 1939, т. 25, № 8, с. 672—682.
45. *Атякшева Л.Ф., Емельянова Г.И.* Вестн. МГУ. Серия 2. Химия, 1983, т. 24, № 5, с. 462—466.
46. *Русьянова Н.Д.* Углекислотная химия, М: Наука, 2000, 316 с.
47. *Plesniar V.* Organic Polyoxides. N. Y.: Willey, 1992, p. 483—486.
48. *Шерешовец В.В., Хурсан С.Л., Комиссаров В.Д., Толстиков Г.А.* Успехи химии, 2001, т. 70, № 2, с. 123—148.
49. *Ягодковская Т.В., Лунин В.В.* Ж. физ. химии, 1997, т. 71, № 5, с. 775—786.