

УДК 543.544

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Т.М. Рошина, С.В. Глазкова, А.Д. Хрычева, В.Г. Макотченко, М.Л. Пантюхин

(кафедра физической химии; e-mail: rosh@phys.chem.msu.ru)

В работе методом газовой хроматографии исследованы свойства поверхности графита и углеродного волокна, а также продуктов их фторирования. Определены удерживаемые объемы и индексы удерживания Ковача насыщенных и ароматических углеводородов, кислород- и азотсодержащих соединений. Установлено, что независимо от свойств исходной матрицы фторирование приводит к получению материалов с химически однородной и неполярной поверхностью. Показано, что на фторированном графите наблюдается более сильное снижение удерживания разветвленных спиртов в сравнении с линейными, чем на фторированном углеродном волокне.

Разработка все более совершенных методов синтеза фторированных производных углерода и обоснование перспектив их применения в современной науке и технике относятся к одному из интенсивно развивающихся направлений химии углерода. Наряду с известной информацией об использовании фторированных углеродов в производстве высокоэффективных антифрикционных материалов и катодов энергоемких химических источников тока [1–3] можно отметить ряд работ [4–8], указывающих на возможность успешного применения фторуглеродов в сорбции, катализе и хроматографии, что, в частности, обусловлено такими свойствами фторуглеродов, как чрезвычайно высокая гидрофобность, термическая стабильность, химическая и биологическая инертность. В то же время создание носителей, покрытий и сорбентов на основе фторуглеродов, совершенствование технологии их получения, а также прогнозирование свойств их поверхности сдерживается рядом факторов, в частности отсутствием детальных сведений об адсорбционных характеристиках таких материалов. Известно, что газовая хроматография – один из самых информативных методов исследования химии поверхности и природы адсорбционных взаимодействий. Однако за редким исключением [7–9] возможности газовой хроматографии в отношении фторуглеродных материалов практически не использованы.

В работе методом газовой хроматографии (ГХ) в области Генри, т.е. при предельно малых заполнениях поверхности, исследованы свойства поверхности графита и углеродного волокна, а также продуктов их фторирования с применением в качестве молекул-“зондов” органических соединений разных классов.

Экспериментальная часть

Характеристики и обозначения исследованных образцов приведены в табл. 1. В работе использовали природный графит марки ГТ (ГОСТ 4596-75) с размером частиц 200–300 мкм. Для удаления минеральных примесей графит обрабатывали царской водкой, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, далее обрабатывали плавиковой кислотой, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при 400 К. Остаток после сжигания образца очищенного графита (G) составил 0,2 мас. %.

Фторирование G проводили в никелевом трубчатом реакторе, снабженном внешним нагревателем. Температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой. Навеску графита (2 г) в никелевой лодочке помещали в реактор, затем температуру в реакторе поднимали до 770 К, после чего подавали фтор со скоростью 90 мл/мин. Фтор предварительно очищали от HF сорбцией над NaF при 373 К. После заполнения реактора фтором температуру поднимали до 900 К со скоростью 0,16 град/с и поддерживали в течение 1 ч. По окончании синтеза образец охлаждали в атмосфере фтора до 298 К. Полученный образец фторированного графита (FG) представлял собой однородный белый материал с сохранившейся слоистой морфологией частиц, т.е. средний размер частиц графита после фторирования остался практически неизменным (200–300 мкм). По данным рентгенофазового анализа образец не содержал фазы графита, а ИК-спектр FG соответствовал литературным источникам [10, 11]. Согласно результатам химического анализа полученный продукт содержал 36,66 мас. % C и 62,84 мас. % F, что отвечает эмпирической формуле $(CF_{1,08})_n$.

Образец фторированного углеродного волокна (FCF) состава $(CF)_n$ (по данным производителя) приготовлен в НИИ электроугольных изделий (г. Электроугли) фторированием вязкого углеродного волокна (CF) по методу [10]. В отличие от углеродного волокна, состоящего из нитей диаметром ~ 300 мкм, FCF представляет собой неструктурированный порошок. В связи с этим для выполнения ГХ-исследовательский образец FCF прессовали под давлением 70 бар, затем полученные таблетки дробили и отсеивали фракцию частиц размером 250–315 мкм. Удельную поверхность образцов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера по изотермам адсорбции азота при 77 К или методом тепловой десорбции азота [12]. ГХ-исследования выполнены по методике, описанной в [8, 12].

Результаты и их обсуждение

Как следует из табл. 1, фторирование сопровождается резким увеличением удельной поверхности $S_{уд}$ образцов почти в 200 раз. Столь значительное изменение $S_{уд}$ в результате фторирования может объясняться развитием микропористости, появлением дефектов, например, микротрещин в структуре исходных углеродных материалов, а также ослаблением связей между частицами [1, 11].

Известно, что в случае исследования свойств поверхности микропористых адсорбентов методом ГХ важным является вопрос о достижении адсорбционного равновесия в динамических условиях [13]. Одним из доказательств соответствия измеряемых величин удерживаемых объемов V_a (мл/м²) константам Генри адсорбционного равновесия служит отсутствие влияния скорости потока газа-носителя на величины удерживаемых объемов [13]. В работе показано, что разброс около среднего значения полученных на фторированном волокне величин V_a не превышает 3% в достаточно широком интервале скоростей (от 2 до 10 мл/мин). Учитывая, что на FCF получены хорошие линейные зависимости $\ln V_a$ *n*-алканов (от пентана до октана) от числа атомов углерода в молекуле (коэффициент корреляции равен 0,9999 как при 403 К, так и при 423 К), можно предположить, что при адсорбции на образце устанавливается равновесие. Этот вывод подтверждают также результаты исследования фторированного волокна методами калориметрии [14] и ГХ, согласно которым начальная дифференциальная теплота адсорбции бензола (кДж/моль) равна 44 (при 373 К) и 41 (в интервале 373–423 К) соответственно.

При исследовании фторированного графита отмечена общая тенденция к увеличению V_a с уменьшением

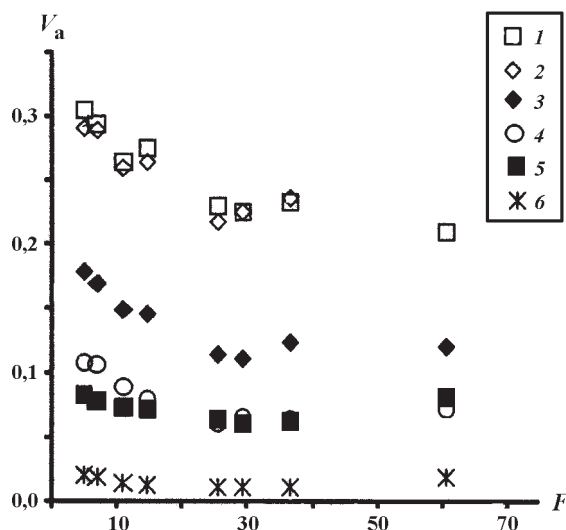


Рис. 1. Зависимости удерживаемых объемов V_a (мл/м²) при 403 К от скорости газа-носителя гелия F (мл/мин) на фторированном графите (FG): 1 – пентан, 2 – бутанол-1, 2 – бутанол-2, 4 – 2-метилпропанол-1, 5 – бутан, 6 – 2-метилпропанол-2

потока гелия (рис. 1), что не дает возможности считать измеренные значения V_a термодинамическими константами. Вполне вероятно, что достижение равновесия затруднено из-за наличия микропор и ультрамикропор в структуре фторированного графита. Необходимо также учесть, что в ходе газохроматографического эксперимента наблюдалось слипание частиц FG, приводящее к изменению проницаемости колонки, что затрудняет получение воспроизводимых данных. Однако относительные удерживаемые объемы ($V_{отн}$) и индексы удерживания (I) сравнительно мало зависят от скорости газа-носителя. Разброс около средне-

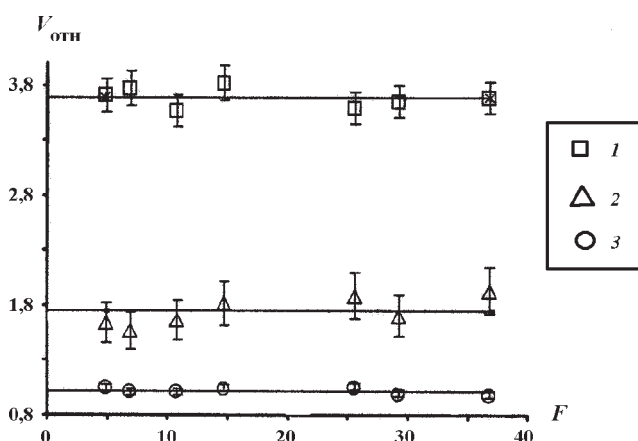


Рис. 2. Зависимости относительных удерживаемых объемов $V_{отн}$ при 403 К от скорости газа-носителя гелия F (мл/мин) на фторированном графите (FG): 1 – V_a (пентана) / V_a (бутана), 2 – V_a (бутанола-2) / V_a (2-метилпропанола-1), 3 – V_a (пентана) / V_a (бутанола-1)

го значения полученных на FG величин $V_{отн}$ не превышает 3–11% в интервале скоростей от 5 до 37 мл/мин. В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости $V_{отн}$ от F для трех пар веществ. Можно принять, что параметры удерживания (I и V_a), полученные на FG, позволят сделать качественные выводы о свойствах поверхности фторированного графита и будут отражать межмолекулярные взаимодействия в системах с его участием. Далее в тексте приведены параметры удерживания на FG, измеренные при скорости 29 мл/мин.

Результаты исследования удерживаемых объемов паров ряда органических соединений (насыщенных и ароматических углеводородов, кислород- и азотсодержащих соединений) приведены в табл. 2. Выяснилось, что на фторуглеродах наблюдается заметное снижение значений V_a всех изученных соединений по

сравнению с исходными матрицами, что согласуется с известными данными о влиянии фторирования углеродных материалов на адсорбцию азота, метанола и этанола, полученными статическим методом [3, 11].

Значения V_a на FG в 1,5–6 раз выше наблюдаемых на фторированном волокне. Это находится в согласии с версией о существовании в структуре фторированного графита микропор и ультрамикропор, что, как известно, приводит к усилению энергии взаимодействия с адсорбированными молекулами [13].

Для оценки полярности образцов использован один из самых распространенных в ГХ подходов, а именно сопоставление индексов удерживания Ковача (I) соединений, способных к специфическим взаимодействиям (образованию водородной связи, электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиям). Соответствующие данные для исследованных мате-

Таблица 1

Характеристики и обозначения исследованных образцов

Обозначение	Образец	Цвет	$S_{уд}$, м ² /г
G	графит	черный	0,6
FG	фторированный графит, (CF _{1.08}) _n	белый	110
CF	углеродное волокно	черный	1,7
FCF	фторированное углеродное волокно, (CF) _n	светло-серый	320

Таблица 2

Значения удерживаемых объемов V_a (мл/м²) ряда соединений на графите (G) и фторированном графите (FG), а также на углеродном волокне (CF) и фторированном волокне (FCF) при 373* и 403 К

Адсорбат	G	FG	CF*	FCF*	FCF
Пентан	0,38	0,23	0,49	0,16	0,06
Гексан	1,46	0,96	1,71	0,49	0,16
Бензол	1,07	0,70	2,96	0,41	0,15
C ₂ H ₅ OH	0,24	0,02	0,92	0,022	0,01
Пропанол-1	0,31	0,06	1,5	0,063	0,028
Пропанол-2	0,18	0,03	0,89	0,048	0,022
Бутанол-1	0,95	0,22	4,0	0,20	0,076
Диэтиловый эфир	0,29	0,16	0,58	0,11	0,043
CH ₃ CN	0,24	0,03	0,6	0,03	0,02
CH ₃ NO ₂	0,16	0,05	0,8	0,04	0,02

Таблица 3

Индексы удерживания I на углеродном волокне (CF), фторированном углеродном волокне (FCF), графите (G), фторированном графите (FG) и графитированной термической сажи (ГТС) [15, 16] при 373* и 403 К

Адсорбат	CF*	FCF*	G	FG	ГТС
Бензол	641	589	579	579	572
Диэтиловый эфир	514	464	475	471	461
Пропанол-1	589	420	482	393	397
Пропанол-2	548	395	438	347	381
Бутанол-1	672	523	570	492	493
Бутанол-2	–	499	549	445	470
2-Метилпропанол-1	–	498	541	398	466
2-Метилпропанол-2	–	455	482	271	422
Ацетон	545	414	400	408	382
Ацетонитрил	520	361	460	346	340
Нитрометан	538	398	427	388	340

риалов, а также для графитированной термической сажи (ГТС), которую относят к эталонным неполярным и химически однородным адсорбентам с плоской поверхностью, образованной базисными гранями графита [13, 15], представлены в табл. 3. Кроме того, как было показано ранее, значения I мало зависят от температуры эксперимента, например, на FCF в интервале температур 373–423 К различия в индексах исследованных соединений не превышали 5 ед. Подобные выводы сделаны и авторами [16] при исследовании удерживания кислородсодержащих соединений на ГТС. Это позволяет проводить сравнение свойств поверхности образцов на основании значений I , определенных при разных температурах.

Близкие значения I для бензола и диэтилового эфира на графите и на ГТС позволяют сделать заключение о химической однородности поверхности G в отношении этих соединений. Однако значения I для спиртов, ацетонитрила и нитрометана на G заметно выше, чем на ГТС. Основная причина остаточной неоднородности поверхности G обусловлена тем, что кристалл графита помимо неполярной базисной грани, имеет призматические грани, на поверхности которых содержатся кислородсодержащие функциональные группы [15]. На присутствие таких групп реагируют главным образом молекулы, способные к сильным специфическим взаимодействиям, включая

образование водородных связей и донорно-акцепторные взаимодействия [15]. Не следует исключать также наличия на поверхности G примесей металлов, что также может вызывать заметный рост донорно-акцепторных взаимодействий. Сопоставление значений I на исходных матрицах показывает, что вклад специ-

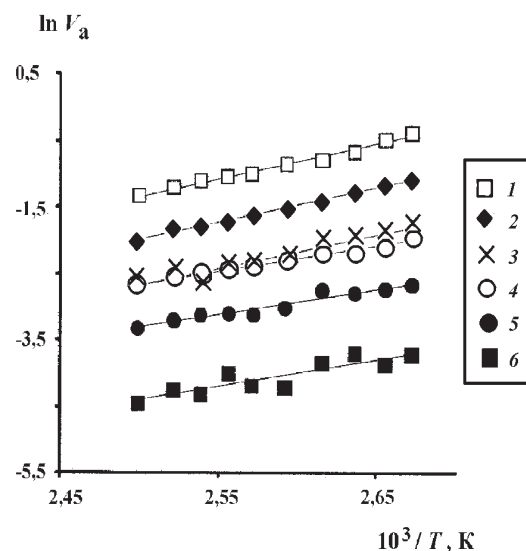


Рис. 3. Температурные зависимости $\ln V_a$ на фторированном графите (FG): 1 – гексан, 2 – бензол, 3 – пентан, 4 – бутанол-1, 5 – диэтиловый эфир, 6 – бутан, 7 – пропанол-1

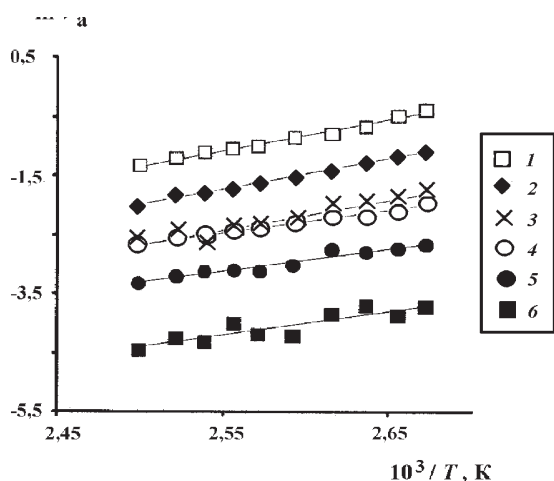


Рис. 4. Температурные зависимости $\ln V_a$ на фторированном углеродном волокне (FCF): 1 – гексан, 2 – бензол, 3 – бутанол-1, 4 – пентан, 5 – диэтиловый эфир

фических взаимодействий при адсорбции на углеродном волокне много больше, чем на графите, и тем более чем на ГТС (табл. 3). Например, значения I спиртов на CF не менее чем на 100 ед. превышают соответствующие величины на G. В случае CF необходимо учитывать не только существование на поверхности углеродного волокна активных адсорбционных центров, но и в целом неоднородную структуру CF, состоящую как из текстурированного углерода, так и из аморфного углерода различных гибридных форм [1].

Фторирование углеродных материалов независимо от их типа приводит к резкому снижению адсорбции спиртов. Это свидетельствует о росте химической однородности поверхности в результате фторирования и служит отражением увеличения степени гидрофобности материала. В отличие от углеродного волокна влияние фторирования графита на значения I бензола, диэтилового эфира и ацетона едва заметно, что объясняется более высокой химической однородностью исходной матрицы (табл. 3).

К традиционным приемам, позволяющим охарактеризовать свойства поверхности твердых тел, относится также сравнение величин адсорбции n -алканов и молекул с относительно близкими молярными массами и геометрией, но отличающихся наличием в их составе функциональных групп или π -связей [13, 15]. В настоящей работе показано, что в широком интервале температур бензол адсорбируется на FG слабее гексана, диэтиловый эфир – слабее пентана, а бутан и пентан удерживаются несколько сильнее пропанола-1 и бутанола-1 соответственно (рис. 3). Как видно из рис. 4, близкие результаты получены и на фторированном волокне, хотя значения V_a бутано-

ла-1 на FCF немного выше, чем пентана. Важно отметить, что подобные закономерности в адсорбции рассмотренной группы соединений наблюдались ранее только на таких наиболее неполярных, химически однородных и гидрофобных поверхностях, как обработанные водородом ГТС [15, 16]. Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что фторирование углеродов приводит к получению поверхностей, при адсорбции на которых, как и на ГТС, преобладают дисперсионные взаимодействия.

Известно, что ГТС относится к незаменимым адсорбентам при решении задач разделения структурных изомеров [13, 15]. Сходство в хроматографических характеристиках фторуглеродов и ГТС стало причиной выяснения влияния геометрии молекулы на удерживание в системах с участием фторуглеродов, что было рассмотрено на примере изомерных пропиловых и бутиловых спиртов (табл. 3). На двух фторуглеродах параметры удерживания резко падают при переходе от линейных к разветвленным спиртам, что является следствием уменьшения числа контактов молекулы с поверхностью адсорбента. В группе бутиловых спиртов наиболее низкие значения I наблюдаются для самого разветвленного изомера (2-метилпропанола-2). В то же время наряду с общими закономерностями при адсорбции спиртов на фторуглеродах обнаружены и неожиданные особенности. Так, на FCF различия в удерживании изомеров пропиловых или бутиловых спиртов примерно такие же, как и на ГТС, причем на этих двух адсорбентах 2-метилпропанол-1 и бутанол-2 адсорбируются почти одинаково

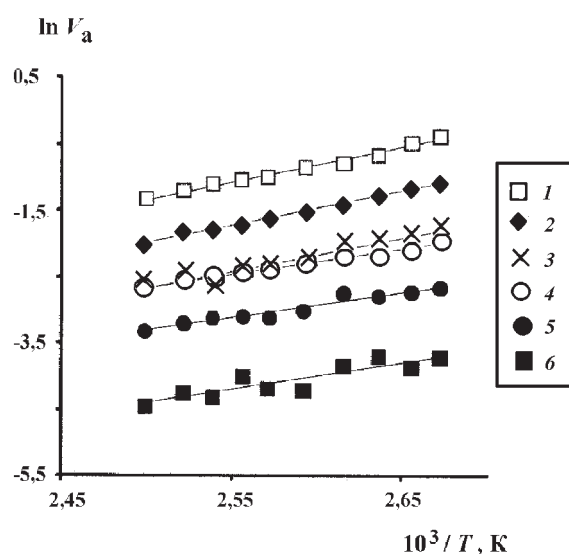


Рис. 5. Температурные зависимости $\ln V_a$ на фторированном графите (FG): 1 – бутанол-1, 2 – бутанол-2, 3 – 2-метилпропанол-1, 4 – пропанол-1, 5 – пропанол-2, 6 – 2-метилпропанол-2

(табл. 3). Иная картина наблюдается на фторированном графите (табл. 3, рис. 5). В этом случае пропанол-2 адсорбируется в два раза слабее, чем пропанол-1 (на FCF и ГТС в $\sim 1,3$ раза), а разветвление углеродного скелета в молекуле 2-метилпропанола-1 приводит почти к двукратному уменьшению удерживания по сравнению с перемещением гидроксильной группы в положение 2 (бутанол-2). Кроме того, на FG отмечается чрезвычайно слабая адсорбция третичного спирта, который удерживается слабее пропанола-2 (рис. 5). Мы впервые столкнулись с подобными закономерностями в газовой хроматографии изомерных спиртов на твердых поверхностях. Такие необычные свойства FG можно объяснить, если предположить, что при фторировании графита образуется система ультрамикропор, недоступных для

молекул 2-метилпропанола-1 с разветвленной структурой углеродного скелета, и тем более для похожей на шар молекулы 2-метилпропанола-2. Обнаруженные особенности удерживания на фторированном графите могли бы обеспечить его успешное применение в газовой хроматографии изомеров, в частности при необходимости анализа влажных проб, когда необходимы адсорбенты, обладающие высокой степенью гидрофобности.

В целом полученные результаты свидетельствуют в пользу перспективности применения фторирования при решении задач создания неполярных, химически однородных и гидрофобных материалов на основе фторированных углеродов.

Авторы благодарят проф. В.В. Авдеева и ст. науч. сотр. А.Е. Колдышева за предоставление образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фиалков А.С. / Углерод. Межслоевые соединения и комплексы на его основе. М., 1997.
2. Новое в химии и технологии соединений фтора / Под ред. Н. Исиава. М., 1984.
3. Touhara H., Okino F. // Carbon. 2000. **38**. P. 241.
4. Timofeeva M.N., Ayupov A.B., Mitkin V.N. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. **217**. P. 155.
5. Li G., Kaneko K., Ozeki S. // Langmuir. 1995. **11**. P. 716.
6. Колдышев Ф.У., Полякова Н.В., Орлова Н.И. и др. // Тез. докл. конф. "Сорбенты для хроматографии". М., 1992. С. 37.
7. Рощина Т.М., Гончаров А.В., Полякова Н.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1992. **33**. С. 335.
8. Рощина Т.М., Шония Н.К., Глазкова С.В., Хрычева А.Д. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. **46**. С. 29.
9. Глазкова С.В., Хрычева А.Д., Рощина Т.М., Даниленко А. М., Макотченко В.Г. // Тез. докл. 4-й Международ. конф. "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология". М., 2005. С. 84.
10. Фиалков А.С., Полякова Н.В., Жукова Т.А. и др. // Неорг. мат. 1981. **18**. С. 1470.
11. Sato Y., Shiraishi S., Mazej Z. et al. // Carbon. 2003. **41**. P. 1971.
12. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина и Р.С. Петровой. М., 1990.
13. Киселев А.В. / Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М., 1986.
14. Кузнецов Б.В., Морева А.А. // ЖФХ. 1996. **70**. С. 1879.
15. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. / Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., 1975.
16. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Makogon A.M., Shcherbakova K.D. // Chromatographia. 1975. **8**. P. 399.

Поступила в редакцию 22.05.06

GAS CHROMATOGRAPHY STUDY OF THE FLUORINATION EFFECT ON THE SURFACE PROPERTIES OF CARBON MATERIAL

T.M. Roshchina, S.V. Glazkova, A.D. Khrycheva, V.G. Makotchenko, M.L. Pantyukhin

(Division of Physical Chemistry)

The surface of graphite and carbon fiber as well as fluorination products were studied by means of Gas Chromatography. The retention volumes and Kovatz indices for saturated and aromatic hydrocarbons, oxygen- and nitrogen- containing compounds were determined. It was revealed that fluorocarbons materials possess chemically homogeneous and non-polar surface independently of initial carbons properties. Branched alcohols were retained weaker than linear alcohols moreover this tendency was more noticeable on fluorinated graphite.