

УДК 544.723.21

Н.Д. Щербань, В.Г. Ільїн

МАТРИЧНИЙ І ОБ'ЄМНИЙ СИНТЕЗ, АКТИВАЦІЯ ТА ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ АДСОРБЕНТІВ

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
пр. Науки, 31, Київ, 03028, Україна, E-mail: natalka112@bigmir.net*

Проаналізовано умови та особливості здійснення матричного та об'ємного синтезу вуглецевих нанопористих адсорбентів, способи активації вуглецевих матеріалів з метою одержання високопористих зразків для застосування в різних галузях (адсорбція, каталіз, створення суперконденсаторів тощо). Узагальнено наявні дані щодо функціоналізації вуглецевих нанопористих матеріалів, зокрема допущанням їх гетероатомами (N, P, B тощо).

Ключові слова: пористі вуглецеві матеріали, наноструктура, матричний синтез, темплат, активація, функціоналізація

ВСТУП

Важко уявити розвиток науки про адсорбцію без використання в експериментальних дослідженнях вуглецю і силікагелю. Саме в такій послідовності. Починалось все, зрозуміло, з природного вуглецю як такого, але згодом все більше уваги і зусиль дослідників було приділено синтетичним речовинам і матеріалам. У всі часи і дотепер пористі вуглецеві матеріали приваблюють як інформативні об'єкти дослідження – самі по собі, а також для аналізу-порівняння з матеріалами іншої природи. Вони мають також важливе і безперечне практичне значення у зв'язку з різноманітними застосуваннями в процесах адсорбції, зокрема очищення води, повітря і багатьох інших речовин, як носіїв і катализаторів, компонентів електродів тощо, а також в медицині – як ентеро- і гемосорбенти. Широке використання пористих вуглецевих матеріалів зумовлене їх характерними властивостями, зокрема, гідрофобністю, високою питомою поверхнею, великим об'ємом пор, разом з тим певною хімічною інертністю, високою термічною стабільністю і механічною міцністю при відносній простоті у використанні та низькій вартості виробництва [1]. Більшість пористих вуглецевих матеріалів мають неоднорідну пористу структуру, значна частина – переважно мікропористу, яка добре підходить для багатьох застосувань, пов'язаних

з процесами поглинання, виділення-розділення і каталітичного перетворення речовин з невеликими за розміром молекулами [2, 3]. Тим не менш, існує ряд інших потенційних галузей застосування вуглецевих матеріалів, в яких бажаною, навіть необхідною, є наявність мезопор, іноді макропор, наприклад, адсорбція великих молекул гідрофобних речовин, таких як вітаміни, барвники і полімери, хроматографічне розділення або використання в електрохімічних конденсаторах з подвійним шаром [2]. Тому дослідження синтезу мезо- та макропористих вуглецевих матеріалів, як і мікропористих, має велике значення не тільки з наукової точки зору, але і в зв'язку з практичним застосуванням.

В роботі розглянуто деякі з відомих і нові методи та особливості синтезу нанопористих вуглецевих матеріалів, способи їх активації та функціоналізації для практичного застосування в адсорбції, каталізі, при створенні суперконденсаторів тощо.

ОСОБЛИВОСТІ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗУ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Дослідження процесу синтезу мезопористих вуглецевих матеріалів (ВМ) має важливе наукове і практичне значення, оскільки одержані результати і, власне, матеріали можуть знайти широке застосування

в різних галузях [4, 5]. Останнім часом, у зв'язку з розвитком нових способів одержання, в деяких випадках більше схожих на конструювання, різних структур на основі діоксиду кремнію, зокрема таких як мезопористі молекулярні сита (ММС) типу MCM-41, SBA-15 тощо, більше уваги зосереджено на пошуку і розробці нових ефективних методів одержання мезопористих ВМ з привабливими з практичної точки зору характеристиками [6–8].

Суть матричного (екзотемплатного) синтезу досить широко висвітлена в зв'язку з синтезом різних мезопористих вуглецевих структур [1, 9]. Власне, це одержання репліки, що з тією чи іншою мірою подібності відтворює обернену структуру вихідної матриці: пористі матриці перетворюються на вуглецевий каркас, а видалена речовина каркасу, навпаки, залишає вільний об'єм, тобто пори, канали. Як матриці (жорсткі темплати) для одержання мезопористого вуглецю можуть бути використані різні кремнеземні та алюмосилікатні мезопористі матеріали, зокрема ММС типу MCM-48, SBA-15, HMS, MSU, а також мезоячейсті кремнеземні піни (MCF). Однак для реалізації цього методу, як правило, потрібна порівняно складна процедура, тобто додатковий етап підготовки кремнеземної матриці, а також просочення екзотемплату вуглецевим прекурсором до стадії карбонізації [10]. В зв'язку з цим багато спроб і зусиль було спрямовано на розробку нових простих і ефективних методів синтезу мезопористих вуглецевих речовин і матеріалів. Зокрема, повідомлялося про прямий метод матричної карбонізації з використанням свіжосинтезованих мезоструктурованих кремнеземів (у тому числі типів MCM-48, SBA-15 і MCF) для синтезу однорідних мезопористих вуглецевих структур [11, 12]. Поверхнево-активна речовина, що заповнює їх мезопори, використовується безпосередньо як вуглецевий прекурсор. Метод «м'якого темплатування», який зазвичай використовується для синтезу мезопористого кремнезему, був адаптований для синтезу мезопористих вуглецевих структур [13]. Так, для одержання впорядкованої мезопористої вуглецевої структури використовувалась пряма самозбірка блок-співполімерів та резорцин-формальдегідної смоли. Одночасно, деякі види мезопористих вуглецевих матеріалів з відносно низьким

ступенем просторової впорядкованості були також отримані іншими способами так званого прямого синтезу [14–16]. Наприклад, було одержано пористі вуглецеві зразки за допомогою простого золь-гель процесу з тетраетоксисилану (TEOS) в присутності фурфурілового спирту [17]. Було також синтезовано ВМ з мезоячейстою піноподібною структурою методом прямої карбонізації нанокompозиту складу полімер/кремнезем/СТАВ [18]. Крім того, з використанням колоїдного кремнезему або агрегатів колоїдного кремнезему як матриць було синтезовано зразки мезопористих вуглецевих матеріалів з відносно великим розміром пор та/або бімодальною пористістю [19]. Зважаючи на просторову неупорядкованість та неоднорідність пористості вуглецевих наноструктур, які утворюються методом об'ємної (нематричної) карбонізації, матричний синтез видається найбільш ефективним способом, що дозволяє проводити контрольований процес одержання нанопористих ВМ із регульованими і заданими характеристиками.

Наноструктуровані матеріали викликають великий інтерес для різних застосувань, таких як зберігання водню і метану, створення суперконденсаторів, молекулярна сепарація, адсорбція і каталіз [20–22]. Нанокастинг є ефективним методом одержання матеріалів, які складно синтезувати звичайними способами. Застосування методики нанокастингу в процесі синтезу мезопористих вуглецевих матеріалів передбачає формування нового нанопродукту всередині простору, що надається порами твердого шаблону (жорсткого темплату). Реплікація в нанометровому масштабі дозволяє контролювати властивості матеріалів, зокрема, склад, структуру, морфологію, певну, зокрема, специфічну функціональність. Метод нанокастингу з використанням жорстких темплатів дозволяє отримувати і високопористі матеріали з багатофункціональними властивостями та цікавими перспективами застосування [23].

В загальному вигляді нанокастинг включає три стадії: просочення пор матриці розчином вуглецевого прекурсору, термічну обробку темплат/вуглецевого композиту в контрольованій атмосфері і видалення матриці. У зв'язку з тим, що синтез відбувається в замкнутому нанопросторі, спікання частинок обмежене, що робить можливим формування матеріалів з розвинутою поверхнею. Крім того,

така стратегія синтезу чітко й заздалегідь передбачає, що структура синтезованих вуглецевих наноматеріалів може бути адаптована залежно від пористої структури вибраної матриці.

Пористі ВМ зазвичай отримують шляхом карбонізації прекурсорів природного або синтетичного походження з подальшою активацією [24]. Для одержання вуглецевих зразків з контрольованою пористою структурою як на рівні мікропор, так і на рівні мезопор були досліджені різні способи синтезу [25]. Вуглецеві матеріали, що містять однорідні мікропори, можуть бути сформовані карбонізацією придатних для цього вуглецевих прекурсорів. Наприклад, було показано можливість цілеспрямованого синтезу вуглецю з молекулярно-ситовими властивостями (розмір пор приблизно 0.35 нм) при зміні температури карбонізації та співвідношення вугілля, смоли, фенолу і формальдегіду в суміші для піролізу [26]. Мікропористість може також контролюватися в процесі карбонізації іонообмінної смоли при 500–900 °С, зокрема, смоли на основі полістиролу із сульфокислотними групами були піддані іонному обміну з декількома видами катіонів у тому числі H^+ , K^+ , Na^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} і Fe^{3+} [27]. Вуглецеві матеріали, синтезовані зі смол з ди- або тривалентними катіонами, мали пори розміром від 0.38 до 0.45 нм в залежності від типу катіона [27]. Мікропористі вуглецеві матеріали з розміром пор в межах 0.77–0.91 нм було одержано карбонізацією та активацією відходів біомаси [28], одержані зразки характеризувались високою питомою поверхнею, умовною, звичайно (до 3100 м²/г), великим об'ємом пор (до 1.68 см³/г) та значною сорбційною ємністю по водню.

Для синтезу мезопористих вуглецевих матеріалів запропоновано способи каталітичної активації (з використанням кобальту) [29, 30] та карбонізації полімерних сумішей [31], органічних гелів [32], а також колоїдний імпринтинг [33–35]. Показано, що перспективним екзотемплатом для одержання пористих вуглецевих матеріалів з мультимодальною, ймовірно, ієрархічною системою пор, є пористий бетон [36]. Завдяки можливості механічної обробки він придатний для одержання пористих вуглецевих монолітів. Авторами показано, що форма зерна матриці може бути передана вуглецевому зерну.

Оригінальною стратегією самотемплатування з використанням бананового лушпиння як органічного прекурсора було одержано так звані ієрархічні пористі вуглецеві піни (НРСFs) [37]. Бананове лушпиння, яке має природну пористу структуру, утворену біополімерами в клітинних стінках, може поглинати іони та фенольні сполуки. Карбоксильні та гідроксильні групи на поверхні пор можуть координуватися з іонами цинку з утворенням комплексів. Такі цинкові комплекси, аналогічні металоорганічним каркасам, використовують як самостійний темплат, а амінофенол-фурфурольні смоли, що полімеризуються в порах комплексів, використовуються як додаткове джерело вуглецю для створення ієрархічної пористої структури в процесі карбонізації. Одержані НРСFs складаються з макропористих ядер з мезо- і мікропористими каналами. Унікальна самонесуча ієрархічна структура характеризується високою питомою поверхнею (1650 м²/г) і забезпечує більш сприятливий шлях для проникнення і транспортування електроліту, що дає можливість використання таких зразків як електродних матеріалів для суперконденсаторів (питома ємність складає 206 Ф/г при густині струму 1 А/г).

Загалом, мезопористі вуглецеві матеріали, одержані способом каталітичної активації та карбонізації, зазвичай мають невпорядковану структуру з широким розподілом пор за розмірами [29–32]. Це зумовлено тим, що пори в таких зразках генеруються в процесі травлення, який складно контролювати, або при виділенні газів під час карбонізації вуглецевих прекурсорів.

Для підвищення ступеня структурного впорядкування може бути використаний темплат, що спрямовуватиме і певним чином визначатиме утворення пор в процесі карбонізації. Спосіб темплатної карбонізації дозволяє одержувати ВМ з контрольованою архітектурою та відносно вузьким розподілом пор за розмірами [38]. Завдяки цьому темплатна карбонізація привертає увагу для синтезу саме просторово впорядкованих вуглецевих структур. Зазвичай, як форми для одержання пористих матеріалів використовуються два типи темплатів – м'які або жорсткі. Метод карбонізації в жорсткому темплаті (або матрична карбонізація), як правило, включає такі етапи (рис. 1): (1) приготування матриці з

контрольованою пористістю; (2) введення відповідного вуглецевого прекурсора в пори темплату шляхом мокрого просочення, хімічного осадження з газової фази (CVD) або комбінацією обох методів; (3) полімеризацію та карбонізацію вуглецевого прекурсора з утворенням органо-неорганічного композиту і (4) видалення неорганічного темплату для одержання пористого ВМ. Після цієї процедури вуглець, що утворюється в порах темплату, перетворюється в неперервний вуглецевий каркас, тоді як простір, який займає вихідний темплат, перетворюється в пори кінцевого зразка вуглецю. Тому жорсткі темплати є твердими формами нанокастингу як істинні

шаблони для реплікації інших матеріалів. Жорсткі темплати повинні бути термічно стабільними, хімічно інертними по відношенню до вуглецевих прекурсорів і здатними видалятися для одержання чистої вуглецевої структури. Просторово впорядковані неорганічні пористі тверді тіла найчастіше використовуються як жорсткі темплати. Слід зазначити, що розмір і форма пор в кінцевих пористих ВМ не завжди точно відповідають товщині і геометрії стінки вихідної матриці, оскільки в процесі карбонізації, яка зазвичай проводиться при підвищених температурах, відбувається деяке стиснення каркаса.

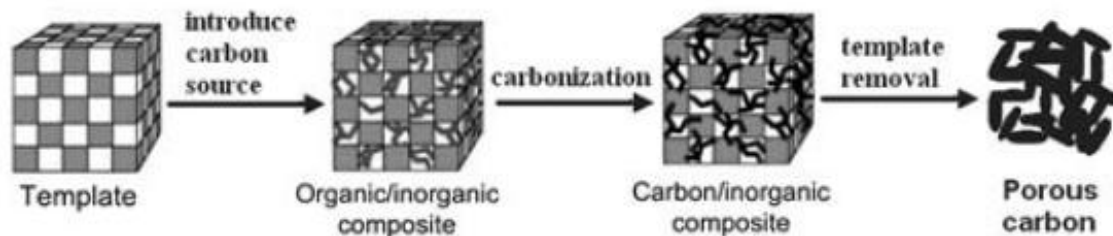


Рис. 1. Схема матричного синтезу пористих вуглецевих матеріалів [39]

З іншого боку, спосіб м'якого темплатування включає взаємодію між структурно-спрямовуючими агентами (як правило, поверхнево-активними речовинами або співполімерами) та частинками органічного прекурсора в розчині. Тому вуглецеві структури, одержані з використанням м'яких темплатів, є більш лабільними, а їх формування залежить від температури, природи розчинника, його іонної сили тощо. Тим не менш, на сьогодні є небагато прикладів успішного синтезу пористих ВМ з використанням методів м'якого темплатування [40]. Таке темплатування з метою одержання пористого вуглецю може вважатися ендотемплатуванням, в результаті чого темплатуючі частинки, додані до реакційної суміші, піддаються оклюзії в вуглецевому каркасі, що формується, та генерують систему пор у вуглеці після їх видалення [40–42]. Цей процес є протилежним до екзотемплатування, де темплатами (матрицями) є матеріали зі структурними порами, в яких формується вуглецевий каркас. Екзотемплат, таким чином, діє як шаблон для формування вуглецевої сітки

і при видаленні утворює пористий вуглець [41, 42].

Вперше про метод карбонізації з використанням жорсткого темплату повідомлялось в роботі 1986 р. [43], де було описано синтез графітових пористих ВМ для розділення методом рідинної хроматографії – просочування сферичних частинок пористого силікагелю фенольною смолою з подальшою карбонізацією і видаленням кремнезему. Від цього першого повідомлення даний метод був широко використаний для одержання просторово впорядкованих пористих ВМ [20, 44, 45]. Безліч неорганічних темплатів, в тому числі цеоліти [46–48], мезопористі кремнеземи [49–53], колоїдні кристали [54, 55], мембрани із полістиролу [56] та оксиду алюмінію було досліджено для синтезу мікро-, мезо- і макропористих ВМ. Для синтезу просторово впорядкованих вуглецевих структур було використано різні вуглецеві прекурсори, зокрема сахарозу [41], фурфуріловий спирт [45, 46, 57, 58], акрилонітрил [45, 59], пропілен [46, 47], пірен [59], вінілацетат [59], ацетонітрил [51, 60, 61].

Дійсно, останні 10–13 років відзначилися швидким прогресом у використанні матричної карбонізації для одержання впорядкованих пористих ВМ від мікро- до мезо- і макропористих вуглецевих структур. Метод матричної карбонізації, таким чином, розглядається як один з найбільш ефективних підходів для одержання пористих ВМ із заданими фізико-хімічними властивостями. Тому він відкриває нові можливості у створенні та виробництві нових пористих матеріалів, різних за функціональним призначенням, для застосування у відповідних галузях техніки і технології.

Деякі огляди літератури охоплюють синтез, властивості та застосування пористих, особливо мезопористих ВМ [23, 62–65]. В роботі [66] підсумовано досягнення в області синтезу і характеристики темплатованих пористих ВМ за останні 10 років.

Групою дослідників Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України було одержано зразки мезопористих ВМ різних структурних типів (СМК-1, 3, 8), що характеризуються просторовою впорядкованістю та високими сорбційними характеристиками (рис. 2, 3, таблиця) [67].

Продуктами карбонізації сахарози в SBA-15 та KIT-6 є вуглецеві матеріали, структурно адекватні як репліки вихідним матрицям, тоді як у випадку MCM-48 точна репліка не утворюється, що зумовлено відсутністю з'єднувальних мікропор в каркасі MCM-48 і, навпаки, наявністю мікропор в SBA-15 та KIT-6, які дозволяють зв'язування вуглецевих частинок в суцільний каркас і таким чином утримують пористу структуру утвореного

вуглецю після видалення кремнеземної складової вуглець-кремнеземного композиту.

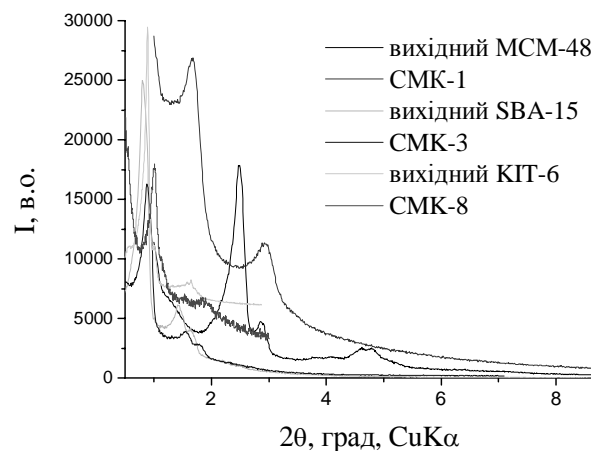


Рис. 2. Дифрактограми вихідних кремнеземних матриць та кінцевих вуглецевих мезопористих матеріалів

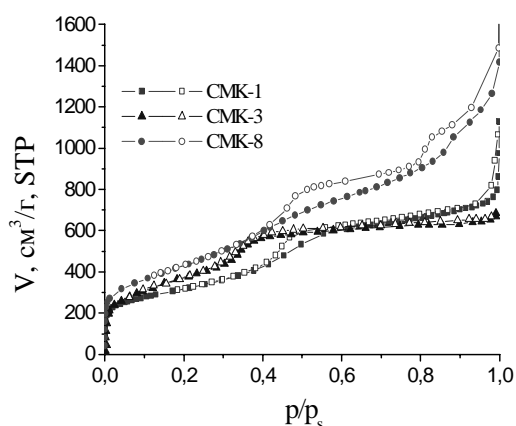


Рис. 3. Ізотерми ад(де)сорбції азоту (77 К) для вуглецевих мезопористих матеріалів

Таблиця. Структурно-сорбційні характеристики за адсорбцією азоту при 77 К вихідних кремнеземних матриць та одержаних матричною карбонізацією вуглецевих ММС

Зразок ММС	Параметр ЕК, a_0 ¹⁾ , нм	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$D_{\text{мезо}}$, нм	$V_{\text{мікро}}$, см ³ /г	$D_{\text{мікро}}$, нм	Товщина стінки, h ²⁾ , нм
MCM-48	8.7	1200	1.10	2.6	–	–	1.5
СМК-1	7.5	1420	0.85	2.1	0.02	0.50	1.4
SBA-15	11.0	600	0.95	6.8	0.05	1.16	4.2
СМК-3	10.0	1120	1.10	3.6	0.12	0.48	6.4
KIT-6	24.6	800	1.23	7.4	0.10	1.04	4.3
СМК-8	21.6	1550	1.88	3.8	0.05	0.55	5.1

¹⁾ параметр елементарної комірки (ЕК) $a_0 = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$

²⁾ $h = a_0 - D_{\text{мезо}}$ (для гексагональних структур SBA-15 і СМК-3)

$h = a_0/3,092 - D_{\text{мезо}}/2$ (для кубічних структур MCM-48, СМК-1, KIT-6 та СМК-8)

Найбільш досконала просторова впорядкованість вуглецевих мезопористих молекулярних сит (ВММС) досягається при карбонізації сахарози в матрицях МСМ-48, SBA-15, KIT-6, що обумовлено, вірогідно, зшиванням поліінових фрагментів, які переважно утворюються в процесі піролізу [68]. Наслідком підвищення ступеня заповнення пор МСМ-48 сахарозою є зменшення об'єму мезопор вуглець-кремнеземних композитів, питомої поверхні, розміру мезопор і утворення мікропор в композиті з максимальним початковим ступенем заповнення. Для ВММС типу СМК-1 характерні більш високі, порівняно з вихідною матрицею МСМ-48 і проміжними композитами, величини питомої поверхні (до $1420 \text{ м}^2/\text{г}$) і менші розміри мезопор ($\sim 2.1 \text{ нм}$). Адсорбційна ємність за воднем і щільність заповнення воднем пор зростає (від 0.48 мас. \% та $3.7 \text{ см}^3/\text{г}$ для вихідної кремнеземної матриці до 1.11 мас. \% та $14.2 \text{ см}^3/\text{г}$ відповідно для СМК-1) з підвищенням вмісту вуглецю в композитах (77 К , 1 атм).

Формування мікропор в найбільшій мірі (до $0.15\text{--}0.16 \text{ см}^3/\text{г}$) відбувається за умов карбонізації поліфенолформальдегіду та полідивінілбензолу в матрицях SBA-15 та KIT-6 (зразки ВММС типу СМК-3 і СМК-8 відповідно), а сорбент з максимально розвинутою поверхнею ($S_{\text{мезо}} = 1390 \text{ м}^2/\text{г}$) утворюється при карбонізації сахарози, при цьому досягається максимальна адсорбційна ємність за воднем близько 1.4 мас. \% . На основі аналізу щільності заповнення поверхні мезопор воднем виявлено збільшення адсорбційної ємності ВММС з підвищеним ступенем графітизації (від 1.2 до 1.4 мас. \%).

В результаті піролізу ацетонітрилу в кремнеземних матрицях SBA-15 та KIT-6 формуються просторово впорядковані ВМ, їх часткова графітизація зумовлена відсутністю значних стеричних обмежень для росту графітних структур на початковому етапі синтезу.

Постсинтетичне модифікування ВММС типу СМК-3 методами термопарової ($800 \text{ }^\circ\text{C}$), окиснювальної (H_2O_2 , $25 \text{ }^\circ\text{C}$) та відновлювальної (H_2 , $450 \text{ }^\circ\text{C}$) обробок приводить до підвищення питомої поверхні, об'єму та розміру пор. Максимальне збільшення параметрів пористості ($V_{\text{мікро+супермікро}} = 0.20 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{мезо}} \approx 1.80 \text{ см}^3/\text{г}$) і питомої поверхні ($S_{\text{ВЕТ}} \approx 2360 \text{ м}^2/\text{г}$) відбувається

в процесі термопарової обробки за рахунок розширення та об'єднання сусідніх мікро- і мезопор в процесі видалення вуглеводневих фрагментів та позакаркасного вуглецю і приводить до значного росту адсорбції водню (1.20 мас. \% до активації і 2.23 мас. \% після активації, 77 К , 1 атм) [69]. Це свідчить про можливість застосування такого підходу для створення на основі ВММС ефективних адсорбентів, в тому числі композитних, для зберігання водню.

ОБ'ЄМНИЙ СИНТЕЗ ТА АКТИВАЦІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Однією з важливих галузей застосування нанопористих ВМ, поряд з каталізом, є використання їх як поглиначів і акумуляторів водню. Серед різних способів зберігання водню (в балонах під тиском, у зрідженому стані, у формі металогідридів тощо) актуально залишається фізична оборотна адсорбція водню пористими матеріалами, зокрема, вуглецевими, з високими текстурними характеристиками: питомою поверхнею та адсорбційним об'ємом мікропор, супермікропор і малих мезопор. Ефективним і доступним способом одержання високопористих вуглецевих наноструктур може бути об'ємна карбонізація деяких органічних сполук в поєднанні з активуючим агентом, який сприятиме розвиненню пористості вуглецевого каркасу (в процесі свого термічного розкладу, або після розчинення з подальшим утворенням пустот, або внаслідок взаємодії з реакційноздатними фрагментами матеріалу, що піддається термообробці). Такими органічними сполуками можуть бути речовини, які здатні легко полімеризуватися або вже є полімерами, бажано розгалуженими (сахароза, целюлоза, лігнін тощо), а в ролі активуючих агентів можуть виступати хлорид цинку, фосфорна кислота, карбонат та гідроксид калію, водяна пара та інші. Саме так досягнуто значного підвищення адсорбційних характеристик вуглецевих матеріалів – за рахунок використання гідроксидів та карбонатів лужних металів (матеріали з кам'яного та деревного вугілля, лігноцелюлози тощо) [70, 71], а також карбонату калію в процесах синтезу і подальшої карбонізації фенол- та сечовиноформальдегідних смол [72]. Методом карбонізації лігноцелюлозної сировини в присутності активуючих агентів, таких як

фосфорна кислота, хлорид цинку, гідроксид калію, було синтезовано гранульовані вуглецеві сорбенти з високою здатністю до адсорбції, зокрема, метану (щільність метану в мікропорах досягає 0.25 г/см^3 при 2.5 МПа) [73]. Описано метод [74] одержання високопористих ВМ ($S_{\text{БЕТ}}$ близько $2700 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{мікро}} \approx 0.7 \text{ см}^3/\text{г}$) карбонізацією деревини (*Paulownia*) в присутності хлориду цинку. В результаті хімічної активації відходів біомаси (компосту) гідроксидом калію при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ одержано [75, 76] пористі ВМ, сорбційні характеристики яких близькі до промислових активованих вуглецевих адсорбентів, одержаних з кам'яного вугілля. Методом піролізу відходів, що містять целюлозу та геміцелюлозу, з наступною активацією продуктів карбонізації в присутності водяної пари одержано ефективні мікропористі вуглецеві сорбенти для захисту навколишнього середовища від газоподібних забрудників [77]. Також продемонстровано [78] можливість одержання переважно мезопористих ($V_{\text{мікро+мезо}} = 1.0 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{\text{БЕТ}} \approx 1300 \text{ м}^2/\text{г}$) вуглецевих сорбентів у результаті піролізу целюлози, ксилану та лігніну в присутності фосфорної кислоти. Показано [79], що активація монолітного вуглецю (дисків), одержаного з оливкових кісточок, хлоридом цинку супроводжується утворенням в процесі карбонізації підвищеного об'єму мікропор, порівняно з неактивованими зразками, а також зниженням вмісту макропор та пустот; термічна активація зразків у присутності фосфорної кислоти приводить до зменшення об'єму мезопор та розмірів мікропор.

На основі крохмалю (cationic starch) з використанням активації KOH , ZnCl_2 та $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ одержано активовані ВМ для застосування в якості електродів для суперконденсаторів [80].

Існує кореляція між поглинанням метану та мікропористістю хімічно активованих (ZnCl_2 та H_3PO_4) ВМ, встановлено суттєве зростання адсорбції метану в вузьких мікропорах (менше 0.6 нм), при цьому вплив хімічної природи поверхні практично не спостерігається [81].

Методом послідовної активації вихідного вуглецю фосфорною кислотою та гідроксидом калію досягнуто значного розвинення пористості вуглецевого каркаса [82], в результаті такого модифікування одержаний матеріал виявляє високу адсорбційну здатність до водню навіть при звичайній температурі –

0.8 мас. \% при 298 К і 2 МПа . Активацією гідроксидом калію вуглецевого продукту на основі сахарози (sucrose-derived char) одержано переважно мікропористі матеріали [83] з високою адсорбційною ємністю за воднем (2.5 мас. \% , 1 атм , 77 К), при цьому показано визначальний вплив на пористу структуру зразків вмісту активуючого агента (KOH), температура карбонізації ($700\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$) практично не впливає на пористість одержаних сорбентів.

З метою функціоналізації (обробка H_2O_2 або HNO_3 , реакція з амоніаком або меламіном) ВМ на основі ацетату целюлози синтезовано O - та N -вмісні вуглецеві аерогелі, які характеризуються переважно мезопористою структурою, низькою питомою поверхнею ($160\text{--}300 \text{ м}^2/\text{г}$) та наявністю кислотних (у випадку окиснювальних обробок) або основних (внаслідок збагачення азотом в реакції з амоніаком або меламіном) груп, відносний вміст яких легко піддається регулюванню [84].

З використанням нано- CaCO_3 як темплату та сахарози як прекурсора одержано [85] мезопористі вуглецеві матеріали з $S_{\text{БЕТ}}$ до $892 \text{ м}^2/\text{г}$ і розміром пор близько 45 нм .

Як впливає з аналізу літератури та загальних міркувань, основним підходом до підвищення адсорбційної ємності вуглецевих сорбентів є зміна параметрів пористої структури в бік збільшення об'єму і поверхні мікро- та вузьких мезопор, що може суттєво позначитись при високих тисках зберігання водню. Зазначене модифікування ВМ може бути досягнуто в результаті постсинтетичної обробки і активування, зокрема в окиснювальних середовищах, галогенування, сульфування, нанесення дисперсій металів, полімерних покриттів тощо [64]. Наслідком таких обробок є видалення, випалювання частини каркасного (дефектного) і, в основному, імовірно, позакаркасного вуглецю з результатом звільненням, деяким розширенням існуючих та утворенням нових мікро- (переважно) та мезопор, розвиток поверхні, зміна хімічної природи поверхні – утворення карбоксильних, фенольних та інших поверхневих груп при окисненні тощо. Виходячи з цього, було досліджено вплив умов об'ємної карбонізації сахарози та способів активації (водяна пара, хлорид цинку, фосфорна кислота) на структурно-сорбційні властивості (адсорбція азоту і водню), фазовий

склад і особливості хімічної природи поверхні одержаних ВМ [86].

Використання сахарози як органічного прекурсора зумовлено здатністю до порівняно легкої оліго- та полімеризації з утворенням сітчастих структур, а також тим, що сахароза, оліго- та полімерні продукти її перетворень (декстрини, карамелани тощо) легко піддаються дегідратації в процесах карбонізації.

Методом об'ємної карбонізації сахарози при різних температурах (аргон, 400–900 °С) одержано вуглецеві мікропористі матеріали ($V_{\text{мікро}} = 0.150\text{--}0.260 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{супермікро}} = 0.014\text{--}0.030 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\Sigma} = 0.180\text{--}0.320 \text{ см}^3/\text{г}$). Встановлено, що для синтезованих в досліджених умовах вуглецевих молекулярних сит з підвищенням температури карбонізації зростає об'єм мікропор, найбільша однорідність мікропор ($D_{\text{мікро}} = 0.55 \text{ нм}$) досягається в результаті карбонізації сахарози при 800 °С.

Постсинтетична активація продуктів карбонізації сахарози водяною парою при температурі 800 °С приводить до збільшення об'єму мікропор і питомої поверхні ($V_{\text{мі}} = 0.328 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{\text{ВЕТ}} = 1044 \text{ м}^2/\text{г}$). Підвищення температури термічної обробки в присутності водяної пари до 850 °С супроводжується суттєвою зміною параметрів пористої структури – додатковим збільшенням питомої поверхні ($S_{\text{ВЕТ}} - \text{до } 2290 \text{ м}^2/\text{г}$) і об'єму мікропор (до $0.53 \text{ см}^3/\text{г}$), появою супермікропор ($V_{\text{суп.мі}} = 0.34 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{суп.мі}} = 1.0\text{--}2.0 \text{ нм}$) і вузьких мезопор ($V_{\text{ме}} = 0.14 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{ме}} = 2.0\text{--}3.0 \text{ нм}$), також зменшенням енергії адсорбції ($E_o - \text{від } 3.5 \text{ до } 2.6 \text{ кДж/моль}$) відповідно до зниження однорідності мікропор.

Використання фосфорної кислоти для активації об'ємної карбонізації сахарози ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{сахароза} = 0.6\text{--}1.2$, $T = 400 \text{ і } 800 \text{ °С}$) приводить до хімічного (фосфорилування поверхні) і структурного модифікування – суттєвого зростання в продуктах питомої поверхні ($S_{\text{ВЕТ}} = 1019\text{--}1486 \text{ м}^2/\text{г}$), об'єму мікро- і супермікропор ($V_{\text{мі}} = 0.28\text{--}0.41 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{суп.мі}} = 0.11\text{--}0.19 \text{ см}^3/\text{г}$) і зменшення однорідності мікропор за розмірами (в межах $0.50\text{--}0.65 \text{ нм}$).

Ідея активації карбонізації сахарози з використанням хлориду цинку полягає в наповненні вуглецевої структури нанорозмірними кристалами (кластерами) оксиду цинку, які формуються в процесі карбонізації (700 °С) із солі (в результаті гідролізу та розкладу) і подальшому видаленні їх

розчиненням хлоридною кислотою. Очікується, що параметри пористої структури, яка утворюється при видаленні ZnO , мають залежати від однорідності за розмірами та рівномірності розподілу кристалів (кластерів) даної солі в об'ємі вуглецевого продукту. Показано, що при активації об'ємної карбонізації сахарози хлоридом цинку ($\text{ZnCl}_2/\text{сахароза} = 3\text{--}7$, 700 °С) утворюються мезопористі продукти ($V_{\text{ме}} = 1.23\text{--}1.54 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{\text{ме}} - 1020\text{--}1485 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{мі}} \leq 0.002 \text{ см}^3/\text{г}$) за рахунок більшого розміру темплатуючих частинок ZnCl_2 , порівняно з H_3PO_4 .

Адсорбційна здатність продуктів об'ємної карбонізації сахарози до водню зростає з підвищенням температури карбонізації ($p = 760 \text{ тор}$): 0.42 мас. % (400 °С), 1.11 мас. % (700 °С), 1.47 мас. % (800 °С), 1.48 мас. % (900 °С), що відповідає зростанню об'єму мікропор і $S_{\text{ВЕТ}}$ в даних зразках. Розрахована щільність заповнення воднем об'єму мікропор (розрахунок за ТОЗМ) для продуктів карбонізації відповідно складає (ρ_{H_2}): 63.2 мг/см³ (700 °С), 49.3 мг/см³ (800 °С), 51.3 мг/см³ (900 °С), при цьому потенціал адсорбції ($|\Delta\mu_o|$) поступово зростає з підвищенням температури карбонізації – від 4.2 (400 °С) до 5.4 (900 °С) кДж/моль.

Модифікування пористої структури в процесі активації водяною парою при 800 і 850 °С приводить до суттєвого зростання адсорбції водню від 1.47 до 1.88 і 1.99 мас. % відповідно ($p = 760 \text{ тор}$, $T = 77 \text{ К}$), при цьому розрахована щільність заповнення об'єму мікропор воднем і початковий адсорбційний потенціал знижуються ($\rho_{\text{H}_2} - \text{від } 49.4 \text{ до } 46.4 \text{ і } 29.2 \text{ мг/см}^3$, $|\Delta\mu_o| - \text{від } 5.3 \text{ до } 4.9 \text{ і } 3.3 \text{ кДж/моль}$). Суттєве зростання адсорбції (до 2.0 мас. %) і відсутність насичення на ізотермі адсорбції водню при 1 атм для активованого парами води (850 °С) зразка свідчить про значний ресурс в підвищенні адсорбції H_2 (до $\geq 6.0 \text{ мас. \%}$) при зростанні тиску до 20 атм.

Згідно з літературними даними [78], пористість вуглецевого каркасу формується в результаті видалення залишків хімічних компонентів із суміші вуглецевих продуктів піролізу органічного прекурсора та відповідного активуючого агента. Причому розподіл пор (особливо, мікропор) за розмірами в одержаних вуглецевих сорбентах визначається розподілом реагуючих частинок (молекул,

кристалів, агрегатів певного розміру тощо) активуючого агента ще до стадії карбонізації вихідної органічної речовини. У випадку використання H_3PO_4 та $ZnCl_2$, крім зазначеного фактора, певного внеску у розвиток пористості вуглецевого каркасу надає також дегідратуюча здатність зазначених активуючих агентів. Однак при застосуванні хлориду цинку характеристики пористості кінцевого продукту визначаються розміром та розподілом за розмірами кристалів $ZnCl_2$, а також їх агрегатів, а не молекул, як у випадку H_3PO_4 . За рахунок

більшого розміру темплатуючих частинок $ZnCl_2$, порівняно з H_3PO_4 , активація вуглецевих сорбентів хлоридом цинку приводить до формування мезопористих матеріалів, а внаслідок активації фосфорною кислотою утворюються переважно мікропористі структури. Поява мезопор у випадку використання H_3PO_4 може бути зумовлена розширенням або об'єднанням сусідніх мікропор в процесі активації. Дія використаних активуючих агентів може бути зображена узагальнюючою схемою (рис. 4).

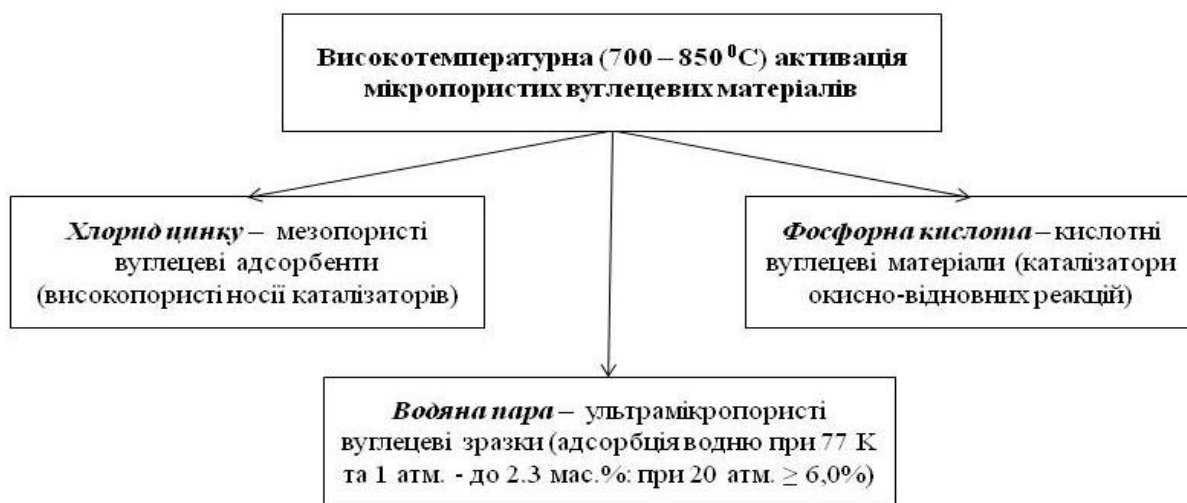


Рис. 4. Дія активуючих агентів на пористу структуру та властивості вуглецевих матеріалів

Мезопористі вуглецеві зразки, одержані матричним та об'ємним способом та функціоналізовані рутенієм, було досліджено в реакції гідролітичного гідрування арабіногалактану [87]. Показано, що сульфування підвищує активність вуглецевих зразків у досліджуваній реакції, оскільки визначальну роль в процесах гідролізу геміцелюлози відіграють кислотні властивості каталізаторів. Застосування даної каталітичної системи дозволяє зменшити утворення гумінів і продуктів дегідратації.

Відомо, що сорбенти відіграють важливу роль також в ендоекології та клінічній медицині – як ентеро- і гемосорбенти. Роботи В.В. Стрелка, Т.М. Бурушкіної, В.Г. Алейнікова, Д.М. Стражеска, В.Г. Ніколаєва, А.М. Криштофа, Л.Б. Пінчук, В.Г. Пінчука, К.С. Тернового [88], М.Т. Картеля, Ю.М. Лопухіна, М.М. Молоденкова та ін. по одержанню і використанню сорбентів у медичній практиці стали вже класичними.

Першим кроком на шляху створення селективних матеріалів для сорбційної терапії є регулювання розмірів пор сорбційних матеріалів (Картель М.Т.) [89], тобто пори сорбентів повинні бути співмірними з розмірами молекул, що виділяються з рідкого середовища. Регулювання розмірів пор твердих матеріалів прямо пов'язане з розміром частинок, їх упаковкою в об'ємі сорбенту, що в свою чергу залежить від хімічного складу розчину, з якого формується тверда поверхня через стани золю-гелю. Тобто чим меншими будуть розміри первинних будівельних блоків – наночастинок, тим з кращими текстурними параметрами сформується сорбційний матеріал при інших рівних умовах.

При використанні будь-яких прекурсорів, препаратів, умовах карбонізації і, в цілому, способах одержання в складі активованого вуглецю (АВ) є кисень, однак в значній частині досліджень не враховується точно його

кількість, а головне – скільки, де (*в об'ємі – в системі С–С зв'язків, кілець, на поверхні*) і в якому стані; вірогідні відомості щодо цього відсутні, але важливість цієї інформації безперечна, тому що первісно це чи не головний фактор, який визначає хімічну будову і реакційну здатність С-сорбентів і каталізаторів у всіх фізико-хімічних проявах, а також можливість включення різних за природою гетероатомів (ГА) – не тільки О, S, N, P, В.

На сьогодні очевидно, що хімічні властивості поверхневих функціональних груп (ПФГ) вуглецевих сорбентів (ВС) відрізняються від таких ароматичних гетероциклів чи відповідних аліфатичних сполук [24, 90, 92]. Тобто в більшості випадків не враховуються електрофізичні властивості (АВ), їх напівпровідникова природа [93], а також їх електронні властивості, зокрема, ефекти π -супряження і вплив включених ГА.

В роботі В.В. Стрелка [89] досить докладно сформульовано і розвинуто уявлення стосовно того, що механізм впливу ГА на каталітичні, електровідновлювальні та сорбційні властивості АВ визначається характером їх участі в π -супряженні з конденсованою системою графенових площин і, врешті-решт, відповідною дією на енергетичні параметри графітоподібних мікрочастин, роботу виходу електрона з С-матриці, ширину забороненої зони (ШЗЗ, ΔE) і, як наслідок, на всю сукупність електронних, електричних та електрохімічних властивостей.

Зрозуміло, складно і, здається, неможливо з єдиної позиції вичерпним чином пояснити вплив ГА на сорбційні та каталітичні властивості в реакціях перенесення електрона і протона. Чи не найважливіше питання – щодо зв'язку між кількістю, локалізацією і станом ГА, які включені в систему графітових шарів (*графенових площин*) вуглецю, їх реакційною здатністю і впливом на структуру і хімічну будову (*розподіл електронної густини і ефективних зарядів*) С-остова, зокрема – на ШЗЗ.

Але не менш, а може й більш складним і важливим, видається з'ясування впливу умов, обставин синтезу АВ на локалізацію і стан ГА в С-матриці, що дозволить, імовірно, прояснити й інші питання. І цьому, видається, може сприяти порівняльне дослідження процесів, проміжних і кінцевих продуктів об'ємної і

матричної карбонізації різних за хімічною будовою С-прекурсорів в певних за просторовою будовою, структурою і пористістю матрицях.

З числа оксидів ГА переважає, мабуть, TiO_2 , що має суттєво меншу величину $\Delta E \sim 3$ eV), в порівнянні з діелектриками SiO_2 , (8.2 eV) і Al_2O_3 (5.1 eV), є типовим напівпровідником і каталітично активним (анатаз) в реакціях *e*-типу, наприклад, в процесах м'якого окиснення органічних сполук. А ще – V_2O_5 , CuO , Cu_2O , Fe_2O_3 , інші.

За В.В. Стрелком [90]: “...включення в графітоподібну ґратку атомів азоту зменшує ШЗЗ вуглецю, тобто, забезпечує більшу рухливість електронів (зарядів) в С-матриці та зменшує роботу виходу електрона на межі розподілу вуглець – рідка фаза чи газ”, тобто на адсорбат. Таким чином, наслідком включення N й інших ГА є не тільки виникнення і дія основних центрів, схожих з такими у відповідних органічних сполуках. Звичайно, що такі уявлення і підхід можна поширити також щодо впливу включення ГА О, S, P, В тощо [94, 95]. Суттєво також зауваження про те, що “...в реальних умовах під час синтезу N-вмісних вуглеців кисень буде включатись в матрицю або хемосорбуватись в поверхневому шарі” у вигляді різних ПФГ. Зрозуміло, що це стосується включення й інших ГА.

Очевидно, що у всіх випадках включення ГА в каркас чи кристалічну решітку твердого тіла (*вуглеців, оксидів, Цт, ММС*) має чинити більш суттєвий вплив на їх структуру і фізико-хімічні властивості, ніж тільки модифікування поверхні за рахунок зміни хімічної природи існуючих та/чи утворення нових реакційно-здатних функціональних груп і активних центрів.

Слід зазначити, що на сьогодні методи дослідження і характеристики АУ (*інших сорбентів, взагалі – твердих тіл*) за рівнем випереджають контроль під час їх створення, поряд з просторовою організацією, структурою, пористістю, таких важливих характеристик, як локалізація і стан, хімічна будова включених в остов чи кристалічну решітку ГА або розміщення їх на поверхні у вигляді певних ПФГ, активних центрів, що саме і обумовлює їх реакційну здатність, фізико-хімічні (*сорбційні, каталітичні тощо*) і фізичні властивості. Тому наразі чи не найбільш актуальним видаються розвиток і розробка способів цілеспрямованого

тонкого (контрольованого, звичайно) синтезу АВ з якомога більш передбаченими основними характеристиками і властивостями.

Важливим залишається на сьогодні зауваження Д.М. Стражеска [96–99] про те, що ПФГ, з'єднані з провідною С-основною, мають інші властивості, порівняно з такими, що приєднані до непровідної поверхні (зокрема, на смолах). Це стосується і каталітичної дії ОВ, що набагато перевищує таку гомогенних катализаторів та карбоксильних іонів і наближується до сульфокатіонів. Важливою є локалізація ПФГ в С-матриці, більш активні ті з них, котрі безпосередньо, а не через бічні ланцюги, приєднані до С-матриці [96, 100]. Зокрема, в роботі [96] встановлено, що ВМ з більш високою електропровідністю, за рівних інших умов, виявляють і більш каталітичну активність. Це знову передбачає важливість (і перевагу) безпосереднього “підключення”, певною мірою об'єднання, системи хімічних зв'язків адсорбованих молекул і С-матриці в єдину, загальну (*чи наближену до такої*) систему розподілення і руху (*передачею впливу*) електронної густини і зарядів. Це неминуче має впливати на процеси адсорбції та іонного обміну, активації молекул сорбованих речовин-реагентів. Як наслідок, каталітична активність (*синтез оцтово-бутилового естеру, етерифікація, гідроліз ефірів, дисахаридів, жирів тощо*) катіонзаміщених С-катализаторів вища за таку ВМ, одержаних просоченням, і металоксидних композитів [101–103]. Певною мірою це стосується також впливу природи, структури і властивостей С-основи (*будь-якої іншої, очевидно*) на адсорбційні, іонообмінні та каталітичні властивості катіонзаміщених і Н-форм [100, 104].

В цілому, аналіз теоретичних розробок, моделювання і експериментальних результатів свідчить, що специфічні сорбційні та каталітичні властивості ВМ визначаються як просторовою організацією, структурою і пористістю С-матриці, так і природою ПФГ, їх локалізацією, а саме характером, способом приєднання до π -супряженої конденсованої графітоподібної системи речовини, ступенем сполучення електронних систем, зокрема – делокалізації $2p$ -електронів кисню в π -кон'югованій системі С–С зв'язків, і можливістю передавання нею електронного впливу зі зміною розподілу електронної густини та ефективних зарядів. Наслідком

цього може бути зміна рухливості електронів і протонів, ступеня дисоціації, електропровідності та, головне, реакційної здатності ПФГ і самої С-матриці в процесах сорбції та каталізу.

При цьому в усіх випадках одним з важливих і ефективно діючих факторів є упорядкованість С-матриці на різних рівнях – просторова й структурна, на відстані нанометрів і ангстремів, сумірних з довжиною хімічних зв'язків і розмірами молекул реагуючих (*адсорбованих, взаємодіючих і перетворюваних речовин*), в поєднанні з упорядкованою, регулярною локалізацією, рівномірним розподілом активних центрів і реагентів в системі карбонових зв'язків остова, на поверхні та в однорідній гармонічній, стосовно розміру і транспорту сорбатів, реагентів, моно- або біпористій системі. Видається, що ефективним засобом створення відповідних С-сорбентів може бути темплатний, зокрема матричний (*екзотемплатний*) синтез, об'ємний ендотемплатний, а також синтез, за яким вихідними є золь-гель чи подібні до них середовища на основі відповідних органічних сполук, моно- і полімерів.

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ БОРВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР

В останні роки все більшого розвитку набувають дослідження й розробка методів матричного синтезу вуглецевих пористих, в тому числі, мезопористих матеріалів з високими структурно-сорбційними характеристиками, спрямованих на їх певну функціоналізацію способами хімічного та структурного модифікування (окиснення, сульфурвання, введення наночастинок благородних металів, графітизація тощо) [64]. Одним з ефективних серед них є включення у вуглецевий каркас деяких елементів, зокрема, бору з метою надання і регулювання хімічних, сорбційних, каталітичних, електрохімічних та інших властивостей. Пористі борвмісні ВМ, одержані об'ємною і матричною карбонізацією органічних прекурсорів (наприклад, сахарози) в кремнеземних мезопористих молекулярних ситах (ММС) як екзотемплатах, є перспективними матеріалами для зберігання енергії (в суперконденсаторах тощо). Варіація умов карбонізації, хімічного складу органічних прекурсорів, пористості матриць, а також природи поверхні (наявність гетероелементів В,

O, N тощо) розширює можливості цілеспрямованого регулювання сорбційних та електрохімічних властивостей вуглецевих наноструктур.

Бор є єдиним елементом, який був досліджений як замісник у ВМ та алмазах для промотування стійкості до окиснення та електрохімічної поведінки [105]. Він входить до складу вуглецевого каркасу в тригональній координації та виступає як акцептор електронів, оскільки має три валентні електрони, викликаючи цим самим зсув у рівні Фермі до зони провідності і, отже, зміну електронної структури допованого бором вуглецю [106, 107]. Зміна електронної структури електродних ВМ може впливати на ємність подвійного електричного шару. Слід відмітити, що низький рівень допування бором ініціює каталітичний ефект у процесі хемосорбції кисню на поверхні вуглецю, що зумовлює проходження окисно-відновних реакцій, зв'язаних з кисеньвмісними функціональними групами вуглецевої поверхні [108]. Таким чином, допування бором може змінювати електрохімічну ємність ВМ, включаючи ємність подвійного електричного шару та псевдоємність.

Відповідно до результатів теоретичних розрахунків [109], допування фулеренів C_{36} та вуглецевих нанотрубок бором приводить до підвищення їх адсорбційної ємності за воднем, а також енергії адсорбції (до 20 кДж/моль, порівняно з 4–7 кДж/моль для ван-дер-ваальсівської взаємодії на немодифікованих ВМ) завдяки частковому перенесенню заряду із сигма-зв'язку молекули H_2 на вільну p_z -орбіталь атома В. Крім того, інкорпорування атомів бору в вуглецевий каркас одностінних нанотрубок та інших ВМ призводить, згідно [110], до підвищення однорідності розподілу об'єму пор за розмірами та зменшення їх розміру, а також до зміни електрофізичних властивостей [111], а саме до монотонного зростання ширини забороненої зони ВМ з підвищенням вмісту бору в каркасі.

На даний час поряд з фундаментальними дослідженнями допування ВМ бором активно ведуться роботи по використанню одержаних матеріалів, зокрема, в галузі енергетики. Так, наприклад, ВМ, доповані бором або співдоповані бором та азотом, можуть бути використані як каталізatori в паливних елементах, електроди суперконденсаторів та

матеріали для інтеркаляції літію в батареях [112]. В роботі [113] було продемонстровано синтез В- та N-допованих мікропористих ВМ шляхом заміщення атомів одного елемента іншим (вихідний вуглецевий зразок піддавали термічній обробці з оксидом бору або амоніаком). Одержані В- та N-доповані мікропористі матеріали мають набагато більшу питому поверхню ($1215 \text{ м}^2/\text{г}$), ніж високопористі В- та N-вмісні мезопористі вуглецеві зразки, вуглецеві нанотрубки, аморфний вуглець і активований нітрид бору за рахунок застосування мікропористого вуглецевого шаблону з високими значеннями питомої поверхні та пористості. Дослідження адсорбції водню показали, що В- та N-доповані мікропористі вуглецеві зразки характеризуються на 53 % більшою ємністю, ніж чистий вуглець із близьким значенням $S_{\text{ВЕТ}}$. Легування В- та N-вмісних мікропористих вуглецевих матеріалів Ru в 2.2 рази підвищує адсорбцію водню у зв'язку з ефектом спіловеру. З метою дослідження впливу неметалів на каталітичну активність вуглецевих нанотрубок (ВНТ) було синтезовано N-, P- та B-вмісні ВНТ [114]. Показано, що одержані N- та P-ВНТ є активними безметалевими каталізаторами аеробного окиснення циклогексану, хоча P-ВНТ дещо поступаються N- та B-вмісним ВНТ через нижчу питому поверхню. Виявлено, що в реакції рідиннофазного окиснення циклогексану важливу роль відіграє електронний транспорт між графеновими листами та активними радикалами, який може бути посилений за рахунок легуючих домішок n-типу, зокрема, азоту або фосфору. Бор діє протилежним чином через його електронно-дефіцитну природу. З іншого боку, необхідно також менше структурних дефектів, оскільки вони порушують делокалізацію електронів у графітовій стільниковій структурі.

Просторово впорядковані мезопористі вуглецеві матеріали, доповані бором (B-OMCs), були одержані [115] органо-неорганічною збіркою з використанням фенольних смол, модифікованих бором, як вуглецевого прекурсора, тетраетилортосилікату як неорганічного прекурсора та амфифільного триблокспів-полімера ($PO_{97}EO_{186}PO_{97}$) як м'якого темплата. Одержані зразки характеризувались впорядкованими мезопористими структурами та великими площами поверхні ($1367\text{--}1657 \text{ м}^2/\text{г}$). Синтезовані B-вмісні ВМ (0.12 % B)

відрізняються високими електрохімічними характеристиками, зокрема, великою питомою ємністю 196 Ф/г в 6 М електроліті КОН, що в основному відноситься до псевдоємності за рахунок В-вмісних функціональних груп.

Вуглецеві матеріали, доповані бором, було синтезовано також шляхом спільного просочення і карбонізації сахарози та 4-гідроксифенілборної кислоти в кремнеземній матриці SBA-15 [116]. Завдяки досконалій просторовій впорядкованості та сорбційним характеристикам BOMCs є високоактивними, дешевими та селективними безметалевими електрокаталізаторами реакції відновлення кисню (ORR) в лужному розчині. Авторами було встановлено, що хоча вміст В є ключовим фактором, що визначає активність зазначеного процесу, важливою є також розвинутість поверхні, яка полегшує доступність активних центрів.

З'ясовано умови та особливості одержання борвмісних вуглецевих нанопористих матеріалів об'ємною і матричною (екзотемплат – MMC типу SBA-15) карбонізацією сахарози в присутності борної кислоти, досліджено їх склад, структуру, стан гетероелемента у вуглецевому каркасі, пористість, а також електрохімічні властивості одержаних зразків [117]. Робота була спрямована на одержання нанопористих ВМ, що характеризувалися б високими показниками пористої структури та значеннями міжфазної ємності. Матричною та об'ємною карбонізацією сахарози в присутності борної кислоти одержано просторово впорядковані борвмісні вуглецеві сорбенти з високими адсорбційними характеристиками (S_{BET} до 870 м²/г, $V_{пор}$ до 1.2 см³/г) та значним вмістом бору (1.0–1.5 мас. %). Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) встановлено, що атоми бору входять до складу вуглецевого каркасу у формі груп зі зв'язками В–О та В–С. На основі аналізу В 1s РФЕС-спектрів одержаних борвмісних зразків виявлено, що співвідношення кількості бору, зв'язаного з атомами вуглецю, та кисню становить 1:2.

Тестування одержаних В-вмісних вуглецевих мікро- та мезопористих зразків як елементів суперконденсаторів показало, що їх гравіметрична ємність досягає 320 Ф/г. Ємність таких конденсаторів обумовлена не лише ємністю подвійного електричного шару, але також значною мірою збільшується через наявність поверхневих реакційноздатних груп

(зокрема, очевидно, В–О), які можуть вступати в окисно-відновні процеси; одержані зразки є стабільними при повторних циклах заряду-розряду (проведення 25 циклів не змінює ємність та форму циклічних вольтамперограм).

Слід зазначити, що одержані В-вмісні вуглецеві зразки характеризуються високими значеннями гравіметричної та міжфазної ємності, порівняно зі зразками без бору, які є електрохімічно неактивними. Міжфазна ємність борвмісних вуглецевих зразків становить 0.18 та 0.36 Ф·м² для мезо- та мікропористих ВМ відповідно. Ці значення міжфазної ємності є в 1.5 рази вищими за таку існуючих матеріалів, що передбачає можливість їх використання як електродних матеріалів суперконденсаторів.

Суттєве збільшення міжфазної ємності може бути досягнуто підвищенням концентрації бору у вуглецевих зразках до максимального значення 2.35 мас. % [118], що на 0.85 % вище, ніж досягнутий нами рівень допування бором (максимально 1.5 %). Проте потрібно мати на увазі, що включення бору у вуглецевий каркас перешкоджатиме хемосорбції кисню вище критичної концентрації, що й спостерігається – близько 2 % за Radović та ін. [119]. Тому оптимізація на молекулярному рівні умов синтезу допованих бором вуглецевих нанопористих матеріалів є необхідною для досягнення найвищого значення міжфазної ємності.

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ АЗОТВІСНИХ НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Одним із способів модифікування вуглецевих наноструктур, спрямованого на створення функціональних груп (зокрема, переважно основних), є здійснення карбонізації азотвмісних органічних сполук або спільна карбонізація органічної сполуки, що не містить азоту, із сполукою, збагаченою азотом. Так, відомий синтез N-вмісних мезопористих матеріалів шляхом карбонізації фурфурілового спирту в присутності меламіну в кремнеземному MMC KIT-6 [120]. Показано також, що допування вуглецевого каркасу гетероатомами (ГА), такими як N та O, приводить до значного підвищення ємності суперконденсатора, яким є високопористий активований ВМ [121]. Очевидно, присутність ГА підвищує полярність вуглецевої поверхні та збільшує її спорідне-

ність до водних розчинів електролітів. Також вважають, що ГА генерують псевдоємність [122–124].

В результаті полімеризації акрилонітрилу в ММС типу SBA-15 та наступної карбонізації одержано азотвмісні біпористі вуглецеві структури [125], але стан азоту в таких матеріалах, на жаль, не було визначено (вміст азоту складає 4–15 мольних %). Як альтернативний N-допований вуглецьвмісний прекурсор було використано суміш меламін-формальдегід (в різних пропорціях), в результаті чого було одержано азотвмісні вуглецеві зразки (вміст азоту – 6 мас. %), що характеризуються більшою змочуваністю та провідністю, ніж подібні ВМ, а також мають високу ємність, що робить їх придатними як суперконденсатори. N-вмісні групи, переважно піридинові, було введено з використанням циклотримеризації диетинілпіридинів з різними замісниками в пори кремнеземних ММС [126]. Полімеризацією та наступним піролізом суміші етилендіаміну та тетрахлориду вуглецю в порах SBA-15 та SBA-16 було одержано мезопористий нітрид вуглецю [127, 128].

Іншим способом синтезу елементвмісних ВММС є розклад органічного прекурсора в газовій фазі, який передбачає проникнення легкого прекурсора в мікро- або мезопори твердого темплату (цеоліту або ММС). З використанням ацетонітрилу як прекурсора одержано N-доповані вуглецеві зразки з графітізованим каркасом; азот в таких зразках є висококоординуваним (четвертинним) або піридиновим [129, 130]. В якості іншого прекурсора для парового осадження було використано пірол [131], при цьому для проходження каталітичної окиснювальної полімеризації піролу ММС просочували розчином FeCl_3 .

Було продемонстровано [132] швидкий спосіб одержання пористих вуглецевих монолітів, допованих азотом, при використанні основної амінокислоти (лізину) як каталізатора і прекурсора азоту. Показано, що полімерний гель на основі резорцину і формальдегіду можна одержати приблизно за 5 хв з використанням лізину в якості каталізатора полімеризації і джерела азоту. З'ясовано, що монолітні вуглецеві зразки, одержані піролізом при 500 °С, характеризуються високою адсорбційною ємністю за вуглекислим газом (3.13 ммоль/г при кімнатній температурі). Такі

вуглецеві зразки можуть бути легко регенеровані, вони є потенційними адсорбентами для CO_2 , а також для розділення CO_2 і N_2 .

Описано [133] контрольований одностадійний спосіб синтезу N-вмісних просторово впорядкованих мезопористих вуглецевих матеріалів з високим вмістом азоту на основі диціандіаміду як джерела азоту через процес самозбірки, індукованої випаровуванням (EISA). Молекули резолу можуть зв'язуватись із темплатом Pluronic F127 та диціандіамідом через водневі зв'язки та електростатичну взаємодію. Під час витримування при 100 °С для утворення жорсткої фенольної смоли і подальшого піролізу при 600 °С для карбонізації, диціандіамід забезпечує щільне пакування атомів азоту, тоді як резол здатний формувати стабільний каркас. Одержані N-доповані просторово впорядковані мезопористі вуглецеві матеріали характеризуються контрольованою мезоструктурою (симетрії $P6m$ та $Im\bar{3}m$) та розміром пор (3.1–17.6 нм), високою питомою поверхнею (494–586 м²/г), а також значним вмістом N (до 13.1 мас. %). Завдяки розвинутій пористості та значному вмісту азоту, одержані зразки мають високу адсорбційну ємність по CO_2 (2.8–3.2 ммоль/г при 298 К і тиску 1.0 бар) та демонструють хорошу продуктивність як електроди суперконденсаторів з питомими ємностями 262 Ф/г (в 1 М H_2SO_4) і 227 Ф/г (в 6 М KOH) при густині струму 0.2 А/г.

Показано можливість перетворення харчових відходів на прикладі панцирів креветок, багатих хітином (полі- $\beta(1\rightarrow4)$ -N-ацетил-D-глюкозамін), на азотвмісні (> 5 % N) вуглецеві зразки, що характеризуються порівняно високими питомою поверхнею ($S_{\text{ВЕТ}} > 300$ м²/г) і об'ємом пор ($V_{\text{поре}} > 0.6$ см³/г). Вихідні природні неорганічні (CaCO_3) – органічні (хітин) композити забезпечують структуру попередника, який просто перетворюється під час гідротермальної карбонізації на ВМ з високим вмістом азоту. Одержані композити можуть бути очищені від неорганічного компонента промиванням оцтовою кислотою, що приводить до підвищення мезопористості [134].

В роботі [135] описано одержання азотвмісних ВМ обробкою амоніаком резорцино-формальдегідних криогелів в процесі карбонізації при високій температурі.

Показано, що адсорбція пари води в області низького тиску ($P/P_0 < 0.3$) синтезованими матеріалами безпосередньо зв'язана з вмістом азоту – кількість адсорбованої води є вищою для зразків, допованих азотом, ніж для недопованих. Це обумовлено високою спорідненістю між кластерами води і N-допованою поверхнею, що приводить до зменшення гідрофобності поверхні.

Співдоповані бором та азотом ВМ було одержано [136] в результаті використання лимонної, борної кислот та азоту як прекурсорів С, В і N відповідно. Показано, що зразки, які мають високу питому поверхню (894 і 726 м²/г), характеризуються високою питомою ємністю (до 268 і 173 Ф/г, відповідно, при густині струму 0.1 А/г).

В синтезі азотвмісних пористих ВМ для суперконденсаторів як прекурсор було використано [137] желатину, як відновлювальне тваринне похідне, що складається з різних білків. Методика синтезу включала карбонізацію желатина в інертній атмосфері з подальшою активацією гідроксидом натрію продукту карбонізації при 600 °С протягом 1 год. Пористість та хімічна природа поверхні одержаного вуглецю значною мірою залежить від співвідношення NaOH і вуглецю, питома поверхня і вміст азоту змінюються в межах 323–3012 м²/г і 0.88–9.26 ат. %, відповідно. Унікальна мікроструктура та функціональність завдяки наявності азоту приводять до того, що одержані матеріали володіють високою ємністю (до 385 Ф/г в 6 М КОН), яка складається із ємності подвійного шару та псевдоємності.

Пористі ВМ, доповані азотом, було одержано [138] прямою карбонізацією суміші сечовино-формальдегідних смол (UF смол) і моногідрату ацетату кальцію. Аналіз експериментальних результатів засвідчив, що вирішальний вплив на формування пористості та ємнісні характеристики вуглецевих зразків здійснюють співвідношення UF смол до Ca(OAc)₂·H₂O і температура карбонізації. Зразок UF-Ca-700-3:1 має високу питому ємність (334.8 та 224.0 Ф/г при густині струму 0.5 та 1.0 А/г в 6 М КОН, відповідно). Зразок UF-Ca-900-3:1 виявляє кращі швидкісні характеристики, зберігаючи 67.1 і 51.4 % питомої ємності при високих густинах струму 20 і 40 А/г відповідно.

Запропоновано [139] простий, вільний від активації спосіб одержання азотвмісних пористих ВМ з високою питомою поверхнею для суперконденсаторів шляхом прямого піролізу азотвмісної органічної солі – динатрієвої магнієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти (ЕДТА). Показано, що при підвищенні температури піролізу від 500 до 900 °С як питома поверхня, так і об'єм пор кінцевих вуглецевих зразків збільшуються і досягають 1811 м²/г та 1.16 см³/г, відповідно, у той час як вміст азоту зменшується від 11.14 до 1.13 ат. %. ВМ, одержаний при помірній температурі піролізу 700 °С, має збалансовану питому поверхню (1258 м²/г) та вміст азоту (5.43 ат. %), характеризується високою ємністю (281 Ф/г) та стійкістю в 6 М КОН.

Досліджено також особливості адсорбції водню N-вмісними вуглецевими ксерогелями [140]. Такі зразки, що містять 1.2–4.5 мас. % азоту, було синтезовано карбонізацією резорцинол-формальдегідного полімера в атмосфері амоніаку при різних температурах. Максимальна адсорбція водню складає 3.2 мас. % при –196 °С (1 атм) і 0.28 мас. % при 35 °С (4 атм). Адсорбція водню більш тісно корелює з питомою поверхнею, ніж із вмістом азоту при низькій температурі –196 °С. При вищій температурі 35 °С оптимальне допування азотом підвищує адсорбцію водню в результаті електронного модифікування вуглецевої структури відповідно до попередніх теоретичних передбачень.

З використанням азотвмісного полімерного прекурсора, а також меламіну та сечовини як джерел азоту, введених в полімерну матрицю, методом золь-гель процесу одержано вуглецеві ксерогелі [141]. Результати дослідження свідчать, що азот включено у вуглецеву структуру у формі піридину, піролу/піридину, четвертинного азоту та піридин-N-оксиду.

Розроблено методику одержання синтетичного азотвмісного активного вугілля на базі співполімеру стиролу та дивінілбензолу термохімічною карбонізацією, імпрегуванням азотвмісними сполуками (сечовиною) і наступною термообробкою або активуванням [142].

З'ясовано умови одержання азотвмісних мікро- та мезопористих матеріалів, а також досліджено особливості їх структури, складу, сорбційних та кислотних властивостей [143]. Матричною та об'ємною карбонізацією сахарози в присутності меламіну або сечовини

одержано мезо- та мікропористі азотвмісні ВМ, що характеризуються однорідною мезо- ($V = 1.00 \text{ см}^3/\text{г}$, $D = 3.5 \text{ нм}$) і мікропористою (V до $0.26 \text{ см}^3/\text{г}$, $D \approx 0.5 \text{ нм}$) структурою, а також наявністю основних груп (до 1.7 ммоль/г). Показано, що одержані мезопористі азотвмісні вуглецеві зразки мають гексагональну структуру, ступінь просторового упорядкування якої є дещо нижчим, ніж для чисто вуглецевих мезопористих матеріалів. З'ясовано, що одержані матеріали містять азот у вигляді N-вмісних ароматичних структур різного типу (цикл піридину, піролу тощо); зразки, що були синтезовані на основі попередньо окиснених азотною кислотою матеріалів, містять O-вмісні групи (карбоксильні, лактонні та ін.), про що свідчить наявність в ІЧ-спектрах смуги поглинання зв'язків C=O в області $1720\text{--}1740 \text{ см}^{-1}$. З використанням титриметричного методу (по Боему) показано, що в одержаних азотвмісних вуглецевих зразках сумарна концентрація основних центрів становить $0.2\text{--}1.7 \text{ ммоль/г}$, кислотних – $0.02\text{--}0.4 \text{ ммоль/г}$. N-вмісні вуглецеві зразки мають високу міжфазну ємність – 0.21 Ф/м^2 для мікропористого зразка, а також є стабільними при повторних циклах заряд/розряд. Згідно з результатами ад(де)сорбційного дослідження, N-вмісні нанопористі вуглецеві зразки характеризуються вищими значеннями адсорбції CO_2 та вищими теплотами адсорбції (30.5 кДж/моль), ніж подібні вуглецеві зразків, що не містять азоту (26.0 кДж/моль).

ФОСФОРВМІСНІ ВУГЛЕЦЕВІ НАНОПОРИСТІ МАТЕРІАЛИ

Одним із способів активації вуглецевих сорбентів, спрямованих на створення функціональних груп (зокрема, кислотних) та розвиток пористості [70, 73, 144], є часткове окиснення таких матеріалів, яке приводить до появи карбоксильних, фенольних груп тощо, а також генерування фосфорвмісних кислотних груп в процесі піролізу органічних сполук в присутності фосфорної кислоти. Значна кількість робіт присвячена одержанню P-вмісних вуглецевих сорбентів та дослідженню їх фізико-хімічних властивостей [78, 79, 145–149]. З'ясовано також природу хімічної поверхні ВМ, активованих фосфорною кислотою [150–152], показано, що синтезовані матеріали характеризуються значною катіонообмінною

ємністю ($\sim 2.2 \text{ ммоль/г}$, що є близькою за величиною до окисненого вугілля), а також здатні до ефективного зв'язування іонів важких металів (в кількості, еквівалентній числу кислотних груп).

Хімічною активацією з використанням ортофосфорної кислоти одержано високопористе ($S_{\text{БЕТ}} = 980\text{--}2100 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\Sigma} = 0.45\text{--}1.0 \text{ см}^3/\text{г}$) активоване вугілля з рослинної лігноцелюлозної сировини – кизилової кісточки [153]. Досліджено його здатність сорбувати іони важких металів Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , встановлено ряд активності. Виявлено, що найбільша сорбційна здатність вугілля проявляється щодо іонів Cd^{2+} , Cu^{2+} та Zn^{2+} .

Хімічною активацією качанів кукурудзи ортофосфорною кислотою синтезовано зразки активованого вугілля [154]. Показано, що активоване вугілля має високу сорбційну здатність по метиленовому блакитному (225 мг/г) та йоду (65%).

Робота [155] була спрямована на синтез пористих ВМ з високою іонообмінною ємністю, зокрема, вищою, ніж у звичайного окисненого вугілля. Для цього сахарозу піддавали термічній обробці в присутності фосфорної кислоти. Досліджували вплив температури активації, співвідношення фосфорна кислота/сахароза на параметри пористої структури, хімічну природу поверхні, іонообмінні властивості одержаних P-вмісних вуглецевих сорбентів. Показано, що фосфорвмісні вуглецеві пористі матеріали, одержані в результаті піролізу сахарози в присутності фосфорної кислоти, мають високі сорбційні характеристики ($V_{\text{мікро}} \sim 0.50 \text{ см}^3/\text{г}$; $V_{\Sigma} \sim 0.80 \text{ см}^3/\text{г}$), кислотними властивостями та характеризуються високою катіонообмінною ємністю (СЕС, до 5.9 ммоль/г). Найвищий вміст кислотних груп, а також фосфору та кисню мають зразки, синтезовані при $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Їх високу СЕС можна пояснити значним ступенем фосфорилування сахарози через наявність великої кількості гідроксильних груп. Виявлені поверхневі кислотні групи є фосфорвмісними ($\text{pK} \sim 1.7\text{--}1.9$) і є залишками кислих фосфатів та поліфосфатів, зв'язаних з вуглецевим каркасом. Виявлено високу сорбційну ємність синтезованих матеріалів відносно іонів свинцю: до 110 мг Pb^{2+} на 1 г сорбенту, вилучення проводилось із сильно розбавлених розчинів ($c(\text{Pb}^{2+}) = 2.10^{-4} \text{ моль/л}$). Таким чином, одержані P-вмісні вуглецеві сорбенти можуть бути

перспективними як ефективні катіоно-обмінники для вилучення катіонів важких металів з водних розчинів [155].

ВИСНОВКИ

Матрична та об'ємна карбонізація органічних прекурсорів є ефективними методами одержання високопористих, просторово впорядкованих (у випадку матричного синтезу) вуглецевих матеріалів (ВМ), які створюють можливість одночасного або наступного модифікування та функціоналізації для різноманітних практичних застосувань – як адсорбентів, каталізаторів, носіїв каталітично активних речовин, електродних матеріалів для суперконденсаторів, в медицині тощо.

Вже на сьогодні, з використанням матричної карбонізації одержано різні за типом і ступенем досконалості просторової організації і структури вуглецеві сорбенти (ВС) з досить широкими межами спрямованого і заделегідь передбаченого варіювання параметрів текстури і адсорбційних властивостей.

Пошуки, розвиток досліджень процесів синтезу і здійснення розробок, спрямованих на одержання пористих ВМ нового покоління і функціоналізованих похідних на їх основі, триватимуть, і двигуном чи замовником цього руху в більшій мірі буде саме запит на матеріали з певними характеристиками і конкретним технічним, технологічним призначенням. Тому видається важливим і бажаним, зокрема, щоб структура і фізико-хімічні властивості таких матеріалів під час синтезу визначались не тільки складом реакційної суміші і умовами синтезу, але також свідомо і безпосередньо – просторовими і структуро-спрямовуючими шаблонами і матрицями, ендо- і екзотемплатами певної будови і хімічної природи. У випадку об'ємної карбонізації це може бути досягнуто використанням як вихідних пористих полімерів з попереднім розміщенням (*формуванням, утворенням*) в їх сорбційному просторі певних твердих темплатів.

Рациональним видається переважно одночасне модифікування і функціоналізація, зокрема завдяки спільному використанню двох чи більше різних за природою прекурсорів полімерів або співполімерів, включенню у вуглецевий каркас елементів певної природи та функціонального призначення. Зрозуміло, що при цьому стає за необхідне поглиблене

дослідження можливостей, умов і особливостей сполучення і взаємодії різних за природою проміжних продуктів карбонізації, а також вуглецевого ізоморфізму як явища, координатційного стану гетероелементів (*ГА, зокрема – O, S, N, P, B*) у С-каркасі і на поверхні сорбентів, типу включення, локалізації та характеру участі ГА в системі π -супряженні конденсованих кілець (*зокрема – графенових шарів*), хімічної будови і реакційної здатності утворених при цьому сорбційно- і каталітично активних центрів тощо.

Ще один можливий аспект стосується поєднання каталітичної щодо процесу карбонізації та функціоналізуючої дії тих чи інших введених до прекурсорів елементів.

Суттєвим чинником зміни фізико-хімічних властивостей, зокрема електропровідності, хімічної та адсорбційної спорідненості може стати й часткова, регульована в межах декількох нанометрів графітізація тонкого шару внутрішньої (*поверхні пор*) і зовнішньої поверхні ВС.

Таким чином, видаються можливими наступні напрямки пошуків і досліджень: С-ізоморфізм; каталіз процесів карбонізації, підбір, дослідження умов і особливостей дії каталізаторів карбонізації, застосування їх в матричному і об'ємному синтезі пористих ВМ, переважно з поєднанням каталітичної, темпату-ючої дії та функціоналізації; С-каталіз (переважно, мабуть, низькотемпературні кислотно-основні процеси, як то – етерифікація, гідроліз, дегідратація, алкілування, ізомеризація тощо) функціоналізованими С-сорбентами, різними за природою поверхні (*активованими і окисненими, металзаміщеними тощо*); створення однорідно пористих (*класу молекулярних сит*) С-нанореакторів, різних за розміром і геометрією адсорбційного простору, для дослідження нанорозміого вуглецевого ефекту і використання саме як реакторів процесів тонкого хімічного (*органічного і біохімічного*) синтезу, перетворення, а також для очистки і виділення деяких речовин з біологічних рідин, застосування в медицині, а також як реакторів (комірок, середовищ) для вирощування, культивування і зберігання (*консервації*) певних мікроорганізмів тощо; золь-гель синтез нових вуглецевих і гібридних за складом і структурою матеріалів.

Матричный и объемный синтез, активация и функционализация нанопористых углеродных адсорбентов

Н.Д. Щербань, В.Г. Ильин

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского Национальной академии наук Украины
пр. Науки, 31, Киев, 03028, Украина, natalka112@bigmir.net*

Проанализированы условия и особенности осуществления матричного и объемного синтеза углеродных нанопористых адсорбентов, способы активации углеродных материалов с целью получения высокопористых образцов для применения в различных отраслях (адсорбция, катализ, создание суперконденсаторов и т.п.). Обобщены имеющиеся данные о функционализации углеродных нанопористых материалов, в частности допированием их гетероатомами (N, P, B и др.).

Ключевые слова: пористые углеродные материалы, наноструктура, матричный синтез, темплат, активация, функционализация

Matrix and bulk synthesis, activation and functionalization of nanoporous carbon adsorbents

N.D. Shcherban, V.G. Ilyin

*L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
31 Nauki Pr., Kyiv, 03028, Ukraine, natalka112@bigmir.net*

Conditions and peculiarities of matrix and bulk synthesis of carbon nanoporous adsorbents, methods of activation of carbons to produce highly porous samples for application in various fields (adsorption, catalysis, producing the supercapacitors etc.) were analyzed. The available data on the functionalization of nanoporous carbons, particularly through the doping with heteroatoms (N, P, B, etc.) were summarized.

Keywords: porous carbons, nanostructure, matrix synthesis, template, activation, functionalization

ЛІТЕРАТУРА

1. Sakintuna B., Yürüm Y. Templated porous carbons: a review article // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – V. 44, N 9. – P. 2893–2902.
2. Kyotani T. Control of pore structure in carbon // *Carbon*. – 2000. – V. 38, N 2. – P. 269–286.
3. Foley H.C. Carbogenic molecular sieves: synthesis, properties and applications // *Microporous Materials*. – 1995. – V. 4, N 6. – P. 407–433.
4. Subramoney S. Novel nanocarbons – structure, properties, and potential applications // *Advanced Materials*. – 1998. – V. 10, N 15. – P. 1157–1171.
5. Villar-Rodil S., Suarez-Garcia F., Paredes J.I. et al. Activated carbon materials of uniform porosity from polyaramid fibers // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17, N 24. – P. 5893–5908.
6. Xia Y. D., Mokaya R. Ordered mesoporous carbon hollow spheres nanocast using mesoporous silica via chemical vapor deposition // *Advanced materials*. – 2004. – V. 16, N 11. – P. 886–891.
7. Lee J., Kim J., Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18, N 16. – P. 2073–2094.
8. Burket C.L., Rajagopalan R., Foley H.C. Synthesis of nanoporous carbon with pre-

- graphitic domains // *Carbon*. – 2007. – V. 45, N 11. – P. 2307–2310.
9. *Ryoo R., Joo S.H., Jun S.* Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103, N 37. – P. 7743–7746.
 10. *Liang C., Dai S.* Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding interaction // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128, N 16. – P. 5316–5317.
 11. *Yoon S.B., Kim J.Y., Yu J.S.* A direct template synthesis of nanoporous carbons with high mechanical stability using as-synthesized MCM-48 hosts // *Chemical Communications*. – 2002. – N 14. – P. 1536–1537.
 12. *Kim J., Lee J., Hyeon T.* Direct synthesis of uniform mesoporous carbons from the carbonization of as-synthesized silica/triblock copolymer nanocomposites // *Carbon*. – 2004. – V. 42, N 12. – P. 2711–2719.
 13. *Meng Y., Gu D., Zhang F. et al.* Ordered mesoporous polymers and homologous carbon frameworks: amphiphilic surfactant templating and direct transformation // *Angewandte Chemie*. – 2005. – V. 117, N 43. – P. 7215–7221.
 14. *Han S., Kim M., Hyeon T.* Direct fabrication of mesoporous carbons using *in-situ* polymerized silica gel networks as a template // *Carbon*. – 2003. – V. 41, N 8. – P. 1525–1532.
 15. *Hu Q., Pang J., Wu Z., Lu Y.* Tuning pore size of mesoporous carbon via confined activation process // *Carbon*. – 2006. – V. 44, N 7. – P. 1349–1352.
 16. *Li Z., Jaroniec M.* Colloidal imprinting: a novel approach to the synthesis of mesoporous carbons // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123, N 37. – P. 9208–9209.
 17. *Kawashima D., Aihara T., Kobayashi Y. et al.* Preparation of mesoporous carbon from organic polymer/silica nanocomposite // *Chemistry of Materials*. – 2000. – V. 12, N 11. – P. 3397–3401.
 18. *Pang J., Ford C., Tan G. et al.* Synthesis of mesoporous carbon using enzymatically polymerized polyphenolic precursor and simultaneously assembled silica template // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2005. – V. 85, N 3. – P. 293–296.
 19. *Yoon S.B., Chai G.S., Kang S.K. et al.* Graphitized pitch-based carbons with ordered nanopores synthesized by using colloidal crystals as templates // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127, N 12. – P. 4188–4189.
 20. *Ryoo R., Joo S.H., Jun S.* Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103, N 37. – P. 7743–7746.
 21. *Joo S.H., Choi S.J., Oh I. et al.* Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles // *Nature*. – 2001. – V. 412, N 6843. – P. 169–172.
 22. *Oh S. M., Kim K.* Synthesis of a new mesoporous carbon and its application to electrochemical double-layer capacitors // *Chemical Communications*. – 1999. – N 21. – P. 2177–2178.
 23. *Lu A.H., Schüth F.* Nanocasting: a versatile strategy for creating nanostructured porous materials // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18, N 14. – P. 1793–1805.
 24. *Bansal C.R., Donnet J.B., Stoeckli F.* *Active Carbon*, New York: Marcel Dekker, 1988, – 482 p.
 25. *Kyotani T.* Control of pore structure in carbon // *Carbon*. – 2000. – V. 38, N 2. – P. 269–286.
 26. *Miura K., Hayashi J., Hashimoto K.* Production of molecular sieving carbon through carbonization of coal modified by organic additives // *Carbon*. – 1991. – V. 29, N 4. – P. 653–660.
 27. *Nakagawa H., Watanabe K., Harada Y. et al.* Control of micropore formation in the carbonized ion exchange resin by utilizing pillar effect // *Carbon*. – 1999. – V. 37, N 9. – P. 1455–1461.
 28. *Cheng F., Liang J., Zhao J. et al.* Biomass waste-derived microporous carbons with controlled texture and enhanced hydrogen uptake // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20, N 5. – P. 1889–1895.
 29. *Oya A., Yoshida S., Alcaniz-Monge J. et al.* Formation of mesopores in phenolic resin-derived carbon fiber by catalytic activation using cobalt // *Carbon*. – 1995. – V. 33, N 8. – P. 1085–1090.

30. *Khalili N.R., Campbell M., Sandi G. et al.* Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation // *Carbon*. – 2000. – V. 38, N 14. – P. 1905–1915.
31. *Ozaki J., Endo N., Ohizumi W. et al.* Novel preparation method for the production of mesoporous carbon fiber from a polymer blend // *Carbon*. – 1997. – V. 35, N 7. – P. 1031–1033.
32. *Tamon H., Ishizaka H., Araki T. et al.* Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels // *Carbon*. – 1998. – V. 36, N 9. – P. 1257–1262.
33. *Li Z., Jaroniec M.* Colloidal imprinting: a novel approach to the synthesis of mesoporous carbons // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – V. 123, N 37. – P. 9208–9209.
34. *Li Z., Jaroniec M.* Mesoporous carbons synthesized by imprinting ordered and disordered porous structures of silica particles in mesophase pitch // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108, N 3. – P. 824–826.
35. *Li Z., Jaroniec M., Lee Y.J. et al.* High surface area graphitized carbon with uniform mesopores synthesised by a colloidal imprinting method // *Chemical Communications*. – 2002. – N 13. – P. 1346–1347.
36. *Günther D., Beckmann J., Schöneich M. et al.* Porous concrete as a template for the synthesis of porous carbon materials // *Carbon*. – 2012. – V. 50, N 8. – P. 3096–3098.
37. *Lv Y., Gan L., Liu M. et al.* A self-template synthesis of hierarchical porous carbon foams based on banana peel for supercapacitor electrodes // *Journal of Power Sources*. – 2012. – V. 209. – P. 152–157.
38. *Fuertes A.B.* Template synthesis of mesoporous carbons with a controlled particle size // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – V. 13, N 12. – P. 3085–3088.
39. *Kyotani T.* Synthesis of various types of nano carbons using the template technique // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2006. – V. 79, N 9. – P. 1322–1337.
40. *Wan Y., Shi Y., Zhao D.* Supramolecular aggregates as templates: ordered mesoporous polymers and carbons // *Chemistry of Materials*. – 2007. – V. 20, N 3. – P. 932–945.
41. *Schüth F.* Endo- and exotemplating to create high-surface-area inorganic materials // *Angewandte Chemie, International Edition*. – 2003. – V. 42, N 31. – P. 3604–3622.
42. *Thomas A., Goettmann F., Antonietti M.* Hard templates for soft materials: creating nanostructured organic materials // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20, N 3. – P. 738–755.
43. *Knox J.H., Kaur B., Millward G.R.* Structure and performance of porous graphitic carbon in liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 1986. – V. 352. – P. 3–25.
44. *Vix-Guterl C., Saadallah S., Vidal L. et al.* Template synthesis of a new type of ordered carbon structure from pitch // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – V. 13, N 10. – P. 2535–2539.
45. *Kyotani T., Nagai T., Inoue S. et al.* Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels // *Chemistry of Materials*. – 1997. – V. 9, N 2. – P. 609–615.
46. *Kyotani T., Ma Z., Tomita A.* Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites // *Carbon*. – 2003. – V. 41, N 7. – P. 1451–1459.
47. *Rodriguez-Mirasol J., Cordero T., Radovic L.R. et al.* Structural and textural properties of pyrolytic carbon formed within a microporous zeolite template // *Chemistry of Materials*. – 1998. – V. 10, N 2. – P. 550–558.
48. *Ma Z., Kyotani T., Tomita A.* Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite // *Chemical Communications*. – 2000. – N 23. – P. 2365–2366.
49. *Jun S., Joo S.H., Ryoo R. et al.* Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – V. 122, N 43. – P. 10712–10713.
50. *Xia Y. D., Mokaya R.* Ordered mesoporous carbon hollow spheres nanocast using mesoporous silica via chemical vapor deposition // *Advanced Materials*. – 2004. – V. 16, N 11. – P. 886–891.
51. *Xia Y., Yang Z., Mokaya R.* Mesostructured hollow spheres of graphitic N-doped carbon nanocast from spherical mesoporous silica // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108, N 50. – P. 19293–19298.

52. Lu A., Kiefer A., Schmidt W. et al. Synthesis of polyacrylonitrile-based ordered mesoporous carbon with tunable pore structures // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V. 16, N 1. – P. 100–103.
53. Alvarez S., Fuertes A.B. Template synthesis of mesoporous carbons with tailorable pore size and porosity // *Carbon*. – 2004. – V. 42, N 2. – P. 433–436.
54. Zakhidov A.A., Baughman R.H., Iqbal Z. et al. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths // *Science*. – 1998. – V. 282, N 5390. – P. 897–901.
55. Yu J.S., Kang S., Yoon S.B. et al. Fabrication of ordered uniform porous carbon networks and their application to a catalyst supporter // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – V. 124, N 32. – P. 9382–9383.
56. Baumann T.F., Satcher J.H. Homogeneous incorporation of metal nanoparticles into ordered macroporous carbons // *Chemistry of Materials*. – 2003. – V. 15, N 20. – P. 3745–3747.
57. Álvaro M., Aienzar P., Bourdelande J.L. et al. Photochemistry of single wall carbon nanotubes embedded in a mesoporous silica matrix // *Chemical Communications*. – 2002. – N 24. – P. 3004–3005.
58. Su F., Zhao X.S., Lv L. et al. Synthesis and characterization of microporous carbons templated by ammonium-form zeolite Y // *Carbon*. – 2004. – V. 42, N 14. – P. 2821–2831.
59. Meyers C.J., Shah S.D., Patel S.C. et al. Templated synthesis of carbon materials from zeolites (Y, beta, and ZSM-5) and a montmorillonite clay (K10): Physical and electrochemical characterization // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105, N 11. – P. 2143–2152.
60. Yang Z., Xia Y., Mokaya R. Hollow shells of high surface area graphitic N-doped carbon composites nanocast using zeolite templates // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2005. – V. 86, N 1. – P. 69–80.
61. Hou P.X., Orikasa H., Yamazaki T. et al. Synthesis of nitrogen-containing microporous carbon with a highly ordered structure and effect of nitrogen doping on H₂O adsorption // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17, N 20. – P. 5187–5193.
62. Liang C., Li Z., Dai S. Mesoporous carbon materials: synthesis and modification // *Angewandte Chemie, International Edition*. – 2008. – V. 47, N 20. – P. 3696–3717.
63. Lee J., Kim J., Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18, N 16. – P. 2073–2094.
64. Stein A., Wang Z., Fierke M.A. Functionalization of porous carbon materials with designed pore architecture // *Advanced Materials*. – 2009. – V. 21, N 3. – P. 265–293.
65. Yang H., Zhao D. Synthesis of replica mesostructures by the nanocasting strategy // *Journal of Materials Chemistry*. – 2005. – V. 15, N 12. – P. 1217–1231.
66. Xia Y., Yang Z., Mokaya R. Templated nanoscale porous carbons // *Nanoscale*. – 2010. – V. 2, N 5. – P. 639–659.
67. Лысенко Н.Д., Швець А.В., Яремов П.С., Ильин В.Г. Влияние условий матричной карбонизации сахарозы на структуру и адсорбционные свойства мезопористых углеродных материалов // *Теор. exper. химия*. – 2008. – Т. 44, № 6. – С. 365–370.
68. Лысенко Н.Д., Опанасенко М.В., Яремов П.С. и др. Особенности матричной карбонизации углеродсодержащих прекурсоров различной природы в кремнеземных ММС типа SBA-15 и KIT-6 // *Теор. exper. химия*. – 2010. – Т. 46, № 1. – С. 51–57.
69. Лысенко Н.Д., Яремов П.С., Швець А.В., Ильин В.Г. Влияние химического и структурного модифицирования на адсорбцию водорода углеродными мезопористыми молекулярными ситами // *Теор. exper. химия*. – 2009. – Т. 45, № 6. – С. 365–370.
70. Lillo-Ródenas M. A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism // *Carbon*. – 2003. – V. 41, N 2. – P. 267–275.
71. Carvalho A.P., Gomes M., Mestre A.S. et al. Activated carbons from cork waste by chemical activation with K₂CO₃: Application to adsorption of natural gas components // *Carbon*. – 2004. – V. 42, N 3. – P. 672–674.
72. Hayashi J., Uchibayashi M., Horikawa T. et al. Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K₂CO₃ // *Carbon*. – 2002. – V. 40, N 15. – P. 2747–2752.

73. *Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F.* Role of chemical activation in the development of carbon porosity // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2004. – V. 241, N 1. – P. 15–25.
74. *Yorgun S., Vural N., Demiral H.* Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2009. – V. 122, N 1. – P. 189–194.
75. *Bagheri N., Abedi J.* Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide // *Chemical Engineering Research and Design.* – 2009. – V. 87, N 8. – P. 1059–1064.
76. *Qian Q., Machida M., Tatsumoto H.* Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation // *Bioresource Technology.* – 2007. – V. 98, N 2. – P. 353–360.
77. *Bouchelta C., Medjram M.S., Bertrand O. et al.* Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* – 2008. – V. 82, N 1. – P. 70–77.
78. *Guo Y., Rockstraw D.A.* Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation // *Carbon.* – 2006. – V. 44, N 8. – P. 1464–1475.
79. *Nakagawa Y., Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F.* Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂ // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2007. – V. 103, N 1. – P. 29–34.
80. *Wang H., Zhong Y., Li Q. et al.* Cationic starch as a precursor to prepare porous activated carbon for application in supercapacitor electrodes // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2008. – V. 69, N 10. – P. 2420–2425.
81. *Rodríguez-Reinoso F., Nakagawa Y., Silvestre-Albero J. et al.* Correlation of methane uptake with microporosity and surface area of chemically activated carbons // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2008. – V. 115, N 3. – P. 603–608.
82. *Bhat V.V., Contescu C.I., Gallego N.C. et al.* Atypical hydrogen uptake on chemically-activated, ultramicroporous carbon // *Carbon.* – 2010. – V. 48, N 5. – P. 1331–1340.
83. *Armandi M., Bonelli B., Geobaldo F. et al.* Nanoporous carbon materials obtained by sucrose carbonization in the presence of KOH // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2010. – V. 132, N 3. – P. 414–420.
84. *Grzyb B., Hildenbrand C., Berthon-Fabry S. et al.* Functionalisation and chemical characterisation of cellulose-derived carbon aerogels // *Carbon.* – 2010. – V. 48, N 8. – P. 2297–2307.
85. *Xu B., Peng L., Wang G. et al.* Easy synthesis of mesoporous carbon using nano-CaCO₃ as template // *Carbon.* – 2010. – V. 48, N 8. – P. 2377–2380.
86. *Shcherban N.D., Yaremov P.S., Ilyin V.G. et al.* Influence of the method of activation on the structural and sorption properties of the products of carbonization of sucrose // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* – 2014. – V. 107. – P. 155–164.
87. *Murzin D.Y., Murzina E.V., Tokarev A. et al.* Arabinogalactan hydrolysis and hydrolytic hydrogenation using functionalized carbon materials // *Catalysis Today.* – 2014. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.07.019
88. Гемосорбция при лечении острой лучевой болезни / Авт.: К.С. Терновой и др. – Киев: Наукова думка, 1983. – 188 с.
89. *Карпель Н.Т.* Возможности терапевтического действия медицинских сорбентов на основе активированных углей // *Эфферент. терапия.* – 1995. – Т. 1, № 4. – С. 11–18.
90. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах» / Под редакцией академика НАН Украины В.В. Стрелко. – Киев: Наукова думка, 2008; Глава 1: Механизм влияния гетероатомов на химию активных углей – В.В. Стрелко. – С. 5–44.
91. *Leon C.A., Leon J.D., Radovic L.R.* // *Chemistry and Physics of Carbon* / – V. 24 / Ed. By P.A. Thrower. – New York; Basel; Hong Kong: M.Dekker, 1992. – 83 p.
92. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. – Киев: Наук. думка, 1981. – 200 с.
93. *Mrozowski S.* Electronic properties and band model of carbons // *Carbon.* – 1971. – V. 9, N 2. – P. 97–109.
94. *Strelko V.V.* The effect of nitrogen in the carbon matrix on the donor-acceptor and

- catalytic activity of activated carbons in electron transfer reactions // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 1999. – V. 35, N 6. – P. 315–318.
95. *Strelko V.V., Kuts V.S., Thrower P.A.* On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions // *Carbon*. – 2000. – V. 38, N 10. – P. 1499–1503.
 96. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах» / под редакцией академика НАН Украины В.В. Стрелко. – Киев: Наукова думка, 2008; Глава 5: С.С. Ставицкая. Кислотно-основный катализ на окисленных углях. – С. 108–128.
 97. *Скрипник З.Д., Стражеско Д.Н.* Теория ионного обмена и хроматографии. – Москва: Наука, 1968. – С. 32–36.
 98. *Стражеско Д.Н.* Электрофизические свойства активных углей и механизм процессов, проходящих на их поверхности // *Адсорбция и адсорбенты*. – 1976. – Вып. 4. – С. 3–14.
 99. *Стражеско Д.Н., Скрипник З.Д., Тарковская И.А.* Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. – Пермь, 1969. – Ч. 1. – С. 110–125.
 100. *Тарковская И.А., Ставицкая С.С.* Свойства и применение окисленных углей // *Рос. хим. журн.* – 1995. – Т. 39, № 6. – С. 44–51.
 101. *Тарковская И.А., Ставицкая С.С.* Влияние количества сорбированных ионов и форм их связывания с углеродной поверхностью на каталитическую активность в реакциях этерификации и гидролиза // *Теорет и эксперим. химия*. – 1997. – Т. 33, № 3. – С. 175–179.
 102. *Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П.* Металлозамещенные угольные катализаторы для очистки и анализа природных и сточных вод // *Химия и технология воды*. – 1997. – Т. 19, № 2. – С. 143–149.
 103. *Тарковская И.А., Ставицкая С.С.* Каталитическое действие металлосодержащих углеродных материалов в реакциях кислотного типа // *Укр. хим. журн.* – 1998. – Т. 64, № 2. – С. 96–101.
 104. *Ставицкая С.С., Тарковская И.А., Петренко Т.П.* Основные факторы, определяющие каталитические свойства активных углей // *Теорет и эксперим. химия*. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 336–344.
 105. *Wu X., Radovic L.R.* *Ab initio* molecular orbital study on the electronic structures and reactivity of boron-substituted carbon // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2004. – V. 108, N 42. – P. 9180–9187.
 106. *Morita T., Takami N.* Characterization of oxidized boron-doped carbon fiber anodes for Li-ion batteries by analysis of heat of immersion // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 49, N 16. – P. 2591–2599.
 107. *Shiraishi S., Kibe M., Yokoyama T. et al.* Electric double layer capacitance of multi-walled carbon nanotubes and B-doping effect // *Applied Physics A*. – 2006. – V. 82, N 4. – P. 585–591.
 108. *Zhong D.H., Sano H., Uchiyama Y. et al.* Effect of low-level boron doping on oxidation behavior of polyimide-derived carbon films // *Carbon*. – 2000. – V. 38, N 8. – P. 1199–1206.
 109. *Jeong Y., Mike Chung T.C.* The synthesis and characterization of a super-activated carbon containing substitutional boron (BC_x) and its applications in hydrogen storage // *Carbon*. – 2010. – V. 48, N 9. – P. 2526–2537.
 110. *Arutyunyan N.R., Arenal R., Obraztsova E.D. et al.* Incorporation of boron and nitrogen in carbon nanomaterials and its influence on their structure and opto-electronical properties // *Carbon*. – 2012. – V. 50, N 3. – P. 791–799.
 111. *Wang D.W., Li F., Chen Z.G. et al.* Synthesis and electrochemical property of boron-doped mesoporous carbon in supercapacitor // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20, N 22. – P. 7195–7200.
 112. *Paraknowitsch J.P., Thomas A.* Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications // *Energy & Environmental Science*. – 2013. – V. 6, N 10. – P. 2839–2855.
 113. *Wang L., Yang F.H., Yang R.T.* Hydrogen storage properties of B- and N-doped microporous carbon // *AIChE Journal*. – 2009. – V. 55, N 7. – P. 1823–1833.
 114. *Cao Y., Yu H., Tan J. et al.* Nitrogen-, phosphorous- and boron-doped carbon

- nanotubes as catalysts for the aerobic oxidation of cyclohexane // *Carbon*. – 2013. – V. 57. – P. 433–442.
115. *Zhai X., Song Y., Liu J. et al.* In-situ Preparation of boron-doped carbons with ordered mesopores and enhanced electrochemical properties in supercapacitors // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159, N 12. – P. E177–E182.
 116. *Bo X., Guo L.* Ordered mesoporous boron-doped carbons as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in alkaline solution // *Physical Chemistry & Chemical Physics*. – 2013. – V. 15, N 7. – P. 2459–2465.
 117. *Shcherban N.D., Filonenko S.M., Yaremov P.S. et al.* Synthesis and properties of B-containing nanoporous carbon // *Book of Abstracts of the International Research and Practice Conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2013)*, Bukovel, Ukraine, 25 August – 1 September 2013. – p. 160.
 118. *Lowell C.E.* Solid solution of boron in graphite // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1967. – V. 50, N 3. – P. 142–144.
 119. *Radovic L.R., Karra M., Skokova K. et al.* The role of substitutional boron in carbon oxidation // *Carbon*. – 1998. – V. 36, N 12. – P. 1841–1854.
 120. *Kim J., Choi M., Ryoo R.* Synthesis of mesoporous carbons with controllable N-content and their supercapacitor properties // *Bulletin-Korean Chemical Society*. – 2008. – V. 29, N 2. – P. 413–416.
 121. *Hulicova-Jurcakova D., Serebych M., Jin Y. et al.* Specific anion and cation capacitance in porous carbon blacks // *Carbon*. – 2010. – V. 48, N 6. – P. 1767–1778.
 122. *Frackowiak E.* Carbon materials for supercapacitor application // *Physical Chemistry & Chemical Physics*. – 2007. – V. 9, N 15. – P. 1774–1785.
 123. *Lota G., Grzyb B., Machnikowska H. et al.* Effect of nitrogen in carbon electrode on the supercapacitor performance // *Chemical & Physics Letters*. – 2005. – V. 404, N 1. – P. 53–58.
 124. *Hulicova D., Kodama M., Hatori H.* Electrochemical performance of nitrogen-enriched carbons in aqueous and non-aqueous supercapacitors // *Chemistry of Materials*. – 2006. – V. 18, N 9. – P. 2318–2326.
 125. *Lu A., Kiefer A., Schmidt W. et al.* Synthesis of polyacrylonitrile-based ordered mesoporous carbon with tunable pore structures // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V. 16, N 1. – P. 100–103.
 126. *Shin Y., Fryxell G.E., Johnson Ii C.A. et al.* Templated synthesis of pyridine functionalized mesoporous carbons through the cyclotrimerization of diethynylpyridines // *Chemistry of Materials*. – 2007. – V. 20, N 3. – P. 981–986.
 127. *Vinu A., Ariga K., Mori T. et al.* Preparation and characterization of well-ordered hexagonal mesoporous carbon nitride // *Advanced Materials*. – 2005. – V. 17, N 13. – P. 1648–1652.
 128. *Vinu A., Terrones M., Golberg D. et al.* Synthesis of mesoporous BN and BCN exhibiting large surface areas via templating methods // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17, N 24. – P. 5887–5890.
 129. *Yang Z., Xia Y., Sun X. et al.* Preparation and hydrogen storage properties of zeolite-templated carbon materials nanocast via chemical vapor deposition: effect of the zeolite template and nitrogen doping // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – V. 110, N 37. – P. 18424–18431.
 130. *Xia Y., Mokaya R.* Generalized and facile synthesis approach to N-doped highly graphitic mesoporous carbon materials // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17, N 6. – P. 1553–1560.
 131. *Yang C.M., Weidenthaler C., Spliethoff B. et al.* Facile template synthesis of ordered mesoporous carbon with polypyrrole as carbon precursor // *Chemistry of Materials*. – 2005. – V. 17, N 2. – P. 355–358.
 132. *Hao G.P., Li W.C., Qian D. et al.* Rapid synthesis of nitrogen-doped porous carbon monolith for CO₂ capture // *Advanced Materials*. – 2010. – V. 22, N 7. – P. 853–857.
 133. *Wei J., Zhou D., Sun Z. et al.* A Controllable synthesis of rich nitrogen-doped ordered mesoporous carbon for CO₂ capture and supercapacitors // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – V. 23, N 18. – P. 2322–2328.
 134. *White R.J., Antonietti M., Titirici M.M.* Naturally inspired nitrogen doped porous carbon // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – V. 19, N 45. – P. 8645–8650.
 135. *Horikawa T., Sakao N., Sekida T. et al.* Preparation of nitrogen-doped porous carbon by ammonia gas treatment and the effects of N-doping on water adsorption // *Carbon*. – 2012. – V. 50, N 5. – P. 1833–1842.

136. Guo H., Gao Q. Boron and nitrogen co-doped porous carbon and its enhanced properties as supercapacitor // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 186. – N 2. – P. 551–556.
137. Xu B., Hou S., Cao G. et al. Sustainable nitrogen-doped porous carbon with high surface areas prepared from gelatin for supercapacitors // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22, N 36. – P. 19088–19093.
138. Chen X.Y., Chen C., Zhang Z.J. et al. Nitrogen-doped porous carbon for supercapacitor with long-term electrochemical stability // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 230. – P. 50–58.
139. Xu B., Duan H., Chu M. et al. Facile synthesis of nitrogen-doped porous carbon for supercapacitors // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – V. 1, N 14. – P. 4565–4570.
140. Kang K.Y., Lee B.I., Lee J.S. Hydrogen adsorption on nitrogen-doped carbon xerogels // *Carbon*. – 2009. – V. 47, N 4. – P. 1171–1180.
141. Gorgulho H.F., Gonçalves F., Pereira M.F.R. et al. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels // *Carbon*. – 2009. – V. 47, N 8. – P. 2032–2039.
142. Журавский С.В., Картель М.Т., Ласло К., Тарасенко Ю.А. Получение и пористая структура синтетических азотсодержащих углей на основе стиролдивинилбензольного сополимера // *Поверхность*. – 2009. – Вып. 1(16). – С. 78–86.
143. Shcherban N.D., Filonenko S.M., Yaremov P.S. et al. Synthesis and physical–chemical properties of N-containing nanoporous carbons // *Journal of Materials Science*. – 2014. – V. 49, N 12. – P. 4354–4362.
144. Okada K., Yamamoto N., Kameshima Y. et al. Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 262, N 1. – P. 179–193.
145. Benaddi H., Legras D., Rouzaud J.N. et al. Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid // *Carbon*. – 1998. – V. 36, N 3. – P. 306–309.
146. Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M. Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons // *Carbon*. – 1999. – V. 37, N 8. – P. 1207–1214.
147. Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., Caturla F. et al. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid // *Carbon*. – 1995. – V. 33, N 8. – P. 1105–1113.
148. MacDonald J.A.F., Quinn D.F. Adsorbents for methane storage made by phosphoric acid activation of peach pits // *Carbon*. – 1996. – V. 34, N 9. – P. 1103–1108.
149. Girgis B.S., Ishak M.F. Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid // *Materials Letters*. – 1999. – V. 39, N 2. – P. 107–114.
150. Seron A., Benaddi H., Beguin F. et al. Sorption and desorption of lithium ions from activated carbons // *Carbon*. – 1996. – V. 34, N 4. – P. 481–487.
151. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A. et al. Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties // *Carbon*. – 2002. – V. 40, N 9. – P. 1493–1505.
152. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martínez-Alonso A. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin // *Carbon*. – 2005. – V. 43, N 14. – P. 2857–2868.
153. Сыч Н.В., Трофименко С.И., Викарчук В.М. и др. Сорбция ионов тяжелых металлов активными углями, полученными химическим активированием кизиловой косточки // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2011. – Т. 2, № 2. – С. 213–218.
154. Сыч Н.В., Стрелко В.В., Цыба Н.Н., Пузий А.М. Влияние количества ортофосфорной кислоты на развитие пористой структуры углей при химическом активировании кукурузных кочеръжек // *Доп. НАН України*. – 2009. – № 7. – С. 144–148.
155. Lysenko N.D., Yaremov P.S., Ovcharova M.V., Ilyin V.G. Highly acidic phosphorus-containing porous carbons: synthesis and physicochemical properties // *Journal of Materials Science*. – 2012. – V. 47, N 7. – P. 3089–3095.

Надійшла 05.11.2014, прийнята 26.11.2014