



Модифицирование медью углеродных сорбентов для восстановительной сорбции кислорода

Булгакова Н.С., Чайка М.Ю., Кравченко Т.А.,
Полянский Л.Н., Крысанов В.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Аннотация

В работе получены медьсодержащие композиты на основе синтетического угля СКС-3 и природного активированного угля БАУ. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что частицы металла, химически осажденные на углеродную матрицу СКС-3, имеют размер от 500 нм до 5 мкм, а частицы меди, полученные на материале БАУ, – от 100 до 500 нм. Обнаружено, что природа восстановителя и углеродной матрицы оказывает влияние на форму и распределение частиц ультрадисперсной меди в объеме и на поверхности носителя. При увеличении количества циклов насыщения сорбента ионами меди Cu^{2+} с последующим их химическим восстановлением содержание меди возрастает до предельной величины (1.02-1.08 ммоль/см³). Внедрение ультрадисперсного металла приводит к существенному увеличению скорости восстановительной сорбции молекулярного кислорода, растворенного в воде. На начальном этапе процесс протекает на поверхности зерна композита, а со временем процесс переходит в объем гранул

Введение

Перспектива использования углеродных матриц в качестве носителей микро- и нанодисперсных частиц металлов обусловлена стабилизирующим действием данных материалов [1,2]. Электронпроводящие свойства углеродной матрицы и развитая поверхность нанесенного металла делают возможным использование композитов в качестве электрокатализаторов [3,4], электрохимических накопителей энергии [5], аккумуляторов газообразного водорода [6]. Модифицирование углеродных носителей металлом повышает их кислородопоглотительную способность, что связано не только с восстановительными свойствами активных углей (АУ), но и высокой реакционной способностью дисперсного металла. Медьсодержащие композиты могут быть синтезированы на основе отработанных АУ [7], в отличие от специально создаваемых кислородопоглотителей – электронообменников с функциональными хинон-гидрохинонными группами, медьгидразинсодержащих электронообменников, медь- и висмутсодержащих электроноинообменников на основе ионообменников и углей [8, 9]. В [10] показано, что активированный катодным током уголь марки СКС-3 проявляет сорбционную способность по отношению к растворенному в водных средах молекулярному кислороду, что позволяет использовать данный материал в технологии непрерывного обескислороживания.

Для композитов на основе углеродных матриц (промышленные марки электроноинообменников ЭИ-5, ЭИ-5у, ЭИ-12, ЭИ-15) в основном свойственен внутридиффузионный механизм сорбции растворенного в воде кислорода, что обусловлено

замедленностью транспорта кислорода через окисленную часть гранулы материала [11]. Кроме того, показано [10], что при поглощении молекулярного кислорода катодно активированным углем СКС-3, скорость процесса может лимитировать собственная окислительно-восстановительная реакция между гидрохинонными группами угля и кислородом.

Установление влияния природы углеродной матрицы, восстановителя на количество и размер частиц осажденной меди, исследование восстановительной сорбции растворенного в воде кислорода полученными композитами составило цель настоящей работы.

Эксперимент

В качестве исходных активных углей для синтеза медьсодержащих композитов использовался синтетический уголь СКС-3 сферической грануляции с микро-мезопористой структурой, а также активный природный уголь марки БАУ с макропористой структурой. Основные свойства углеродных матриц представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики углеродных носителей. V_s – общий объем сорбционного пространства; $V_{ми}$ – объем микропор; $V_{ме}$ – объем мезопор [12-14]

Углеродная матрица	Объем пор, см ³ /г			размер гранул сорбента, мм	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Сорбционная объемная емкость, мг-экв/г	
	V_s	$V_{ми}$	$V_{ме}$			по 0.1 М HCl	по 0.1 М NaOH
СКС-3	0.89	0.32	0.42	0.5-1.0	1040	0.80	0.35
БАУ	0.42	0.36	0.06	3.5-5.0	720	0.40	0.17

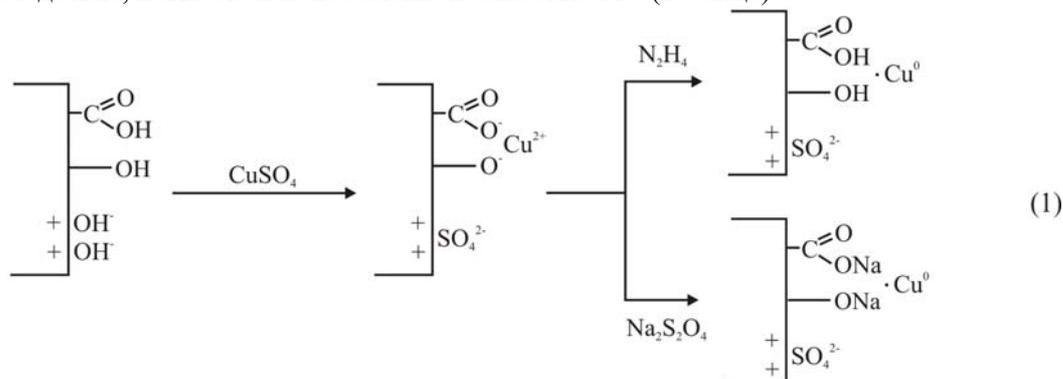
Осаждение меди осуществляли путем обработки углеродных матриц 6% раствором сульфата меди $CuSO_4$ (операция насыщения) и последующей обработкой раствором восстановителя (операция восстановления) с промежуточной отмывкой дистиллированной обескислороженной водой. В качестве восстановителей использовали 5% щелочной (2.5% NaOH) раствор дитионита натрия $Na_2S_2O_4$ и 11.2% щелочной (13.5% NaOH) раствор сернокислого гидразина $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. Количество осажденной меди в композитах оценивалось методом инверсионной вольтамперометрии, для чего металлсодержащий уголь предварительно обрабатывали 10% HNO_3 по методике [15].

Исследование электрохимической активности синтетического угля СКС-3 выполняли при циклической развертке потенциала в растворах 0.1М H_2SO_4 и 0.1М $CuSO_4$ + 0.1М H_2SO_4 , предварительно очищенных от кислорода током аргона, в стандартной трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. Для поляризации одной гранулы СКС-3 использовали пастовый электрод, конструкция которого описана в [16]. В работе использовали реактивы марки х.ч. (Диа·М). Для нахождения скорости поглощения молекулярного кислорода из воды композитом использовали газометрический метод. Схема установки для газометрического определения скорости редокс-сорбции описана в [17]. Поверхность и объем образцов синтезируемых композитов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6380LV (Япония) при увеличении 1500-15000 крат и ускоряющем напряжении 20кВ.

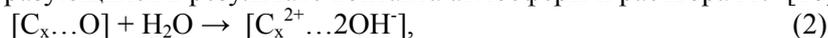
Результаты и обсуждение

Возможность извлечения ионов металлов с их последующим восстановлением связана с особенностями поведения АУ как сорбционной матрицы, для которой характерны катионный обмен за счет образования поверхностных комплексов металлов различной прочности с кислородсодержащими поверхностными функциональными группами (КПФГ),

анионный обмен, а также самопроизвольное восстановление ионов металла за счет электронодонорных свойств АУ [18,19]. Наиболее сильно катионообменные свойства выражены у окисленных АУ, что обусловлено наличием карбоксильных и фенольных групп. Обработка окисленных СКС-3 и БАУ раствором сульфата меди приводит к образованию комплексов с ионами меди Cu^{2+} по реакции (1). После последующей обработки раствором гидразина или дитионитом натрия на поверхности угольных гранул визуально не наблюдается металлическая медь, что связано с малой концентрацией КПФГ и, как следствие, невысокой ионообменной емкостью АУ (таблица).



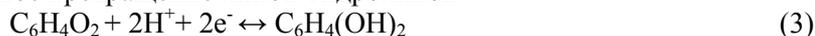
Обмен ионов OH^- , образующихся в результате контакта атмосферы и раствора АУ [18]



где $[\text{C}_x^{2+} \dots 2\text{OH}^-]$ – положительно заряженная поверхность АУ с ионами OH^- в наружной обкладке двойного электрического слоя, на катионы меди не происходит, так как в сульфатных растворах ионы Cu^{2+} находятся преимущественно в свободном состоянии.

Самопроизвольное восстановление ионов металла на АУ обусловлено электронодонорными свойствами углеродной матрицы, которые определяются разностью потенциалов нулевого заряда и стационарного. Данный путь возможен для ионов благородных металлов, сорбирующихся на активных центрах поверхности АУ с образованием поверхностных комплексов с элементами π -системы углеродного носителя [14,20]. Ионы меди самопроизвольно не восстанавливаются на поверхности АУ, так как равновесный потенциал превращения $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ отрицательнее рабочего потенциала поверхности углеродной матрицы [21]. В результате предварительной обработки АУ восстановителем ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, N_2H_4) происходит образование визуально наблюдаемой металлической меди на поверхности гранул углеродных матриц после погружения в раствор CuSO_4 .

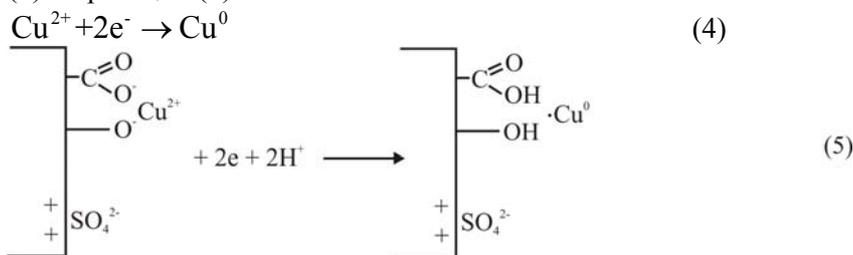
Согласно [10] на поверхности АУ в окисленной форме зафиксированы ИК-спектры хинонных (1675 см^{-1}), фенольных (1410 см^{-1}), карбонильных (1700 см^{-1} и $2500\text{-}3300 \text{ см}^{-1}$) групп. После катодной активации угольного материала интенсивность поглощения в области (1675 см^{-1}), соответствующая хинону, снижается, а в ИК-спектре катодно восстановленного угля появляются максимумы поглощения вблизи волновых чисел (3360 см^{-1}) и в интервале ($1150\text{-}1290 \text{ см}^{-1}$), характерные для гидрохинона. Окислительно-восстановительное превращение хинон-гидрохинон



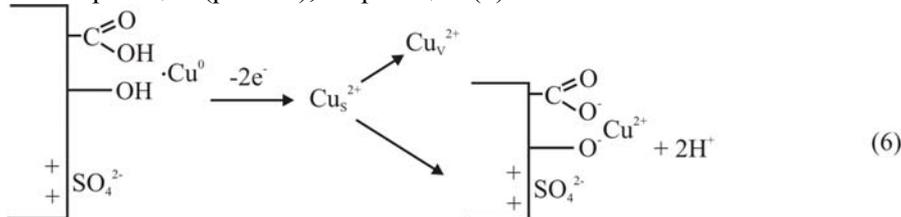
наблюдается в результате поляризации гранулы СКС-3 (рис. 1а). Аналогично циклической вольтамперной кривой, полученной на графитовом электроде в растворе 0.01M хингидрон + 0.1M H_2SO_4 , анодная и катодная ветви поляризационной кривой, снятой на грануле СКС-3, симметричны, что указывает на обратимость реакции окисления гидрохинонных и восстановления хинонных групп (3) в синтетическом угле. Отсутствие катодного и анодного пиков обусловлено протеканием окислительно-восстановительного превращения хинон-гидрохинон в объеме полимерной гранулы СКС-3. Таким образом, увеличение тока реакции (3) при поляризации гранулы СКС-3 в сравнении с графитовой подложкой (рис. 1в) обусловлено протеканием процессов электровосстановления и электроокисления хинонных и гидрохинонных групп. Катодная поляризация (или обработка восстановителем) позволяет

получить на поверхности и в порах угольной матрицы многочисленные активные центры и восстановительная способность АУ возрастает.

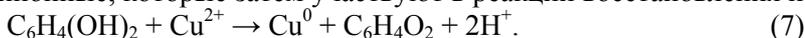
Введение в рабочий раствор ионов меди Cu^{2+} приводит к изменению формы вольтамперных кривых (рис. 2). При катодной поляризации происходит восстановление ионов Cu^{2+} как из объема раствора по реакции (4), так и поглощенных в результате ионного обмена (1) по реакции (5).



Протекание реакций (4) и (5) обуславливает увеличение тока катодной ветви кривой, при последующей развертке потенциала в анодном направлении происходит формирование анодного пика (А), который соответствует растворению меди, образовавшейся в результате катодной поляризации (рис. 2а), по реакции (6)



Часть образовавшихся ионов Cu^{2+} сорбируется угольной матрицей, основное же количество диффундирует в объем раствора. Как отмечалось выше, при катодной поляризации угольной матрицы происходит превращение хинонных групп в гидрохинонные, которые затем участвуют в реакции восстановления ионов Cu^{2+}



Таким образом, катодная поляризация АУ в растворе, содержащем ионы меди Cu^{2+} , приводит к формированию осадка меди в результате реакций (4), (5), (7). Предварительная химическая активация угольной матрицы электрическим током или восстановителем с последующей обработкой раствором, содержащим ионы меди Cu^{2+} , является наиболее эффективным способом создания композита металл-АУ. Однако, невозможно исключить частичную адсорбцию молекул восстановителя на поверхности АУ в стадии активации, которые в дальнейшем также участвуют в процессе восстановления ионов меди Cu^{2+} .

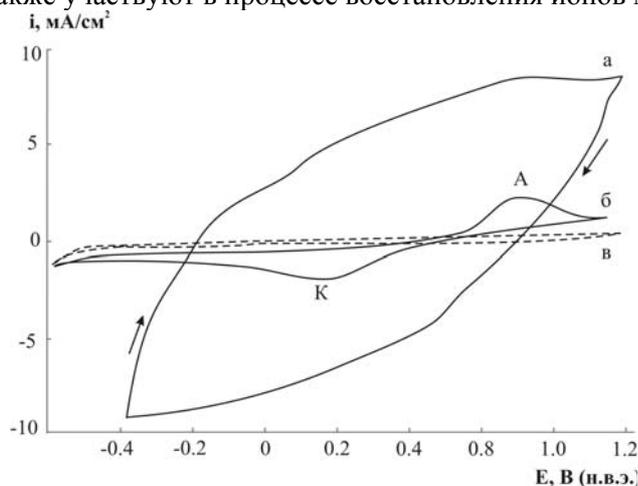


Рис.1. Циклические вольтамперные кривые: а) на синтетическом угле СКС-3 в растворе 0.1M H_2SO_4 ; б) на графитовом электроде в растворе 0.01M хингидрон + 0.1M H_2SO_4 ; в) фоновая кривая на графитовой подложке в растворе 0.1M H_2SO_4 . Деаэрация Ag . Скорость развертки потенциала $v=0.02\text{В/с}$, площадь электрода $S=0.0226\text{ см}^2$

Чередую операции химической активации угольной матрицы восстановителем и ионообменного насыщения раствором сульфата меди, можно получить композиты с различным содержанием металла. На рис.3 представлены зависимость содержания меди в углеродных носителях от числа проведенных циклов активации/насыщения с использованием различных восстановителей. Цикл активации/насыщения заключается в: обработке АУ восстановителем; отмывке избытка восстановителя обескислороженной дистиллированной водой; обработке 6% раствором сульфата меди CuSO_4 ; отмывке избытка раствора CuSO_4 обескислороженной дистиллированной водой.

Более высокие физико-химические характеристики синтетического угля СКС-3 (общий объем пор, удельная поверхность, сорбционная обменная емкость) в сравнении с БАУ (таблица) обуславливают значительное содержание меди в данном носителе. Для обоих угольных матриц характерна тенденция прекращения роста количества меди (ϵ_{Cu}) после третьего цикла активации/насыщения для СКС-3 и второго для БАУ. Для обоих угольных матриц характерна тенденция прекращения роста количества меди (ϵ_{Cu}) после третьего цикла активации/насыщения для СКС-3 и второго для БАУ. Данный факт прежде всего связан с первоначальным заполнением поверхности гранул частицами металла, которые в последующих циклах осаждения блокируют перенос восстановителя в объем угольного сорбента. Данное предположение подтверждается микрофотографиями, полученными для композитов на основе СКС-3 (рис. 4). При использовании гидразина в качестве восстановителя на поверхности АУ наблюдается образование геометрически более упорядоченных кристаллитов меди (рис.4а) в сравнении с образцами, полученными дитионитом натрия (рис.4б). Основное количество металла сосредоточено на поверхности сорбента, в объеме матрицы присутствуют отдельные дендритные образования меди (рис. 4в,г). Для активного угля марки БАУ сплошная металлизация поверхности при использовании гидразина не происходит (рис.5). На поверхности наблюдаются отдельные образования частиц меди, как и в случае СКС-3 в объеме угольной матрицы, равномерно распределенных частиц меди практически не имеется. Необходимо отметить, что в случае БАУ происходит образование более мелких частиц меди, обусловленное малой концентрацией ионов Cu^{2+} на поверхности сорбента вследствие невысоких сорбционных характеристик. Размеры частиц металла химически осажденных на углеродную матрицу СКС-3 имеют размер 500 нм - 5 мкм, а частицы меди полученные на материале БАУ 100 - 500 нм.

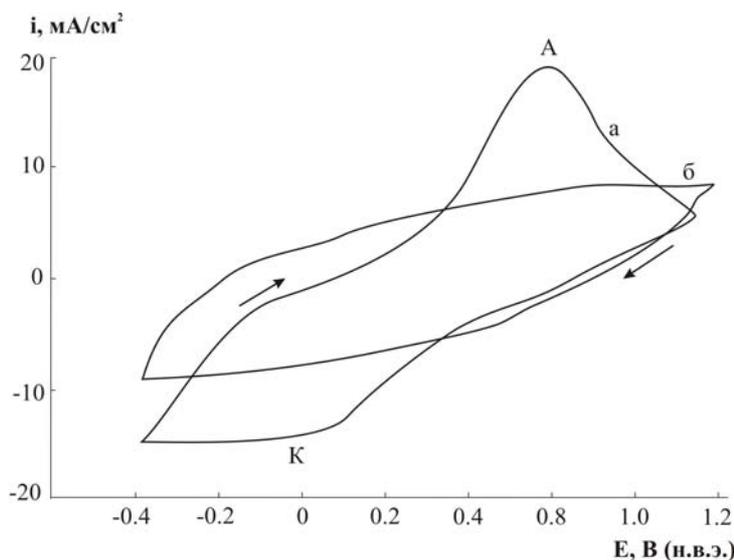


Рис.2. Циклические вольтамперные кривые на синтетическом угле СКС-3 в растворах: а – $0.1\text{M CuSO}_4 + 0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$; б – $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$. $v=0.02\text{В/с}$. Деаэрация Ar , $S_{\text{пл}}=0.0226\text{ см}^2$

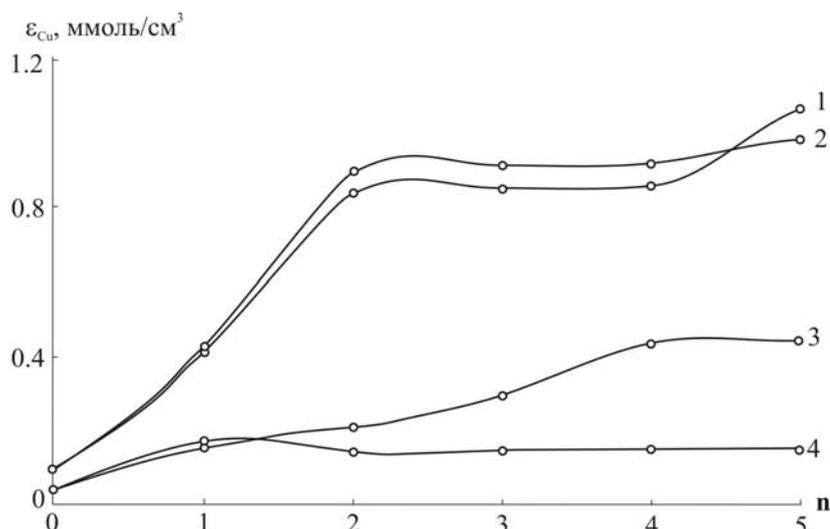


Рис.3. Зависимость количества осажденной меди (ϵ_{Cu}) в угольных матрицах СКС-3 и БАУ от числа циклов химической активации/ионообменного насыщения (n): 1 – СКС-3, восстановитель дитионит натрия; 2 – СКС-3, восстановитель гидразин; 3 – БАУ, восстановитель дитионит натрия; 4 – БАУ, восстановитель гидразин

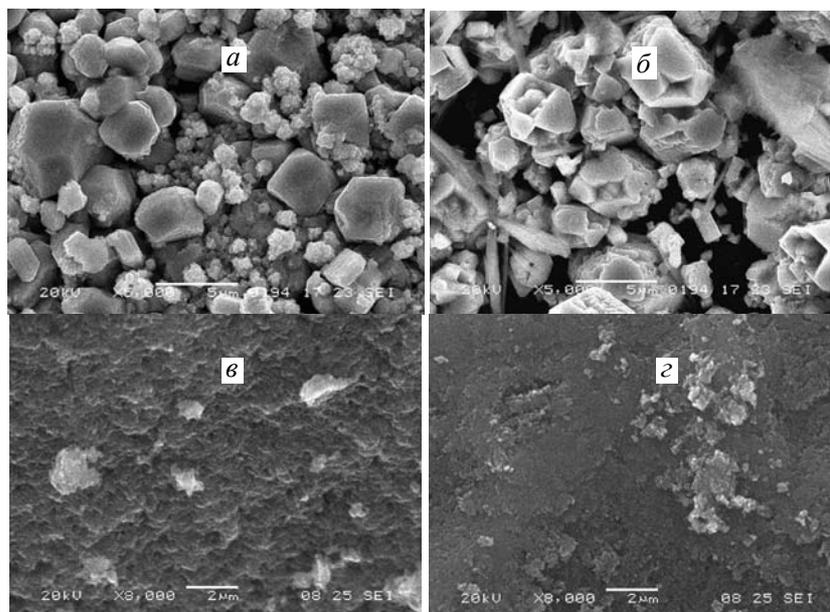
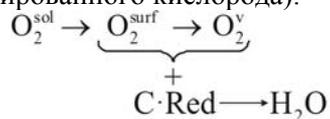


Рис.4. Микрофотографии композита медь – синтетический уголь СКС-3: а – поверхность композита, синтезированного N_2H_4 ; б – поверхность композита, синтезированного $Na_2S_2O_4$; в – объем гранулы композита, синтезированного $Na_2S_2O_4$; г – объем гранулы композита, синтезированного N_2H_4

Для оценки активности меди, химически осажденной в СКС-3 и БАУ, исследовали скорость восстановительной сорбции молекулярного кислорода, растворенного в воде. Процесс восстановительной сорбции включает стадии диффузии молекулярного кислорода к поверхности зерна АУ, дальнейшей диффузии в порах зерна и реакцию восстановления кислорода на редокс-центрах (частицы меди, гидрохинонные группы АУ, молекулы адсорбированного кислорода).



(8)

где O_2^{sol} - кислород, растворенный в воде; O_2^{surf} - кислород, адсорбированный поверхностью АУ; O_2^{v} - кислород в порах АУ; С – угольная матрица; Red – редокс-центры в восстановленной форме.

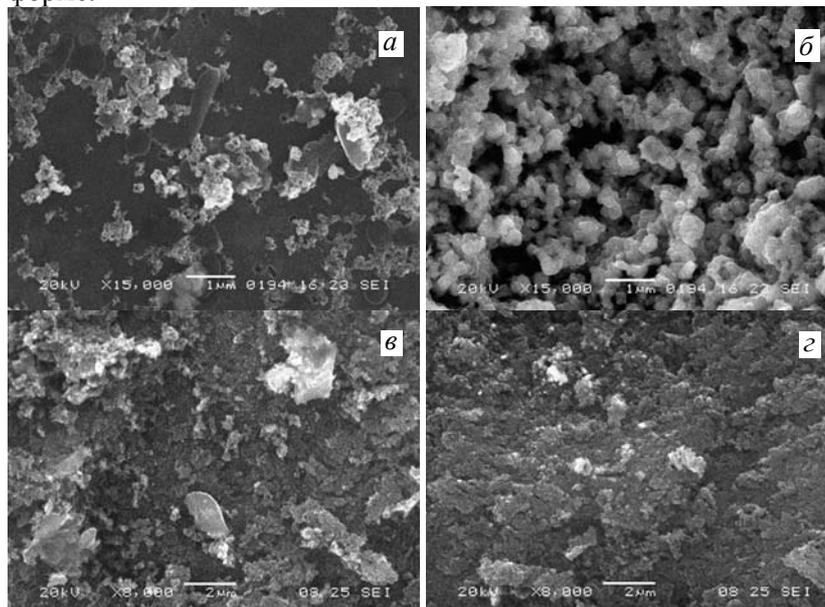


Рис.5. Микрофотографии композита медь – активный уголь БАУ: а – поверхность композита, синтезированного N_2H_4 ; б – поверхность композита, синтезированного $Na_2S_2O_4$; в - объем гранулы композита, синтезированного $Na_2S_2O_4$; г - объем гранулы композита, синтезированного N_2H_4

Исследования проводили на четырех образцах, позволяющих сопоставить влияние углеродной основы и восстановителя, применявшегося для осаждения металла, на процесс сорбции кислорода. Изучались композиты после пятого цикла активации/насыщения (рис.3). Использование дитионита натрия в качестве восстановителя приводит к большему накоплению металла в данных матрицах. Гидразин является менее эффективным восстановителем, скорее всего по двум причинам: во-первых, данный восстановитель способен образовывать достаточно прочные комплексы с ионами меди, что осложняет протекание окислительно-восстановительной реакции, а во-вторых, газообразный продукт окисления гидразина (N_2) препятствует быстрому проникновению раствора в пористый носитель.

Поскольку в результате обработки поверхности БАУ и СКС-3 раствором восстановителя часть поверхностных групп переходит в гидрохинонную форму, способную восстанавливать молекулярный кислород, скорость окисления металла определяли следующим образом. Первоначально окислению подвергали обработанный восстановителем образец, не содержащий дисперсной меди, затем полученную зависимость $V(O_2)$ – t вычитали из кинетической кривой для образца с металлом. В предположении о независимости процессов окисления поверхностных групп основы и дисперсного металла подобная обработка дает кривые, характеризующие специфику взаимодействия меди с кислородом в различных образцах.

На рис.6 приведены газометрические кривые восстановительной сорбции кислорода на меди, введенной в СКС-3 при помощи различных восстановителей. Обе кривые характеризуются наличием начального участка, имеющего больший наклон, длина которого определяется содержанием металла в образце. Логично предположить, что данный участок отвечает окислению меди на поверхности частиц СКС-3, протекающему с более высокой скоростью из-за отсутствия внутридиффузионных ограничений. По мере обеднения поверхности зерен за счет окисления дисперсной меди процесс окисления переходит в глубь зерен и лимитируется переносом кислорода в порах. Этому отвечает более пологий участок кривых.

При сорбции кислорода композитом на основе БАУ большей кислородопоглощительной способностью обладает образец, полученный с использованием дитионита натрия в качестве восстановителя (рис.7). Участки кривых, отвечающих окислению металла в объеме гранул БАУ, имеют существенно меньший наклон, чем таковые для СКС-3. Последнее обстоятельство, по всей видимости, связано с менее развитой системой пор, в результате чего процесс поглощения кислорода практически останавливается по исчерпанию металла на поверхности гранул.

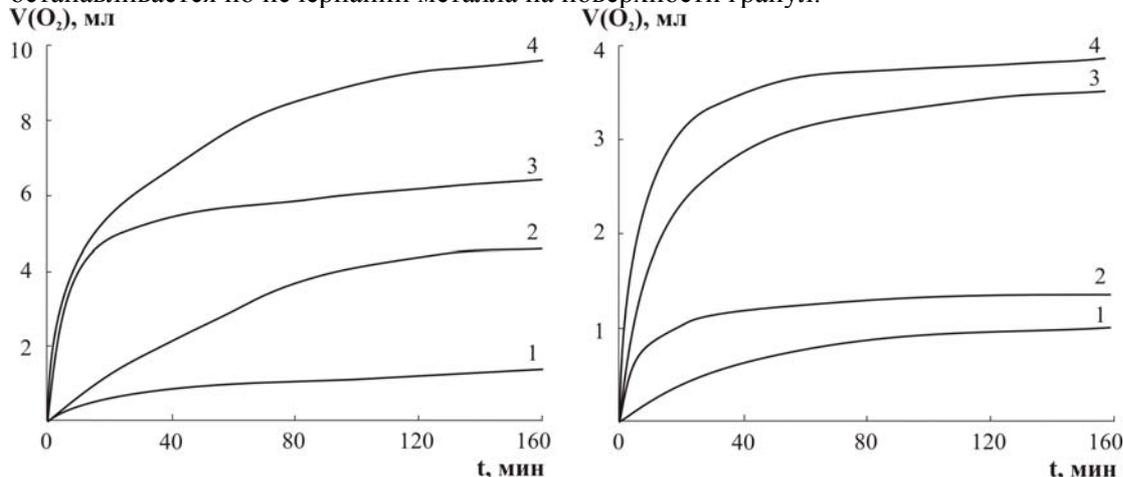


Рис.6. Газометрические кривые сорбции кислорода восстановленным углем СКС-3 (1 – N_2H_4 ; 2 – $Na_2S_2O_4$) и композитом Cu^0 -СКС-3, синтезированного различными восстановителями (3 – N_2H_4 , $\epsilon_{Cu} = 1.02$ ммоль/мл; 4 – $Na_2S_2O_4$, $\epsilon_{Cu} = 1.08$ ммоль/мл), число оборотов 220 об/мин

Рис.7. Газометрические кривые сорбции кислорода восстановленным углем БАУ (1 – N_2H_4 ; 2 – $Na_2S_2O_4$) и композитом Cu^0 -БАУ, синтезированного различными восстановителями (3 – N_2H_4 , $\epsilon_{Cu} = 0.16$ ммоль/мл; 4 – $Na_2S_2O_4$, $\epsilon_{Cu} = 0.41$ ммоль/мл), число оборотов 220 об/мин

Заключение

Химическим осаждением меди получены композиты на основе углеродных носителей СКС-3 и БАУ. Методом сканирующей микроскопии изучена поверхность и объем синтезированных материалов. Установлено, что внедрение дисперсной меди существенно увеличивает скорость поглощения молекулярного кислорода из воды.

Список литературы

1. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. 243с.
2. Rivas G.A., Rubianes M.D., Pedano M.L. Carbon nanotubes paste electrodes. Analytical applications // International Society of Electrochemistry – 55th Annual Meeting, 19-24 September, Thessaloniki, 2004, abstracts.
3. Зикрина З.А., Гладышева Т.Д., Подловченко Б.И. Получение и свойства электролитических осадков иридия на углеродной ткани // Электрохимия. 1990. Т.26. С.460-465.
4. Takasu Y., Kawaguchi T., Sugimoto W., Murakami Y. Effects of the surface area of carbon support on the characteristics of highly-dispersed Pt-Ru particles as catalysts for methanol oxidation // Electrochim. Acta. 2003. V.48. P.3861-3868.
5. Chang J.K., Lin C.T., Tsai W.T. Manganese oxide/carbon composite electrodes for electrochemical capacitors // Electrochemistry Communications. 2004. V.6. P.666-671.

6. Miranda-Hernandez M., Ayala J.A., Rincon M.E. Electrochemical storage of hydrogen in nanocarbon materials: electrochemical characterization of carbon black matrices // *J. Solid State Electrochem.* 2003. V.7. P.264-270.
7. Климов О.М., Кокуева Ж.М., Крейнин Л.Б. Получение металлизированных активных углей из вторичного сырья // *Журн. прикл. химии.* 1991. №1. С.135-140.
8. Субботина А.А., Кругликова Н.М. Исследование процесса очистки инертных газов от примеси кислорода с помощью электронообменников различного типа // *Первая научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов Уральской зоны, Свердловск, 1974.* С.69-70.
9. Шаталов А.Я., Кравченко Т.А., Александрова З.Ф. и др. Исследование редокситов IV. Скорость обескислороживания воды зерненными медьсодержащими редокситами ЭИ-5, ЭИ-5у, ЭИ-12 и ЭИ-21 // *Журн. физ. химии.* 1974. Т.48. С.905-908.
10. Садов С.В., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А. Кинетические закономерности сорбции молекулярного кислорода катодно активированным синтетическим углем // *Журн. физ. химии.* 1993. Т.67. С.2027-2029.
11. Кравченко Т.А., Николаев Н.И. Кинетика и динамика процессов в редокситах. М.: Химия, 1982. 144с.
12. Стрелко В.В., Коровин Ю.Ф., Картель Н.Т. и др. Структурно-сорбционные характеристики новых синтетических углей марки СКС // *Укр. хим. журн.* 1984. Т.50. С.1156-1162.
13. Кольшшин Д.А., Михайлова К.К. Активированные угли. Л.: Химия, 1972. С.56.
14. Стрелко В.В. Сопоставление характеристики восстановительной способности синтетических и технических активных углей // *Укр. хим. журн.* 1991. Т.57. С.1065-1069.
15. Технические условия 113-12-93-83. Электроноинообменник ЭИ-21.
16. Кравченко Т.А., Чайка М.Ю., Конев Д.В., Полянский Л.Н., Крысанов В.А. Электроосаждение меди в ионообменник // *Электрохимия.* 2006. Т. 42. С.725-733.
17. Попков Ю.М., Николаев Н.И. Исследование кинетики поглощения растворенного в воде кислорода редокс-анионом // М. – 1962. – 22с. – деп. в ВИНТИ 13.01.69. - №5651.
18. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Яценко В.В. Селективность восстановительной сорбции благородных металлов активными углями // *Журн. физ. химии.* 1993. Т.67. С.2328-2332.
19. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П., Стрелко В.В. Сорбция ионов металлов окисленными углями с различной ионообменной емкостью // *Журн. физ. химии.* 2002. Т.76. С.331-337.
20. Тарасенко Ю.А., Резник Г.В., Багреев А.А. Устойчивость восстановительной сорбции ионов благородных металлов на внешней сфере угольного сорбента // *Укр. хим. журн.* 1989. Т.55. С.249-255.
21. Тарасенко Ю.А., Резник Г.В., Багреев А.А., Лысенко А.А. Восстановительная сорбция как метод раздельного выделения металлов из растворов // *Журн. физ. химии.* 1993. Т.63. №11. С.2333-2335.