

ОКИСНО-ВІДНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНОГО КИСНЕМ ТА АЗОТОМ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ

С.В. Журавський, А.А. Каленюк, М.Т. Картель, Ю.О. Тарасенко

*Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України,
03164 Київ, вул. Генерала Наумова 17, e-mail: s_zhur@ukr.net*

Проведено дослідження кількісного вмісту та якісного складу кисеньвмісних груп у синтетичних вуглецевих матеріалах, отриманих із стирол-дивінілбензолного співполімеру. Визначені електродні потенціали вугілля різних ступенів окиснення. Розглянуто роль гетероатомів кисню та азоту в окисно-відновних процесах, що перебігають на поверхні та за участю активного вугілля.

Вступ

Азот та кисень у складі активного вугілля (АВ) відіграють ключову роль в адсорбційних, каталітичних та електрохімічних процесах за їх участю [1]. Гетероатоми азоту та кисню в складі вуглецевої матриці надають їй підвищених електронодонорних властивостей, що суттєво впливає на фізико-хімічні властивості АВ. Відомо, що майже неможливо отримати АВ, яке б зовсім не містило кисню. Гетероатоми азоту та поверхневі кисеньвмісні групи впливають на хімію АВ. Тому синтез таких модифікованих АВ та дослідження їх фізико-хімічних властивостей набувають особливого значення для здійснення багатьох окисно-відновних процесів на їх поверхні, зокрема селективної відновної сорбції іонів благородних металів з мінералізованих розчинів у гідрометалургії [2] та окиснювальної сорбції летких гідридів у мікроелектроніці та екології [3].

У нашій роботі [4] запропонована методологія синтезу азот/кисеньвмісного вугілля з хлорметильованого співполімеру стиролу та дивінілбензолу (ХМС), яка дозволяє отримувати практично беззольні зразки АВ з наперед заданими структурно-сорбційними характеристиками та з контрольованими вмістом і хімічним станом азоту та кисню [5].

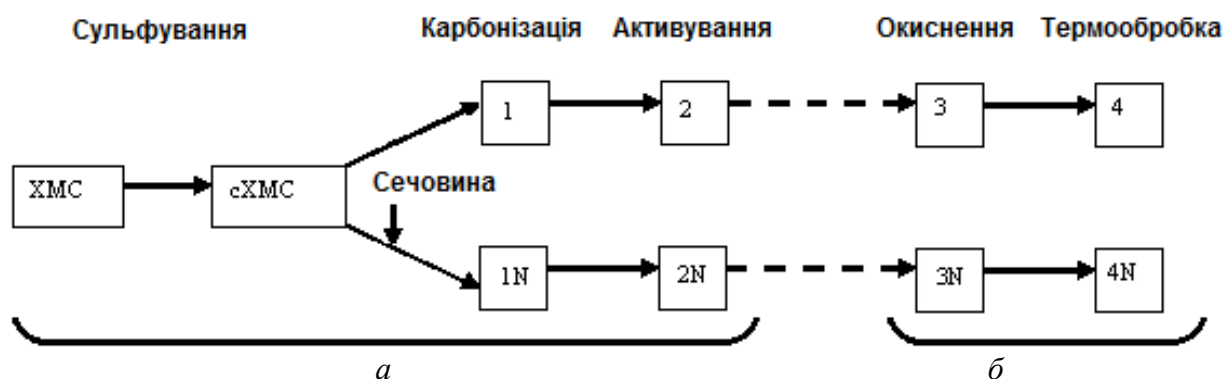


Рис. 1. Схема отримання зразків синтетичного АВ: аналогів СКС (серія 1-4) та СКН (серія 1N-4N).

У попередньому повідомленні [5] були наведені результати щодо отримання синтетичного вугілля та його азотвмісного аналогу (рис.1а), структурно-сорбційних характеристик, хімічного (енергетичного) стану гетероатомів азоту та їх впливу на електрокаталітичні властивості АВ у процесі окиснювальної сорбції сірководню.

У цій роботі представлені результати визначення кількісного вмісту та хімічного (енергетичного) стану кисню в окиснених зразках АВ (рис. 1б) та його впливу на електрохімічні властивості отриманих зразків.

Методична частина

Для виявлення впливу саме кисню, що входить до складу АВ у вигляді гетероатомів і поверхневих функціональних груп, на перебіг окисно-відновних процесів на поверхні та за участі АВ потрібні зразки АВ, що мають близькі структурно-сорбційні характеристики та відрізняються лише кількісним та якісним вмістом кисню. Для таких цілей найкраще використовувати синтетичні АВ, порувата структура яких задається властивостями прекурсорів. Ці АВ завжди мають мінімальну зольність яка, як відомо, може впливати на їхні електрохімічні та каталітичні властивості.

У нашій роботі були використані зразки АВ, які були виготовлені за схемою (рис. 1): карбонізація сульфованого співполімеру ХМС, активування, окиснення та термообробка, згідно з методикою, викладеною в роботі [4].

Структурно-сорбційні характеристики вугілля свідчать [4], що всі зразки АВ мають схожу морфологію (подібні розподіли об'ємів пор за радіусами, питому поверхню $\sim 1000\text{--}1100\text{ м}^2/\text{г}$ та об'єм сорбційних пор $\sim 0,6\text{--}0,7\text{ см}^3/\text{г}$). Обрана методика синтезу АВ дозволяє отримувати зразки з близькими структурними характеристиками та різним вмістом кисню.

Хімічний (енергетичний) стан атомів кисню різних типів у зразках АВ та їхній кількісний вміст визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на приладі "VG Scientific ESCA-3" з використанням $\text{AlK}\alpha_{1,2}$ -випромінювання (1486,6 eV). Відомо кілька типів хімічного стану атомів кисню в складі АВ, яким в РФЕ-спектрах відповідає пік з характерною для даного стану атому енергією зв'язку (табл. 1).

Таблиця 1. Енергії зв'язку для атомів кисню різного типу

Типи атомів кисню	Символ	Енергія зв'язку, eV
C=O в естерах та карбоксильних групах	O-1	532,8±0,2
O в ізольованих карбонілах, етерах, гідроксильних групах	O-2	533,6±0,2
C-O в естерах та карбоксильних групах	O-3	534,3
зв'язки сірки з киснем	O-4	535,2±0,2

Вимірювання електродних потенціалів поверхні АВ (ϕ , мВ) проводили за допомогою скляної електрохімічної комірки з суспензійним електродом та високоомним мілівольтметром «В7-35» відповідно до методики, описаної в [6]. Визначені потенціали перераховували по відношенню до стандартного водневого електрода.

Отримані результати

На рис. 2 представлені рентгенівські фотоелектронні спектри зразків вугілля з різним вмістом кисню. З наведених спектрів видно, як змінюється співвідношення інтенсивностей різних енергетичних станів атомів кисню в зразках АВ.

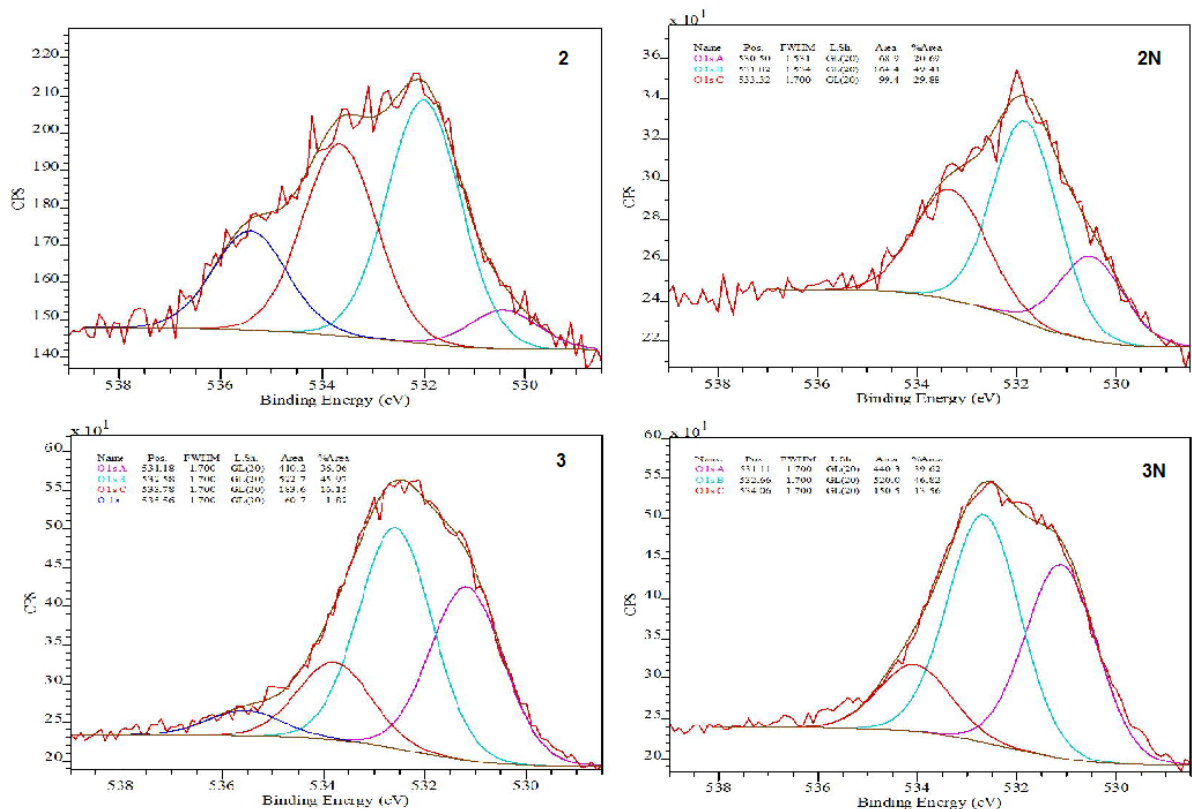


Рис. 2. РФЕ-спектри зразків АВ (2 та 3 – [C(O)] типу; 2N і 3N – [C(O,N)]) за киснем.

Співставлення отриманих спектрів з даними літератури дозволяє ідентифікувати хімічний стан кисню в зразках АВ та визначити їхні кількісні внески щодо загального вмісту кисню (табл. 2).

Таблиця 2. Кількісні внески кисню в різних хімічних станах і загальний вміст азоту в зразках АВ

№ зразка	Загальний вміст кисню, %	O-1, %	O-2, %	O-3, %	O-4, %	Загальний вміст азоту, %
2	4	6,2	42,9	33,4	17,5	-
2N	4,8	20,7	49,4	29,9	-	1,2
3	11,2	36,1	46,0	16,1	1,8	-
3N	10,8	39,6	46,8	13,6	-	2,7
4	2,7	-	-	-	-	-
4N	3,4	18,5	52,0	29,5	-	2,3

Наведені дані свідчать, що всі зразки АВ містять кисень чотирьох типів у різних кількісних співвідношеннях. Приблизно половина кисню (від 42 до 52 %) – це групи типу O-2, решта сумарно припадає на кисень типів O-1, O-3 та O-4. Так, в активованих водяною парою та в термооброблених зразках кількість кисню типу O-3 (28–33 %) переважає по відношенню до типу O-1 (6–20%), тоді як в окиснених зразках навпаки (36–39 % O-1 та 13–16 % O-3). Таким чином, термообробка окиснених зразків дозволяє отримати активоване АВ, але з дещо іншим співвідношенням вмісту кисню та азоту (табл. 2) за рахунок вигорання частини вуглецевої складової матриці АВ.

У незотопованих зразках 2 та 3 наявним є також зв'язок «кисень–сірка» (O-4) від сульфогруп, що утворюються під час сульфування ХМС. Між тим, у складі азотованих зразків їх немає, тому що під час спільної карбонізації сульфованого співполімеру та сечовини остання реагує з сульфогрупами з утворенням SO₂, як це зазначено в роботі [4].

В табл. 3 наведені результати вимірювання початкових електродних потенціалів (φ^0 , В) поверхні зразків АВ.

Таблиця 3. Початкові значення електродних потенціалів поверхні АВ

Зразок	φ^0 , В
2	0,20
2N	-0,07
3	0,75
3N	0,76
4	0,1
4N	-0,01

Видно, що з ростом вмісту кисню в АВ величина їхніх початкових електродних потенціалів зростає, досягаючи 0,76 В для окиснених зразків. Слід відмітити, що для азотвмісних зразків значення φ^0 приблизно на 100–200 мВ менші, ніж в відповідних зразках, що не містять азоту.

Обговорення результатів

З результатів дослідження структурно-сорбційних характеристик отриманих зразків вугілля очевидно, що їхня текстура, питома поверхня та об'єми сорбційних пор в серіях зразків 2–4 та 2N–4N практично однакові.

Дані про хімічний стан кисню, отримані з РФЕ-спектрів, дозволяють вважати, що в усіх досліджених зразках АВ приблизно половина всього кисню знаходиться в складі ізолюваних карбонілів, етерів та гідроксильних груп. З ростом ступеня окиснення АВ зростає вміст карбоксильних груп.

Для виявлення закономірностей впливу кисню на окисно-відновні властивості було проведено співставлення електродних потенціалів поверхні АВ з даними про вміст кисню в досліджених зразках. Отримані залежності вказують на суттєвий вплив кисню на окисно-відновні властивості поверхні АВ.

Так, зі збільшенням вмісту кисню (як у зразках серії 2–4, так і 2N–4N) зростають величини початкових електродних потенціалів поверхні АВ (від –0,1 В для активованих до +0,75 В для окиснених зразків (рис. 3)), що відображує зміну електронних властивостей вуглецевої матриці внаслідок утворення на поверхні АВ різних функціональних груп.

З рис. 3а також видно, що азотвмісні АВ мають на ~100–200 мВ нижчі початкові потенціали, ніж зразки, що не містять азоту. Це пояснюється тим, що азот у складі АВ, віддаючи свої електрони вуглецевій матриці, посилює її електронодонорні (відновні) властивості, знижуючи електродні потенціали поверхні. Таким чином, у залежності від вмісту кисню й азоту в складі АВ можливо отримувати зразки, електродні потенціали яких будуть знаходитися в досить широкому діапазоні значень (від –100 мВ до 750 мВ), рис. 3(б).

Такий неперервний ряд станів вказує на те, що в залежності від ступеня окиснення АВ, його електронодонорні та електрооакцепторні характеристики суттєво змінюються і визначають окиснювальні та відновні властивості.

На поверхні АВ одночасно присутні кісеньвмісні групи як відновного (альдегідні та ізолювані гідроксильні групи), так и окиснювального (карбонільні групи) типів.

Саме завдяки цьому кисеньвмісне АВ може ефективно діяти як у відновних, так і в окиснювальних процесах.

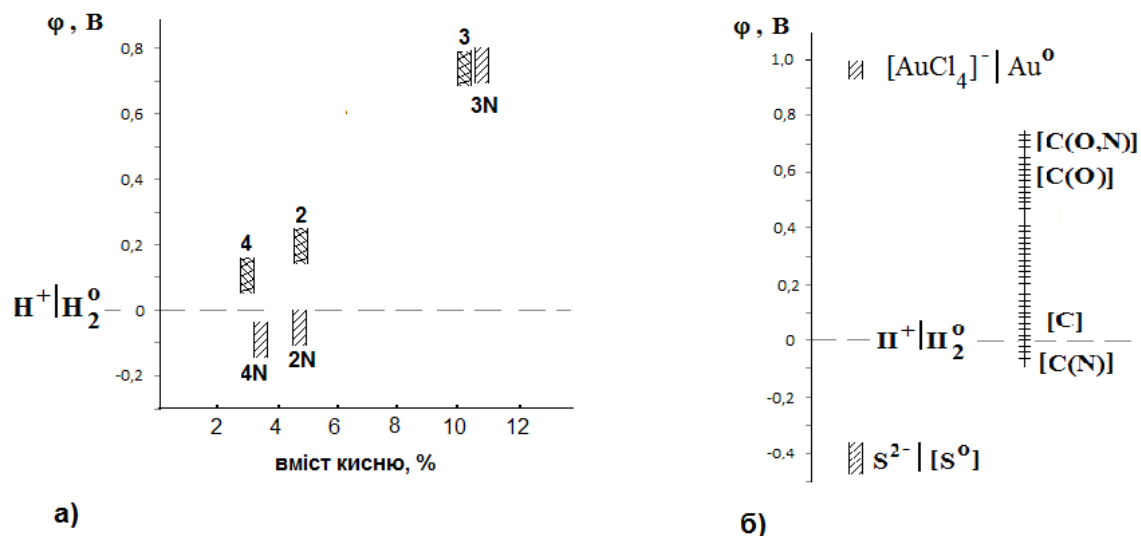


Рис. 3. Залежність електродних потенціалів від вмісту кисню в АВ (а) та діапазон можливих значень електродних потенціалів АВ (б).

Окремо слід зазначити, що гідроксильні та карбоксильні групи на поверхні АВ мають рухливі протони, що можуть приймати участь в формуванні іонної провідності в приповерхневій водній плівці, яка дуже важлива при реалізації окисно-відновних процесів. Підвищення рухливості атомів водню поверхневих станів кисеньвмісного вугілля підтверджується також даними досліджень впливу вмісту кисню на зміну форми спаду вільної індукції в спектрах ЯМР ¹Н низької роздільної здатності [7]. Саме завдяки цьому на АВ відбуваються процеси, в яких вугілля може виступати або як відновник, або як кисень в залежності від природи сорбату. Прикладами таких процесів є відновна сорбція іонів благородних металів та окиснювальна сорбція легких гідридів (H₂S, H₂Se, NH₃, B₂H₆, PH₃) [8, 9].

Литература

1. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – Наукова думка. – Киев. – 1981. – 200 С.
2. Тарасенко Ю.А., Каленюк А.А., Клименко В.Е. Электрохимические процессы в системах «активный уголь/ раствор соединения благородного металла» // Поверхность. – 2009. – вып.1(16). – С. 87–107.
3. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. // Л.: Химия. – 1969. – 675 С.
4. Журавский С.В., Картель Н.Т., Ласло К., Тарасенко Ю.А.. Получение и пористая структура синтетических азотсодержащих углей на основе стиролдивинилбензольного сополимера. // Поверхность. – 1(16), – 2009. – С. 78–86.
5. Журавский С.В., Каленюк А.А., Картель Н.Т., Тарасенко Ю.А., Зайцев Ю.П., Иваненко И.Н. Окислительная сорбция сероводорода на модифицированных активных углях // Поверхность. – 6(21). – 2014. – С. 68–82.
6. Тарасенко Ю.А., Копыл С.А., Лапко В.Ф., Зарубицкая Л.И., Томизука И. Потенциометрическое исследование окисленных углей в водных растворах поверхностно-неактивных электролитов. // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – 11. – С. 1780–1783.
7. Копыл С.А., Куць В.С., Тарасенко Ю.А., Стрелко В.В.. Физико-химические

- характеристики кислородсодержащего активного угля СКН. // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – Вып.6. – С. 36-42.
8. Стрелко В.В.. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. – Киев: Наукова думка. – 2008. – 303 С.
 9. Духно І.М., Лисенко А.О., Гоба В.Є., Тарасенко Ю.О. Окисно-відновні процеси за участю активного вугілля у комірці з розділеними просторами. // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – Вип. 9. – С. 64–70.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ И АЗОТОМ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

С.В. Журавский, А.А. Каленюк, Н.Т. Картель, Ю.А. Тарасенко

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Проведено исследование количественного содержания и качественного состава кислородсодержащих групп в синтетических углеродных материалах, полученных из стирол-дивинилбензольного сополимера. Определены электродные потенциалы углей разных степеней окисленности. Рассмотрена роль гетероатомов кислорода и азота в окислительно-восстановительных процессах, протекающих на поверхности и с участием активных углей.

RED/OX PROPERTIES OF MODIFIED OXYGEN AND NITROGEN ACTIVE CARBONS

S.V. Zhuravsky, A.A. Kaleniuk, N.T. Kartel, Yu.A. Tarasenko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

A study of quantitative and qualitative composition of the content of oxygen-containing groups in the synthetic carbon materials obtained from styrene-divinylbenzene copolymer. Electrode potentials are determined coals of different degrees of oxidation. The role of the heteroatoms of oxygen and nitrogen in the red/ox processes taking place on the surface and with the participation of active carbons.