

19. Вязовикина Н.В., Горкина И.К., Маршаков И.К. Изучение кинетики анодного растворения  $\beta$ -латуни в хлоридных растворах на вращающемся дисковом электроде с кольцом // Электрохимия, 1982. — Т. 18. — № 10. — С. 1391–1395.

20. Маршаков И.К., Вязовикина Н.В., Деревенских Л.В. Активность меди на поверхности растворяющейся  $\alpha$ -латуни // Защита металлов, 1979. — Т. 15. — № 3. — С. 337–340.

21. Щербаков А.М., Кравчук Л.А. Особенности поведения меди, цинка и латуни в хромовой кислоте // Журн. прикл. химии, 1983. — Т. 56. — № 3. — С. 492–497.

© Хоботова Э.Б., Егорова Л.М., Ларин В.И., Юрченко О.И.,  
Титова Н.П., Добриян М.А., 2010

Поступила в редакцию 20.06.2009 г.

УДК 541.183

**Плехова Е.Л., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф.** (ДонНУЭТ им. М. Туган-Барановского)

### **КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ЦЕНТРЫ АДсорбЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

*Индикаторным методом количественного анализа твердой поверхности определено содержание кислотно-основных центров адсорбции на пористых углеродных материалах из растительного сырья. Установлен характер взаимодействия поверхности ПУМ с водным раствором фенола.*

*Ключевые слова: пористые углеродные материалы, адсорбция, красители, кислота Льюиса.*

#### **Введение**

Характер и глубина протекания адсорбционных процессов на пористых углеродных материалах (ПУМ) определяется величиной, химическим составом и структурными особенностями углеродной поверхности. Согласно современным представлениям, поверхность твердого вещества бифункциональна, поскольку представляет собой совокупность активных центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типа. Согласно работе [1] силу и концентрацию этих центров можно определить по относительной адсорбции красителей с различным значением  $pK_a$ .

Цель данной работы заключалась в исследовании содержания кислотно-основных центров адсорбции на поверхности ПУМ из растительного сырья, полученных при одинаковых условиях, но различающихся по содержанию углеродной и минеральной частей.

#### **Экспериментальная часть**

В качестве исходного сырья использовали растительные материалы. Пористые углеродные материалы (ПУМ) получали: а) сырье (опавшую листву) карбонизировали при  $T = 200^\circ\text{C}$  в течение 30 мин., охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 50 раз при  $T = 600^\circ\text{C}$  в течение 15 мин [2]. Полученный образец обозначен ПУМ\_0; б) перед карбонизацией сырье обрабатывали соляной кислотой — (ПУМ\_(HCl)); в) в качестве сырья использовали целлюлозу (ПУМ\_Ц).

Удельную поверхность ПУМ определяли методом тепловой десорбции аргона [3]. Концентрацию ионов водорода — потенциометрическим методом на иономере И-160М. Величину рН водной вытяжки ПУМ устанавливали в соответствии с [4]. Зольность ПУМ определяли согласно [4]. Содержание углерода в ПУМ определяли газометрическим методом в быстром токе кислорода. ИК спектры ПУМ записаны на ИК Фурье-спектрофотометре «Tensor» фирмы Bruker.

Концентрацию центров адсорбции определяли согласно методике, основанной на адсорбции одноосновных красителей на твердой поверхности из водной среды. Для исследования использовали о-нитроанилин, метиловый оранжевый, бромтимоловый синий, индигокармин. Ассортимент данных красителей позволяет регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне  $pK_a$  от -0,29 до 12,8. Характеристики красителей представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Основные характеристики используемых красителей

Название	$M$ , г/моль	$pK_a$	$\lambda_{max}$ , нм
о-нитроанилин	138,13	-0,29	412
Метиловый оранжевый	327,33	+3,46	475
Бромтимоловый синий	669,97	+7,3	620
Индигокармин	422,38	+12,8	621

Для изучения адсорбции красителей навески ПУМ (0,01 г) периодически встряхивали в колбах с 20 мл раствора красителя в течение суток до установления равновесия. Концентрацию красителя определяли спектрофотометрическим методом на приборе Helios-γ. Максимумы полос поглощения красителей приведены в таблице 1. Величину адсорбции красителя рассчитывали по разности концентраций до и после контакта с ПУМ.

Кинетику адсорбции фенола определяли спектрофотометрическим методом согласно [5]. Определение адсорбции йода проводили согласно [6].

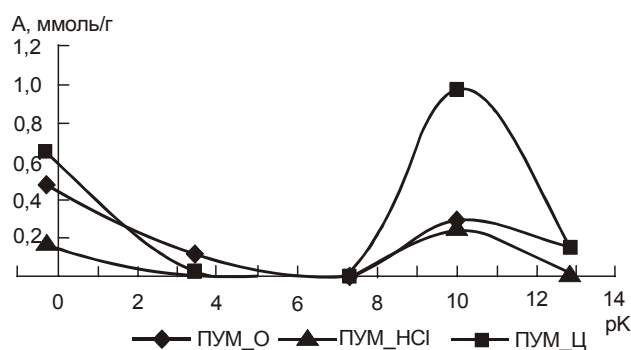
### Результаты и обсуждения

Характеристики исследуемых ПУМ представлены в таблице 2.

**Таблица 2.** Характеристики ПУМ

ПУМ	Зольность, %	$S^{dat}$ , %	рН водной вытяжки	$S_{БЭТ}$ , $m^2/g$
ПУМ_О	12,50	39,90	10,20	174
ПУМ_НСI	6,00	63,40	6,70	264
ПУМ_Ц	0,05	89,80	6,80	294

Изучены изотермы адсорбции красителей на поверхности ПУМ.



**Рис. 1.** Распределение кислотно-основных центров на поверхности ПУМ

Изотермы адсорбции красителей были статистически обработаны в соответствии с уравнением Ленгмюра в линейной форме. Параметры адсорбции красителей приведены в таблице 3. На рис. 1 представлена зависимость значений предельной адсорбции красителей, принятых равным количеству активных центров на поверхности ПУМ, от  $pK_a$  красителей.

Как видно из приведенных результатов, ПУМ по-разному реагируют с красителями. Так, адсорбция красителя о-нитроанилина, который характеризуется самым низким значением  $pK_a$ , наблюдается на всех образцах ПУМ. С увеличением значений  $pK_a$  имеет место значительное снижение адсорбции метилового оранжевого и бромтимолового синего, вплоть до нуля на образцах ПУМ\_Ц и ПУМ\_(НСI), и увеличение адсорбции индигокармина.

**Таблица 3.** Параметры адсорбции красителей ( $T = 298K$ )

ПУМ	$A_{\infty}$ , ммоль/г	$K$ , л/ммоль	$R$
О-нитроанилин $pK_a = -0,29$			
ПУМ_О	0,481	31,5	0,998
ПУМ_(НСI)	0,147	2,7	0,998
ПУМ_Ц	0,636	79,8	0,999
Метилоранжевый $pK_a = 3,46$			
ПУМ_О	0,116	250,1	0,995
ПУМ_(НСI)	<i>адсорбция не идет</i>		
ПУМ_Ц	0,018	342,1	0,999
Бромтимоловый синий $pK_a = 7,3$			
ПУМ_О	0,004	213,9	0,998
ПУМ_(НСI)	<i>адсорбция не идет</i>		
ПУМ_Ц	<i>адсорбция не идет</i>		
Индигокармин $pK_a = 12,8$			
ПУМ_О	0,152	56,0	0,995
ПУМ_(НСI)	<i>адсорбция не идет</i>		
ПУМ_Ц	0,148	52,5	0,996

где  $A_{\infty}$  — предельное значение адсорбции, которое соответствует полному заполнению поверхности ПУМ молекулами адсорбата мономолекулярным слоем;  $K$  — константа, равновесия адсорбции, л/моль;  $R$  — коэффициент корреляции.

Краситель о-нитроанилин, являясь основанием Льюиса, взаимодействует с активными центрами углеродной поверхности преимущественно кислотной природы,  $pK_a$  которых  $\leq -0,29$ .

При адсорбции метилового оранжевого и бромтимолового синего на поверхности ПУМ\_О наблюдали моментальный переход окраски красителей в желтую основную форму (для метилового оранжевого) и синюю основную форму (для бромтимолового синего). Это показывает, что на ПУМ\_О имеются активные центры с силой, достаточной для передачи пары электронов к молекулам соответствующих кислот. Центры, вступающие во взаимодействие с метиловым оранжевым, должны характеризоваться значением  $pK_a \geq 3,4$ ; с бромтимоловым синим —  $pK_a \geq 7,6$ .

Значения величин адсорбции индигокармина (кислоты Льюиса) свидетельствуют о присутствии на поверхности ПУМ\_О и ПУМ\_Ц основных центров адсорбции с  $pK_a \leq 12,8$ .

Наличие кислотных активных центров на углеродной поверхности обычно связывают с присутствием карбоксильных, фенольных и других протогенных функциональных групп. В вопросе о структуре основных поверхностных соединений в настоящее время нет достаточной ясности. В качестве таких функциональных групп авторы [7] предлагают хинонные, бензпирановые или хромоновые структуры с локализацией положительного заряда на углероде или же на кислороде.

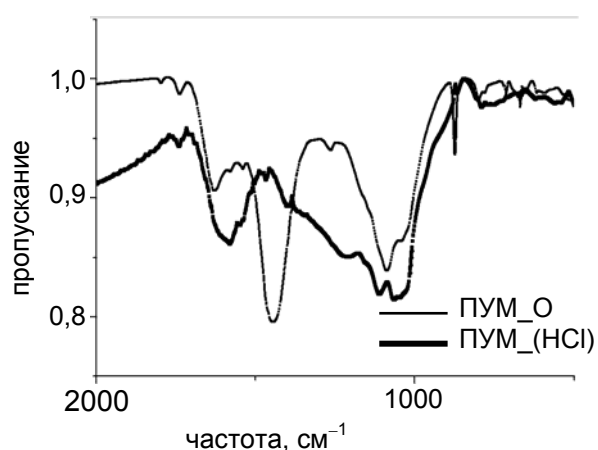


Рис. 2. ИК-спектры ПУМ<sub>0</sub> и ПУМ<sub>(HCl)</sub>

В ИК-спектрах ПУМ<sub>0</sub> и ПУМ<sub>(HCl)</sub>, представленных на рис. 2, проявляются полосы поглощения с максимумами при 1730, 1630, 1530, 1090 см<sup>-1</sup>. Полоса поглощения с максимумом 1730 см<sup>-1</sup> обусловлена валентными колебаниями карбонильных групп, входящих в состав карбоксильных групп и лактонов [8]. Ей соответствуют полосы поглощения с максимумом при 1440 и 1090 см<sup>-1</sup>, отнесенные к деформационным колебаниям -COOH-групп. Полосы поглощения с максимумом при 1630 см<sup>-1</sup> (в спектре ПУМ<sub>0</sub>) и 1530 см<sup>-1</sup> (в спектре ПУМ<sub>(HCl)</sub>) отнесены к колебаниям тех карбонил карбоксильных групп, которые связаны водородными связями с соседними группировками. Полосы поглощения с максимумами 1100, 1090 и, 1060 см<sup>-1</sup> могут быть также связаны с валентными колебаниями С-О-С и С—ОН связей ароматических и алифатических фрагментов в эфирных и спиртовых группировках.

Силы органических кислот, обнаруженных на поверхности ПУМ, не достаточно для взаимодействия с о-нитроанилином. Очевидно, адсорбция о-нитроанилина может протекать на кислотных центрах Льюиса неорганической природы, а также в результате перекрывания π-электронных облаков молекул красителя и ароматических базисных плоскостей углеродной поверхности (неспецифическая адсорбция, обусловленная дисперсионными взаимодействиями).

В ИК-спектре ПУМ<sub>0</sub> проявляются полосы поглощения с максимумами при 1450 и 870 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям минерала кальцита [9], который может служить акцептором электронной пары. Присутствие кальцита в ПУМ<sub>0</sub> также подтверждено методом рентгенофазового анализа [10].

Однако, в образцах ПУМ<sub>Ц</sub> и ПУМ<sub>(HCl)</sub> кальцит обнаружен не был, а значения предельной адсорбции о-нитроанилина достаточно высокие. Кроме того, исследуемые ПУМ характеризуются высоким значением предельной адсорбции фенола (рK<sub>a</sub> = 9,98), причем адсорбция фенола на ПУМ<sub>Ц</sub> превышает значение предельной адсорбции о-нитроанилина. Поэтому, учитывая разную природу (рK<sub>a</sub>) о-нитроанилина и фенола и сходство в их строении (размеры молекул, наличие бензольного кольца) можно предполагать, что основной вклад в адсорбционные взаимодействия ПУМ с такого рода веществами вносят не кислотно-основные, а дисперсионные взаимодействия.

Кинетика адсорбции фенола на всех образцах ПУМ описывается уравнением первого порядка. Результаты кинетики адсорбции фенола приведены в таблице 4.

Величина константы скорости адсорбции фенола на ПУМ<sub>Ц</sub> на порядок выше констант скорости адсорбции фенола на ПУМ<sub>0</sub> и ПУМ<sub>(HCl)</sub>. Из полученных результатов видно, что с увеличением содержания углерода и уменьшением содержания минеральной составляющей в ПУМ константа скорости адсорбции фенола возрастает.

Таблица 4. Параметры адсорбции йода и фенола на ПУМ ( $T = 298 \text{ K}$ )

ПУМ	фенол			йод		
	$A_{\infty}$ , ммоль/г	$k$ , мин <sup>-1</sup>	R	$A_{\infty}$ , ммоль/г	$k$ , мин <sup>-1</sup>	R
ПУМ_0	0,28	$7,48 \cdot 10^{-3}$	0,927	2,54	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,997
ПУМ_(HCl)	0,24	$5,77 \cdot 10^{-3}$	0,983	3,55	$1,69 \cdot 10^{-2}$	0,997
ПУМ_Ц	0,96	$2,98 \cdot 10^{-2}$	0,960	2,36	$8,05 \cdot 10^{-3}$	0,997

где  $A_{\infty}$  — предельное значение адсорбции, которое соответствует полному заполнению поверхности ПУМ молекулами адсорбата мономолекулярным слоем;  $k$  — константа скорости адсорбции, мин<sup>-1</sup>, R — коэффициент корреляции.

Учитывая, что примером дисперсионных взаимодействий ПУМ с адсорбатом может служить молекулярная адсорбция йода, также была изучена кинетика адсорбции йода на поверхности исследуемых материалов. Результаты кинетики адсорбции йода представлены в таблице 4. Кинетика адсорбции йода на всех образцах ПУМ, как и в случае с фенолом, описывается уравнением первого порядка. Однако, зависимость величины константы скорости адсорбции йода на ПУМ от содержания в них углеродной и минеральной частей не наблюдается.

### Выводы

С помощью индикаторного и ИК- спектроскопического методов анализа установлено наличие на поверхности ПУМ кислотно-основных центров, характеризующихся значениями  $pK_a \leq -0,29$  (кислотные центры Льюиса неорганической природы); и  $pK_a 3,4 — 12,8$  (карбоксильные и фенольные группы).

Показано, что адсорбция фенола на поверхности ПУМ обусловлена скорее всего не кислотно-основными взаимодействиями, а дисперсионными -- перекрыванием их π-электронных систем.

Авторы благодарят О.А. Горбань за квалифицированную помощь в постановке эксперимента.

### Литература

1. Танабе К. Твердые кислоты и основания. — М.: Мир, 1973. — 183 с.
2. Zhenhui Kang et al 2005 Nanotechnology 16. — P.1192–1195.
3. Окисление и самовозгорание твердого топлива/ Под ред. В.А. Сапунова. — К.: Наукова думка, 1994. — 264 с.
4. Хармут Кинле, Эрих Бадер Активные угли и их промышленное применение.
5. Передерий М.А. Дробленые и гранулированные сорбенты из антрацита/ Передерий М.А., Кураков Ю.И., Самофалов В.С.// Химия тверд. топлива, 2004. — № 3. — С. 46–59.
6. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия ГОСТ 6217-74. — М.: Гос. Комитет СССР по стандартам, 1992.
7. Тарковская И.А. Окисленный уголь. — К: Наук.думка, 1981. — 200 с.
8. А. Гордон, Р. Форд Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
9. Д.С. Орлов, Н.Н. Осипова Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов. — МГУ, 1988.
10. Медведева Е.Л., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф., Симонова В.В., Каменев В.И. Минералогический состав пористых углеродных материалов на основе опавшей листвы // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2008. — Випуск 137(11). — С. 130–132.

© Плехова Е.Л., Лесишина Ю.О., Дмитрук А.Ф., 2010

Поступила в редакцию 18.10.2009 г.