

## ХІМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕХАНІЗМИ ВЗАЄМОДІЇ МЕТАЛІВ ПІДГРУПИ МІДІ З ОКИСНЕНИМ ВУГІЛЛЯМ

С.А. Копил

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України  
вул. Ген. Наумова 13, 03680 Київ-164  
e-mail:kopyl@ispe ldc.net*

*Досліджено сорбційно-електрохімічні властивості активного вугілля при взаємодії з металами підгрупи міді. Показано, що процеси взаємодії основного та кислотного вугілля з цими металами здійснюються за різними механізмами. Для оцінки впливу кисню на електронодонорні властивості вугільних матеріалів проведено квантово-хімічні розрахунки енергетичних характеристик кластерів, що моделюють поверхню активного вугілля. Показана роль кисню в процесах відновної сорбції іонів металів підгрупи міді.*

*Sorption and electrochemical properties of active carbons have been studied in interaction with copper metals subgroup. The processes of the interaction of basic and acid carbon materials with these metals have been shown to occur due to different mechanisms. In order to estimate the effect of oxygen on the electron-donor properties of carbon, quantum chemical calculations were carried out on energy characteristics of the clusters simulated for active carbon surface. The role of oxygen has been demonstrated in reduction sorption processes of copper metals subgroup ions.*

### Вступ

Активне вугілля (АВ) давно й успішно використовується для вилучення електропозитивних металів з різних технологічних розчинів, одержання нанесених металізованих покриттів, електродів киплячого шару та ін. При цьому на підставі характеру взаємодії з благородними металами традиційно вважалось, що активоване вугілля має виражені відновні властивості, а окиснене вугілля їх не має [1].

З робіт [2-3] відомо, що при активації чи іншій високотемпературній обробці вугілля, внаслідок дефектів кристалічної ґратки на поверхні призматичних граней та ребрах вугільних кристалітів, утворюються валентноненасичені, а тому реакційноздатні атоми вуглецю. Вони досить легко взаємодіють з атомами інших елементів, особливо з киснем. З урахуванням хімії вуглецю можна стверджувати, що при будь-якому методі одержання активне вугілля містить певну кількість кисню в складі вуглецевої матриці або у формі різного типу функціональних груп на периферії вугільних гранул. Згідно [3], вугілля, прожарене при 800-1000°C в інертній атмосфері та охолоджене в тих же умовах, містить 4-6% кисню. За даними ІЧ-спектроскопії [4], в таких матеріалах кисень знаходиться переважно у формі фуранових, піронових та карбонільних груп. Таке вугілля має основний характер. Зовсім іншим виявляється склад вугілля, обробленого різними окисниками (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> тощо) або вологим повітрям при 400-450°C. Одержане в такий спосіб вугілля містить поверхневі периферійні кисеньвмісні функціональні групи (карбокисильні, фенольні, лактоні, спиртові та ін.) і має кислотний характер [5]. Таким чином, будь-які зразки вугілля є більш-менш окисненими.

Взаємодія металів підгрупи міді (Au, Ag, Cu) з активним вугіллям досліджена в роботах [6, 7]. В нашій роботі для оцінки особливостей впливу природи та положення атомів кисню на поверхні вуглецевих матеріалів (матричного кисню або периферійних кисеньвмісних угруповань) на їх електронодонорні властивості, були виконані квантово-хімічні розрахунки енергетичних характеристик графітоподібних вугільних кластерів, що моделюють поверхню активного вугілля, та досліджені сорбційно-електрохімічні властивості систем АВ–іони металів підгрупи міді.

### Експериментальна частина

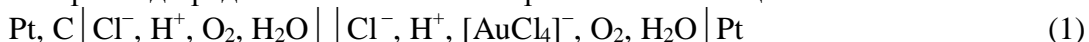
В роботі використано синтетичне АВ сферичної грануляції типу СКН, одержане карбонізацією сополімеру вінілпіридинової смоли і дивінілбензолу з наступною обробкою водяною парою. За даними елементного аналізу, таке вугілля містить ~2-3 ат. % N, ~4-8 ат. % O. Для приготування зразків основного вугілля вихідний СКН прожарювали в атмосфері аргону при 850°C протягом 2 год. та охолоджували. Зразки окисненого вугілля СКН<sub>0</sub> готували обробкою СКН концентрованою азотною кислотою. Для оцінки ступеня окиснення визначали статичну обмінну ємність (СОЄ) вугілля за лугом, яка характеризує кількість поверхневих кисеньвмісних функціональних груп [5].

Для досліджень було обране вугілля, яке має СОЄ: 0,2; 1,0; 1,92; 2,5 мг-екв/г. Робочими розчинами слугували 0,1 н. розчини CuCl<sub>2</sub>, [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl, H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>. Як фоновий електроліт використовували 0,1 н. розчин NaCl.

Квантово-хімічні розрахунки електронної будови графітоподібних вугільних кластерів виконували напівемпіричним методом самоузгодженого поля AM1 [8]. Як модель вугільних матеріалів використовували кластер C<sub>96</sub>, графенова площа якого містить 37 конденсованих кілець (рис. 1, а). Такий розмір кластера відповідає експериментальним даним (20-25 Å). Крім того, виявилось, що при подальшому збільшенні розміру модельного кластера донорно-акцепторні характеристики (*E*<sub>ВЗМО</sub>, *E*<sub>НВМО</sub>) практично не змінюються. Кисеньвмісне вугілля моделювали кластерами того ж розміру (C<sub>96-n</sub>O<sub>n</sub>), що містили атоми кисню в різних позиціях. Вміст кисню в таких кластерах змінювали від 1 до 12 ат.%. Враховуючи, що в експерименті використовувалось вугілля СКН, яке містить у складі матриці 2-3% гетероатомів азоту, були проведені також розрахунки величин *E*<sub>ВЗМО</sub> для кластерів C<sub>96-m-n</sub>N<sub>m</sub>O<sub>n</sub>.

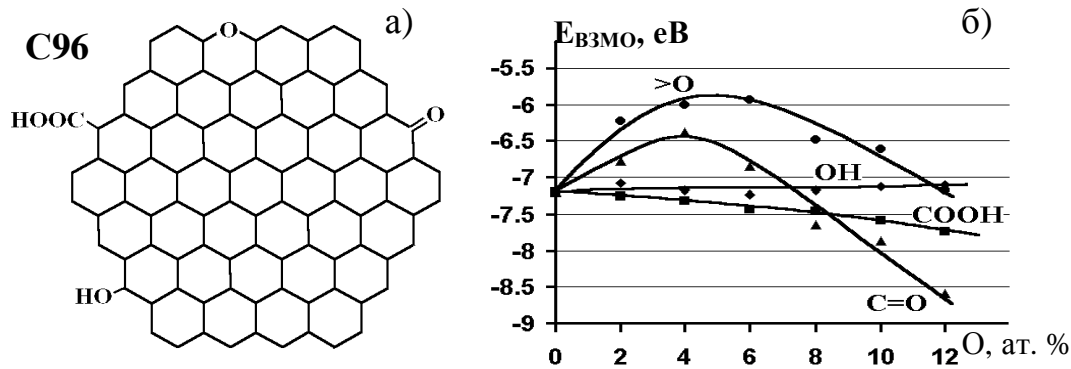
Адсорбційні виміри проводили методом окремих наважок у статичних умовах. Формування безструмних потенціалів АВ в аерованих та безкисневих середовищах вивчали за методикою, описаною в [9]. Вольтамперні криві знімали на вугільних гранулах СКН і СКН<sub>0</sub> [10]. Дослідження природи механізмів окисно-відновних процесів проводили в електрохімічній комірниці з розділеними за допомогою поруватої мембрани електродними просторами. В одному з напівелементів комірки знаходилось АВ із платиновим струмоз'ємним електродом у фоновому розчині, а в іншому – розчин іонів металів підгрупи міді з платиновою пластиною.

Як приклад представлена схема електрохімічного ланцюга:



### Результати та їхнє обговорення

На рис. 1, а показана молекулярна будова кластера C<sub>96</sub>, у матрицю якого включені атоми кисню карбонільного (C=O), фуранового та піронового типів (>O), а також фенольні (-OH) та карбоксильні (-COOH) периферійні групи. На рис. 1, б показана залежність величини енергій вищих заповнених молекулярних орбіталей (*E*<sub>ВЗМО</sub>), які характеризують електронодонорні (відновні) властивості вуглецевих кластерів з різними функціональними групами від вмісту в них кисню (в ат. %).



**Рис. 1.** Вуглецевий кластер з різними кисеньвмісними групами (а) та вплив їх кількості на величини  $E_{VBMO}$  (б).

Розрахунки  $E_{VBMO}$  кластерів, що містять названі типи груп, показують, що у випадку наявності у вуглецевій матриці кисню карбонільного і фуранового типів спостерігаються залежності з чіткими екстремумами. А саме, при вмісті 3-5 ат. % гетероатомів кисню цього типу, значення енергетичного рівня  $E_{VBMO}$  (рис. 1, б) зміщуються у бік більших енергій у порівнянні з чисто вуглецевою матрицею. Це свідчить про більшу електронодонорну здатність такого кисеньвмісного вугілля, тобто основне вугілля виявляє більш виражені відновні властивості, ніж “безкиснева” вуглецева матриця. У вуглецевих матрицях, що мають периферійні кисеньвмісні угруповання (-COOH), спостерігається деяке зниження рівнів енергії  $E_{VBMO}$ , що вказує на менш виражені відновні властивості такого кислотного активного вугілля. Навпаки, включення в кластер гідроксильних груп призводить до незначного монотонного збільшення величин енергії  $E_{VBMO}$ , тобто до незначного збільшення відновних властивостей таких вугільних матеріалів.

В роботі [11] показано, що кластери  $C_{96-m}N_m$  з граничними або піролоподібними азотвмісними угрупованнями мають оптимальні електронодонорні (відновні) властивості при концентрації атомів азоту  $\sim 2-3$  ат. %. Введення в такі кластери гетероатомів кисню, на нашу думку, має призводити до зміни електроно-донорних характеристик (значень  $E_{VBMO}$ ) кластерів і, відповідно, до зміни відновних властивостей.

Як видно з таблиці 1, величини енергій  $E_{VBMO}$  кластерів  $C_{96-m-n}N_mO_n$  залежать від вмісту гетероатомів азоту і кисню, причому зміна їх положень в молекулярному остові кластера  $C_{96-m-n}N_mO_n$  призводить до незначної зміни значень  $E_{VBMO}$ . За однакової концентрації гетероатомів азоту величина  $E_{VBMO}$  залежить від вмісту атомів кисню фуранового типу; значення  $E_{VBMO}$  може зсунутись у бік більших енергій, у порівнянні з такими для кластерів, що містять в вугільній матриці лише гетероатоми азоту. Це може свідчити про те, що відновні властивості активного вугілля, яке одночасно містить азот і кисень, можуть бути вищими за такі для чисто азот- чи кисеньвмісних вугільних матеріалів. Якщо прослідкувати за зміною значень  $E_{VBMO}$  для кластера  $C_{94-n}N_2O_n$  (з 2 ат. % азоту), то видно, що залежність від концентрації гетероатомів кисню у вугільній матриці також проходить через максимум ( $\sim 2$  ат. %), тобто має якісно однаковий вигляд, як і для суто кисеньвмісних вугільних кластерів.

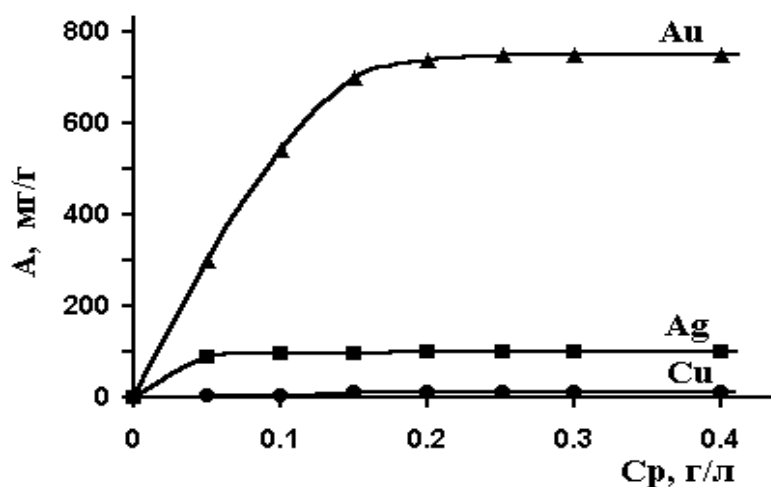
З урахуванням викладеного, розглянемо результати дослідження поглинання металів підгрупи міді на АВ основного ( $CO_2=0,2$  мг-екв/г) та кислотного ( $CO_2=2,5$  мг-екв/г) типів з деаерованих розчинів та в присутності кисню. Як приклад, на рис. 2 представлені ізотерми сорбції іонів Au, Ag, Cu із хлоридних розчинів на основному вугіллі з деаерованого розчину. Найбільша величина сорбції ( $\sim 750$  мг/г) спостерігається для золота, тоді як для срібла та міді ці величини значно менші і становлять відповідно

~100 та ~30 мг/г. В присутності кисню величина адсорбції золота та срібла змінюється неістотно, а для міді – зменшується до 5-6 мг/г.

**Таблиця 1.** Залежність розрахованих величин  $E_{ВЗМО}$  (eВ) від числа атомів азоту (m) та кисню (n) в кластерах складу  $C_{96-m-n}N_mO_n$ .

m	n						
	0	1	2	3	4	5	6
0	-7,20		-6,53		-5,67		-5,94
1		-6,03		-5,53		-6,84	
2	-5,76		-5,61		-6,71		-5,81
3		-6,04		-6,57		-5,71	
4	-5,81		-6,06		-5,62		-5,71
5		-6,01		-5,73		-6,22	
6	-5,89		-5,61		-5,91		-5,62

Аналізуючи величини адсорбції іонів металів на кислотному вугіллі, необхідно зазначити, що для золота ця величина дещо зменшується, а для срібла та міді спостерігається деяке збільшення їхнього поглинання кислотним вугіллем, що є катіонообмінником і, природно, краще сорбує катіони  $[Ag(NH_3)_2]^+$  та  $Cu^{2+}$ . Встановлено також, що адсорбція Au та Ag в деаерованому та кисеньвмісному середовищах супроводжується відновленням іонів  $[AuCl_4]^-$  та  $[Ag(NH_3)_2]^+$  до металічного стану, тоді як мідь сорбується за катіонообмінним механізмом. Утворення металічної міді на гранулах АВ характерне лише для основного вугілля в безкисневому середовищі.



**Рис. 2.** Ізотерми сорбції металів підгрупи міді із хлоридних розчинів на основному вугіллі ( $CO_2=0,2$  мг-екв/г) в деаерованому середовищі.

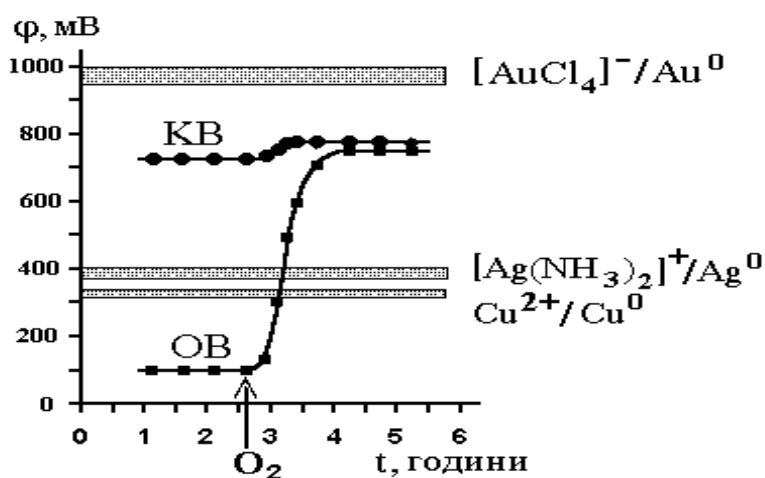
Слід підкреслити, що при відновленні іонів золота та срібла на поверхні основного та кислотного вугілля утворюються металічні покриття різної морфології. На поверхні гранул основного вугілля утворюються блискучі металічні плівки золота та срібла, що нагадують гальванічні покриття, тоді як на поверхні кислотного вугілля спостерігається утворення пухких плівок острівкового типу.

Для з'ясування особливостей сорбції та відновлення металів підгрупи міді на АВ було проведено дослідження формування безструмових потенціалів активного вугілля у фонових розчинах. Результати представлені на рис. 3 разом із шкалою електродних потенціалів металів підгрупи міді. Початкові ділянки кривих відображають сталі значення

потенціалів основного та кислотного АВ в безкисневому середовищі. Потенціали для основного вугілля знаходяться в області низьких позитивних значень (+100 мВ), а для вугілля кислотного типу - на рівні  $\sim +750$  мВ. Це узгоджується з квантово-хімічними розрахунками  $E_{\text{ВЗМО}}$ , які відповідають наявності відновних властивостей вугілля. Дійсно, з рис. 1, б видно, що для кластерів  $C_{96-n}O_n$  з фурановим киснем у вуглецевій матриці, що моделюють основне вугілля, здатність віддавати електрони значно вища, ніж така для кластерів  $C_{96-n}O_n$  з карбоксильними групами, що моделюють кислотне вугілля:  $E_{\text{ВЗМО}}(>O) > E_{\text{ВЗМО}}(-COOH)$ .

Відповідно до електрохімічної теорії відновної сорбції (ВС) [12] – самовільного електрохімічного відновлення іонів електропозитивних металів на АВ, цей процес термодинамічно можливий, якщо рівноважні потенціали відновлення іонів більш позитивні, ніж потенціали поверхні АВ:

$$\Delta\varphi = \varphi \text{ Me}^{n+}/\text{Me}^0 - \varphi \text{ АВ} > 0. \quad (2)$$



**Рис. 3.** Кінетика формування безструмових потенціалів активного вугілля у фонових електролітах (OB – основне вугілля із  $COE=0,2$  мг-екв/г, KB – кислотне вугілля із  $COE=2,5$  мг-екв/г) та шкала електродних потенціалів металів підгрупи міді.

Аналіз цих результатів показує, що умова перебігу ВС в безкисневому середовищі виконується для всіх металів підгрупи міді. При введенні в систему кисню, потенціал основного вугілля зростає і виходить на стаціонарне значення, що обумовлено процесом відновлення хемосорбованого молекулярного кисню на поверхні АВ (крива OB). Потенціал поверхні кислотного вугілля практично не змінюється (крива KB). В цих умовах відновлення іонів золота та срібла також можливе, тоді як для іонів міді цей процес не відбувається. Дійсно, стандартний потенціал пари  $Cu^{2+}/Cu^0$  дорівнює  $+0,337$  В, причому в розведених розчинах він фактично ще нижчий, тоді як потенціал газового кисневого електрода, що встановлюється на поверхні вугілля в умовах експерименту, значно вищий за потенціал відновлення іонів міді. Це накладає термодинамічну заборону на відновну сорбцію міді за цих умов при наявності кисню. Стає зрозумілою також здатність основного вугілля сорбувати та відновлювати іони міді до металічного стану в безкисневому середовищі.

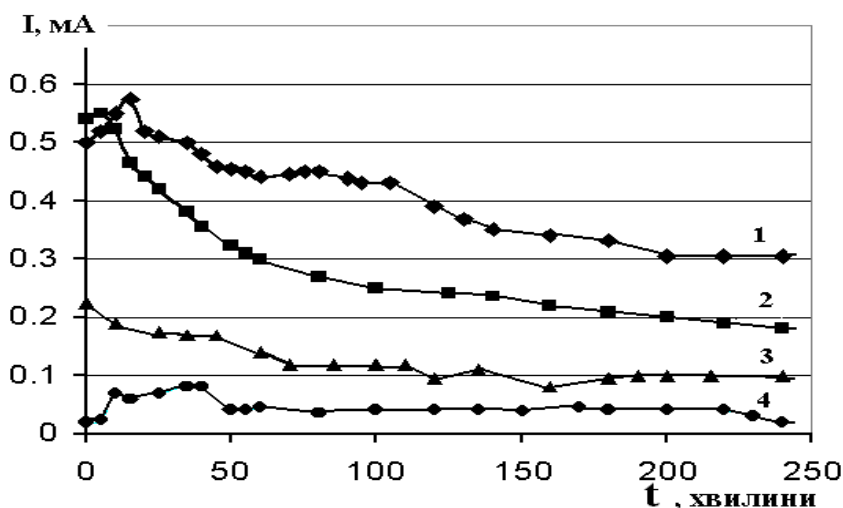
Одержані результати свідчать про те, що наявність в системах розчиненого молекулярного кисню істотно впливає на перебіг сорбційно-електрохімічних процесів [12].

Експеримент в комірці з розділеними електродними просторами показав, що у випадку основного вугілля відбувається відновлення золота і срібла у катодному просторі,

тобто процес триває при просторовому розподілі реагентів, що характерно для електрохімічних процесів.

Інакше відбувається процес в комірці з кислотним вугіллям. На катоді не відновлюється метал: периферійні кисеньвмісні групи АВ утруднюють перенос електронів з вуглецевої матриці на електрод. Відновлення комплексів золота та срібла на поверхні такого вугілля можливе лише при безпосередньому контакті АВ з розчинами і обумовлене їхньою хімічною взаємодією із зазначеними групами.

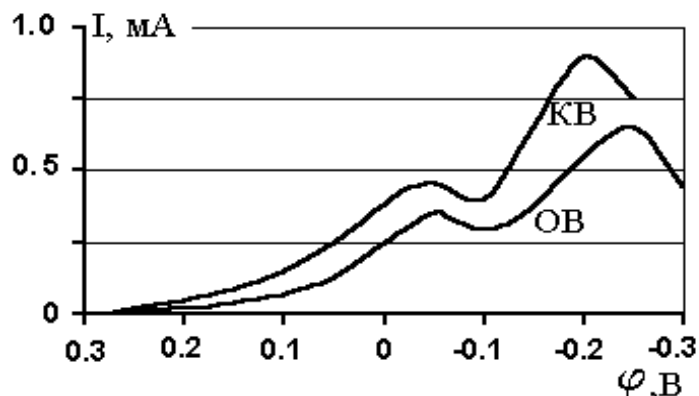
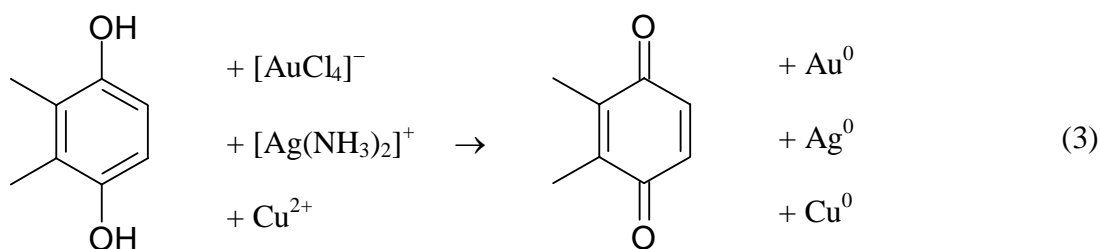
Кількісна оцінка перебігу відновних процесів в комірці з розділеними просторами представлена на рис. 4. Показана залежність струму гальванічного елемента (1) від часу для різного активного вугілля. Як і очікувалося, відповідно до даних квантово-хімічних розрахунків (рис. 1) найбільший струм дає основне вугілля (крива 1). Криві 2-4 показують залежність сили струму для вугілля кислотного типу різного ступеня окиснення; із збільшення ступеня окиснення вугілля сила струму зменшується. Найменший струм характерний для кислотного вугілля високого ступеня окиснення ( $\text{COE}=2,5$  мг-екв/г, крива 4), яке характеризується великою концентрацією карбоксильних груп.



**Рис.4.** Залежність величини струму від часу при самовільному відновленні активним вугіллям  $[\text{AuCl}_4]^-$  в комірці з розділеними електродними просторами: 1 – основне вугілля із  $\text{COE}=0,2$  мг-екв/г; 2 – кислотне вугілля із  $\text{COE}=1,0$  мг-екв/г; 3 – кислотне вугілля із  $\text{COE}=1,92$  мг-екв/г; 4 – кислотне вугілля із  $\text{COE}=2,5$  мг-екв/г.

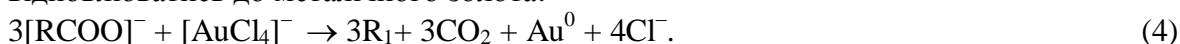
Для виявлення особливостей сорбційної та електрохімічної поведінки іонів міді при взаємодії з АВ були проведені потенціодинамічні дослідження розряду іонів на вуглецевих електродах. Вольтамперні криві розряду міді на електродах з основного та кислотного вугілля представлені на рис. 5. Вольтамперні криві мають два піки в катодній зоні; перший з них належить розряду адсорбованих іонів міді, що відбувається при більш позитивних потенціалах ( $0 \div 0,1$  В), ніж електровиділення основної маси металу ( $-0,25$  В) – другий пік. Для кислотного вугілля спостерігається збільшення висоти піків розряду при більш позитивних потенціалах. На таких електродах значно активуються електрохімічні процеси через вплив поверхневих кисеньвмісних груп.

Одержані результати дозволяють уявити загальну схему взаємодії іонів металів підгрупи міді з окисненим вугіллям. Так, зі схеми 3, де основне вугілля представлене за допомогою відновних гідроксидних функціональних груп, видно, що у цьому випадку відбувається відновлення іонів до металів:

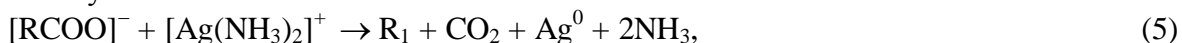


**Рис. 5.** Вольтамперні криві розряду міді із розчинів  $\text{CuCl}_2$  на вугільних електродах із основного (ОВ) та кислотного (КВ) вугілля.

Відновлення іонів золота та срібла до металу на поверхні кислотного вугілля має іншу природу. Периферійні кисеньвмісні групи можуть бути відновниками іонів електропозитивних металів. Такі окисно-відновні процеси відбуваються лише при безпосередньому контакті реагентів. Схеми 4-6 показують взаємодію металів підгрупи міді з кислотним вугіллям, наприклад, за участю карбоксильних груп у формі  $[\text{RCOO}]^-$ . Сильні окисники – іони золота  $[\text{AuCl}_4]^-$  можуть окиснювати кисеньвмісні групи і відновлюватись до металічного золота:



Іони  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  – менш сильні окисники, тому можливо відновлення іонів срібла до металу та іонний обмін:



Взаємодія кислотного вугілля із іонами міді відбувається лише за іонообмінним механізмом:



## Висновки

Вивчення сорбційних та електрохімічних процесів в системах АВ–іони металів підгрупи міді показало, що як основне, так і кислотне вугілля сорбує та відновлює іони металів підгрупи міді, причому спрацьовує термодинамічний критерій проходження відновної сорбції. Виявлено дію різних механізмів в процесах відновної сорбції:

- на вугіллі, що містить кисень у складі вуглецевої матриці, відновлення відбувається за електрохімічним механізмом;

- на вугіллі, що містить кисень у вигляді поверхневих функціональних груп, переважає хімічне відновлення іонів срібла і золота цими функціональними групами.

Результати квантово-хімічних розрахунків підтверджують, що найвищі електрондонорні властивості має основне вугілля, що містить кисень у складі вуглецевої

матриці у вигляді фуранових і карбонільних груп. При розряді іонів електропозитивних металів на вуглецевих електродах встановлена наявність сорбційної та електрохімічної стадій. На процеси взаємодії АВ з металами підгрупи міді істотно впливає розчинений в електролітах молекулярний кисень.

## Подяка

Автор висловлює подяку В.С. Куцю за допомогу в інтерпретації квантово-хімічних розрахунків.

## Література

1. Стражеско Д.Н. Электрофизические свойства активных углей и механизм процессов, происходящих на их поверхности// Адсорбция и адсорбенты. - 1976. – Вып.4. – С.3-14.
2. Bansal R.C., Donnet J.B., and Stoeckli F. Active Carbon. - New York: Marcel Dekker, 1988. – 482 p.
3. Boehm H.P., Voll M. Basische Oberflächenoxide auf Kohlenstoff. – I. Adsorption von Sauerstoff// Carbon. – 1970. – V.8, N2 – P.227-240.
4. Friedel R.A., Hofer L.J.E. Spectral Characterization of Activated Carbon// J. Phys. Chem. – 1970. – V.74. – P.2921-2922.
5. Тарковская И.А. Окисленный уголь. - Киев: Наукова думка, 1981. – 200 с.
6. Radovic L.R. Chemistry and Physics of Carbon, - New York: Marcel Dekker, 2001. – 387 p.
7. Yue Z.R., Jiang W., Wang L., Toghiani H., Gardner S.D., Pittman C.U., Jr. Adsorption of precious metal ions onto electrochemically oxidized carbon fibers// Carbon. – 1999. – V.37. – P.1607-1618.
8. Dewar M.Y.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.R. AM1: A new general purpose quantum mechanical molecular model// J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V.107, N.13. – P.3902-3908.
9. Тарасенко Ю.А., Копыл С.А., Лапко В.Ф., Зарубицкая Л.И., Томизука И. Потенциометрическое исследование окисленных углей в водных растворах поверхностно-неактивных электролитов// Журн. прикл. химии. – 2001. – Т.74.– №11. - С.1780-1783.
10. Тарасенко Ю.О., Зарубицька Л.І., Копил С.А. Відновна сорбція міді на синтетичному активному вугіллі// Наукові записки НаУКМА. – 2001. – Т. 19. Хімічні науки і технології. – С.45-47.
11. 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. – P.1499-1503.
12. Tarasenko Yu.A., Kopyl S.A., Lapko V.F., Lysenko A.A., Tomizuka I. Role of chemisorbed oxygen in fixation of palladium by activated carbons, SCN, from aqueous solution of its complex ions// Jap. J. Electrochem. – 2002. – V.70. – N.5. – P.316-321.