

Қазақстан Республикасының білім және ғылым министрлігі
Министерство образования и науки Республики Казахстан
Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan



Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
Казахский национальный университет имени аль-Фараби
Al-Farabi Kazakh National University



Химия және химиялық технология факультеті
Факультет химии и химической технологии
Faculty of chemistry and chemical technology



ХИМИЯ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ БОЙЫНША
ІХ ХАЛЫҚАРАЛЫҚ БІРІМЖАНОВ СЪЕЗІНІҢ
ЕҢБЕКТЕРІ

ТРУДЫ
ІХ МЕЖДУНАРОДНОГО БЕРЕМЖАНОВСКОГО СЪЕЗДА
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

PROCEEDINGS OF
THE 9th INTERNATIONAL BEREMZHANOV CONGRESS
ON CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

9-10 желтоқсан 2016 ж., Алматы, Қазақстан
9-10 декабря 2016 г., Алматы, Казахстан
December, 9-10, 2016, Almaty, Kazakhstan

УДК541.138.3

Б.А. Серикбаев*, Д.Х. Камысбаев, Г. Арбуз, Д. Алимбай, А. Арын

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан
*E-mail: serikbayev_46@mail.ru

Новые электрокаталитические системы на основе бисорбентов из рисовой шелухи

В статье рассмотрены результаты синтеза бисорбентов (БС) на основе рисовой шелухи. Приводятся данные исследования сорбционных характеристик новых носителей для получения модифицированных систем в целях их использования в электрокатализе.

Ключевые слова: рисовая шелуха, электрокатализ, композиты, бисорбент, вольтамперометрия.

Б.А. Серікбаев, Д.Х. Қамысбаев, Г. Арбуз, Д. Алимбай, А. Арын

Әл- Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ., Қазақстан

Күріш қауызынан алынған бисорбенттер негізіндегі жаңа электрокаталитикалық жүйелер

Мақалада күріш қауызы негізінде бисорбенттерді синтездеу әдістері қарастырылған. Электрокатализде қолану мақсатында, жаңадан алынған төсенгіштерді (матрицаларды) түрлендірілген жүйелерінің сорбциялық сипаттамалары келтірілген.

Түйін сөздер: күріш қауызы, электрокатализ, композиттер, бисорбент, вольтамперометрия.

Kamysbaev D.H., Serikbaev B.A., Arbuz G.S., Alimbai D., Arin A.

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

A new electrocatalytic system based on biosorbents from rice husks

The article describes the results of the synthesis of biosorbents based on rice husk. It provides data on the study of sorption characteristics of new media for the preparation of modified systems with a view to their use in electrocatalysis.

Keywords: rice hulls, electrocatalysis, composites, biosorbent voltammetry.

Введение

Рисовая шелуха в данной работе служит как носитель для создания химически модифицированных электродов (ХМЭ) благодаря тому, что в её составе имеются кремнезем в виде аморфного диоксида кремния и углерод.

Комбинирование различных материалов при создании композитов, использование разных способов нанесения композитных пленок на поверхность электродов и разных вариантов включения в их состав медиаторных систем позволяет значительно повысить каталитическую активность ХМЭ.

Особый интерес представляют наночастицы металлов, которые приобретают специфические свойства, отличные от свойств микрокристаллов. С наночастицами возможно протекание реакций, практически не идущих на поверхности микрокристаллов.

При этом может наблюдаться увеличение эффективности каталитической реакции в несколько раз.

Известно, что более эффективными катализаторами являются бинарные системы по сравнению с индивидуальными металлами.

Эксперимент

Исходная рисовая шелуха после промывки проточной водой подвергалась карбонизации при температурах 500 – 700°C в инертной среде (Ar) в течение 2-4-х часов. Полученные образцы БС исследовались на содержание влаги (W, %), золы (A, %) и углерода (C, %). Данные представленные в таблице 1. Установлено, что температура и время карбонизации существенно влияют на состав и, следовательно, на сорбционную характеристику и электропроводность БС [1].

Таблица 1 – Результаты технического анализа карбонизированных образцов РШ

№ образца	Условие карбонизации		W, %	A, %	C, %
	t °C	τ, час			
1	500	2	1,58	42,20	57,80
2	500	3	2,29	42,05	57,95
3	500	4	1,52	42,16	57,84
4	600	2	1,74	44,49	55,51
5	600	3	2,16	44,08	55,92
6	600	4	0,65	41,11	58,89
7	700	2	0,62	44,06	55,94
8	700	3	0,65	44,58	55,42
9	700	4	0,67	44,40	55,60

Адсорбционная активность полученных образцов БС определялась по метиленовому синему (ГОСТ 4453-74) и результаты анализов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты адсорбционной активности по йоду и метиленовому синему

№ Образца	Условие карбонизации		Адсорбц. активность по йоду	Адсорбц. активность по метиленовому синему
	t °C	τ, час		
1	500	2	33,41	0,46
2	500	3	40,09	0,44
3	500	4	69,20	0,42
4	600	2	48,59	0,59
5	600	3	11,27	0,58
6	600	4	12,65	0,46
7	700	2	33,96	0,88
8	700	3	33,25	1,1
9	700	4	26,22	0,68

Установлено, что наибольшей адсорбционной активностью по йоду [2], соответственно, и наибольшим количеством микропор обладает образец №3 - 69,20 %.

Образец № 8 обладает максимальной удельной площадью поверхности, определенной методом БЭТ – 295, 048 м²/г и удельным объемом пор – 0,126 см³/г.

Были определены удельные поверхности, объемы пор БС и их распределение по размерам методом БЭТ [3].

Таблица 3 – Результаты БЭТ анализа

№ образца	Условие карбонизации		Удельная площадь поверхности Суд, м ² /г	Удельный объем пор, V _п , см ³ /г	Средний размер пор, нм
	t °С	τ, час			
4	600	2	127,501	0,055	1,713
7	700	2	247,238	0,106	1,713
8	700	3	295,048	0,126	1,713
9	700	4	229,881	0,098	1,713

В качестве модифицирующего соединения было выбрано гетерополисоединение (ГПС) (NH₄)₃[Co₃O₆Mo₆O₁₈H₆] · nH₂O, содержащий в своем составе биметалл из Co⁺³ и Mo⁺⁶, с массовой долей: Co-6% и Mo- 53%.

Электрохимические исследования проводились на потенциостате AUTOLAB серии PGSTAT101/M101 с компьютерной обработкой данных, с программным обеспечением «NOVA». Применялась стандартная трех-электродная ячейка, рабочими электродами служили - стеклоуглеродный электрод (СУЭ), импрегнированный модифицированным композитом (бисорбентом и оксидами Co,Mo), электрод из спектрально чистого графита, а также угольно-пастовый электрод на основе синтезированного композиционного материала - БС. Электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ) (E = 0,222В) [4], в качестве вспомогательного электрода был использован платиновый электрод. Все измерения проведены при комнатной температуре. Значения потенциалов во всех электрохимических измерениях приведены относительно ХСЭ без пересчета на водородный электрод сравнения.

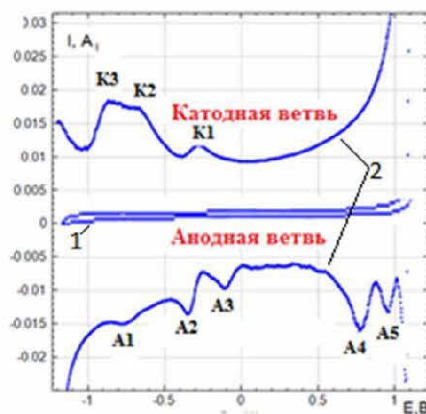
На рисунке 1 приведены ЦВА - кривые гетерополисоединения (ГПС) – (NH₄)₃[CoO₆Mo₆O₁₈H₆]nH₂O в дифференциальной форме (ДВА). Исследуемый образец - ГПС (не восстановленная соль) в растворе фонового электролита 0,1M Na₂SO₄, при pH=6,22.

Измерения проводились при следующих условиях: диапазон потенциалов - 1,2В;÷1,2В, начальный потенциал соответствовал его стационарному значению. Начальная развертка была направлена в катодную область от E_{станд} = -0.3В до значения - 1,2В. Вольтамперограммы характеризуются наличием ряда электрохимических волн, которые соответствуют анодным (А) и катодным (К) процессам окисления и восстановления активных частиц, присутствующих в исходной соли ГПС.

В работах [5-7], посвященных электрохимическим исследованиям молибдатов при присутствии в электролите ионов металлов группы Fe, сделаны предположения о природе анодно-катодных сигналов.

Нами установлено, что металлы внедренные на поверхность инертного электрода сохранили присущие им электрохимические свойства, а их количество указывает на наличие разнообразных форм существования молибдена и кобальта.

Например, волны А1, А2, А3, А4 и А5, вероятно, являются следствием ступенчатого процесса окисления Mo и Co, которые образуются при катодной задержке (-1,2В) [8,9].



Обозначение: образец $\text{Cu}+(\text{NH}_4)_3[\text{CoO}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{H}_6]n\text{H}_2\text{O}$, Фон- $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$.

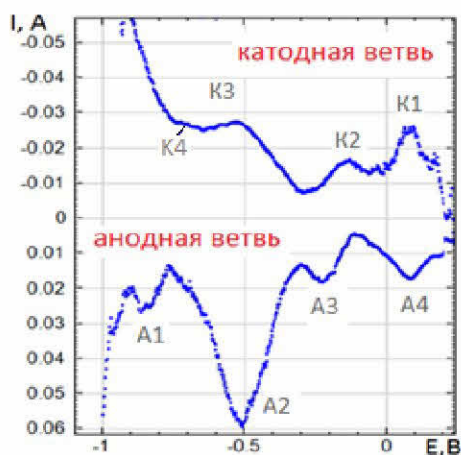
Рисунок 1 – Циклическая вольтамперная кривая в дифференциальной форме

Анализ катодной ветви ДВА кривых характеризуется наличием 3-х пиков K1, K2 и K3. Природа пика K1, вероятно, связана с переходом $\text{Mo}^{3+} \rightarrow \text{Mo}^{2+}$, а волну K2 можно отнести к конечным реакциям восстановления, с образованием металлического молибдена и кобальта.

Таким образом, нами установлено, что в $0,1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ в области изменения рассмотренных потенциалов от $-1,2$ до $1,2\text{В}$ полученные композиты проявляют электрохимическую активность и характеризуются стабильностью редокс-свойств.

На рисунке 2 изображены ЦВА кривые образца 4, модифицированного с 5% ГПС. На основе данных экспериментов установлено, что восстановление Mo происходит с высокими выходами через образование активных форм водорода, что, также было отмечено рядом авторов; Кузнецов В.В., Пшеничкина А.В. и др. [9]. На ЦВА композита видна полуволна K4, где выделяется сравнительно небольшое количество Mo, значительная часть его образуется при значении потенциала отрицательнее $E=-0,8\text{В}$, т.е. при потенциалах разложения воды с выделением водорода.

На основании проведенных исследований можно заключить, что в $0,1\text{ M}$ растворе Na_2SO_4 при $\text{pH}=6,22$ в рабочей области потенциалов от $-1,0$ до $0,2\text{В}$ полученные образцы проявляют электрохимическую активность и все окислительные реакции идут с обратным восстановлением.

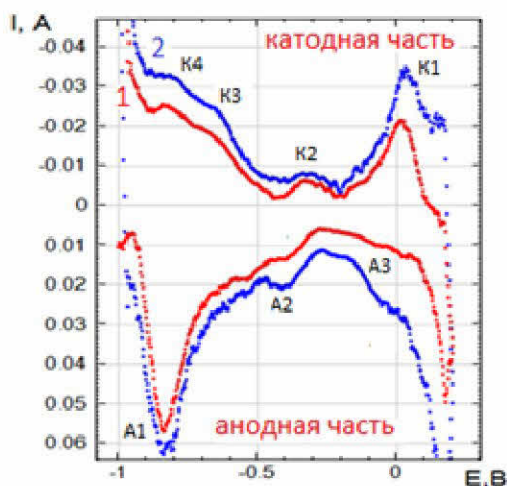


Обозначения: УПЭ-Со;Mo.(восстановл.) Фон- Na_2SO_4 $0,1\text{M pH}=6,22$

Рисунок 2 – Циклическая вольтамперная кривая в дифференциальной форме

На рисунке 3 приведены данные ЦВА кривых в промежутках изменения потенциалов от $E = -1,0\text{В}$ до $E = 0,2\text{В}$ для 2-х значений задержки при $\tau = 60\text{с}$ кривая 1 и $\tau = 90\text{с}$ кривая – 2, соответственно, снятые в буферном растворе с $\text{pH}=4,45$, $0,1\text{М}$. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Наблюдается, что с ростом времени задержки, при $\tau = 90\text{с}$, кривая – 2 чувствительность аналитического сигнала повышается.

На ЦВА присутствуют плохо разделенные пики, отвечающие окислительно-восстановительным процессам. Заметным фактом является существенное смещение значений потенциалов поляризационных волн, как в катодной, так и в анодной области изменения поляризации.



Обозначения: УПЭ-Со;Мо.(восстановл) Фон - $0,1\text{М}$. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{pH}=4,45$. Время задержки: 1- $\tau = 60\text{с}$; 2- $\tau = 90\text{с}$.

Рисунок 3 – Циклическая вольтамперная кривая в дифференциальной форме

Выводы

Синтезирован бисорбент SiO_2/C , на основе рисовой шелухи, пригодный для биметаллического модифицирования. Современными методами анализа определены аморфная структура матрицы, также определены ее основные компоненты – кислород, кремний и углерод (фотометрия, иодометрия, «Раман» спектроскопия и циклическая вольтамперометрия).

На основе БС получены композиционные материалы модифицированные молибденом и кобальтом, которые проявляют высокие обратимые электрохимические активности в широкой области рабочих потенциалов.

Список литературы

- 1 ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия. П. 4.4. «Определение адсорбционной активности по индикатору метиленовому голубому или метиленовому синему»
- 2 ГОСТ 6217-74. Уголь древесный дробленый. Технические условия. П.4.4. «Метод определения сорбционной емкости по йоду». П.4.5. «Определение прочности».
- 3 Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Методическая разработка. – М.: МГУ, 2006. – С. 30-35.
- 4 Волков, А.И., Жарский, И.М. Большой химический справочник – Современная школа, 2005. – 494 с.

5 Кузнецов В.В. Электроосаждение сплавов железо – молибден из аммонийно – цитратных растворов // Электрохимия. – 2015. Т. 51. Вып. 8. – С. 846-855.

6 Храменкова А.В. Получение композиционных и полимер-иммобилизованных каталитически активных оксидных покрытий методом нестационарного электролиза: дис. хим. наук. – Новочеркасск, 2014. – С. 43-54

7 Кузнецов В. В. Электродокаталитические свойства осадков сплава кобальт - молибден в реакции выделения водорода // Электрохимия. – 2008. – С. 1449 -1457.

8 Пшеничкина Т.В. Получение сплава кобальт-молибден электрохимическим методом и его свойства: дис. хим. наук. – Москва, 2010.-С. 24-27

9 Калинкина А.А. Электрохимический синтез электродокатализаторов с использованием соединений молибдена: дис. хим. наук. – Москва, 2009. – С. 100-106.

Сабденова В.Т. ЦЕННОСТНОЕ ЗНАЧЕНИЕ И НАУЧНЫЙ СТАТУС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ В СОВРЕМЕННОЙ МЕЖДУНАРОДНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ	175
Л.Р. Сасықова, А.М. Налибаева*, Ш.А. Гильмундинов СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ И ПОЛНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БЛОЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ВЫБРОСНЫХ ГАЗОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И АВТОТРАНСПОРТА	180
Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х. ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ОЗОНОМ НА ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НИЗКОМЕТАМОРФИЗОВАННЫХ УГЛЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА	186
Серикбаев Б.А., Камысбаев Д.Х., Арбуз Г., Алимбай Д., Арын А. НОВЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ БИСОРБЕНТОВ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ	191
Сыдықова А. И., Құрманғажы Г., Тәжібаева С. М., Болатова Д.Қ., Мусабеков Қ. Б. БЕНТОНИТТИҢ МАГНИТТІК БӨЛШЕКТЕРІН АЛУ	197
Танашева М.Р., Бейсембаева Л.К., Джакупова Ж.Е., Траутвейн И., Белгозиев Б.Е. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ХИМИЧЕСКИЕ МЕЛИОРАНТЫ	202
Толеухан Ж., Шаховоростов А., Ибраева Ж., Кудайбергенов С. ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НЕДРЕВЕСНОГО ОДНОЛЕТНЕГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	207
Харлампенкова Ю.А. ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОЗОЛЬНОГО ШЛАМА ТРУДНООБОГАТИМОГО УГЛЯ	212
Яровая Е.Ю., Буркитбаев М.М., Прист Н. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ⁹⁰ Sr ПО ПРОФИЛЮ ПОЧВЫ СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ТЕРРИТОРИИ БЫВШЕГО СЕМИПАЛАТИНСКОГО ИСПЫТАТЕЛЬНОГО ПОЛИГОНА	217
Nadirov R.K., Syzdykova L.I., Zhussupova A.K. COPPER EXTRACTION FROM SMELTER SLAG BY AMMONIA LEACHING	223
Джетимов М. А., Тусупбекова А.С., Агишева А.А., Султамуратова З.Б. РАЗРАБОТКА МЕРОПРИЯТИЙ ПО ДООЧИСТКЕ СТОКОВ НА ПОЧВАХ АЛМАТИНСКОГО РЕГИОНА	229
СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, НАНОМАТЕРИАЛЫ КОЛЛОИДЫ И ПОВЕРХНОСТИ	
Абдулкаримова Р.Г. САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКИХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	238
Амантайұлы Қ., Жумабек М., Тунгатарова С.А. СИНТЕЗДЕУ АРҚЫЛЫ ДАЙЫНДАЛҒАН ЖАҢА КОМПОЗИТТІ МАТЕРИАЛДАРДА МЕТАНДЫ СИНТЕЗ ГАЗҒА ДЕЙІН ТАЛҒАМДЫ ТОТЫҚТЫРУ	244