

Министерство по инвестициям и развитию Республики Казахстан
Комитет индустриального развития и промышленной безопасности
РГП «Национальный центр технологического прогнозирования»

**МАТЕРИАЛЫ КРУГЛОГО СТОЛА НА ТЕМУ:
«ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПОДХОДЫ В МЕТАЛЛУРГИИ
И ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РК»**

13 ДЕКАБРЯ 2016 г.

К 25-ЛЕТИЮ НЕЗАВИСИМОСТИ РК

г. Алматы

УДК541.138.3; 661.12; 661.725-11/-12.63

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА НОСИТЕЛЯХ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Д.Х. Камысбаев, Б.А. Серикбаев Г. Арбуз, Д. Алимбай, А. Арын
Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, г. Алматы,
serikbayev_46@mail.ru

В статье рассмотрены результаты синтеза бисорбентов (БС) на основе рисовой шелухи, которые были использованы для получения композиционных материалов с каталитическими свойствами. Приводятся результаты исследования сорбционных характеристик новых носителей для получения электрокатализаторов. Получены модифицированные системы на основе сорбентов из рисовой шелухи гетерополисоединений (ГПС) молибдена и кобальта. В настоящей работе изложены результаты синтеза новых композиционных электродных материалов на основе рисовой шелухи, модифицированные ионами: Co^{+2} , MoO_4^{-2} .

Установлено, что модифицирование бисорбента оксидами молибдена оказывает положительный эффект, в плане роста значения удельной поверхности образца. Показан рост значения удельной поверхности модифицированной формы рисовой шелухи с увеличением количества активной части катализатора.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: РИСОВАЯ ШЕЛУХА, ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ,
КОМПОЗИТЫ, БИСОРБЕНТ, ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ, МОЛИБДЕН,
КОБАЛЬТ.

ELECTROCATALYTIC SYSTEM SUPPORTED ON RICE HUSKS

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

Al-Farabi Kazakh National University

serikbayev_46@mail.ru

The article describes the synthesis of bisorbents (BS) based on rice husks, which have been used to prepare composite materials with catalytic properties. The results of the study of sorption characteristics of new media for electrocatalysts. We obtain a modified system based sorbents from rice husk and heteropoly compounds (GPC) of molybdenum and cobalt. This paper describes the synthesis of new composite electrode materials based on rice husk, modified ions: Co^{+2} , MoO_4^{-2} .

It is found that the modification bisorbent molybdenum oxide has a positive effect, in terms of increased values of specific surface of the sample. Showed an increase specific surface modified form of rice husks with an increase in the number of the active part of the catalyst.

KEY WORDS: *rice husk, electrocatalysis, composites, bisorbent, voltammetry, molybdenum, cobalt.*

ВВЕДЕНИЕ

Особое внимание в последние годы уделяют модифицированным электродам с электрокаталитическими свойствами. Электрокаталитические свойства ХМЭ достигаются за счет поверхностной или объемной модификации электрода активным компонентом или редокс-медиатором, который осуществляет перенос электрона между электродом и субстратом, понижая потенциал окислительно-восстановительной реакции, и таким образом, существенно ускоряя ее. В результате регенерации исходной формы медиатора происходит увеличение регистрируемого тока. Поэтому редокс-медиаторы способствуют повышению чувствительности, а иногда и селективности

определения органических соединений, среди которых особое значение имеют биологически активные.

Использование в качестве восстановителя и стабилизатора частиц аморфного силиката с содержанием углерода – бисорбента (БС) из рисовой шелухи может стать простым и технологичным методом создания новых композиционных электродов для современных областей электрохимической технологии.

Например, перспективной является возможность полного удаления органических соединений, с использованием электрокаталитического метода анодного окисления, за счет синтеза эффективных композиционных электродов.

Поэтому изучение каталитических свойств новых материалов необходимы для оценки возможности их применения как электродных материалов для создания металл - ионных аккумуляторов и суперконденсаторов, топливных элементов.

Цель настоящей работы состояла в изучении особенностей электродных процессов с участием ультрамикро- и наночастиц металлов, (меди, кобальта и молибдена) и их агрегатов в зависимости от размера и распределения на поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В более ранних наших работах [1] разработан способ изготовления композитов с наноразмерными частицами на основе Коксуйского шунгита, путем модифицирования его ионами металлов Fe, Co, Ni, и Cu. Впервые были синтезированы электрокатализаторы на основе Коксуйского шунгита с би- и три-металлическими модифицирующими активными частицами.

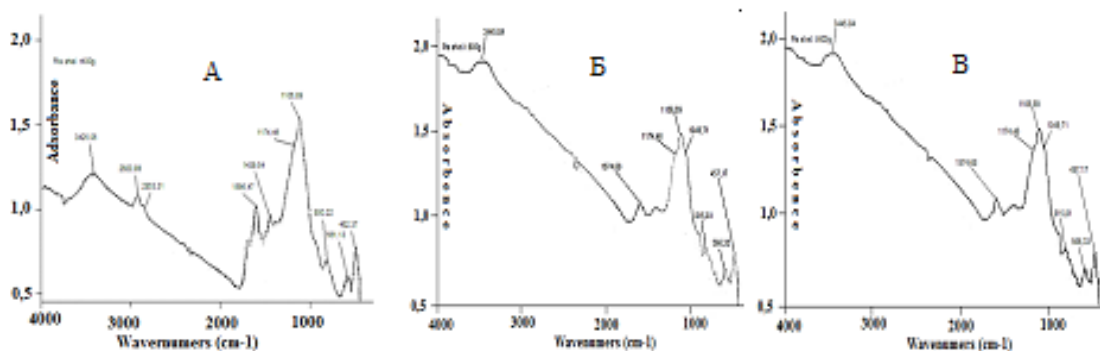
Известно, что композиционные материалы на основе оксидных соединений молибдена, кобальта, никеля и железа обладают каталитическими свойствами [2,3].

Опыты проведены на основе отечественного сырья - рисовой шелухи (РШ-1), Кзылординской области РК.

Подготовка сырья проводилась 0,1 М раствором HNO_3 путем нагрева при температуре 80°C в течении 60 мин. Соотношение шелухи к кислому раствору кислоты Т:Ж равнялось 1:10. Остаток сырья после гидролиза подвергался обжигу для получения из него аморфного кремнезема, который затем анализировался методами РФА и ИК-спектроскопии [4,5].

Катализаторы РШМе или РШМеО (Ме = Со, Сu и Мо) синтезировались методом пропитки РШ солями металлов Со, Сu и Мо. Средний размер частиц по данным ПЭМ и величина удельной поверхности, оцененные методом БЭТ составили: РШ – S = $68 \text{ м}^2 / \text{г}$; РШ Сu – S = $120 \text{ м}^2 / \text{г}$; РШ Мо – S = $155 \text{ м}^2 / \text{г}$;

Данные ИК-спектроскопии (рисунок – 1) продуктов пиролиза рисовой шелухи, полученные на приборе Specord-M80 при температурах 400°C , 500°C , и 600°C в токе аргона показали для продукта пиролиза РШ, полученные при 400°C характерные импульсы сдвоенных полос поглощения, отвечающих за валентным колебаниям групп Si – O; Si – O – Si - 1174 и 1106; а ν 2920, 2853; δ 1439 см^{-1} – ν -C-H (гр- CH_2); ν OH-3425 см^{-1} , ν OH-1596 см^{-1} , полоса поглощения при 3634-3635 см^{-1} , соответствующие OH^- -группам. Широкая полоса поглощения в области 3100-3500 см^{-1} характеризует колебания OH - группы. В области 2900–3000 см^{-1} проявляются полосы поглощения колебания метильной группы (CH_3)-группы. При 2600-2900 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения метиленовых групп (CH_2).



Обозначение: а – 400°C ; б - 500°C ; в - 600°C ; инертный газ Ar

Рисунок 1– ИК спектры продуктов пиролиза рисовой шелухи

Особенностями ИК-спектров продуктов пиролиза рисовой шелухи, синтезированных при температурах 500°C и 600°C , которые показаны на

рисунках 1Б и 1В, соответственно, является исчезновение полос валентных колебаний при $2600 - 2900 \text{ см}^{-1}$, характерных для поглощения метиленовых групп (CH_2).

На рисунке 2 представлено АСМ-изображение поверхности аморфного силиката, полученного термическим восстановительным (H_2) разложением рисовой шелухи при температуре 500°C , в инертной среде аргона. Из рисунка видно, что SiO_2 имеет пористую структуру, причем поры можно разделить на крупные (глубина $50 - 60 \text{ нм}$, диаметр $0,7 - 1,0 \text{ мкм}$) и мелкие (глубина $30 - 40 \text{ нм}$, диаметр $100 - 120 \text{ нм}$).

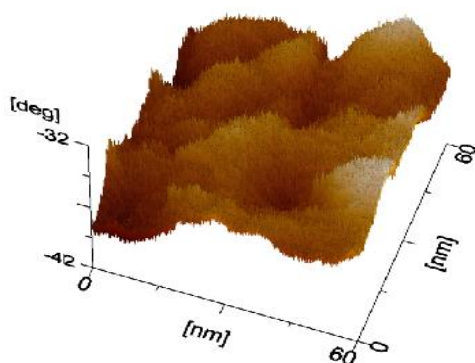


Рисунок 2 – АСМ-изображения поверхности аморфного силиката

Образование пор, вероятно, обусловлено температурным воздействием на органическую часть шелухи, что приводит к образованию аморфной структуры продукта пиролиза. Важно отметить, что крупные поры образуются из-за скопления в одном месте мелких пор, т.е. представляют собой впадины с неравномерной поверхностью дна, глубина которых на $10 - 20 \text{ нм}$ больше, чем глубина мелких пор. На основании этого можно предположить, что основную функциональную нагрузку несут мелкие поры, возможно, именно в них при электрохимическом осаждении будет размещаться металл.

Проанализирована удельная поверхность синтезированных образцов. Значения удельной поверхности образцов приведены в таблице 1. Как следует из приведенных данных наблюдается существенное влияние на значения удельных поверхностей обработки исходного образца РШ азотной кислотой. Модифицирование бисорбента оксидами молибдена, также оказывает

положительный эффект, в плане роста значения удельной поверхности образца,. Причем, наблюдается рост величины удельной поверхности модифицированной формы рисовой шелухи с увеличением количества активной части катализатора.

Таким образом, синтезированы и исследованы углерод-кремнеземные композиты (C/SiO₂) с площадью удельной поверхности по БЭТ до 225,0 м²/г, и гомогенно распределенными между собой рентгено-аморфными фазами углерода и SiO₂, что делает привлекательным применение таких материалов в качестве дешевых би-функциональных адсорбентов, а также предшественников углерод- и кремнийсодержащих материалов.

Таблица 1 – Основные физические характеристики рисовой шелухи

№ образца	Условия получения	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
1	РШ 1	65.13	0.03	1.7
2	РШ 2	118.11	0.05	1.7
3	РШ 3	154.31	0.07	1.7
4	РШ 4	224.04	0.10	1.7
5	РШ 5	245,4	0,07	1,7

Электрохимические исследования выполнены с помощью универсального потенциостата AUTOLAB серии PGSTAT101/M101 с компьютерной обработкой данных и с программным обеспечением «NOVA».

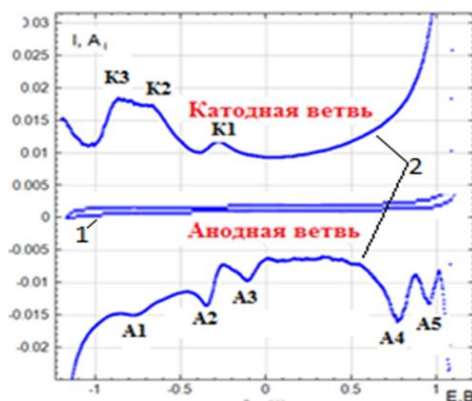
Для приготовления электролита (0,1М Na₂SO₄) использовался реактив марки ч.д.а. и дистиллированная вода. Деаэрирование перед опытами производилось инертным газом Ar. Применялась трех – электродная ячейка, где рабочими электродами служили синтезированные нами композиционные электроды на основе РШ. Диаметр электродов (0,4 см), электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Вспомогательным электродом был графитовый стержень ($d=0,5\text{см}$; $l=5\text{см}$).

Фоновые растворы готовились из реактивов марки ч.д.а, все растворы неорганических солей были получены их растворением в дистиллированной воде.

На рисунке - 3 приведена ЦВА порошка соли гетерополисоединения – $(\text{NH}_4)_3[\text{CoO}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{H}_6]n\text{H}_2\text{O}$, в дифференциальной форме (ДВА). Основой для натирания исходного порошка ГПС служил стеклоуглеродный (СУ) электрод с видимой поверхностью $S=3,14 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$. Исследуемый образец - ГПС (не восстановленная соль) в растворе фонового электролита $0,1\text{M Na}_2\text{SO}_4$, при $\text{pH}=6,22$. Нанесение на поверхность СУ производилось путем натирания соли на электрод – основание. Измерения проводились при следующих условиях: диапазон изменения области потенциалов соответствовал интервалу $-1,2\text{В} \div 1,2\text{В}$, начальный потенциал поляризации (E_{start}) соответствовал стационарному значению исследуемого электрода, в зависимости от взятого для изучения образца и применяемых электролитов. В представленном на рисунке 3 опыте $E_{\text{start}} = -0,3\text{В}$, от этого значения осуществлена линейная развертка со скоростью $V_s=0,1\text{В/сек}$ в сторону катодного потенциал до его значения $E_k = -1,2 \text{ В}$.

В работах [7-9], в которых приводятся результаты электрохимических исследований молибдатов, в частности, различных их сплавов с металлами группы Fe, сделаны предположения о природе анодно-катодных сигналов. В частности, указано на сложную природу волн электрохимического окисления молибдена и природы их возникновения. Наличие волн на ЦВА показали, что металлы внедренные на поверхность и в объем инертного бисорбента не теряют электрохимические активности, что указывает на существование расширенной области проявления электрокаталитических эффектов.

Анализ анодной ветви ДВА, т.е. установления природы образования волн A1, A2, A3, A4 и A5, вероятнее всего, показывает ступенчатость процесса окисления Mo и Co. Аналогичные данные получены и для массивных электродов из молибдена и их сплавов с металлами группы железа [6,7]. Природа анодных волн, соответствующих A4 и A5, по видимому, определяется образованием высших оксидов, которые могут катализировать окислительные реакции с участием органических молекул, например спиртов.



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- 0,1М Na_2SO_4 .

Рисунок 3 - Дифференциальная вольтамперная кривая

Рассмотрение катодной ветви, полученных ДВА кривых (рисунок 3) характеризуются наличием 3-х четко выраженных пиков К1, К2 и К3. Природа пика К1, вероятно, связано с переходом $\text{Mo}^{3+} \rightarrow \text{Mo}^{2+}$, а волну К2 можно отнести к исчерпывающим реакциям восстановления, с образованием металлического молибдена и кобальта. Известно, что возможность электровосстановления ионов молибдена и их оксидов, обычно, рассматривается через механизм воздействия активных форм водорода в водных средах.

Таким образом, нами установлено, что в 0,1 М Na_2SO_4 в области изменения рассмотренных потенциалов от $-1,2$ до $1,2$ В, полученные наноструктурированные композиционные материалы проявляют электрохимическую активность и характеризуются стабильностью редок-с характеристик в обратимых электрохимических превращениях.

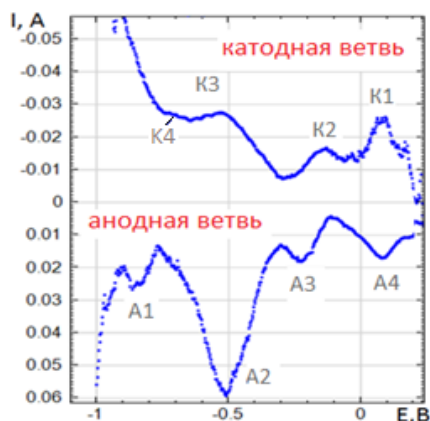
Дальнейшие исследования проводились с композиционными системами, синтезированными путем модифицирования бисорбента солью ГПС, восстановленным в токе водорода и аргона.

На рисунке - 4 изображены результаты исследования восстановленной в токе водорода, модифицированной формы с 5% ГПС бисорбента. Рабочей области исследования соответствовали: диапазон потенциалов $-1,0\text{В} \div 1,0\text{В}$, начальный потенциал $E_{\text{start}} = -0,16$ В, $V_s=0,005\text{В/с}$. Было установлено, что восстановление оксидов молибдена из ГПС происходит с высокими выходами через образование активных форм водорода, что, также были отмечены рядом

авторов; Кузнецов В.В., Пшеничкина А.В. и др. [8, 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.

Также, на вольтамперометрических кривых композиционного материала (кривые 1 и 2 Рис. 4) наблюдаются пики, отвечающие обратному процессу восстановления оксидов металлов, которые образуются в ходе анодной поляризации.

На основании проведенных исследований можно заключить, что в 0,1 М растворе Na_2SO_4 при $\text{pH}=6,22$ в рабочей области потенциалов от $-1,0$ до $0,2$ В, полученные образцы проявляют электрохимическую активность и хорошие окислительно - восстановительные характеристики, так как почти все отмеченные окислительные реакции идут с протеканием обратного восстановления металлов, как было отмечено выше.



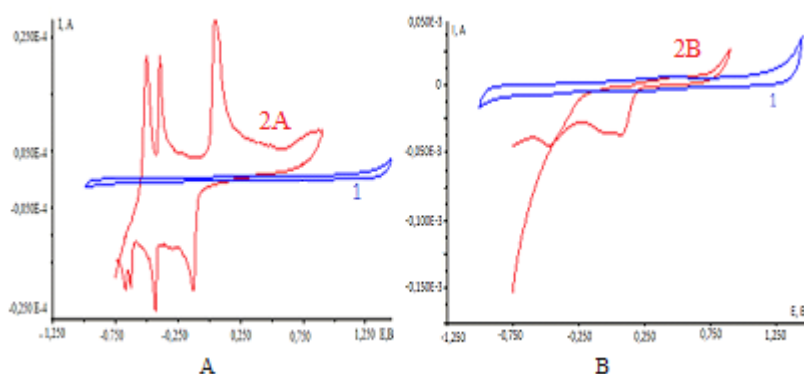
Образования: УПЭ-Со;Мо.(восстановл.) Фон- Na_2SO_4 0,1М $\text{pH}=6,22$

Рисунок 4 – Дифференциальная вольтамперная кривая

Также, было исследовано электрохимическое поведение модифицированного образца бисорбента, полученного путем термического восстановления ($850-900^\circ\text{C}$), в герметичной печи без доступа воздуха. Химическое восстановление бисорбента проходило за счет содержащегося в исходном адсорбенте углерода. Электрохимические исследования проводились на основе графита, на поверхность которого импрегнировалась паста (ИПГЭ),

приготовленная смешением БС с вазелином в соотношении 1:0,3. Скорость развертки потенциала равнялась 100 мВ/с.

На рисунке 5 показаны интегральные вольтамперные кривые ИПГЭ + восстановленный бисорбент. На рисунке 5А показаны интегральные вольтамперные кривые ИПГЭ + модифицированный бисорбент восстановленный, на рисунке 5В ИПГЭ + модифицированный бисорбент не восстановленный. Если сравнить эти кривые (5А и 5В) можно заметить, что восстановленная композитная система более электрокаталитически активна, нежели не восстановленная.



Обозначения: ИПГЭ +(Co-Mo); 1 – ИПГЭ+фон 0,1 М H₂SO₄; 2А- ГПС восстановленный, 2В – ГПС не восстановленный

Рисунок 5 - Циклическая вольтамперная кривая в интегральной форме

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

Получены новые образцы бисорбентов (SiO₂|C) в разных массовых соотношениях SiO₂ и С компонентов. Современными физико-химическими методами установлена структура нового продукта из рисовой шелухи, которая в основном состоит из аморфного силиката с преимущественным содержанием мезопор.

На основе бисорбентов из РШ, путем модифицирования ионами металлов переменной валентности (Со и Мо) синтезированы композиционные материалы и установлены их структурные особенности и показана возможность варьирования содержания активных компонентов в

системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические основы разработки модифицированных электродов из природных минералов и отходов растительного сырья для электрохимической сенсорики: отчет НИР (промежуточный) / АО «Нац.центр научно-техн.информ.» рук. Камысбаев Д.Х., исполн.: Серикбаев Б.А. Алматы, 2012 г. – 53 с. № ГР 0112РК01374. - Инв.№0212РК01223-2012.; № ГР 0112РК01374. - Инв.№0213РК01667-2013.
2. «Синтез, электрохимические и фотоэлектрохимические свойства оксидных соединений кобальта: автореф. дис» канд. хим. наук/ Стадник О.А. Киев, 2011. - 23 с.
3. Стадник О.А. Каталитическая активность–фактор скорости восстановления соединений кобальта в протонном электролите// Укр. Хим. журн. –2006. –Т. 72. - №1 –2. – С. 70 -72.
4. Земнухова Л.А., Сергиенко В.И., Давидович Р.Л. и др. Получение ксилита и аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи // Вестник ДВО РАН. – 1996. – №3. – С. 82-85.
5. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т.78, № 2. – С. 324-328.
7. Кузнецов В.В. Электроосаждение сплавов железо – молибден из аммонийно – цитратных растворов // Электрохимия. – 2015. Т. 51. Вып. 8. – С. 846-855.
9. Храменкова А.В. Получение композиционных и полимер-иммобилизованных каталитически активных оксидных покрытий методом нестационарного электролиза: дис. хим. наук. – Новочеркасск, 2014. – С. 43-54

	«Значимость ванадия в современной промышленности»	
14	Шуртабаев М.Т., Лепесов К.К., Тогаева Б.Б., Шингисова П.К. «О переработке титаносодержащих отходов»	75
15	Тасекеев М.С. к.б.н., Еремеева Л.М., Шаймарданова О.А., Тазабекова К.Е. «Нанопорошковая металлургия - одно из инновационных путей развития индустрии Казахстана»	79

Химическая промышленность

16	Бишимбаев В.К., Мукашев Д.Р. «Инновационные подходы в технологии производства кальцинированной соды»	84
17	Нурашева К.К. «Химическая промышленность Казахстана: тенденции, проблемы и механизмы развития»	91
18	Тунгатарова С.А. «Синтез водородсодержащих топливных композиций из углеводородного сырья»	98
19	Конуспаев С.Р. Катализаторы конверсии смеси легких алканов в восстановительной среде	103
20	Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т. «Новые полимерные фосфорные и био-органо-минеральные удобрения»	111
21	Д.Х. Камысбаев, Б.А. Серикбаев «Электрокаталитические системы на носителях из рисовой шелухи»	116
22	Лепесов К. К., Шингисова П. К., Тогаева Б.Б. «Итоги Третьей промышленной революции и их возможное влияние на новую индустриализацию РК»	124