

10. Лаврухина, А. К. Аналитическая химия хрома [Текст] / А. К. Лаврухина, Л. В. Юкина. – М.: Наука, 1979. – 220 с.
11. Wang, Zh. Electrochemical enhanced oxidative decomposition of chromite ore in highly concentrated KOH solution [Text] / Zh. Wang, Hao Du, Sh. Wang, Sh. Zheng et al. // Mineral engineering. – 2014. – Vol. 57. – P. 16–24. doi: 10.1016/j.mineng.2013.12.009
12. Li, C. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate [Text] / C. Li, X. Z. Li, N. Graham // Chemosphere. – 2005. – Vol. 61, Issue 4. – P. 537–543. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.02.027
13. Delaude, L. A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate (VI) [Text] / L. Delaude, P. Laszlo // Journal of organic chemistry. – 1996. – Vol. 61, Issue 18. – P. 6360–6370. doi: 10.1021/jo960633p
14. Tiwari, D. Ferrate(VI): A green chemical for the the oxidation of cyanide in aqueous/waste solutions [Text] / D. Tiwari, H.-Uk Kim, B.-J. Choi, S.-M. Lee et. al. // Journal of environmental sciences and health, part A. – 2007. – Vol. 42, Issue 6. – P. 803–810. doi: 10.1080/10934520701304674

Запропонована і апробована схема отримання металовуглецевих матеріалів (МВМ) методом термокаталітичного розкладання CO на Fe₂O₃ – каталізаторах. Очищення МВМ від каталізатора реалізовано шляхом відновлення оксиду заліза (Fe₂O₃) до заліза з подальшим утворенням Fe(CO)₅ та видаленням пентакарбонілу заліза через парову фазу. Видалення аморфного вуглецю проведено селективною газифікацією в середовищі CO₂ при температурі 843 К

Ключові слова: термокаталітичний розпад, аморфний вуглець, залізовмісний каталізатор, селективне окислення, діоксид вуглецю

Предложена и апробирована схема получения металлоуглеродных материалов (МУМ) методом термокаталитического разложения CO на Fe₂O₃ – катализаторах. Очистка МУМ от катализатора реализована путем восстановления оксида железа (Fe₂O₃) до железа с последующим образованием Fe(CO)₅ и удалением пентакарбонила железа через паровую фазу. Удаление аморфного углерода проведено селективной газификацией в среде CO₂ при температуре 843 К

Ключевые слова: термокаталитическое разложение, аморфный углерод, железосодержащий катализатор, селективное окисление, диоксид углерода

УДК 620.22

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.42183

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИСПРОПОРЦИО- НИРОВАНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

И. Ю. Кулиш

Аспирант*

E-mail: ku-ku1987@mail.ru

В. А. Скачков

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: skachkov.48@mail.ru

О. Р. Бережная

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: berolgar@ukr.net

Н. Ф. Колесник

Доктор технических наук, доцент*

E-mail: nikkol42@mail.ru

*Кафедра черной металлургии

Запорожская государственная инженерная академия
пр. Ленина, 226, г. Запорожье, Украина, 69006

1. Введение

Металлоуглеродные материалы (МУМ) интенсивно изучаются во всех передовых, технологически развитых странах. Применение таких материалов обеспечивает перспективы в развитии микроэлектроники, медицины, материаловедения и процессов катализа.

МУМ синтезируются по трем основным процессам – осаждение из паровой фазы графита, разложение

карбидов металлов, химическое осаждение из газовой фазы углеводородов [1].

Синтезированные МУМ содержат катализаторы, аморфный углерод и структурированный углерод в виде волокнистых образований – углеродных нанотрубок (УНТ). В процессе синтеза МУМ достаточно исследованы [1–4]. Однако получение из МУМ высококачественных УНТ представляет сложную проблему и предполагает поиск новых методов и технологических схем.

2. Анализ современных данных и постановка проблемы

Получение МУМ из паровой фазы графита реализуется электродуговым способом, лучевыми способами испарения, плазменным или резистивным нагревом [1].

В процессе дугового синтеза частицы карбидов выступают в роли катализаторов. Эти частицы являются подложкой для графитовых слоев, из которых формируются УНТ [2].

Для получения МУМ широко используются и плазменные технологии и осаждение из газовой фазы, содержащей углерод в виде углеводородов или окислов [3].

Применение катализаторов ускоряет процессы зарождения и роста МУМ. В качестве катализаторов используются микропорошки окислов, хлоридов и карбидов металлов.

Практически все известные методы получения МУМ не обеспечивают получение чистых УНТ. Обычно МУМ загрязнены частицами катализаторов и аморфным углеродом.

Способы очистки МУМ разделяются на физические, химические и комбинированные [4]. Физические методы относятся к неразрушающим и обеспечивают целостность УНТ. В работе [5] предложен метод микрофльтрации. Однако такой подход предполагает многократное повторение операции микрофльтрации, что значительно замедляет процесс очистки. Кроме того, частицы катализатора находятся в вершинах УНТ и прочно связаны с ними. Необходимо применять дополнительную обработку для удаления катализатора.

Повышение производительности методов микрофльтрации и получения более качественных УНТ обеспечивает применение ультразвука [6].

Химическая очистка МУМ предполагает разрушение УНТ, которое сопровождается протеканием химических реакций. Окислительная способность аморфного углерода значительно выше упорядоченных структур. Этот факт и обуславливает применение химических методов [7].

В работах [8, 9] приводятся интервалы температур, в пределах которых рекомендуется проводить химические процессы очистки МУМ.

Совмещение процессов физических и химических методов очистки позволяет обеспечивать целостность УНТ и их более полную очистку от частиц катализаторов и аморфного углерода.

3. Цели и задачи исследования

Проведенные исследования ставили целью разработку технологической схемы получения очищенных металлосодержащих материалов путем термокаталитического разложения монооксида углерода на железосодержащих катализаторах (Fe_2O_3).

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

– изучить и усовершенствовать метод восстановления частиц катализатора до железа, удалить частицы Fe через паровую фазу пентакарбонила железа и апробировать метод селективного окисления аморфного углерода в среде диоксида углерода;

– оценить влияние содержания очищенных УНТ на плотность, предел прочности на растяжение, предельное сужение композиций на основе полиуретана и УНТ.

4. Методика очистки металлоуглеродных материалов от частиц катализатора и аморфного углерода

Механизм роста МУМ заключается в реализации следующих процессов:

- диффузия реакционной газовой смеси CO с парами H_2O к каждой частице катализатора Fe_2O_3 ;
- адсорбция монооксида углерода на поверхности частицы катализатора и ее разложение с образованием атомов углерода;
- диффузия части атомов углерода с образованием упорядоченных структур – УНТ.

Поверхность частиц катализатора является энергетически неоднородной. Поэтому образование атомов углерода идет только на энергетически активных участках катализатора. Образовавшиеся атомы углерода диффундируют в объем частиц катализатора и выделяются на менее активном участке поверхности частицы в виде упорядоченных кристаллических образований углерода.

При низкой скорости образования атомов углерода на поверхности частиц катализатора они не создают поверхностного слоя, а успевают без торможения диффундировать в объем частиц. При скорости образования атомов углерода выше скорости их диффузии в объем частицы катализатора, на поверхности частицы образуется слой атомов углерода, связанных между собой одинарными и двойными связями. При этом процесс диффузии тормозится и рост упорядоченных кристаллических образований углерода останавливается. Поверхность частиц катализатора «отравляется» слоем атомов углерода и скорость разложения CO резко снижается.

Наличие в реакционной среде паров H_2O создает условия газификации атомов углерода с поверхности частиц катализатора. Активность катализатора восстанавливается и продолжается процесс каталитического разложения CO.

Следовательно, скорость роста упорядоченных кристаллических образований углерода задается соотношением скорости образования атомов углерода, скорости их диффузии в объем частицы катализатора и скорости газификации атомов углерода, образовавшихся поверхностный слой на частице катализатора. Скорости представленных процессов зависят в большей степени от температуры. Скорость разложения CO зависит от температуры достаточно слабо [10]. Скорость диффузии атомов углерода с увеличением температуры линейно возрастает, а скорость газификации атомов углерода парами H_2O имеет экстремальный характер с максимальным значением в пределах 773 К. Наличие двух максимумов на кривой образования МУМ, установленных в работе [10], подтверждает предложенный механизм термокаталитического разложения CO и образование упорядоченных структур углерода.

Упорядоченные структуры углерода представляются в виде волоконных образований – углеродных

волокон и глобул, полученных полным зарастанием поверхности частиц катализатора атомными слоями углерода, имеющими как кристаллическую, так и аморфную форму. За счет разложения СО на поверхности волокон образуется аморфный углерод в виде сажевых отложений.

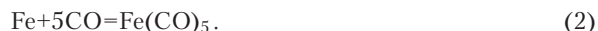
Очистка продуктов, полученных при термокаталитическом разложении СО, от аморфного углерода и частиц катализатора позволяет получить очищенные металлоуглеродные материалы в виде УНТ.

В первую очередь необходимо удалить из полученного МУМ частицы катализатора. Содержание катализатора в полученном продукте составляет 27,3 %. С этой целью Fe_2O_3 восстанавливается при температуре 900 °С до железа. Восстановителем является аморфный углерод, имеющийся в полученном продукте с достаточным избытком:



Экспериментальный процесс восстановления показал, что объем полученного CO_2 составляет 11,3 % от массы продукта, а количество восстановленного железа в продукте составляет 18,7 %.

Следующим этапом является извлечение железа путем его перевода в пар пентакарбонила железа. Пентакарбонил железа образуется при температурах выше 150 °С и давлении, не ниже 15,0 МПа в среде СО [11] по реакции:



Экспериментальный процесс формирования пентакарбонила железа реализован при температуре 190 °С и давлении 16 МПа. Длительность процесса составила $9 \cdot 10^3$ секунд. Степень взаимодействия железа с монооксидом углерода составила 83 %. Общее количество образованного $\text{Fe}(\text{CO})_5$ составило 36 % от массы продукта.

Охлаждение реактора до комнатной температуры проведено под давлением 16 МПа, при этом пары пентакарбонила железа сконденсировались в жид-кость.

Для удаления жидкого пентакарбонила железа реактор через конденсатор и фильтр из активированного угля подключали к вакуумной системе при остаточном давлении 10^{-1} мм рт. ст. При температуре 130 °С $\text{Fe}(\text{CO})_5$ переходит в паровую фазу, испаряется и конденсируется на угольном фильтре.

Остаточное содержание железа в результате второй стадии очистки составило 17 % от начальной массы.

Продукт, очищенный от металлической фазы, содержит углерод в виде высокоориентированной структуры (УНТ) и аморфной составляющей (сажи) и остаточного железа.

Удаление аморфной составляющей основано на селективном окислении продукта в среде диоксида углерода.

В работе [12] показано, что для аморфного углерода энергия активации процесса газификации в среде

диоксида углерода составляет 33400 Дж/моль, для кристаллического высокотемпературного пироуглерода – 457000 Дж/моль.

Значительное различие в значениях энергии активации процесса газификации обеспечивает возможность селективного удаления аморфной составляющей от высокоупорядоченной структуры МУМ.

Процесс окисления аморфного углерода реализован при температуре 843 К и концентрации диоксида углерода $62 \cdot 10^{-4}$ кг/м³. Скорость подачи диоксида углерода составляет $2,92 \cdot 10^{-10}$ м³/с.

Константа скорости окисления аморфного углерода принималось в виде:

$$k = 3,6 \cdot 10^{-4} \exp(33400/RT) \quad (3)$$

Время окисления составило $7,2 \cdot 10^3$ с. Масса окисленного аморфного углерода составила 16 % от массы очищенных МУМ.

Очищенные УНТ использовались в качестве наполнителя полиуретана марки Ecast RT – 70А на основе изоцианата и полиола. Степень наполнения УНТ составляла от 0,5 до 10 весовых процентов. Навеску УНТ вносили в объем изоцианата, тщательно перемешивали до равномерного их распределения. После этого вносили заданный объем полиола, перемешивая до однородной массы и вакуумировали при остаточном давлении 10^{-1} мм рт. ст. в течение 10 минут. Испытание на растяжение производилось на машине FP – 10.

Полученная масса заливалась в формы, обеспечивающие получение образцов для испытания на растяжение.

В процессе растяжения образцов фиксировалось удлинение, изменение толщины и ширины рабочей части образцов, величина приложенного усилия. Диаграммы растяжения полиуретана марки Ecast RT – 70А с различным содержанием УНТ представлены на рис. 1.

Из диаграммы растяжения следует, что с увеличением содержания УНТ квазилинейный участок растяжения образцов повышается с 0,5 МПа (рис. 1, кривая 1) до 1,8 МПа (кривая 3).

Содержание УНТ увеличивает плотность композиции УНТ–полиуретан (рис. 2).

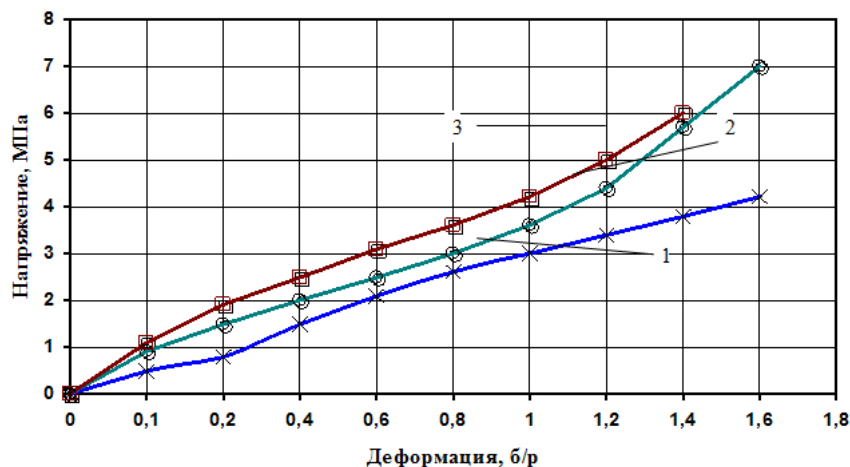


Рис. 1. Зависимость истинного напряжения от деформации растяжения: 1 – образцы без УНТ; 2 – 2 % УНТ; 3 – 5 % УНТ

Увеличение содержания УНТ до 10 % повышает плотность на 7 %. Содержание УНТ в пределах 2 % обеспечивает максимальное значение предела прочности на растяжение до 7,6 МПа (рис. 3).

Вычисленное предельное сужение образцов перед разрывом в зависимости от содержания в них УНТ представлено на рис. 4. Минимальное значение предельного сужения на уровне 50 % установлено для содержания УНТ в пределах 2 %. Этот факт обусловлен более высоким модулем упругости композиции полиуретан – УНТ, в которой содержание металлоуглеродных материалов составляет 2 %.

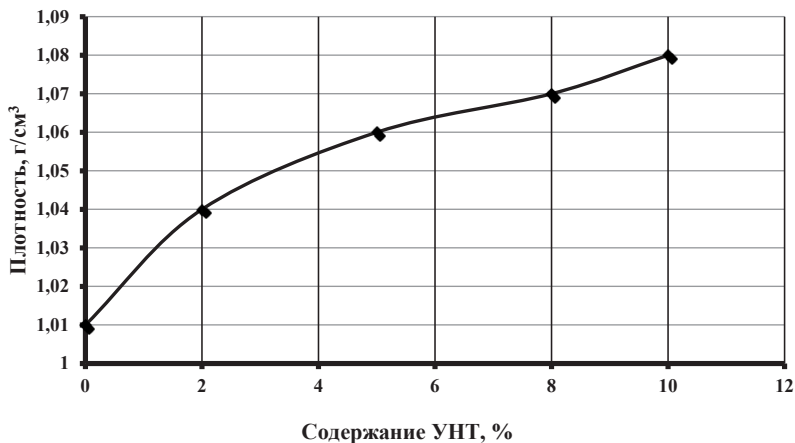


Рис. 2. Зависимость плотности полученной композиции от содержания УНТ

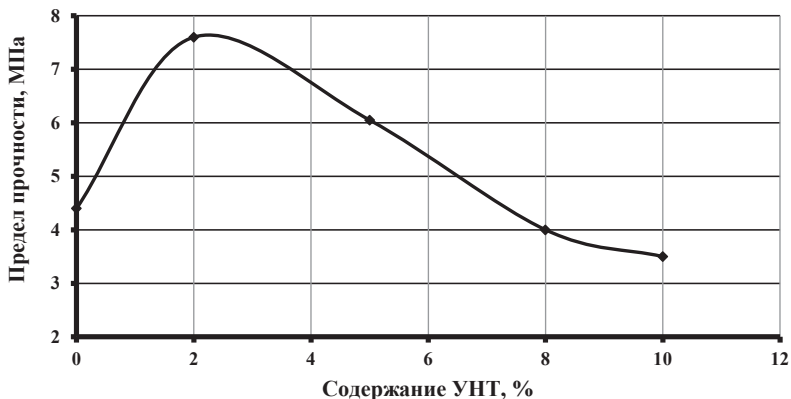


Рис. 3. Зависимость предела прочности на растяжение от содержания УНТ

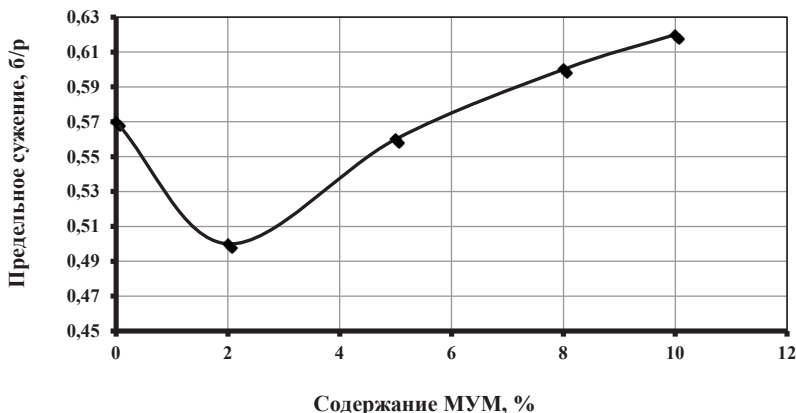


Рис. 4. Зависимость предельного сужения от содержания УНТ

Дальнейшее увеличение содержание УНТ до 10 % увеличивает предельное сужение до величины 62 %.

5. Обсуждение результатов по стадиям экспериментального получения очищенных МУМ

Восстановление Fe(CO)₅ до металла всесторонне изучено и апробировано, процесс восстановления контролируется путем фиксации количества продукта реакции – CO₂.

Определенные сложности возникают при получении пентакарбонила из восстановленных частиц железа. Технологически сложно обеспечить давление в среде CO, необходимое для образования Fe(CO)₅. Кроме того, нет надежного метода контроля за степенью перехода Fe в пентакарбонил.

Данный вопрос может быть решен для МУМ, полученных на никельсодержащих катализаторах. Образование тетракарбонила никеля реализуется при атмосферном давлении и диапазоне температур 373...433 К [11].

Модификация полиуретана очищенными УНТ оказывает положительное влияние на его механические свойства, увеличивая прочность практически в два раза.

6. Выводы

Рассмотрен процесс получения металлоуглеродных материалов методом термокаталитического распада монооксида углерода на катализаторах группы железа. Проведена очистка МУМ от оксида железа путем его восстановления до Fe. Содержание восстановленного железа составило 18,7 % от массы МУМ. Очистка от восстановленного железа проведена путем образования пентакарбонила при температуре 463 К и давлении 16 МПа с последующим удалением Fe(CO)₅ через паровую фазу. Очистка от аморфного углерода проведена селективным окислением в среде диоксида углерода при температуре 843 К.

Проведенными исследованиями установлено влияние содержания очищенных МУМ на плотность, предел прочности на растяжение, предельное сужение и вид диаграмм растяжения полиуретана марки Eragcast RT – 70A.

Литература

1. Раков, Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок [Текст] / Э. Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41–59.

- Zhou, D. Single walled carbon nanotubes growing radially from YC₂ particles [Text] / D. Zhou, S. Seraphin, S. Wang // Applied Physics Letters. – 1994. – Vol. 65, Issue 12. – P. 1593–1595. doi: 10.1063/1.112924
- Шпак, А. П. Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 1 [Текст] / А. П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский; под общ. ред. А.П. Шпак. – Киев: Академперіодика, 2001. – 589 с.
- Раков, Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: учебн. пособие [Текст] / Э. Г. Раков. – М.: Университетская книга, 2006. – 376 с.
- Bandow, S. Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration [Text] / S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. C. Eklund // The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – Vol. 101, Issue 44. – P. 8839–8842. doi: 10.1021/jp972026r
- Shelimov, K. B. Purification of single-wall nanotubes by ultrasonically assisted filtration [Text] / K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler // Chemical Physics Letters. – 1998. – Vol. 282, Issue 5-6. – P. 429–434. doi: 10.1016/s0009-2614(97)01265-7
- Chen, X. H. Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed CVD [Text] / X. H. Chen, C. S. Chen, Q. S. Chen // Materials Letters. – 2002. – Vol. 57, Issue 3. – P. 734–738. doi: 10.1016/s0167-577x(02)00863-7
- Shi, Z. Purification of single-wall carbon nanotubes [Text] / Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima // Solid State Communications. – 1999. – Vol. 112, Issue 1. – P. 35–39. doi: 10.1016/s0038-1098(99)00278-1
- Arepalli, S. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality [Text] / S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik // Carbon. – 2004. – Vol. 42, Issue 8-9. – P. 1783–1791. doi: 10.1016/j.carbon.2004.03.038
- Кулиш, И. Ю. Влияние природы исходного кобальтсодержащего катализатора на морфологическую форму углеродных материалов, полученных диспропорционирования монооксида углерода [Текст] / И. Ю. Кулиш, А. Г. Кириченко, Н. Ф. Колесник // Металлургия: научн. труды ЗГИА. – 2012. – Вып. 3 (28). – С. 106–113.
- Сыркин, В. Г. Газофазная металлизация через карбонилы [Текст] / В. Г. Сыркин. – М.: Металлургия, 1985. – 247 с.
- Скачков, В. А. Профилирование пористой структуры и плотности углеродных композитов в среде диоксида углерода [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, О. Р. Бережная // Металлургия: научн. труды ЗГИА. – 2012. – Вып. 3 (28). – С. 114–120.

Розроблено електрохімічний сенсор для визначення концентрації молибдену (VI) з використанням потрійного метало-полімерного комплексу бромпірогалоловий червоний – полівінілпіролідон – молибден (VI) у якості електродно-активної речовини пластифікованої плівкової мембрани. Встановлені електродно-аналітичні характеристики сконструйованого сенсору та визначені коефіцієнти селективності по відношенню до неорганічних та органічних компонентів біорідини

Ключові слова: потенціометрія, сенсор, молибден, потрійний метало-полімерний комплекс, біорідина, сеча, кров

Разработан электрохимический сенсор для определения концентрации молибдена (VI) с использованием тройного металло-полимерного комплекса бромпирагаллоловый красный – поливинилпирролидон – молибден (VI) в качестве электродно-активного вещества пластифицированной пленочной мембраны. Установлены электродно-аналитические характеристики сконструированного сенсора и определены коэффициенты селективности по отношению к неорганическим и органическим компонентам биожидкости

Ключевые слова: потенциометрия, сенсор, молибден, тройной металло-полимерный комплекс, биожидкость, моча, кровь

УДК 543.42.062

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.42821

РОЗРОБКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СЕНСОРУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МОЛІБДЕНУ (VI) У БІОРІДИНАХ

К. В. Маторіна

Кандидат хімічних наук, доцент

Кафедра аналітичної хімії

Дніпропетровський національний

університет ім. Олеса Гончара

пр. Гагаріна, 72,

м. Дніпропетровськ, Україна, 49010

E-mail: matorinae@pochta.ru

1. Вступ

Сенсори з пластифікованими полівінілхлоридними мембранами широко використовуються у клінічному аналізі біологічних об'єктів, полегшують діагностування захворювань, дозволяють обрати оптимальний

курс терапевтичного лікування та вести постійний контроль за інтенсивністю останнього. При формуванні супрамолекулярних ансамблів для отримання електродно-активних речовин (ЕАР) нових сенсорів важливу роль відіграє оптимальне співвідношення компонентів мембрани, зміна якого дозволяє отримати