

Для дослідження електрохімічної поведінки розроблених електролітів, в якості тестового катодного матеріалу нами використовувався кобальтит літію (виробництва "Балтійська мануфактура", Росія). Результати потенціодинамічного циклування електродів на основі цього матеріалу при низьких швидкостях в стандартних електролітах та електролітах що містять моносолювати з диметилсульфоном показали, що суттєвих відмінностей в характері кривих та отриманих значень ємностей практично немає. На рис. 2 наведені залежності зарядно – розрядних ємностей, отриманих в умовах гальваностатичного циклування, при різних густинах струмів, в електролітах на основі перхлорату літію та моносолю-

вату перхлорату літію з диметилсульфоном. Як видно з рисунків відмінність електрохімічної поведінки макетів зі стандартними та розробленими електролітами виявляється вже в режимі 1,0/1,0 С, та поглиблюється при збільшенні густини струму. Так вже в режимі 2,0/2,0 С значення зарядно – розрядних ємностей макетів зі стандартним електролітом різко падають практично до нуля, на відмінність від макетів з розробленими електролітами, де спостерігається поступове зменшення значень ємностей. Перехід до повторного циклування макетів в режимі 0,5/0,5 С свідчить про відсутність суттєвої деградації електродів, та про суттєву різницю в значенні опору плівки на границі електрод – електроліт.

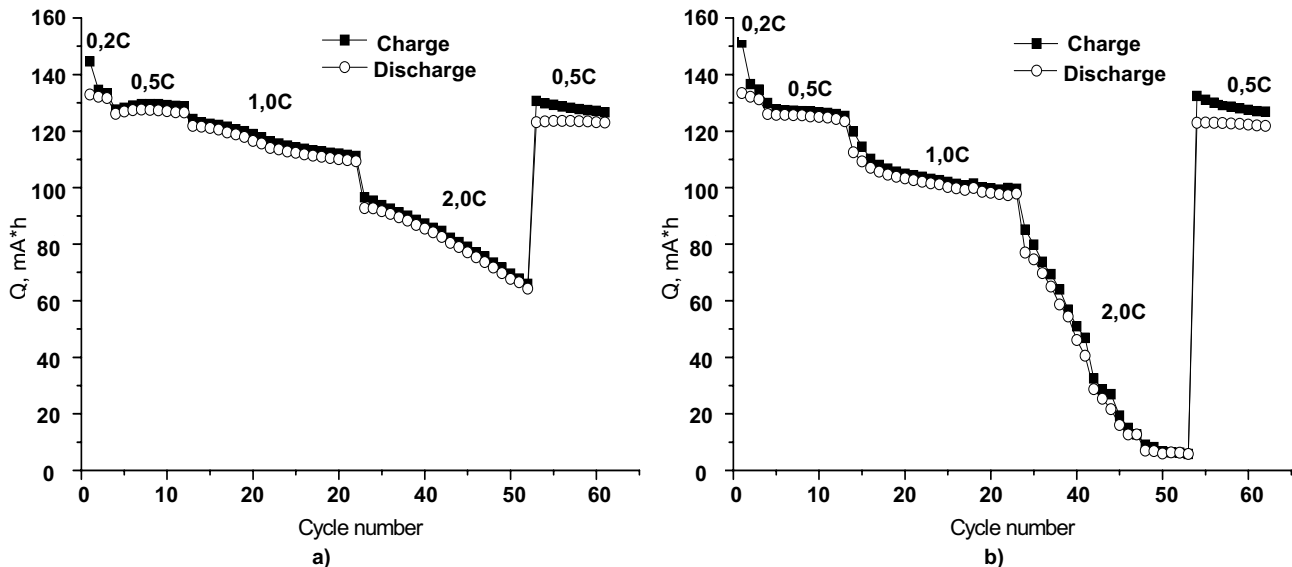


Рис. 2. Залежність питомих значень зарядно – розрядних ємностей електродів на основі LiCoO_2 від номеру циклу при гальваностатичному циклуванні в електролітах: а) $1\text{M LiClO}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ – (EC/DEC/DMC), б) 1M LiClO_4 – (EC/DEC/DMC)

На основі отриманих даних можна стверджувати, що використання сольватів літєвих солей з диметилсульфоном може бути застосоване на практиці при розробці електролітів ЛІА.

1. Пат. 3.977.900 США 31. 08. 1976. 2. Третьяков Д.О., Присяжный В.Д., Чернухин С.И., Потапенко А.В. Электрохимическая характеристика электродов

на основе сульфонов // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: матер. VIII міжнародного конф. Екатеринбург 2004. 3. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // Chem. Rev. – 2004. Vol 104, P. 4303–4417 4. Xu K., Angell C. A. High Anodic Stability of a New Electrolyte Solvent // J. Electrochem. Soc. 1- 998. Vol. 145. №4. P. L70-L72

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 661.183.2+541.128.13

О. Задерко, инж., Л. Грищенко, канд. хим. наук,
В. Діюк, канд. хим. наук, А. Савицька, инж., В. Яцимирський, д-р хим. наук

МОДИФІКУВАННЯ СИСТЕМ НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ МЕРКАПТОАЦЕТАТОМ НАТРІЮ

На основі розроблених методик бромовання поверхні активованого вугілля (АВ) одержано системи, що містять на поверхні до 0,4-0,6 ммоль/г активного броду. Показано, що введений бром при реакції з меркаптоацетатом натрію легко замінюється на сірку, що, із подальшим окисненням і гідролізом, є перспективним методом формування сульфогруп (до 0,25 ммоль/г) на поверхні АВ. Методами ТГА та ТПДІЧ встановлено, що одержані системи є термічно стійкі: деградація сульфогруп характеризується максимумами виділення SO_2 при 255-300° та 350-390°. Дані системи проявляють помірну каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропілового спирту. Температури 90 % перетворення спирту в пропілен становлять 240-275°С.

The systems containing 0,4-0,6 mmol/g of active bromine on activated carbon surface were obtained by original bromination methods. It was show that such Br may be easily substituted by sulfur and further hydrolyzed and oxidized to produced SO_2 -groups (up to 0,25 mmol/g). It was established by TGA and TPD-IR methods that obtained systems are thermally stable –is characterized by maximum of SO_2 desorption at 250-300°C and 350-390°C. These systems show medium catalytic activity in isopropanol dehydration. Temperature of 90 % isopropanol conversion is 240-275°C.

Використання унікальних термохімічних та адсорбційних властивостей АВ на практиці часто обмежується недостатнім розвитком підходів та методів функціоналізації його поверхні. В органічній хімії одним з найбільш

розповсюджених методів функціоналізації субстрату є попереднє галогенування (найчастіше бромовання), що дозволяє одержувати активні прекурсори для подальшого заміщення галогену на N-, S-вмісні та деяких інших

функціональні групи [1]. Однак, за відомими літературними методиками галогенування поверхні вуглецевих матеріалів проводиться в жорстких умовах, що призводить до неконтрольованого введення галогену в поверхневий шар, утворення різних за хімічними властивостями груп, які не можуть бути повністю заміщені в подальшому синтезі [7; 8]. Тому перспективним є розробка методів селективного галогенування вуглецевих матеріалів з метою одержання на поверхні хімічно однорідних груп, систематичне дослідження їх властивостей та можливості направленного заміщення їх на інші функціональні групи [4].

Дана робота присвячена розробці методик модифікування поверхневого шару активованого вугілля сполуками сірки з метою одержання систем, що містять на поверхні сульфогрупи та дослідженню їх термічних та каталітичних властивостей.

Як вихідні носії використовували два типи активованого вугілля: кісточкове (КАВ) та синтетичне азотовмісне, виготовлене з полімеру (СКН).

Бромовання вугілля проводили за двома методиками (Б1, Б2), розробленими таким чином, щоб уникнути використання розчинників, що містять галоген або взаємодіють з бромом та здатних до міцної адсорбції на поверхні АВ.

Бромовання розчином бром у водному розчині бромиду калію (бромовання розчином KBr_3 , Б1): зразок вугілля масою 5 г обробляли 60 мл бромуючого розчину, який містив 20 г KBr та 10 г Br_2 протягом години. Після цього зразок обробляли 200 мл 10 % розчину оксалату калію до припинення виділення газу та потім ще годину, промивали водою до відсутності у промивних водах іонів бром у вакуумували при $100^\circ C$ протягом 2 год (I, схема).

Бромовання рідким бромом (Б2): зразок вугілля масою 5 г обробляли 5 мл рідкого бром у попередньо висушеного перегонкою над концентрованою сірчаною кислотою. Потім зразок вакуумували протягом 1 години і обробляли розчином оксалату калію і далі як це описано для Б1 (I, схема).

Заміщення бром у на сірку (С1) проводили за допомогою обробки концентрованим розчином меркаптоацетату натрію протягом 12 годин, після цього зразок кип'ятили з 25 % соляною кислотою дві години для гідролізу отриманого похідного меркаптооцтової кислоти.

Потім вугілля відмивали дистильованою і обробляли 30 % розчином пероксиду водню протягом 3-х годин (для окиснення меркаптогруп у сульфогрупи), промивали водою та висушували при $100^\circ C$ (II, схема).

Окиснення меркаптогруп проводили також сумішшю водних розчинів H_2O_2 і $HOAc$ (С'1).

Заміщення бром у на сірку за методикою С2 проводили аналогічно С1, за виключенням стадії обробки соляною кислотою.

Описані методики введення сірки на поверхню (С1 та С2) застосовували також для модифікування вихідного АВ (III, схема).

Концентрацію бром у та сірки в зразках модифікованого АВ визначали методом хімічного аналізу (ХА) [5; 6], концентрацію сульфогруп оцінювали методом термопрограмованої десорбції з ІЧ-спектрометричною (ТПДІЧ) реєстрацією продуктів. Дослідження термічної стійкості систем проводили за допомогою методу ТПДІЧ.

Як модельну реакцію, що характеризує каталітичну активність зразків, які містять сильні кислотні центри, використовували газофазну дегідратацію ізопропілового спирту. Реакцію проводили в неізотермічних умовах в температурному інтервалі $25-300^\circ C$. Концентрація спирту в потоці (45 мл/хв.) складала $1,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Швидкість нагріву складала $7-8^\circ C/хв$. Концентрацію пропілену визначали ІЧ-спектрометрично на частоті поглинання $\nu_{C=C-H}$ пропілену 3100 см^{-1} .

За даними хімічного аналізу вміст ковалентно закріпленого бром у в зразках, отриманих за методиками Б1 і Б2 складав $0,40-0,60$ ммоль/г [4]. Причому концентрація прищепленого бром у є дещо вищою для систем на основі КАВ ($0,31-0,57$) ніж для систем на основі СКН ($0,23-0,41$).

В таблиці наведено результати дослідження одержаних зразків модифікованого АВ. За даними ХА, модифікування АВ меркаптоацетатом натрію в залежності від зразка та методу (С1 або С2) веде до одержання різної концентрації (c_s) прищеплених S-вмісних груп. При модифікуванні бромованих зразків у порівнянні з вихідними АВ, незалежно від типу АВ (КАВ або СКН), відбувається прищеплення більшої кількості S-вмісних груп, одержані концентрації сірки є співставними з вмістом бром у за виключенням зразків КАВ@Б2@С2 та СКН@Б2@С2 (таблиця). Отже, використання метода С2 (відсутня стадія взаємодії з HCl) сприяє одержанню систем з більшим вмістом сірки.

Таблиця. Вміст сірки (c_s), концентрація кислотних центрів (c), температури максимумів їхнього розкладу (Т) та температури 90 %-го перетворення ізопропанолу в пропілен ($T_{90\%}$) для зразків модифікованого АВ

Зразок	c_s , ммоль/г	c_{SO_2} , ммоль/г	c_1 та c_2 , ммоль/г	Т, °C	Т _{90%} , °C	
					1 цикл	2 цикл
КАВ	0	0	--	-	-	-
КАВ@Б1@С1	0,35	0,11	$0,6 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-5}$	300, 380	240	280
КАВ@Б2@С1	0,36	0,21	$1,2 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-5}$	295, 380	240	275
КАВ@Б2@С2	0,55	0,15	$1,0 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-5}$	260, 345	255	265
КАВ@С1	0,27	0,06	$0,3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-5}$	310, 370	260	305
КАВ@С1'	0,17	0,16	$0,7 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-5}$	270, 320	260	310
СКН	0,02	0	--	-	-	-
СКН@Б1@С1	0,38	0,15	$1,1 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-5}$	310, 385	265	290
СКН@Б2@С1	0,34	0,15	$0,6 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-5}$	295, 350	250	280
СКН@Б2@С2	0,55	0,22	$1,6 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-5}$	255, 340	235	270
СКН@С1	0,21	0,14	$0,8 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-5}$	305, 370	250	290
СКН@С1'	0,61	0,2	$1,3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}$	250, 350	260	295
СКН@С2	0,6	0,23	$1,5 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-5}$	255, 350	235	260

Методом ТПДІЧ для всіх модифікованих АВ було встановлено наявність двох температурних максимумів виділення SO_2 , що вказує на наявність двох типів груп на поверхні (таблиця). Температури максимумів розкладу цих двох форм знаходяться в інтервалі $255-310^\circ C$ та $340-380^\circ C$ що дозволяє віднести ці SO_2 -центри до поверхневих сульфогруп [3]. Застосування методики С2

порівняно з С1 веде до істотного (на $40-50^\circ C$) зниження стійкості обох знайдених форм та до деякого збільшення концентрації низькотемпературної (c_1) SO_2 -форми. Слід відмітити, що концентрація висотемпературної (c_2) SO_2 -форми є практично однаковою ($6-8 \cdot 10^{-5}$ ммоль/г) для всіх досліджених зразків. Її внесок в загальну кількість центрів, що розкладаються з утворенням SO_2 складає

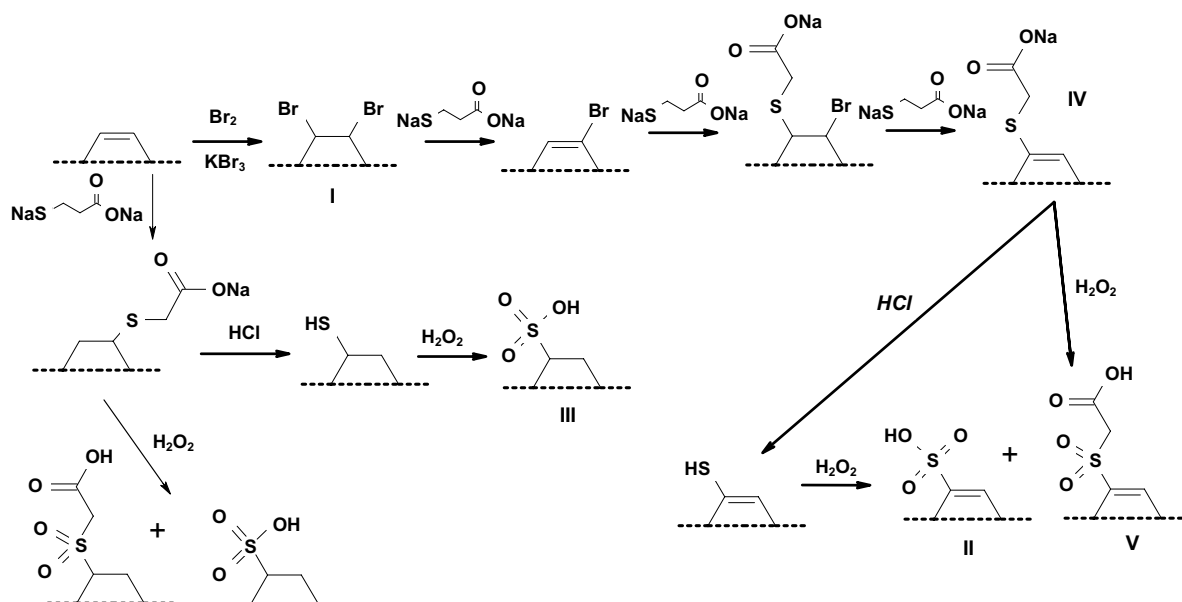
30-50 %. Загальне виділення SO_2 є істотно нижчим, ніж концентрація сірки визначена хімічним аналізом. Особливо великою ця різниця є для зразків одержаних за методикою C2 (як при використанні вихідних, так і бромованих АВ), що вказує на суттєве утворення S-вмісних груп, розклад яких не супроводжується утворенням SO_2 .

У випадку S-модифікованих КАВ сумарне виділення SO_2 зменшується в ряду: $\text{KAB@B2@C1} > \text{KAB@B2@C2} > \text{KAB@B1@C1} > \text{KAB@C1}$, що задовільно узгоджується з даними хімічного аналізу. У випадку модифікованих СКН ряд загального виділення SO_2 залежить лише від того який метод C1 або C2 застосовували: $\text{СКН@B2@C2} \approx \text{СКН@C2} > \text{СКН@B2@C1} \approx \text{СКН@B1@C1} \approx \text{СКН@C1}$.

Як видно з таблиці каталітична активність більшості зразків S-модифікованого АВ є близькою – $T_{90} \%$ складають $245 \pm 10^\circ\text{C}$, що обумовлено близькою концентрацією найбільш термічно стійких кислотних центрів (сульфогруп). Деяке збільшення активності спостерігається для зразків, що містять істотно (в 2-3 рази) вищу концентрацію низькотемпературної форми (c_7) SO_2 -центрів. Порів-

нюючи $T_{90} \%$ для першого та другого циклу нагріву, необхідно відмітити тенденцію до збільшення $T_{90} \%$ на $10-40^\circ\text{C}$, що свідчить про помірну стійкість кислотних центрів. Оскільки температури розкладу низькотемпературної форми SO_2 -центрів є дещо вищими, а високотемпературної – суттєво вищими за температуру максимального нагріву в першому циклі, процес дезактивації в значній мірі визначається дією реакційного середовища на активні центри зразків. Ряд каталітичної активності модифікованих систем в реакції дегідратації ізопропанолу можна записати так: $\text{СКН@B2@C2} \approx \text{СКН@C2} > \text{KAB@B2@C1} \approx \text{KAB@B1@C1} > \text{KAB@B2@C2} \approx \text{СКН@B2@C1} \approx \text{СКН@B1@C1} \approx \text{СКН@C1} \approx \text{KAB@C1}$, що задовільно узгоджується з даними хімічного аналізу та встановленими рядами, які характеризують концентрацію поверхневих SO_2 -центрів.

Згідно одержаних методами ХА та ТПДІЧ даних, особливості модифікування АВ меркаптоацетатом натрію можна узагальнити за допомогою такої схеми.



Порівняно невисокі (до 0,25-0,3 ммоль/г) виходи SO_2 -похідних (II або III схеми) на нашу думку пов'язані з декількома причинами. Основною причиною є загально невисока (до 0,5-1 ммоль/г) концентрація активних $\text{HC}=\text{CH}$ зв'язків на поверхні АВ. Крім того, подвійний зв'язок, що утворюється на 4-ій стадії є досить пасивним, внаслідок його слабкої поляризованості [2], і приєднання до нього другого залишку меркаптоацетату є ускладненим. Тому, можливим є утворення лише однозаміщеного похідного IV (тобто заміщення лише половини бромів на залишки меркаптоацетатної кислоти з подальшим утворенням сульфогруп). Необхідно врахувати також достатньо імовірний гідроліз бромів з утворенням на поверхні АВ гідроксильної групи на 2 та 4-ій стадії схеми та гідроліз зв'язку сірки з поверхнею похідного IV в результаті обробки HCl.

З іншого боку, в процесі реакції АВ з меркаптоацетатом дуже імовірним є часткове окиснення останнього киснем повітря з утворенням дисульфиду: $\text{OOC-CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{-COO}$. При подальшій обробці HCl та/або H_2O_2 і як наслідок гідролізу та окиснення, відбувається формування поверхневого похідного сульффооцетатної кислоти (V), яке дає вагомий внесок в загальну концентрацію сильних кислотних центрів і, відповідно, в каталітичну активність. Розклад сполуки V відбувається за нижчих температур, ніж розклад прищепленої сульфогрупи

(таблиця). Більшому виходу як дисульфиду (див. c_s в таблиці), так і сполуки V сприяє відсутність стадії гідролізу за участю HCl. Враховуючи ці обставини, можна стверджувати, що велика частина SO_2 -центрів, особливо для систем KAB@B2@C2 , СКН@B2@C2 , СКН@C2 , є похідним сульффооцетатної кислоти. Ще однією причиною великої різниці між c_s та c_{SO_2} , особливо для СКН, є значно більша його каталітична активність в реакції розкладу H_2O_2 , внаслідок чого відбувається неповне окиснення SH-груп до SO_3H .

Таким чином, показано, що бромовані зразки АВ є перспективними прекурсорами для одержання систем, які містять на поверхні сильні кислотні центри (сульфогрупи). Системи з нанесеними сульфогрупами проявляють каталітичну активність в реакції дегідратації ізопропілового спирту та термічно стійкі до температур $250-300^\circ\text{C}$.

1. Вейганд К. Методы эксперимента в органической химии: В 2-х ч. Ч.2: Методы синтеза. – М., 1952.
2. Вейганд-Хильгеттаг. Методы эксперимента в органической химии. – М., 1968.
3. Грищенко Л.М. Синтез, адсорбційні та каталітичні властивості активованого вугілля з нанесеними кислотними центрами: Автореф. дис. ...канд. хім. наук. – К., 2007.
4. Задерко А.Н., Дюк В.Е., Бударин В.Л., Гомонюк Л.Н., Яцимирский В.К. // Катализ и нефтехимия. – 2007. – № 15. – С.70-73.
5. ISO 1841-1:1996.
6. ISO 5931:2000.
7. Papirer E., Lacroix R., Donnet J., Nansé G., Fioux P. // Carbon. – 1995. – Vol.33. – P.63-72.
8. Puri B. R., Bansal R. C. // Carbon. – 1967. – Vol. 5. – P. 189-194.