

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

А. В. Бабкин, Е. А. Нескоромная, А. Е. Бураков, И. В. Буракова

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия;
Lenok.n1992@mail.ru*

Ключевые слова: графеновые материалы; жидкофазное извлечение; ионы меди (II); кинетика; термогравиметрия; сорбция; спектроскопия комбинационного рассеяния.

Аннотация: Проведены исследования физико-химических и сорбционных свойств (кинетические исследования) оксида графена. Определены параметры углеродной структуры графенового материала с помощью методов термогравиметрии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Проверена адсорбционная способность материала при извлечении ионов меди (II) из водных растворов в статических условиях. В качестве материала сравнения показателей эффективности работы выбраны углеродные нанотрубки серии «Таунит-М». Полученные экспериментальные данные демонстрируют повышенную сорбционную емкость оксида графена по отношению к ионам меди (II) при сокращении времени процесса, что говорит о перспективе их использования в системах очистки водных сред.

Введение

Результаты многочисленных работ, направленных на синтез и исследование свойств наноструктурированных материалов, давно получили всеобщее признание в научной среде. Некоторые разработки отмечены высшими наградами в области научного мира. Все это говорит о значительной перспективности использования результатов проектов наноиндустрии в приоритетных направлениях развития промышленности и народного хозяйства. Одним из таких решений является разработка инновационных типов комплексных наноструктурных сорбентов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и графеновых нанопластинок с заданными параметрами, оптимальными для применения в конкретных процессах извлечения и последующей изоляции вредных примесей различной химической природы (органического происхождения и тяжелых металлов).

Оксид графена (ОГ) представляет собой соединение углерода, водорода и кислорода в различных соотношениях, которое образуется при обработке графита сильными окислителями [1]. Традиционно ОГ получают способом, представленным в работе [2]. Синтез проводят из порошка графита с применением модифицированного метода Хаммера. Порошок графита и NaNO_3 последовательно добавляют в H_2SO_4 при ультразвуковой обработке в водяной бане с последующим медленным смещением с KMnO_4 и избытке MnO_4 . В дальнейшем анионы удаляют обработкой H_2O_2 (30 масс. %). Полученную смесь фильтруют и промывают в воде и спирте, а затем высушивают при 70°C в вакууме.

Существующие сорбционные материалы и механизмы их взаимодействия с целевыми веществами зачастую малоэффективны. Во многом это объясняется их недостаточно высокими показателями по ключевым физико-химическим и физико-механическим характеристикам в сравнении с углеродными наноструктурами (величиной удельной поверхности, химическим сродством к извлекаемым компонентам, степени и скоростью регенерации в сорбционно-десорбционных циклах, низким потенциалом функционализации и модифицирования поверхностного слоя, предельной величиной сорбционной емкости и т.д.).

На сегодняшний день Россия является одним из мировых лидеров по объемам добычи и производства в области металлургии, что послужило катализатором для развития такой области электрохимии, как гальванотехника. Для доочистки гальванических сточных вод используют адсорбционные процессы, позволяющие извлекать вредные примеси из больших производственных объемов загрязненной технической воды. Сегодня существует достаточное разнообразие поглотителей, используемых для извлечения различных поллютантов из жидких сред. Широко применимыми являются активированные угли, зола, глины, алюмогели, силикаты и пр. Применяемые материалы недостаточно эффективно концентрируют извлекаемые компоненты, что приводит к недостаточному снижению их содержания в заданном объеме до оптимальных значений. В рамках работы проведен сравнительный анализ ключевых свойств сорбционных материалов, использующихся на сегодняшний день в процессах извлечения ионов меди из водных растворов.

Отметим, что приведенные данные об эксплуатационных параметрах поглотителей получены при различных начальных условиях и параметрах процесса сорбции, что частично отражено в табл. 1. Очевидно, что углеродные наноматериалы (УНТ и оксид графена) существенно сокращают время процесса и проявляют большую сорбционную активность по извлекаемому компоненту.

Основываясь на изученных литературных данных, проведена оценка адсорбционной активности наноструктурированных сорбентов в процессе жидкофазной сорбции опасных загрязнителей – ионов тяжелых металлов, на примере меди (II), одного из наиболее распространенных поллютантов в производстве [9].

Таблица 1

Сравнительные параметры сорбции ионов меди (II)

| Сорбент | Адсорбционная емкость, мг/г | $C_{нач.}$ мг/л | Время сорбции, мин |
|---|-----------------------------|-----------------|--------------------|
| Активированный уголь [3] | 5,62 | 2000 | 2400 |
| | 6,94 | | |
| Магнитно-активированные многослойные УНТ[4] | 184,00 | 25 | 20 |
| Углеродные наночастицы диоксида кремния [5] | 73,00 | 20 | 60 |
| Каменный активированный уголь [6] | 12,00 | 100 | 480 |
| Углеродный композит [7] | 0,15 | 35 | 350 |
| Оксид графена [8] | 25,00 | – | 30 |
| Магнитный оксид графена [2] | 79,10 | 700 | 1440 |

Экспериментальная часть

Адсорбент

Для определения параметров графеновой структуры использовалось следующее оборудование: рамановский микроскоп DXR™ (Thermo Scientific Instruments Group, Waltham, MA USA) – для получения спектров комбинационного рассеяния, прибор STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH-Feinmahltechnik GmbH, Selb, Германия), который позволяет проводить измерения с одновременной термогравиметрией (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК).

Спектроскопия комбинационного рассеяния позволяет оценить упорядоченность углеродной структуры по идентифицированию пиков спектра соответствующего материала. Термогравиметрия дает информацию о термостабильности материала и температурных переходах, возникающих в ходе деструктуризации.

Термогравиметрия оксида графена (рис. 1) демонстрирует нестабильность материала в диапазоне программного нагрева до 900 °С. На протяжении процесса происходит скачкообразное изменение массы вещества, связанное с наличием в составе образца примесей различной химической природы и термической стабильности. В интервале температур 100...250 °С происходит потеря более 30 % массы вещества, связанная в первую очередь с испарением молекулярно-связанных жидкостей, а также низкомолекулярных органических соединений. Данные процессы сопровождаются значительным выделением тепловой энергии, что отражено соответствующим пиком на ДСК-кривой. Дальнейшая потеря массы наблюдается уже при температурах свыше 700 °С, также сопровождающаяся выделением тепловой энергии, что, скорее всего, является результатом деструкции упорядоченных слоев углерода.

Спектр комбинационного рассеивания (рис. 2) имеет явно выраженные пики G, D и 2D при параметрах 1586,18; 1350,16 и 2720,08 см^{-1} . Первый пик соответствует валентным колебаниям связей С — С в графеновых листах; второй появляется при наличии различного рода дефектов в структуре матрицы, в том числе поверхностных групп. На спектре присутствует обертоном полосы D (2D) в области 2720 см^{-1} , положение которого указывает на число углеродных монослоев в производных графита [10].

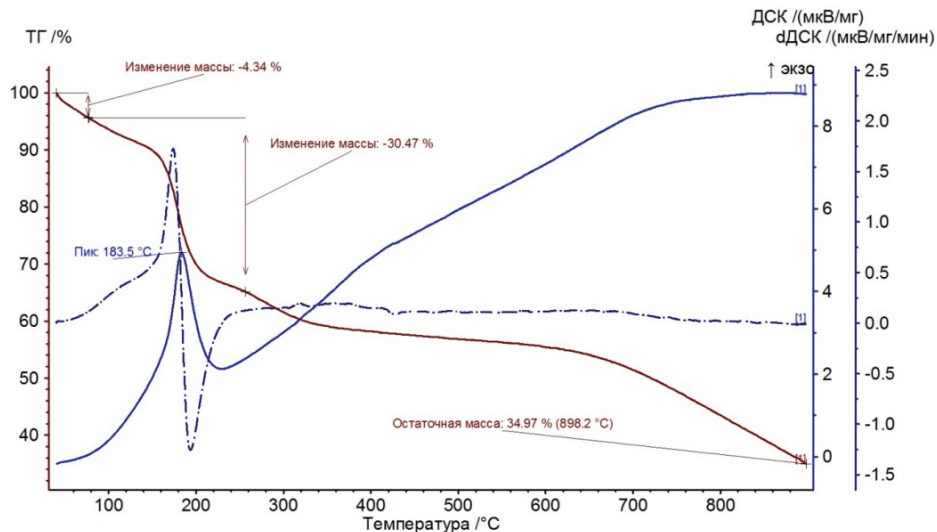


Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа оксида графена

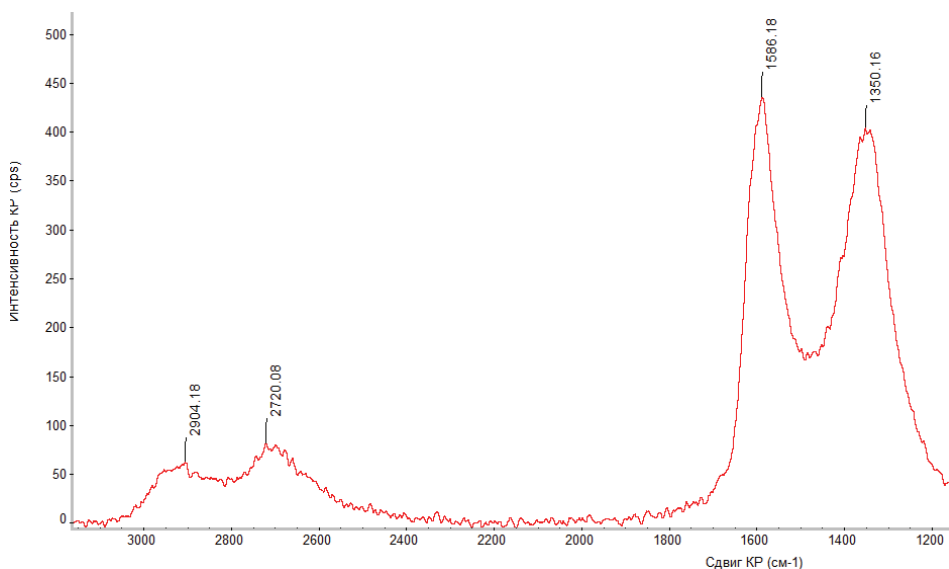


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеивания оксида графена

Появление пика 2D предполагает наличие трех ковалентных связей sp^2 каждого атома углерода с тремя соседними атомами углерода. В оксиде графена у некоторых углеродных атомов в результате перехода атома углерода из состояния sp^2 - в состояние sp^3 -гибридизации появляется четвертая ковалентная связь с атомом кислорода. Образование участков с состоянием sp^3 -гибридизации приводит к разупорядочению кристаллической решетки идеального графена, что отражается в появлении пика D. Согласно литературным данным, пик 2D имеет небольшую интенсивность и большую ширину в отличие от монослоя неокисленного графена [11].

Кинетические исследования

В данной работе в качестве исследуемых наноструктурных сорбционных материалов использованы: УНТ серии «Таунит-М» и окись графена в виде агрегатов нанопластинок, полученная методом термического окисления пиролитического графита (ООО «НаноТехЦентр», г. Тамбов, Россия). Диаметр УНТ составляет 15...20 нм, ориентация графеновых слоев – цилиндрическая.

Для определения физико-химических параметров исследуемых материалов проведены кинетические исследования процесса концентрирования ионов меди на поверхности поглотителя. Для интенсификации химического равновесия в гетерогенной системе определены следующие экспериментальные параметры процесса: масса навески УНТ – 0,02 г; окись графена – 0,1 г; объем раствора – 30 мл при начальной концентрации $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (ООО «Лаверна», Москва, Россия) – 100 мг/л. Раствор с навеской сорбента встряхивали при 120 об/мин при комнатной температуре в течение 1 часа на программируемом ротаторе MultiBioRS-24 (Biosan, Латвия), а затем центрифугировали при 10000 об/мин в течение 5 мин (Центрифуга 5810R Eppendorf, Германия). Равновесную концентрацию меди (II) в водных растворах определяли с помощью атомно-адсорбционного спектрометра МГА-915МД (ООО «Атомприбор», Санкт-Петербург, Россия).

Результаты

Для изучения особенностей протекания процесса сорбции ионов меди (II) проведены исследования, направленные на определение времени, при котором будет достигнуто химическое равновесие в системе «адсорбат – адсорбтив» при заданных экспериментальных параметрах. Результаты проведенных исследований отражены на рис. 3, где представлена графическая зависимость сорбционной емкости исследуемых материалов от времени контакта с жидкой средой.

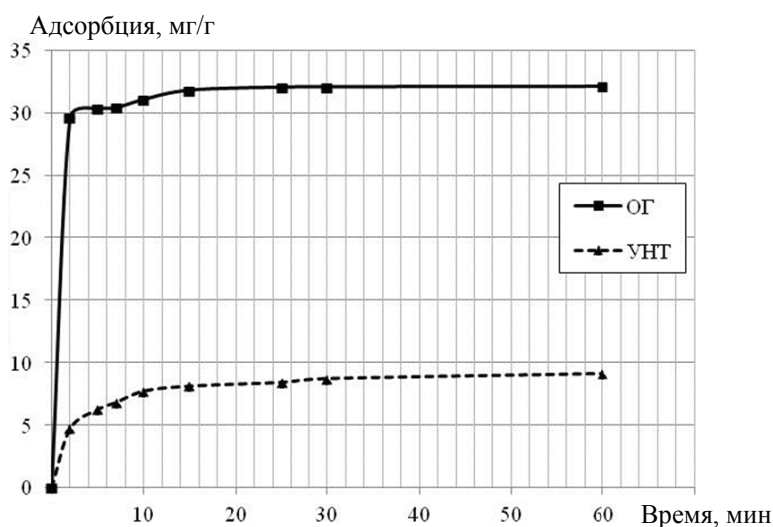


Рис. 3. Кинетическая кривая сорбции ионов меди (II) из водных растворов ($C_0 = 100$ мг/л)

Следует отметить крайне высокую химическую активность окиси графена на начальном этапе процесса. Около 90 % сорбционной емкости материала по извлекаемому компоненту достигается в течение 5 минут взаимодействия сорбента с раствором сорбтива. Углеродные нанотрубки также имеют высокую химическую активность, взаимодействуя с ионами меди наиболее активно на начальном этапе процесса (15 мин). Превосходство поглотительной способности ОГ вполне наглядно (сорбционная способность окиси графена более чем в 2 раза выше, чем на УНТ при идентичных условиях протекания процесса).

Заключение

В работе проведены кинетические исследования, направленные на установление закономерностей химического равновесия в процессах селективного извлечения ионов меди из водных растворов. Определены физико-химические свойства ОГ – упорядоченность графеновой структуры и термостабильность. Установлено превосходство исследуемых наноматериалов по ключевым сорбционным характеристикам над традиционными углеродными поглотителями – активированными углями различного происхождения. Показано, что окись графена обладает наиболее высокой сорбционной активностью по ионам меди (II).

Исследования выполнены при поддержке Министерства образования и науки РФ, проект № 16.1384.2017/ПЧ.

Список литературы

1. Оксид графита [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид_графита (дата обращения: 01.03.2018).
2. Cross-Linked Graphene Oxide Sheets Via Modified Extracted Cellulose with High Metal Adsorption / A. A. Yakout [et al.] // Carbohydrate polymers. – 2017. – Vol. 172. – P. 20 – 27.
3. Magnetic Graphene Oxide Based Nano-Composites for Removal of Radionuclides and Metals from Contaminated Solutions / G. Lujaniene [et al.] // Journal of Environmental Radioactivity. – 2017. – Vol. 166, No. 1. – P. 166 – 174.
4. Martins, J. I. Sorption of Copper, Nickel and Cadmium on Bone Char / J. I. Martins, J. J. M. Erfro, O. S. G. P. Soares // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2017. – Vol. 53, No. 4. – P. 618 – 627.
5. Manoochehri, M. A Nanocomposite Based on Dipyritydylamine Functionalized Magnetic Multiwalled Carbon Nanotubes for Separation and Preconcentration of Toxic Elements in Black Tea Leaves and Drinking Water / M. Manoochehri, L. Naghibzadeh // Food Anal. Methods. – 2017. – Vol. 10, No. 6. – P. 1777 – 1786.
6. Etale, A. Synthesis, Characterisation and Application of Functionalised Silica-Carbon Hybrid Nanoparticles for the Treatment of Acidic Cu(II)-Contaminated Water / A. Etale, N. Tavengwa, H. Tutu, Deanne C. Drake // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 2017. – Vol. 45, No. 2. – P. 1 – 9.
7. Multi-Component Adsorption of Copper, Nickel and Zinc from Aqueous Solutions onto Activated Carbon Prepared from Date Stones / F. Bouhamed, Z. Elouear, J. Bouzid, B. Ouddane // Environmental Science and Pollution Research. – 2016. – Vol. 23, No. 16. – P. 15801 – 15806.
8. Application of Carbon Foam for Heavy Metal Removal from Industrial Plating Wastewater and Toxicity Evaluation of the Adsorbent / C. G. Lee [et al.] // Chemosphere. – 2016. – Vol. 153. – P. 1 – 9.
9. Технологические основы функционализации многостенных углеродных нанотрубок стеаратом титана для последующего производства композитов / А. Г. Ткачев [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2016. – Т. 22, № 3. – С. 501 – 509. doi: 10.17277/vestnik.2016.03.pp.501-509.
10. Милакин, К. А. Структура и свойства полианилина, полученного в присутствии углеродных матриц : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Милакин Константин Андреевич. – М., 2015 – 142 с.
11. Ткачев, С. В. Восстановленный оксид графена: получение, строение, свойства : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Ткачев Сергей Викторович. – М., 2012 – 132 с.

A Kinetic on Copper (II) Adsorption from Aqueous Solutions on Graphene Oxide

A. V. Babkin, E. A. Neskromnaya, A. E. Burakov, I. V. Burakova

*Department of Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing, TSTU,
Tambov, Russia; Lenok.n1992@mail.ru*

Keywords: sorption; copper (II) ions; liquid-phase extraction; graphene materials; thermogravimetry; Raman spectroscopy; kinetic.

Abstract: The physicochemical and sorption properties (kinetic studies) of graphene oxide were studied. The parameters of the graphene material carbon structure were determined using thermogravimetry and Raman spectroscopy. The material adsorption capacity was checked to copper (II) ions extraction from aqueous solutions under static conditions. Carbon nanotubes (CNTs) under trade mark Taunit-M series were chosen as a material for comparing. The obtained experimental data demonstrate an increased graphene oxide sorption capacity to copper (II) ions with reducing the process time, which indicates the prospect of their application in water purification systems.

References

1. https://ru.wikipedia.org/wiki/Оксид_графита (accessed 01 Mart 2018).
2. Yakout A.A., El-Sokkary R.H., Shreadah M.A., Hamid O. G. A. Cross-Linked Graphene Oxide Sheets Via Modified Extracted Cellulose with High Metal Adsorption, *Carbohydrate polymers*, 2017, vol. 172, pp. 20-27.
3. Lujaniene G., Semcuk S., Lecinskyte A., Kulakauskait I., Mazeika K., Valiulis D., Pakstas V., Skapas M., Tumenas S. Magnetic graphene oxide based nano-composites for removal of radionuclides and metals from contaminated solutions, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, vol. 166, no. 1, pp. 166-174.
4. Martins J.I., Erfro J.J.M., Soares O.S.G.P. Sorption of copper, nickel and cadmium on Bone Char, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, vol. 53, no. 4. pp. 618-627.
5. Manoochehri M., Naghibzadeh L. A nanocomposite based on dipyrindylamine functionalized magnetic multiwalled carbon nanotubes for separation and preconcentration of toxic elements in black tea leaves and drinking water, *Food Anal. Methods*, 2017, vol. 10, no. 6, pp. 1777-1786.
6. Etale A., Tavengwa N., Tutu H., Drake Deanne C. Synthesis, characterisation and application of functionalised silica-carbon hybrid nanoparticles for the treatment of acidic Cu(II)-contaminated water, *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, 2017, vol. 45, no. 2, pp. 1-9.
7. Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J., Ouddane B. Multi-component adsorption of copper, nickel and zinc from aqueous solutions onto activated carbon prepared from date stones, *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, vol. 23, no. 16, pp. 15801-15806.
8. Lee C.G., Song M.K., Ryu J.C., Park C., Choi J.W., Lee S.H. Application of carbon foam for heavy metal removal from industrial plating wastewater and toxicity evaluation of the adsorbent, *Chemosphere*, 2016, vol. 153, pp. 1-9.
9. Tkachev A.G., Tarov D.V., Tarov V.P., Shubin I.N. [Technological foundations for the functionalization of multi-walled carbon nanotubes with titanium stearate for the subsequent production of composites], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2016, vol. 22, no 3, pp. 501-509. doi: 10.17277/vestnik.2016.03. pp.501-509 (In Russ., abstract in Eng.)
10. Milakin K.A. *PhD Dissertation (Chemical)*, Moscow, 2015, 142 p. (In Russ.)
11. Tkachev S.V. *PhD Dissertation (Engineering)*, Moscow, 2012, 132 p. (In Russ.)

Kinetik der Sorption von Kupferionen (II) aus Wasserlösungen durch Graphenoxid

Zusammenfassung: Es sind die physikalisch-chemischen und Sorptionseigenschaften (kinetische Untersuchungen) des Graphen-Oxids durchgeführt. Die Parameter der Kohlenstoffstruktur des Graphenmaterials sind mit Hilfe der Methoden der Thermo-

gravimetrie und Raman-Spektroskopie bestimmt. Die Adsorptionskapazität des Materials wurde bei der Extraktion von Kupferionen (II) aus Wasserlösungen unter statischen Bedingungen verifiziert. Die Kohlenstoff-Nanoröhren der Taunit-M-Serie wurden als Material für den Vergleich von Leistungsindikatoren ausgewählt. Die erhaltenen experimentellen Daten zeigen die erhöhte Sorptionskapazität von Graphenoxid in Bezug auf Kupferionen (II) mit der Reduzierung der Prozesszeit, was die Aussicht auf ihre Verwendung in Wasserreinigungssystemen anzeigt.

Cinétique de la sorption des ions du cuivre (II) des solutions aqueuses de l'oxyde de graphène

Résumé: Sont effectuées les études des propriétés physico-chimiques et celles de sorption (études cinétiques) de l'oxyde de graphène. Sont définis des paramètres de la structure de carbone du matériau de graphène à l'aide des méthodes de la thermogravimétrie et de la spectroscopie combinée. Est testée la capacité d'adsorption du matériau lors de l'extraction des ions du cuivre (II) des solutions aqueuses dans les conditions statiques. En tant que matériau de comparaison des indicateurs de performance sont choisies les nanotubes de carbone de la série "Taounit-M". Les données expérimentales reçues montrent une meilleure capacité d'adsorption de l'oxyde de graphène par rapport à des ions du cuivre (II) lors de la réduction de la durée du processus ce qui parle de la perspective de leur utilisation dans les systèmes d'épuration des milieux aquatiques.

Авторы: *Бабкин Александр Викторович* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»; *Нескоромная Елена Анатольевна* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»; *Бураков Александр Евгеньевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»; *Буракова Ирина Владимировна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Литовка Юрий Владимирович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Системы автоматизированной поддержки принятия решений», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.
