

УДК 544.725:544.726

DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-2-29-34

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА СОРБЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© Е.В. Кузьмина, Л.Р. Дмитриева, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын

Исследуется возможность определения удельной площади поверхности углеродных материалов по сорбции метилового оранжевого из водных растворов. Метод основан на измерении концентрации красителя до и после его сорбции углеродом из водного раствора. По изменению концентрации красителя рассчитывается сорбционная активность углерода [моль(красителя)/г(углерода)].

Расчет площади, занимаемой одной молекулой, выполняли с помощью программы ChemCraft v. 1.8. Структуры молекул индикаторов были оптимизированы на теоретическом уровне B3LYP/6-31G(d).

Нами предположено, что молекулы индикатора адсорбируются на поверхности углеродной частицы в виде мономолекулярного слоя. Изотерма адсорбции близка к изотерме Ленгмюра. Удельную площадь поверхности углерода рассчитывали как произведение сорбционной активности углерода, площади, занимаемой одной молекулой красителя, и числа Авогадро.

Показано, что для изученных углеродных материалов с удельной площадью поверхности ниже 200–230 м²/г наблюдается хорошая сходимость между величинами удельной площади поверхности, рассчитанной по сорбции полярных красителей и низкотемпературной сорбцией азота, рассчитанной по методу БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера). Для углеродов с удельной площадью поверхности выше 230 м²/г удельная площадь поверхности, рассчитанная по сорбции красителей, значительно ниже удельной площади поверхности, определенной методом БЭТ. Заниженное значение удельной площади поверхности углеродов, рассчитанной по их сорбционной емкости, по сравнению с величинами удельной площади поверхности, определенной методом БЭТ, вызвано низкой доступностью пор углеродов для молекул красителя. Наиболее ярко это проявляется для образцов сажи Ketjenblack® EC-600JD и активированного угля БАУ-МФ.

С целью оценки возможности использования метилового оранжевого в качестве красителя для определения сорбционной активности углеродов в работе сравнивали результаты измерений для метилового оранжевого и метиленового голубого. Метиленовый голубой широко используется для оценки сорбционной активности углеродов. Измеренные величины сорбционной активности и удельной площади поверхности по сорбции метиленового голубого и метилового оранжевого удовлетворительно совпадают. Таким образом, метиловый оранжевый возможно использовать для оценки удельной площади поверхности углеродных материалов сорбцией из водных растворов.

Ключевые слова: удельная поверхность, углеродные материалы, литий-серные аккумуляторы, сорбция, органические красители, спектрофотометрический метод, кислотно-основные индикаторы, сорбционная активность.

Введение. Углеродные материалы являются важнейшим компонентом положительных электродов литий-серных аккумуляторов (ЛСА) [1]. Глубина электрохимического восстановления серы, а, следовательно, и удельная энергия ЛСА определяются величиной удельной поверхности углеродных материалов.

Наиболее распространенным методом определения величины удельной поверхности углеродных материалов является метод низкотемпературной сорбции газов (азота и аргона). Метод основан на многослойной адсорбции неполярных молекул газа на неполярной поверхности исследуемого материала. Наиболее

КУЗЬМИНА Елена Владимировна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: kuzmina@anrb.ru

ДМИТРИЕВА Лиана Рифовна, Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, e-mail: dmitrievalr@gmail.com

КАРАСЕВА Елена Владимировна – к.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: karaseva@anrb.ru

КОЛОСНИЦЫН Владимир Сергеевич – д.х.н., Уфимский Институт химии УФИЦ РАН,
e-mail: kolos@anrb.ru

распространенным методом обработки кривых низкотемпературной сорбции–десорбции молекул газа является метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Поскольку в теории метода БЭТ не учитывается электростатическое взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом, этот метод не учитывает особенностей сорбции полярных соединений из полярных сред.

Другим распространенным методом оценки свойств поверхности углеродных частиц является метод сорбции молекул полярных красителей [2–5] из водных растворов. В качестве красителя чаще всего используется индикатор – метиленовый голубой (МГ). Метод основан на спектрофотометрической регистрации изменения концентрации МГ в водных растворах до и после сорбции красителя исследуемым углеродом. Достоинством метода сорбции красителей является простота в исполнении и информативность. Поскольку адсорбция красителей происходит из полярной среды (водные растворы), а красители являются полярными соединениями, метод оценки величины поверхности углеродов сорбцией красителей наиболее близко воспроизводит условия адсорбции полярных соединений.

Следует отметить, что метиловый голубой в растворах склонен к димеризации и тримеризации молекул, что приводит к уменьшению концентрации мономера и уменьшению оптической плотности пиков, соответствующих поглощению мономера [6–10]. Метиленовый голубой обладает низкой устойчивостью к окислению кислородом воздуха и высокой гигроскопичностью, поэтому необходимо работать только со свежеприготовленными растворами предварительно прокаленного красителя. Многообразие факторов, влияющих на спектр поглощения раствора метиленового голубого, приводит к необходимости модернизации существующих методик, в том числе к внесению поправок на наличие димеров и бесцветных форм [11].

В представленной работе исследована возможность применения метилового оранжевого (МО) для оценки величины удельной площади поверхности углеродов. В отличие от метиленового голубого метиловый оранжевый устойчив к окислению кислородом воздуха и менее склонен к димеризации. На электронных спектрах поглощения водных растворов метилового оранжевого наблюдается только один максимум поглощения.

Экспериментальная часть. В качестве красителей использовали кислотно-основный индикатор метиловый оранжевый (рН перехода цвета 3.1–4.4) и окислительно-восстановительный индикатор метиленовый голубой ($E^0 = +0.53$ В).

Концентрацию индикаторов в растворе определяли по калибровочным кривым зависимостей оптической плотности растворов индикаторов от их концентрации. Электронные спектры поглощения регистрировали в стеклянных кюветках длиной 5 мм с помощью спектрофотометра УФ-2000 (Россия). Температура была комнатной ($24 \pm 2^\circ\text{C}$). Оптическую плотность растворов индикаторов определяли в максимуме полос поглощения. Для метилового оранжевого максимум полосы поглощения наблюдался при длине волны 467 нм и метиленового голубого – длинах волн 610 и 665 нм (рис. 1). В исследуемом диапазоне концентраций красителей ($10^{-4} - 10^{-5}$ М) закон Бугера-Ламберта-Бера соблюдается.

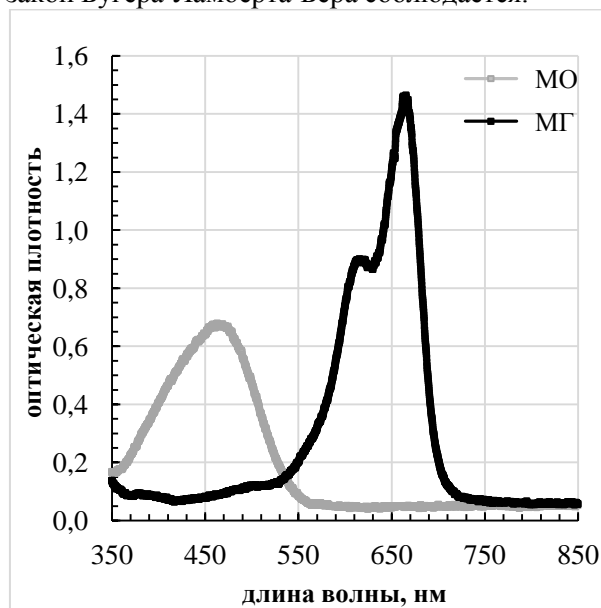


Рис. 1. Электронные спектры поглощения водных растворов метиленового голубого и метилового оранжевого. Концентрация $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Сорбционную активность индикатора определяли следующим образом. В реактор помещали навеску углерода (0.001–0.005 г) и приливали 10 мл раствора индикатора. Реактор закрывали и встряхивали в течение 15 мин. Суспензию углерода в растворе индикатора центрифугировали (1500 об/мин 15 мин). После разделения твердой и жидкой фаз раствор индикатора отбирали и регистрировали электронный спектр поглощения.

По калибровочной кривой рассчитывали концентрацию индикатора после сорбции углеродом. Сорбционную емкость углерода рассчитывали по уравнению (1):

$$C = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где C – сорбционная емкость углерода, *моль/г*; C_0 – концентрация индикатора в растворе, *моль/л*; C_i – концентрация индикатора после обработки раствора анализируемым углеродом, *моль/л*; m – масса пробы анализируемого углерода, *г*; V – объем раствора индикатора, *л*.

Нами было предположено, что молекулы индикатора адсорбируются на поверхности углеродной частицы в виде мономолекулярного слоя. Изотерма адсорбции близка к изотерме Ленгмюра. Удельную площадь поверхности углерода рассчитывали по уравнению (2).

$$A_{уд} = C \cdot N_a \cdot A_{ind}, \quad (2)$$

где $A_{уд}$ – удельная площадь поверхности углерода, *см²/г*; C – сорбционная емкость углерода, *моль/г*; N_a – число Авогадро; A_{ind} – площадь поверхности, занимаемой одной молекулой индикатора, *см²*.

Расчет площади, занимаемой одной молекулой, выполняли с помощью программы ChemCraft v. 1.8 [12]. Структуры молекул индикаторов были оптимизированы на теоретическом уровне B3LYP/6-31G(d) с помощью программы Gaussian 09W [13] (табл. 1).

Результаты и их обсуждение. На основании полученных экспериментальных данных

была рассчитана по уравнению (2) сорбционная емкость углеродных материалов (табл. 2).

Для интерпретации полученных данных нами были определены удельная площадь поверхности и средний радиус пор углеродных материалов методом низкотемпературной сорбции азота на приборе Nova 1200.

На основании полученных экспериментальных данных была рассчитана по уравнению (2) удельная площадь поверхности углеродных материалов.

Сопоставление величин удельной площади поверхности углеродов, определенной сорбцией красителей и низкотемпературной сорбцией азота (рис. 2), показывает, что для изученных углеродных материалов с удельной площадью поверхности ниже 850–900 м²/г наблюдается хорошая линейная корреляция между величинами удельной площади поверхности, определенной по сорбции полярных красителей и низкотемпературной сорбцией азота, рассчитанной по методу БЭТ. Для углеродов с удельной площадью поверхности выше 900 м²/г удельная площадь поверхности, рассчитанная по сорбции красителей, значительно выше ожидаемой из линейной корреляции.

Более низкие значения удельной площади поверхности углеродов, определенные методом сорбции красителей, по сравнению с величинами удельной площади поверхности, определенной методом БЭТ, вероятно, вызваны низкой доступностью пор углеродов для объемных молекул красителя.

Т а б л и ц а 1

Размеры площади, занимаемой одной молекулой метилового голубого и метилового оранжевого

Индикатор	Площадь, Å^2		Структура индикатора
	Прямоугольник, в который вписывается молекула	Проекция молекулы	
Метиловый голубой	139	103	
Метиловый оранжевый	136	93	

Сорбционная емкость углеродных материалов, определенная по органическим красителям

Углеродные материалы	Сорбционная емкость, $\cdot 10^6$ моль/г(С)		
	По метиловому оранжевому (467 нм)	По метиленовому голубому (610 нм)	По метиленовому голубому (665 нм)
Графит Dianshi	2.1	2.5	1.7
Графит TIMREX [®] SLP 50	5.3	8.3	9.1
Графен GLNP-0350	29.91	37.3	38.4
Нановолокна ENF-100AA-GFE	59.8	59.3	60.1
Многостенные нанотрубки Graphistrength U100	79.0	79.5	81.1
Многостенные нанотрубки Graphistrength C100	75.4	78.4	79.4
Многостенные нанотрубки BAUTUBES C70-P	63.0	69.2	71.4
Многостенные нанотрубки LUCAN CP1001M	123.7	135	139.9
Сажа Ketjenblack [®] EC-600JD	1203	937	924
Активированный уголь БАУ-МФ	377.0	408	402.1
Сажа Super P	51.0	62.0	58.3

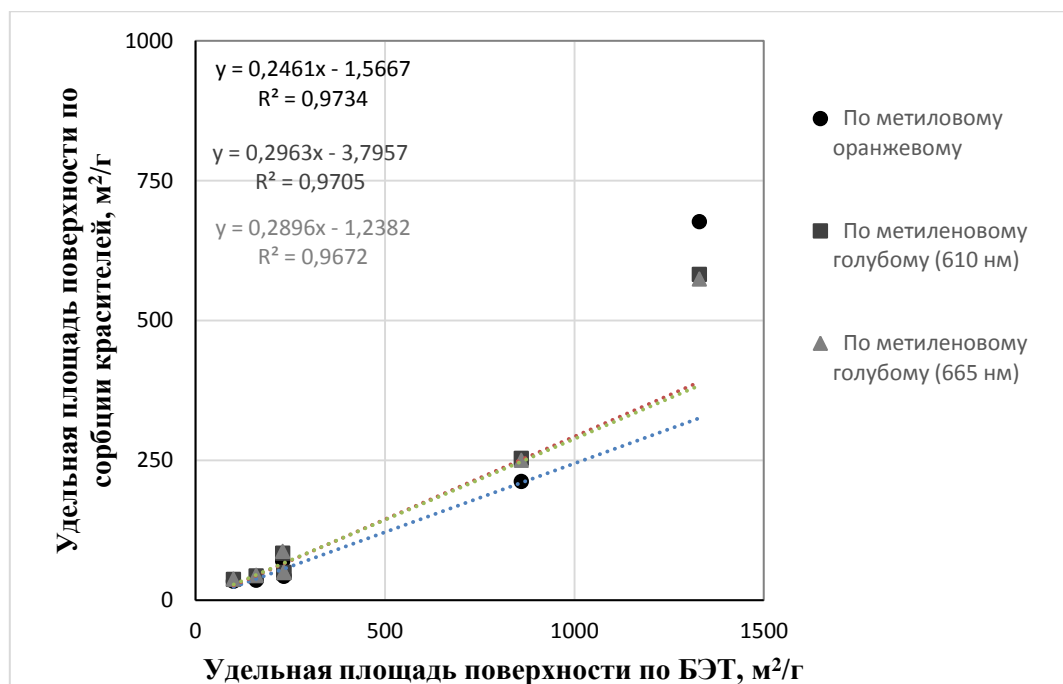


Рис. 2. Сопоставление величин удельной площади поверхности углеродов, определенных сорбцией красителей и низкотемпературной сорбцией азота

Заключение. Таким образом, установлено, что метиловый оранжевый возможно использовать для оценки удельной площади поверхности углеродных материалов методом сорбции из водных растворов.

Работа выполнена по теме № АААА-А17-117011910031-7 Гос. задания и РФФИ (про-

ект 16-29-06190) «Разработка и исследования новых материалов на основе графена и его функционализированных производных для литий-серных аккумуляторов с высокой удельной энергией и мощностью». Расчеты выполнены на кластерном суперкомпьютере ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

Литература

1. Borchardt L., Oschatz M., Kaskel S. Carbon materials for lithium sulfur batteries. Ten critical questions // *Chemistry. European Journal*. 2016. V. 22. P. 7324–7351.

2. ГОСТ 13144-79. Графит. Методы определения удельной поверхности.

3. Yang X., Li F., Xia M., Luo F., Jiang Y. Investigation on the micro-structure and adsorption capacity of cellulosic biomass carbon based montmorillonite composite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. V. 256. P. 18–24.

4. Ai L., Li L. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution with ecofriendly biomass-derived carbon-montmorillonite nanocomposites by one-step hydrothermal process // *Chemical Engineering Journal*. 2013. V. 223. P. 688–695.

5. Demirbas E., Kobya M., Sulak M.T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon // *Bioresource Technology*. 2008. V. 99. P. 5368–5373.

6. Раздобреев Д.А., Лантух Ю.Д., Стряпков А.В., Пашкевич С.Н., Алиджанов Э.К. Спектры поглощения и константы диссоциации димерных форм тиазиновых красителей // *Вестник ОГУ*. 2004. Т. 2. С. 144–146.

7. Yazdani O., Irandoust M., Ghasemi J.B. Thermodynamic study of the dimerization equilibrium of methylene blue, methylene green and thiazole orange at various surfactant concentrations and different ionic strengths and in mixed solvents by spectral titration and chemometric analysis // *Dyes and Pigments*. 2012. V. 92. № 3. P. 1031–1041.

8. Tafulo P.A.R., Queirós R.B., González-Aguilar G. On the "concentration-driven" methylene blue dimerization // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2009. V. 73. P. 295–300.

9. Наянова Е.В., Елипашева Е.В., Сергеев Г.М., Сергеева В.П. Редокс-свойства метиленового голубого как перспективного фотометрического реагента для определения галогенных окислителей // *Аналитика и контроль*. 2015. Т. 19. № 2. С. 154–160.

10. Мартынюк В.С., Громозова Е.Н., Лукьяненко И.В., Цейслер Ю.В. Вариабельность оптических свойств Метиленового синего в растворах неорганического полифосфата натрия как одна из причин метахромазии // *Физика живого*. 2010. Т. 18. № 2. С. 41–46.

11. Maltseva A.A., Bibikova S.B., Kalinichenko V.N., Gudkov M.V., Melnikov V.P., Varfolomeeva S.D. Determining the specific surface area of carbon electrode materials for electrodes of supercapacitors via the adsorption of methylene blue dye // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2018. V. 92. № 4. P. 772–777.

12. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations. URL:

<https://www.chemcraftprog.com> (дата обращения 21.11.2018).

13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

References

1. Borchardt L., Oschatz M., Kaskel S. Carbon Materials for Lithium sulfur batteries. Ten critical questions. *Chemistry. European Journal*, 2016, vol. 22, pp. 7324–7351.

2. GOST 13144-79. Graphite. Methods for determining specific surface.

3. Yang X., Li F., Xia M., Luo F., Jiang Y. Investigation on the micro-structure and adsorption capacity of cellulosic biomass carbon based montmorillonite composite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, vol. 256, pp. 18–24.

4. Ai L., Li L. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution with ecofriendly biomass-derived carbon-montmorillonite nanocomposites by one-step hydrothermal process. *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol. 223, pp. 688–695.

5. Demirbas E., Kobya M., Sulak M.T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, pp. 5368–5373.

6. Razdobreev D.A., Lantukh Yu.D., Stryapkov A.V., Pashkevich S.N., Alidzhanov E.K. Absorption spectra and dissociation constants of dimeric forms of thiazine dyes. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2004, vol. 2, pp. 144–146.

7. Yazdani O., Irandoust M., Ghasemi J.B. Thermodynamic study of the dimerization equilibrium of methylene blue, methylene green and thiazole orange at various surfactant concentrations and different ionic strengths and in mixed solvents by spectral titration and chemometric analysis. *Dyes and Pigments*, 2012, vol. 92, no. 3, pp. 1031–1041.

8. Tafulo P.A.R., Queirós R.B., González-Aguilar G. On the "concentration-driven" methylene blue dimerization. *Spectrochimica Acta. Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, vol. 73, pp. 295–300.

9. Nayanova E.V., Elipasheva E.V., Sergeev G.M., Sergeeva V.P. Redox properties of methylene blue as a promising photometric reagent for determining halogenic oxidizers. *Analitika i control*, 2015, vol. 19, no. 2, pp. 154–160.

10. Martynyuk V.S., Gromozova E.N., Lukyanenko I.V., Tseyler Yu.V. Variability of methylene blue optical properties in solutions of inorganic sodium polyphosphate as one of the reasons of metachromazia. *Fizika zhivogo*, 2010, vol. 18, no. 2, pp. 41–46.

11. Maltseva A.A., Bibikova S.B., Kalinichenko V.N., Gudkov M.V., Melnikov V.P., Varfolomeeva S.D. Determining the specific surface area of carbon electrode materials for electrodes of supercapacitors via the adsorption of methylene blue dye // *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2018, vol. 92, no. 4, pp. 772–777.

12. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations. Available at:

<https://www.chemcraftprog.com> (accessed November 21, 2018).

13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. *Gaussian 09, Revision C. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.*

ON THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF THE METHOD OF SORPTION OF DYES FOR DETERMINING THE SPECIFIC SURFACE AREA OF CARBON MATERIALS FOR LITHIUM-SULFUR BATTERIES

© E.V. Kuzmina, L.R. Dmitrieva, E.V. Karaseva, V.S. Kolosnitsyn

Ufa Institute of Chemistry – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre
of the Russian Academy of Sciences,
69, prospect Oktyabrya, 450054, Ufa, Russian Federation

This article explores the possibility of determining the specific surface area of carbon materials by the sorption of methyl orange from aqueous solutions. The method is based on measuring the concentration of the dye before and after its sorption by carbon from its aqueous solution. By measuring in changes in the concentration of the dye, the sorption activity of carbon [mol (dye) / g (carbon)] is calculated.

The calculation of the area occupied by one molecule was performed using the ChemCraft program v.1.8. The structures of dye molecules were optimized at the theoretical level of B3LYP / 6-31G (d).

We suggested that dye molecules are adsorbed on the surface of the carbon particle as monomolecular layer. The adsorption isotherm is close to the Langmuir isotherm. The specific surface area of carbon was calculated as the product of the sorption activity of carbon, the area occupied by one dye molecule, and the Avogadro number.

It was shown that for the studied carbon materials with a specific surface area below 200–230 m²/g, good convergence is observed between the specific surface area values calculated by the sorption of polar dyes and low-temperature nitrogen sorption calculated by the BET method (Brunauer-Emmett-Teller). For carbon with a specific surface area above 230 m²/g, the specific surface area calculated from the sorption of dyes is significantly lower than the specific surface area determined by the BET method. The underestimated value of the specific surface area of carbons, calculated by their sorption capacity, in comparison with the values of the specific surface area determined by the BET method, is caused by the low availability of carbon pores for dye molecules. This is most pronounced for samples of carbon black Ketjenblack® EC-600JD and activated carbon BAU-MF.

In order to assess the possibility of using methyl orange as a dye to determine the sorption activity of carbon in this work, we compared the measurement results for methyl orange and methylene blue. Methylene blue is widely used to evaluate the sorption activity of carbon materials. The measured values of sorption activity and specific surface area by sorption of methylene blue and methyl orange satisfactorily coincide.

Key words: specific surface area, carbon materials, lithium-sulfur batteries, sorption, organic dyes, spectrophotometric method, acid-base indicators, sorption activity.