

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

Б.А. Серикбаев*, Д.Х. Камысбаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: serikbayev_46@mail.ru

Электродокаталитические свойства композиционных систем на основе Коксуйского шунгита

В статье приведены результаты электрохимических исследований, полученные на угольно-пастовом электроде (УПЭ), изготовленном из порошка, модифицированного железом, кобальтом и медью Коксуйского шунгита. Установлена электродокаталитическая активность композиционного электрода в катодной и анодной области изменения потенциала, что является необходимым в поиске и создании новых электрохимических сенсоров. Показана перспективность применения УПЭ электрода на основе природного минерала – Коксуйского шунгита, с его выраженными каталитическими свойствами для анализа ионов и органических веществ в растворе. Показана применимость модифицированного медью композиционной шунгитовой системы для электродокаталитического определения молекул 1-метил пиперидин-4-она из водных растворов.

Ключевые слова: шунгит, электродокатализ, модификация, электроды, композиционные материалы.

B.A. Serikbayev, D.H. Kamysbayev

Electrocatalytic properties of composition systems based on Koksui shungite

The paper represents electrochemical research results obtained using carbon-paste electrode prepared from powder modified with iron, cobalt and copper of Koksui shungite. Electrocatalytic activity of composite electrode was determined in cathode and anode ranges of variation potential, which is essential for searching and creating new electrochemical sensors. Perspective application of carbon-paste electrode based on Koksui shungite mineral with its expressed catalytic properties for analysis of ions and organic compounds in solution was shown.

Applicability of composite shungite system modified with copper for electrocatalytic determination of 1-methyl-piperidin-4-on molecules in water solutions was shown.

Keywords: shungite, electrocatalysis, modification, electrodes, composite materials.

Б.Ә. Серікбаев, Д.Х. Қамысбаев

Көксу шунгиті негізінде алынатын композиттік жүйелердің электродокаталитикалық қасиеттері

Мақалада Көксу шунгит негізінде темір, кобальт мыс иондарымен түрлендіру арқылы алынған ұнтақталған көміртек-пасталы электродтарының (КПЭ) электрохимиялық зерттеу нәтижелері келтірілген. Анықталған электрохимиялық тәжірибелер нәтижесінде композитті электродтардың анодтық және катодтық потенциалдар өзгерімдегі аймақтарындағы электродокаталитикалық белсенділіктері анықталып, олардың жаңа электрохимиялық сенсорлар құрастырудағы ерекшеліктері көрсетілген. Көксу шунгиті негізіндегі зерттелінген КПЭ электродтардың каталитикалық қасиеттерінің ерекше көрінуі ертінділердегі әр түрлі иондар мен органикалық молекулалардың мөлшерін анықтаудағы келешегінің зор екендігін көрсетеді.

Сулы ортада 1-метил пиперидин-4-онның мыс ионымен түрлендіріліп, алынған композиттік шунгитті жүйедегі электродокаталитикалық анықталу мүмкіншіліктері көрсетілген.

Түйін сөздер: шунгит, электродокатализ, модификация, электродтар, композитті материалдар.

Введение

Интенсификация электрохимических реакции путем применения композиционных электродов является актуальной задачей ана-

литической химии и селективного осуществления препаративного электролиза в промышленности.

Сочетание твердофазной сорбции с электрохимическим способом регистрации позволяет

повысить чувствительность метода и достичь низких значений предела обнаружения.

Благодаря сочетанию обратимой гетерогенной электродной реакции медиатора с последующей гомогенной химической реакцией продукта одноэлектронного переноса с субстратом удается вовлечь в электрохимическую реакцию соединения, электродные процессы которых протекают с большим перенапряжением, исключить влияние гетерогенных факторов и таким образом улучшить форму сигнала определяемого вещества.

Для получения эффективных каталитических систем важен выбор носителя определенной структуры, на который наносится активный металл в виде частиц с заданным составом, размером, структурой. Такие же задачи решаются в поиске эффективных электродных материалов для электрокаталитических процессов. Наносистемы представляют собой «естественный мост» между гомогенным и гетерогенным катализом [1]. Многие металлы, особенно элементы восьмой группы, проявляющие наибольшую активность в качестве гетерогенных катализаторов, способны образовывать множество кластерных соединений с уникальными каталитическими свойствами. Интерес к подобным наносистемам со стороны электрохимиков, занимающими проблемой электрокатализа, и число исследований в этой области огромны.

Перспективность применения угольно – пастового электрода (УПЭ) для анализа ионов и органических веществ в растворе обуславливается возможностью синтеза селективных сенсоров путем добавления в пасту различных модификаторов. В некоторых случаях в качестве таких электродов могут быть использованы природные минералы с их полезными физико-химическими характеристиками. Применение подобных систем для аналитических целей является актуальной проблемой современных технологий.

Известно, что шунгит по своим природным свойствам, таким как наличие в составе оксидов различных металлов в каталитических количествах может служить исходным материалом для создания катализаторов в целом и, в частности, для создания электродов с электрокаталитическими свойствами.

Эксперимент

Синтезированы модифицированные железом, кобальтом и медью композитные материалы

на основе Коксуйского шунгита, путем иммобилизации модификатора в объем исходного порошка. Выбранный метод пропитки отличается простотой изготовления и обеспечивает достаточно прочную связь модификатора с матрицей шунгита.

Шунгит предварительно подвергался термообработке (800°C) в инертной среде аргона и образцы использовались для получения модифицированных медью композитов.

Ряд исследователей [7, 8, 9] представляют анодный механизм ионизации меди, включающий первую основную стадию – формирование малорастворимого слоя CuCl , который затем растворяется в избытке Cl^- – ионов с образованием растворимых комплексов Cu(I) . С увеличением анодного потенциала медного электрода протекает вторая ступень окисления меди до ионов Cu^{2+} [7, 8]. В этом процессе принимают участие комплексы Cu(I) без их предварительного распада.

В данной работе устанавливались закономерности поведения меди при различных условиях, снятием циклической вольтамперометрии (ЦВА) на пастовом электроде из шунгита (УПЭШ).

Исследования были направлены на установление закономерностей электрохимического поведения шунгита, модифицированного Fe и Co, и проводились путем регистрации циклических вольтамперограмм (ЦВА) композитного электрода (графит–шунгит). Для оценки каталитической активности модифицированных форм шунгита при обсуждении результатов приводятся сравнительные данные ЦВА природного шунгита.

Электрохимические измерения проводились в буферных растворах: тетраоксалат калия $\text{K}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ – pH=1,65, тетраборат натрия 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – pH=9,18, и 0,5 М Na_2SO_4 – pH=5,6.

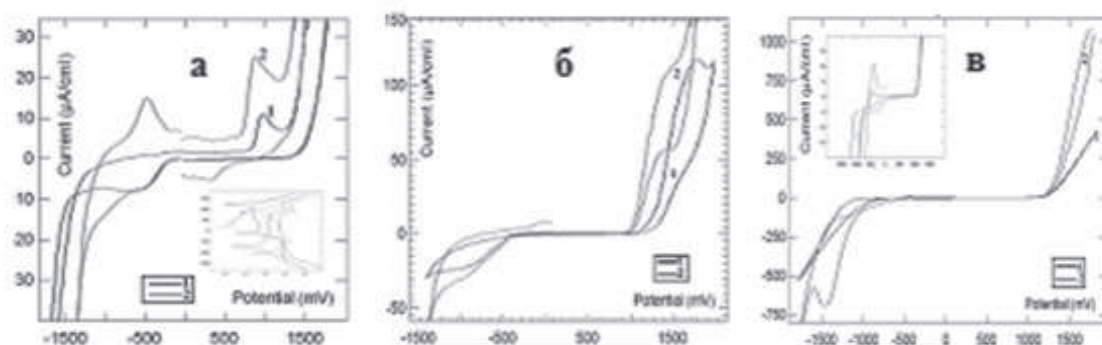
Результаты и обсуждение

На рисунке – 1а приведены сравнительные результаты циклических вольтамперограмм, снятых на фоне 0,5М Na_2SO_4 раствора шунгит – графитового композита в соотношении (1:3) при скорости развертки потенциалов равной 1000 мВ/мин исходного шунгита (кривая 1) и модифицированного биметаллической системой (Fe- 5%, Co-5%) шунгитового композита (кривая 2). Из рисунка 1а (кривая 1) видно, что анодная ветвь характеризуется двумя волнами окисления

в области потенциалов 1000 и 1600 мВ. Первая волна (1000 мВ) связана с электроокислением железа (II), а волну при $E=1600$ мВ можно отнести к каталитическому выделению кислорода. При положительных потенциалах образуются частицы оксидов и гидроксидов железа, которые способны катализировать процесс выделения кислорода [2,3]. На обратном ходе ЦВА имеет место электровосстановление ионов Fe^{+2} , Fe^{+3} и ионов кобальта, которые в незначительных количествах содержатся в исходном шунгите. Окисленные формы железа при катодных потенциалах -500 мВ, восстанавливаясь способны катализировать процесс выделения водорода (~ 1000 мВ), что подтверждается значительной деполаризацией выделения водорода, по сравнению с чистым графитом.

Вольтамперограммы модифицированной формы шунгита (биметаллами) регистрировались в промежутках от $E= -40$ мВ до $E= \pm 1800$ мВ (кривая 2), причем начало регистрации цикло-

грамм в катодной и в анодной области осуществлялось с задержкой потенциала (2 мин.) при $E= -40$ мВ. Такая методика позволила зарегистрировать волну окисления кобальта на анодной ветви при $E= -500$ мВ. Обычно считают, что в таких системах, где имеются восстановленные формы металлов, при потенциалах от начала анодного процесса и до выделения кислорода образуются монослои хемосорбированных радикалов $OH\cdot$ и $O\cdot$. Фазовые оксиды на этих металлах образуются и при высоких анодных потенциалах одновременно с выделением кислорода. Однако нельзя отрицать и возможность окисления поверхностных наночастиц железа до формирования их гидроксидов, играющих важную роль в электрокаталитических процессах. Анализ экспериментальных данных показывает наличие электрохимически активных форм кобальта и железа, которые усиливают электрокаталитический эффект выделения, как кислорода, так и водорода, в соответствующих областях потенциалов.



Обозначения: Фон-0,5М Na_2SO_4 ; Фон-буферный раствор с $pH=9,18$; Фон-буферный раствор с $pH= 1,65$;
1-шунгит ($100\text{ }^\circ C$); 2- шунгит модифицированный Fe; Co; $V=1000$ мВ/мин

Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы шунгита (УПЭ)

На основании полученных результатов, можно считать доказанной установленную природу сложных электрохимических процессов, протекающих на электроде из композиционного шунгитового электрода. Экспериментально показано, что модифицирование природного Коксуйского шунгита различными металлами переменной валентности (Fe, Co и др.) приводит к расширению области возможного электрокаталитического редокс – ускорения электрохимических реакций на полученных нами композиционных системах.

На рисунке 1б приведены ЦВА графит+шунгита на фоне буферного раствора с $pH=9,18$ (кривая 1) и шунгита модифицированного биметаллической системой (Fe- 10%, Co-10%) шунгита (кривая 2), снятые в области потенциалов от $E_{нач.} = 100$ мВ до $E= \pm 1800$ мВ. Полученные результаты указывают на то, что в случае наличия в шунгите модификаторов их окисление с образованием высших оксидов протекает легче, чем на исходном шунгите. Повидимому, при этих потенциалах имеет место совместное протекание двух реакций, таких как

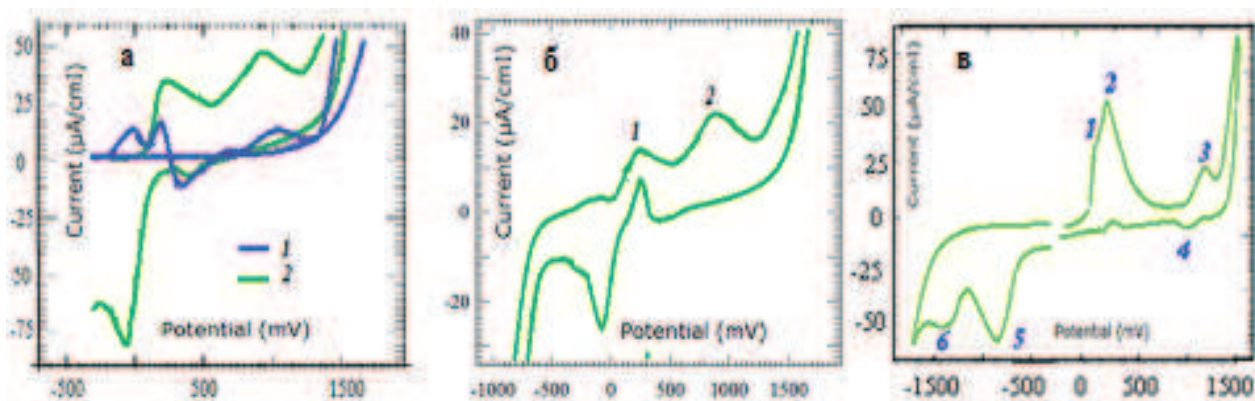
образование активных форм оксидов и каталитического разложения воды. Обратный ход ЦВА практически не отличается от кривой 1. Заметным является размытость анодной волны и её смещение в положительную область.

Исследование композиционной системы, полученной путем пропитки шунгита Fe-10%, Co-10%, проводилось в буферном растворе тетраоксалата калия ($\text{pH}=1,65$). Результаты вольтамперометрических измерений приведены на рисунке 1в. Начало снятия циклограммы осуществлялось путем поляризации электрода в катодную область при значении $E_{\text{нач.}} = 100$ мВ до $E_{\text{кон.}} = 1800$ мВ.

Как видно из ЦВА на анодной ветви наблюдаются две волны окисления, которые соответствуют потенциалам -400 мВ (для кобальта) и 400 мВ (для железа). Причем, анодный пик соответствующий 400 мВ имеет форму горба, что может быть связано с дальнейшим окислением Co^{+2} , наряду с окислением железа, присутствующего в природном шунгите. При значениях потенциалов выше 1000 мВ могут протекать реакции окисления железа и разложения воды. Обратный ход ЦВА характеризуется наличием трех катодных пиков при потенциалах 400 мВ, 100 мВ и -400 мВ, которых могут быть отнесены к вос-

становлению высших оксидов кобальта (пики при 400 мВ и 100 мВ) и восстановлению железа.

На следующих рисунках 2а, 2б и 2в приведены результаты экспериментальных данных, полученные на электродах модифицированных медью шунгита. Из рисунка 2а видно (кривые 1,2), что анодные кривые для модифицированного медью шунгитового электрода в растворах 0,5М Na_2SO_4 имеют сложный вид, связанный с пассивированием поверхности малорастворимыми соединениями меди. Период активного растворения меди в виде ее анионных комплексов сменяется пассивированием поверхности малорастворимыми соединениями. Последующее увеличение потенциала вызывает новый подъем тока, соответствующий растворению сформировавшегося слоя за счет окисления до ионов Cu^{+2} и их соединений. Активное растворение меди продолжается до наступления новой пассивации с соединениями меди (II). В области положительных потенциалов, соответствующих формированию соединения Cu^{+2} (кривая 2), происходит монотонное снижение плотности тока, что свидетельствует о возможном протекании параллельных электрохимических реакций в области потенциалов ~ 1000 мВ.



Обозначения: Фон-0,5М Na_2SO_4 (а), 0,5М Na_2SO_4 + 0,1М H_2SO_4 (б), 0,1М NaOH (в), 1 – исходный шунгит, 2- модифицированный с Cu^{+2} шунгит; $V=1000$ мВ/мин.

Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы шунгитового электрода модифицированного Cu^{+2}

Обратный ход кривых ЦВА характеризуется наличием заметных 2-х катодных волн, соответствующих потенциалам 400 мВ, -100 мВ.

Волна при 400 мВ, по-видимому, соответствует восстановлению кислорода или соединений оксидов меди. Катодная волна при -100 мВ

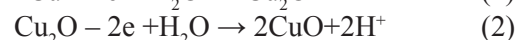
может быть отнесена к электрохимическому восстановлению соединений Cu^{+2} , причем высота волны приблизительно равна суммарному току окисления меди из шунгитового образца, о котором говорилось выше. Известно, что при возрастающей катодной поляризации увеличивается скорость восстановления кислорода и постепенно уменьшается скорость окисления металла.

На рисунке 2б приведена ЦВА шунгита модифицированного Cu^{+2} , снятая в фоновом растворе $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0,1\text{M H}_2\text{SO}_4$. Присутствие в растворе H_2SO_4 при слабом перемешивании и температуре $25-30^\circ\text{C}$ может вызвать пассивацию анодной поверхности вследствие образования очень плотной пленки $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Природа первой волны ($E=250\text{mV}$), по-видимому, соответствует окислению меди, а вторая волна ($E=800-1000\text{ mV}$) на анодной ветви (кривая 2) представляет суммарную реакцию электрохимического окисления Cu^{+2} и Fe^{+2} , содержащегося в исходном шунгите.

На рисунке 2в представлена ЦВА, снятая в $0,1\text{ M NaOH}$. В анодной области наблюдаются три пика: 1-пик при $E_1 = 150\text{ mV}$, 2-пик при $E_2 = 250\text{ mV}$ и 3-пик, соответствующий анодному потенциалу $E_3 = 1250\text{ mV}$. Обратный ход ЦВА также показал наличие 3-х пиков, соответствующих $E_4 = 1000\text{ mV}$, $E_5 = -750\text{mV}$ и $E_6 = -1250\text{ mV}$

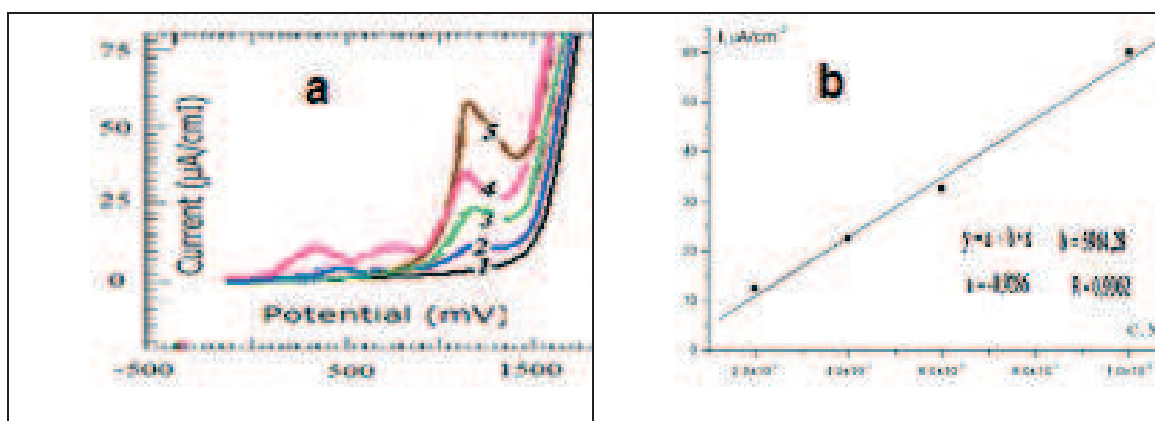
Область ЦВА, соответствующая окислению меди показала, что оно происходит через образо-

вание закисной формы (при E_1), с дальнейшим образованием окисленной формы CuO (при E_2). На анодной области развертки потенциалов механизм окисления меди можно представить в следующем виде:



При $E_3 = 1250\text{ mV}$, по-видимому, идут реакции образования высших оксидов меди и железа. Образование высших оксидов может оказать каталитическое действие, как на выделение кислорода, так и на окисление органических молекул, которые сорбируются на шунгите.

В работе была поставлена задача возможности использования синтезированных на основе шунгита новых электродов в анализе органических вещества на примере – 1-метил-4-пиперидин-4-она (НМП). Изучено электрохимическое окисление НМП в $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$ на модифицированном Cu УПЭШ (рисунок 3а). Из рисунка видно, что с ростом концентрации НМП анодный ток в области $E > 1000\text{ mV}$ растет. Результаты указывают на образование комплексов молекул субстрата с ионами меди на поверхности электрода. Известно, что образование комплексов органическими лигандами приводит к повышенной гидратации и растворимости, следовательно, к локальной депассивации поверхности и росту плотности тока [6].



Обозначения: 1-Фон- $0,5\text{M Na}_2\text{SO}_4$, 2 – Фон $+2 \cdot 10^{-3}\text{ M NMP}$, 3 – Фон $+4 \cdot 10^{-3}\text{ M NMP}$, 4-Фон $+6 \cdot 10^{-3}\text{ M NMP}$, 5 – Фон $+10^{-2}\text{ M NMP}$, $V=1000\text{ mV/min}$.

Рисунок 3 – Циклические вольтамперограммы модифицированного с Cu^{+2} шунгита

Как видно из рисунка 3б, где показана калибровочная кривая зависимости тока пика от концентрации НМП в растворе на фоне 0,5М Na₂SO₄ установлена пропорциональная закономерность от содержания субстрата.

Выполненная работа по модифицированию шунгита медью показала электрохимическую активность иммобилизованных в объеме и на

поверхности шунгита дисперсных, в некоторых случаях наноразмерных частиц меди и её оксидов, в разных степенях окисления. Причем, эти частицы находятся в стабилизированном, упорядоченном состоянии, что имеет немаловажное значение для осуществления реакций на электродах по электрокаталитическому механизму.

Литература

- 1 Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические наноконпозиты // Усп. химии. 2000. – Т. 69(1). – С. 60-89.
- 2 Шаталов А.Я., Кравченко Т.А., Александрова З.Ф. и др. Исследование редокситов IV. Скорость обескислороживания воды зерненными медьсодержащими редокситами ЭИ-5, ЭИ-5у, ЭИ-12 и ЭИ-21 // Журн. физ. химии. – 1974. – Т. 48. – С. 905-908.
- 3 Ефимов О.Н., Стрелец В.В. Металлокомплексный катализ электродных процессов // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, №2. – С. 228-251.
- 4 Королев Г.В., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. О влиянии добавок некоторых хлоридов на кинетику химического травления меди в растворах CuCl₂ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1976. – Т. 19, № 1. – С. 76 – 79.
- 5 Lee H.P., Nobe K. Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol. 133, № 10. – P. 2035 – 2043.
- 6 Алтухов В.К., Моргунова Т.А. Влияние хлорида на ионизацию и пассивацию меди // Защита металлов. – 1981. – Т. 17, № 5. – С. 557 – 560.
- 7 Hyde P.J. The electrochemistry of the Cu (0) /Cu (I) /Cu (II) system in concentrated acid chloride solutions. I. Anodic behavior of metallic copper // J. Electrochem. Soc. – 1982. – Vol. 129, № 8. – P. 320-326.
- 8 В.В. Бакаев, Г.В. Королев, В.И. Кучеренко, В.Н. Флеров. Об анодном травлении меди в водных растворах NaCl // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1975. – Т. 18, № 2. – С. 277 – 280.
- 9 Маршаков И.К., Волкова Л.Е., Тутукина Н.М. Анодное растворение меди в щелочных средах // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т.8, №1.- С. 36-41.

References

- 1 Pomogajlo A.D. Hybrid polymer-inorganic nanocomposites [Gibridnye polimer-neorganicheskie nanokompozity]. Uspekhi khimii, 2000, 69(1). P. 60-89.
- 2 Shatalov A.Ya., Kravchenko T.A., Aleksandrova Z.F. et al.. Study of redoksits IV. Speed of deoxygenation of water by grained copper-containing redoksits EI-5, EI-5U, EI-12 and EI-21 [Issledovanie redoksitov IV. Skorost' obeskislrozhivaniya vody zernennymi med'soderzhashchimi redoksitami EI-5, EI-5u, EI-12 i EI-21]. Zhurnal fizicheskoy khimii – Journal of physical chemistry, 1974, 48. P. 905-908.
- 3 Efimov O.N., Strelec V.V. Metal complex catalysis of electrode processes [Metallokompleksnyi kataliz elektrodnyh processov]. Uspekhi khimii, 1988, 57(2). P. 228-251.
- 4 Korolev G.V., Kucherenko V.I., Flerov V.N. The effect of additives on the kinetics of some of chloride etching of copper in solutions CuCl₂ [O vliyaniy dobavok nekotoryh hloridov na kinetiku himicheskogo travleniya medi v rastvorah CuCl₂]. Izvestia vysshykh uchebnykh zavedeniy Khimia i Khimicheskay tekhnologia, 1976, 19(1). P. 76 – 79.
- 5 Lee H.P., Nobe K. Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media. J. Electrochem. Soc., 1986, 133(10). P. 2035 – 2043.
- 6 Altuhov V.K., Morgunova T.A. Effect of chloride on ionization and passivation of copper [Vliyanie hlorida na ionizatsiyu i passivatsiyu medi]. Zashchita metallov, 1981, 17(5). P. 557 – 560.
- 7 Hyde P.J. The electrochemistry of the Cu (0) /Cu (I) /Cu (II) system in concentrated acid chloride solutions. I. Anodic behavior of metallic copper. J. Electrochem. Soc., 1982, 129(8). P. 320-326.
- 8 V.V. Bakaev, G.V. Korolev, V.I. Kucherenko, V.N. Flerov. On the anodic etching copper in aqueous NaCl [Ob anodnom travlenii medi v vodnyh rastvorah NaCl]. Izvestia vysshykh uchebnykh zavedeniy Khimia i Khimicheskay tekhnologia, 1975, 18(2). P. 277 – 280.
- 9 Marshakov I.K., Volkova L.E., Tutukina N.M. Anodic dissolution of copper in alkaline media [Anodnoe rastvorenie medi v shchelochnyh sredah] . Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy, 2006, 8(1). P. 36-41.