

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ШУНГИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ КАДМИЯ И НИКЕЛЯ

Б.А. Серикбаев, Д.Х. Камысбаев, Ж.Ж. Тилепберген, О. Ахмет, Ж. Утеулиев

КазНУ им. аль-Фараби, АО: «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г. Алматы

Современные подходы к исследованию минерального сырья, в том числе углеродсодержащих пород, основаны на поиске принципиально новых направлений использования, особенно в наукоемких технологиях, дающих наибольший экономический эффект. Перспективными в этом плане являются шунгитовые породы, уникальные по генезису, минеральному составу и проявлениям углеродистого вещества. Их свойства определяются структурой, распределением углерода и характером полиминерального структурообразования.

Перспективным направлением создания нового поколения электродов с широкими функциональными возможностями является формирование микро - и наноструктурированных модифицирующих слоев. Известно [1-4], что организованные наноструктурированные системы могут быть получены в нанопорах и на микроповерхностях. Большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения представляет изучение условий формирования и свойств эффективных и дешевых экологически безвредных композиционных электродов, на основе которых становится возможным создание высокочувствительных сенсоров.

Отсюда, со всей очевидностью, вытекает актуальность исследования, посвященного развитию научных и методологических основ целенаправленного изменения состава и структуры шунгитсодержащих поверхностей для создания высокочувствительных, селективных и нетоксичных электродов, датчиков информации, а также методик контроля состояния окружающей среды, обеспечивающих проведение лабораторного, внелабораторного (полевого) и автоматического проточно-дискретного анализа.

Методы исследования и техника электрохимических измерений описаны в работе [6]. В исследованиях использован угольно-пастовый электрод (УПЭ) из спектрально чистого углерода в смеси с Коксуйским шунгитом в соотношении 3:1.

Методом рентгенофазового анализа были проведены исследования образцов модифицированных шунгитов, полученных в токе аргона и водорода при 400⁰С. На рисунке 1 представлена диаграмма РФА для образца восстановительного модифицирования шунгита с 10% Cd(CH₃COO)₂.

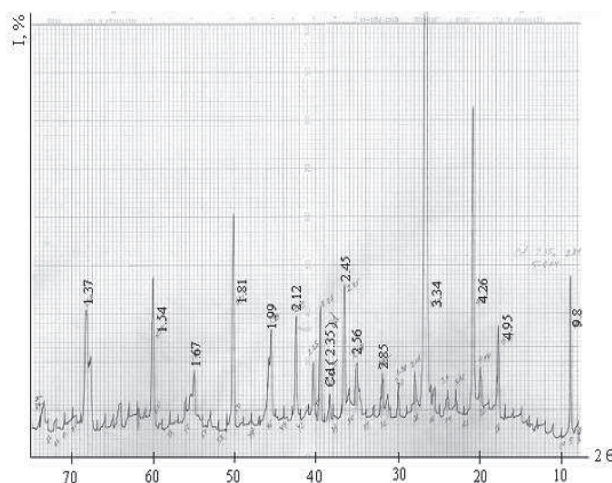


Рисунок 1 – РФА шунгита модифицированного Cd²⁺ (10%) при t = 250⁰С (2 ч.)

Обнаружено, что на рентгенограммах присутствуют рефлексы, характерные для α-кварца и мусковита, которые присутствуют в исходном образце шунгита, также имеется рефлекс при 2,35 для (ASTM 5 – 674), что указывает на наличие дисперсных частиц кадмия в исследуемом образце.

Методом рентгенофазового анализа были проведены исследования образца шунгита модифицированного $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (10%), полученного в токе аргона и водорода при 400°C . На рисунке 2 представлена его диаграмма РФА.

Обнаружено, что наряду с рефлексами, характерными для α -кварца и мусковита, которые присутствуют в исходном образце шунгита, также имеется рефлекс при $2,02$ для Ni при $2,02$ (ASTM 4-850), указывающий на наличие дисперсных частиц никеля в полученном образце.

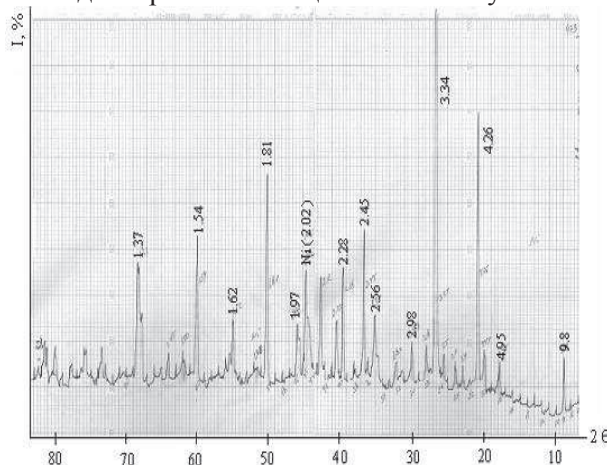
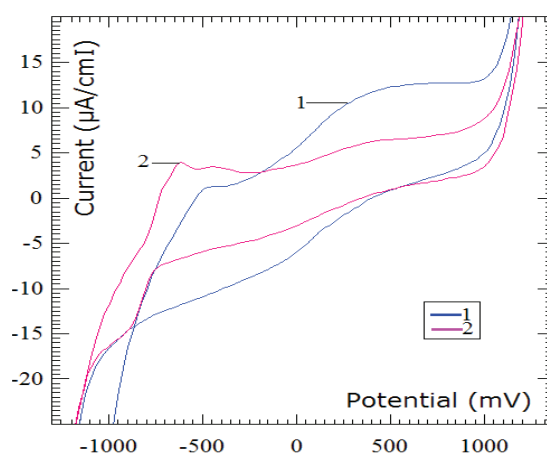


Рисунок 2 – РФА шунгита модифицированного Ni^{+2} (10%)

На рисунке 3 приведены сравнительные ЦВА исходного шунгита (кривая 1) и шунгита модифицированного (кривая 2) Cd^{+2} (10%), снятые в буферном растворе ($\text{pH}=1,65$). ЦВА снимались от $E_{\text{нач.}} = -1250$ мВ до анодного потенциала 1200 мВ.

Как следует из рисунка, необратимое электрохимическое окисление Cd на композиционном электроде протекает при потенциале -750 мВ. На вольтамперограммах заметно уменьшение токов окисления железа, содержащихся в исходном шунгите (кривая 1). Катодная ветвь исследуемого композита характеризуется наличием волны восстановления растворенного кадмия при потенциалах отрицательнее 1000 мВ. На основании результатов ЦВА можно предположить возможность электрохимического модифицирования поверхности шунгита.



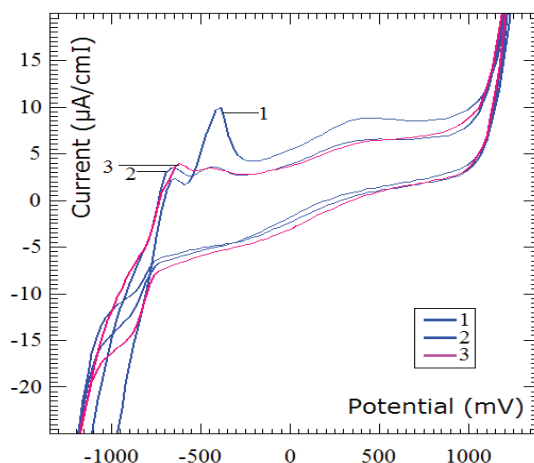
Обозначения: 1 - шунгит; 2 - шунгит модифицированный 10 % Cd^{+2} $V=1500$ мВ/мин, $\text{pH}=1,65$

Рисунок 3 - Циклические вольтамперограммы шунгита, снятые в буферном растворе

Циклические вольтамперограммы шунгита с 10% Cd^{+2} в условиях циклирования, снятые при $\text{pH}=1,65$ и $V=1000$ мВ/мин показаны на рисунке 4. Вольтамперограммы начинали регистрировать от -1200 мВ до 1200 мВ. Затем меняли направление развертки потенциала и регистрировали анодную ветвь ЦВА от 1200 мВ до -1200 мВ. Завершали вольтамперограмму регистрацией катодной части кривой от 1200 мВ до -1200 мВ. Как видно из рисунка, в интервале от -1200 до 1200 мВ анодной ветви наблюдаются три волны; волна при -750 мВ, подъем анодного тока при $E=-400$ мВ (2-я волна) и горбообразная волна в интервале потенциалов от $400 \div 700$ мВ. Причем, анодные пики при -750 мВ

имеют тенденцию монотонного роста с увеличением числа циклов, а пики при $E = -400$ мВ и $E = 400 \div 700$ мВ уменьшаются. При обратном ходе ЦВА от 1200 до -1200 имеется одна растянутая волна (пик 4), которая проявляется около 1000 мВ. Природа катодного пика, по-видимому, связана с восстановлением Cd^{+2} . Заметным является смещение волны восстановления в анодную область, что указывает на облегчение процесса восстановления с ростом числа циклов. На этом основании можно предположить образование стабильной поверхности шунгита модифицированного частицами кадмия.

Слабо выраженный рост тока в анодной области поляризации, по-видимому, является следствием влияния состава буферного раствора, который препятствует образованию гидрокомплексов.

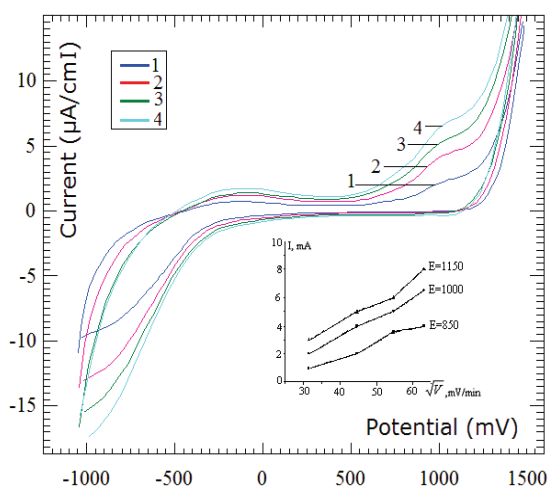


Обозначения: 1- $N=1$, 2- $N=2$, 3- $N=3$; $V=1000$ мВ/мин, $pH=1,65$

Рисунок 4 - Циклические вольтамперограммы шунгита модифицированного 10% Cd^{+2} в буферном растворе

В последнее время в органическом электросинтезе применяется оксидно-никелевый электрод (ОНЭ), что обусловлено сравнительно высокой селективностью процессов на ОНЭ и их эффективностью, относительной дешевизной и возможностью модифицирования свойств ОНЭ посторонними компонентами, простотой технологии его изготовления [6]. Несомненный интерес представляет применение ОНЭ в электрокаталитических процессах, что определили задачи исследовании электрохимического поведения модифицированного никелем шунгита.

Далее мы исследовали кинетику электродных реакций на шунгите модифицированном 5% Ni. Выбор природы электролита, прежде всего, обусловлен с предотвращением возможного образования нерастворимых соединений никеля при его поляризации. На рисунке 5 показана ЦВА шунгита модифицированного 5% $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при различных скоростях развертки потенциала. Природу лимитирующей стадии, согласно критериям предложенным в [7, 8], можно установить, измеряя разность потенциалов максимума катодной и анодной кривой, а также по зависимости тока при потенциалах максимума катодной кривой от скорости развертки потенциала (V). Полученные зависимости максимума катодной кривой от $V^{1/2}$, мВ/мин приводятся во вставке рис. 5. По этим данным можно констатировать протекание реакций в диффузионной области при приведенных условиях эксперимента.



Обозначения: Фон-0,5M NaNO₃; 1-1000 мВ/мин; 2-2000мВ/мин; 3- 3000мВ/мин; 4-4000мВ/мин

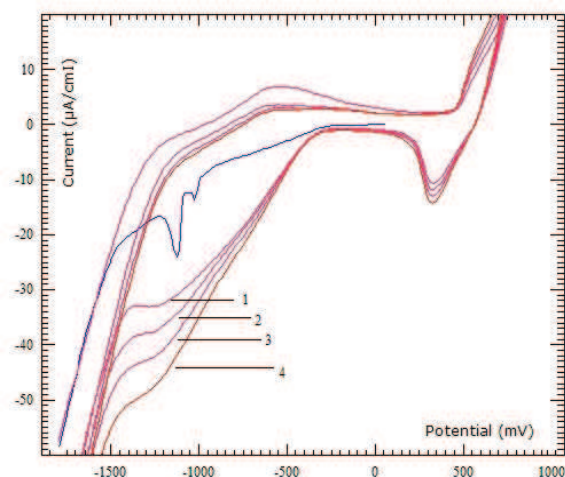
Рисунок 5 - Циклические вольтамперограммы шунгита модифицированного 5% Ni⁺²

На никеле в щелочной среде возможны редокс-переходы $\text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ni}^{3+}$ с образованием высшего оксида NiOOH. При определенных условиях поляризации образуется ОНЭ. Одной из задач данной работы является исследование электрохимического окисления и восстановления γ -пиперидинов, которые являются важнейшими синтонами в синтезе лекарственных и ряда биологически-активных веществ. Важное значение имеет интенсификация электрохимических процессов с применением новых электродных материалов. Новые композиционные материалы в качестве электродов могут быть получены и на основе ОНЭ, которые свои электрокаталитические свойства проявляют, прежде всего в щелочных средах.

На рисунке 6 приведены результаты вольтамперометрических исследований УПЭ на основе шунгита модифицированного Ni⁺² (5%) на фоне 0,1 М NaOH при количестве циклов N=4. Вольтамперограммы начинали регистрировать от 100 мВ до -1800 мВ. Затем меняли направление развертки потенциала и регистрировали анодную ветвь ЦВА от -1800 мВ до 900 мВ. Завершали вольтамперограмму регистрацией катодной части кривой от 900 мВ до -1200 мВ. Как видно из рисунка, в интервале от -1800 до 900 мВ на анодной ветви наблюдаются три волны; волна при -1200 мВ, растянутая волна при E=-750 мВ и анодная волна при E=750 мВ. Причем, анодные пики при E=750 мВ имеет тенденцию монотонного роста с увеличением количества циклов. При обратном ходе ЦВА от 900 до -1800 имеется одна волна (пик 4), которая проявляется при E=400 мВ. Растянутая катодная волна при значениях E отрицательнее -1200 мВ, по-видимому, имеет диффузионную природу и соответствует восстановлению Ni(II). Заметным является смещение волны восстановления в анодную область, что указывает на облегчение процесса восстановления с ростом количества циклов. На этом основании можно предположить образование стабильной поверхности модифицированного шунгита с частицами никеля. Первая волна обусловлена обратимым окислением никеля (E=-1200 мВ), вторая волна соответствует окислению железа с проявлением области пассивации при положительных потенциалах.

Наличие квазиобратимой редокс пары Ni(II)/Ni(III) в области анодных потенциалов 500 ÷ 750 мВ показывает перспективность использования такой системы для осуществления электрокаталитического окисления органического субстрата.

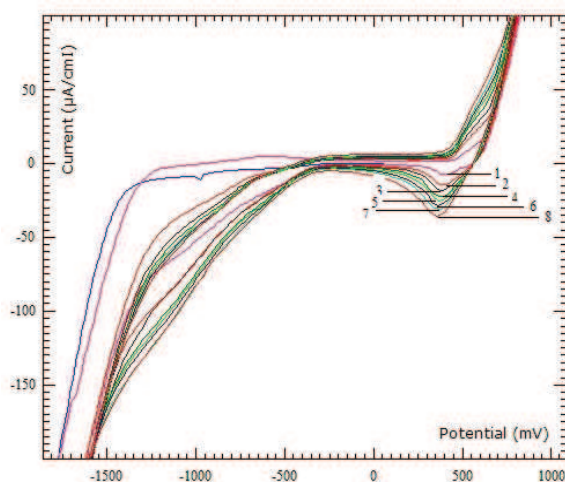
На основании этих данных можно считать установленным механизм реакции, протекающей на модифицированном никелем композитных электродах. Причем для катодного процесса лимитирующей стадией является диффузия никеля.



Обозначения: Фон-0,1M NaOH; 1- N=1, 2- N=2, 3- N=3, 4 - N=4; V=1000мВ/мин

Рисунок 6 - Циклические вольтамперограммы шунгита модифицированного 5% Ni^{+2}

Циклические вольтамперные кривые шунгита, модифицированного Ni^{+2} (5%) на фоне 0,1M NaOH при различных скоростях развертки потенциалов представлены на рисунке 7. Интервал изменения скоростей от 500 мВ/мин до 2000 мВ/мин. Вольтамперограммы начинали регистрировать от 100 мВ до -1800 мВ при V=500 мВ/мин. Затем меняли направление развертки потенциала и регистрировали анодную ветвь ЦВА от -1800 мВ до 900 мВ. Завершали вольтамперограмму регистрацией катодной части кривой от 900 мВ до -1200 мВ. Как видно из рисунка, полученные результаты идентичны рассмотренным на рисунке 6 для выбранного масштаба аналитического сигнала (АС).



Обозначения: Фон-0,1N NaOH; 1-500 мВ/мин; 2-1000 мВ/мин; 3- 1200 мВ/мин; 4-1400мВ/мин; 5- 1600 мВ/мин; 6-1800 мВ/мин; 7-2000 мВ/мин

Рисунок 7 - Циклические вольтамперограммы шунгита модифицированного 5% Ni^{+2}

На основании этих данных зависимостей АС (тока максимума) от $V^{1/2}$ можно предположить диффузионную кинетику при умеренных скоростях развертки потенциалов с переходом к кинетическому контролю при высоких скоростях (выше 1600 мВ/мин).

Полученные экспериментальные данные показали, что природный шунгит модифицированный ионами кадмия и никеля обладает специфическими электрохимическими свойствами:

- кадмий и никель стабилизированные на поверхности шунгита в мелкодисперсном состоянии проявляют электрохимическую активность в соответствующих областях потенциалов;

- шунгит модифицированный незначительным количеством ионов кадмия и никеля могут найти применение как аналитически сенсор, а никель для осуществления электрокаталитических реакций с участием в растворе органических соединений.

Литература

- 1 Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рос. хим. журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. - 2002. - Т. XLVI, № 5. - С.64-73,
- 2 Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Усп. химии.-2000.- Т.69(1).- С.60-89.,
- 3 Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия, 2000.- 672 с.,
- 4 Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. - 253с.
- 5 Серикбаев Б.А., Журинов М.Ж., Тілепберген Ж., Камысбаев Д.Х., Манчук З.Н. Электрохимия Коксуйского шунгита и его модифицированных форм // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. Серия химическая, 2010.- №2 (58). – С. 271 – 276.
- 6 Петрий О.А., Смирнова Н.В., Аминов А.Ю. Электроокисление этиленгликоля и его гомологов на оксидно-никелевом электроде // Электрохимия. - 1998.- Т.34. №10. - С.1124-1131.
- 7 Бонд А.М. Полярнографические методы в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 328 с.
- 8 Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа – М.: Мир, 1974.– 552 с.

КАДМИЙ ЖӘНЕ НИКЕЛЬ ИОНДАРЫМЕН ӨЗГЕРТІЛГЕН ШУНГИТТІҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТӘЛІМІ

Б.А. Серікбаев, Д.Х. Қамысбаев, Ж.Ж. Тілепберген, Ө. Ахмет, Ж. Өтеулиев

Мақалада Көксу шунгиті негізінде алынған көмір пасталық электродтардың (КПЭ) электрохимиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Табиғи шунгит пен оның кадмий және никель металдармен түрлендірілуі негізінде алынған электродтардың электрохимиялық қасиеттері салыстырылып зерттелген.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SHUNGITE MODIFIED WITH IONS OF CADMIUM AND NICKEL

B.A. Serikbayev, D.H. Kamisbaev, Z.Z. Tilepbergen, O. Ahmet, Z. Uteuliev

The article presents the results of electrochemical studies obtained on carbon paste electrodes (CPE) from Koksui shungite (III). The electrochemical and electro-catalytic properties of shungite with the presence of divalent Cd and Ni salts are compared.

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

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Fe, Co и Ni) ШУНГИТОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Б.А. Серикбаев, Д.Х. Камысбаев, Ж.Ж. Тілепберген, О. Ахмет

**КазНУ им. аль-Фараби, АО: «Институт органического катализа и электрохимии
им. Д.В. Сокольского», г. Алматы**

Создание новых катализаторов на основе наночастиц металлов и их оксидов, обладающих высокой активностью и селективностью, является приоритетным направлением развития современных каталитических технологий в целом, и электрокаталитических систем, в частности. Методы построения структур из микрогранул лучше разработаны, ими легче манипулировать, чем малыми наночастицами. Другая сторона интереса к таким частицам связана с тем, что покрытие микрогранул наночастицами может существенно изменить их физические и химические свойства; это может обусловить их новые практические применения в создании каталитических систем и решения других задач [1].

Помимо стабилизации наночастиц в объеме матриц, в настоящее время получила развитие стабилизация наночастиц на поверхности микроносителей, поскольку такие наночастицы остаются доступными для реагентов извне и сохраняют основные физические характеристики. На основе стабилизированных на поверхности твердых носителей наночастиц, можно получить такие системы, которые могут найти применение в качестве электродов для сенсорики и для осуществления электрокаталитических процессов синтеза биологически активных соединений [2-6].