

Литература

- 1 Г.Ю. Юрков, С. П. Губин Наночастицы на микрогранулах (обзор), 2-Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007», 13-16 марта 2007 г., Новосибирск, стр.
- 2 Кривенко А.Г., Коткин А.С., Курмаз В.А. Механизм электродных реакций органических интермедиатов с участием и без участия донора / акцептора продуктов // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.В. Менделеева. – 2005. - Т. X41X, № 5. - С. 17-28.
- 3 Будникова Ю.Г. Электросинтез органических соединений. Экологически чистые процессы и дизайн новых синтетических методов // Рос. хим. ж. – 2005. -Т. XLIX, №5.- С.17
- 4 Шайдарова Л.Г. Определение глюкозы по электрокаталитическому отклику графитового электрода, модифицированного пленкой гексацианоферрата (II) никеля (III) / Шайдарова Л.Г., Давлетшина Л.Н., Дружина Е.А., Будников Г.К. // Ученые записки Каз. гос. ун-та. Естественные науки. - 2005. - Т. 147, № 3. - С. 73-80.
- 5 Шайдарова Л.Г., Тихонова Л.Н., Будников Г.К. Электрокаталитическое окисление некоторых витаминов на электроде, модифицированном пленкой из гексацианорутената рутения // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докл. - Казань, 2003. - С.496.
- 6 Шайдарова Л.Г., Давлетшина Л.Н., Дружина Е.А., Будников Г.К. Электрокаталитическое окисление углеводов на графитовом электроде, модифицированном гексацианоферратом никеля // VI Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа "ЭМА-2004": Тезисы докл. - Уфа, 2004. - С.49-50.

**Fe, Co ЖӘНЕ Ni ҮШМЕТАЛЫ ҚОСЫЛҒАН ШУНГИТ КОМПОЗИТИНІҢ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**

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

Мақалада Көксу шунгиті негізінде алынған көмір пасталық электродтардың (КПЭ) электрохимиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Табиғи шунгит пен оның темір кобальт және никель үшметалымен түрлендірілуі негізінде алынған электродтардың электрохимиялық және электрокаталитикалық қасиеттері салыстырылған.

ELECTRO-CATALYTIC PROPERTIES OF TRI-(Fe, Co and Ni) SHUNGITE COMPOSITES

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

The article presents the results of electrochemical investigations obtained on carbon paste electrodes (CPE) of shungite from the land Koksus. Electrochemical and electro-catalytic properties of shungite modified with iron, cobalt and nickel were compared.

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

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ (Fe,Co)
ШУНГИТОВЫХ КОМПОЗИТОВ**

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

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

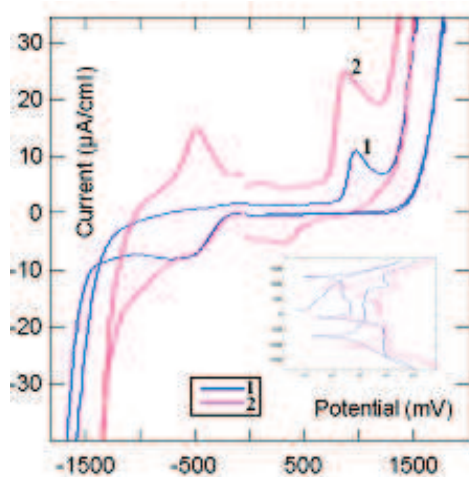
В статье приведены результаты электрохимических исследований, полученные на угольно пастовых электродах (УПЭ) из Коксуйского шунгита. Сопоставлены электрохимические и электрокаталитические свойства электрода на основе природного шунгита и его модифицированного с железом и кобальтом формы.

Развитие нанотехнологии открыло возможности для проведения исследования в области композиционных наноматериалов и в настоящее время позволило перейти к созданию и использованию перспективных материалов для сенсоров, катализа, наноэлектроники и др. [1].

Большие перспективы для получения химически модифицированных электродов отводятся природным минералам, которые уже имеют уникальные свойства по сорбции различных соединений. Для обеспечения селективности, химической и температурной устойчивости электроаналитического отклика электрода его иммобилизуют в различные глины, угли, цеолиты, оксиды металлов, силикаты. В нашем случае иммобилизатором служит природный минерал – шунгит (таурит) Коксуйского месторождения (Казахстан).

На рисунке – 1 приведены сравнительные результаты циклических вольтамперограмм шунгит – графитового композита в соотношении (1:3), снятые на фоне 0,5М Na₂SO₄ 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 (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 гидрооксидов 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. Продолговатая форма кривой восстановления, при катодных потенциалах -500 ÷ -800 мВ, по-видимому, связана с действием связующего в УПЭ (вазелиновое масло), так аналогичная волна наблюдается и на УПЭ из графита (рисунок 2). Окисленные формы железа при катодных потенциалах -500 мВ, восстанавливаясь способны катализировать процесс выделения водорода (~1000 мВ), что подтверждается значительной деполяризацией выделения водорода, по сравнению с чистым графитом. Более подробное обсуждение электрохимического поведения шунгита приведено в статье [3].

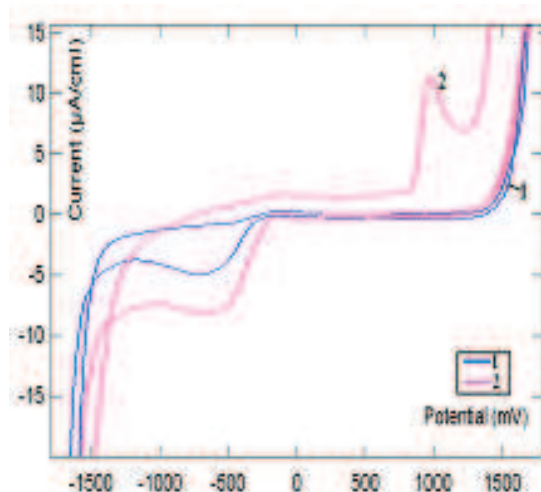
Вольтамперограммы модифицированной биметаллами шунгита регистрировались в промежутках от E= -40 мВ до E= ± 1800 мВ (кривая 2), причем начало регистрации циклограмм в катодной и в анодной области осуществлялось с задержкой потенциала (2 мин.) при E= -40 мВ. Такая методика позволила зарегистрировать волну окисления кобальта на анодной ветви при E= -500 мВ. Обычно считают, что на таких образцах, где имеются восстановленные формы металлов при потенциалах от начала анодного процесса и до выделения кислорода образуются монослоя хемосорбированных радикалов OH[•] и O[•]. 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 гидрооксидов, играющих важную роль в электрокаталитических процессах. Анализ экспериментальных данных показывает наличие электрохимически активных форм кобальта и железа, которые усиливает электрокаталитический эффект выделения, как кислорода, так и водорода, в соответствующих областях потенциалов. Эти данные хорошо отражаются во вставке рисунка 1, где отражены тафелевские зависимости.



Обозначения: Фон-0,5МNa₂SO₄; 1-шунгит; 2-шунгит, модифицированный Fe и Co; V=1000мВ/мин

Рисунок 1 - Циклические вольтамперограммы шунгита (УПЭ)

Результаты ЦВА графита, термообработанного при температуре 1000⁰С в токе Ag на фоне 0,5М Na₂SO₄ (кривая 1) и, шунгита высушенного при 100⁰С (кривая 2), снятые в области изменения потенциалов от E_{нач.}= -40мВ до E= ± 1800мВ приведены на рисунке-2. Методика регистрации заключалась в первоначальной развертке от E_{нач.}= 150 мВ до E=1800 мВ (половина цикла), с дальнейшим осуществлением полного циклирования в промежутке E=1800 и E= -1800 мВ. При регистрации полного цикла на шунгите в области анодного потенциала E= ~1000 мВ появляется волна окисления железа. При этом на катодной ветви протекает электрохимическое восстановление при потенциале E=-1000 мВ, по-видимому, с адсорбционными осложнениями на поверхности

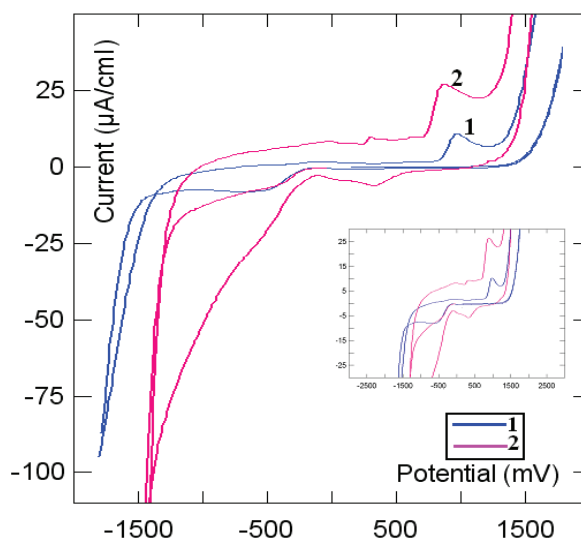


Обозначения: Фон-0,5M Na₂SO₄; 1- графит(1000 °C); 2- шунгит (100 °C); V=1000mB/min

Рисунок 2 - Циклические вольтамперограммы графита и шунгита (УПЭ)

шунгита. Каталитический эффект выражается заметной деполяризацией выделения кислорода в области анодных потенциалов вправо от волны окисления железа $E > 1200$ мВ.

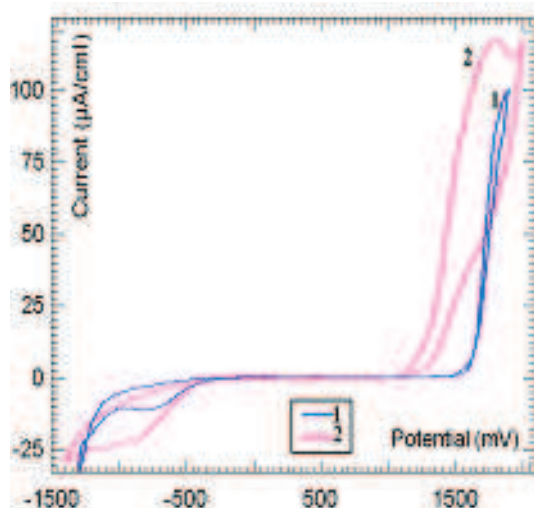
Вольтамперограммы, снятые на фоне 0,5M Na₂SO₄ в области изменения потенциалов от $E_{нач.} = -40$ мВ до $E = \pm 1800$ мВ приведены на рисунке 3 для исходного шунгита (кривая 1) и для модифицированного шунгита (кривая 2). При такой методике регистрации практически отсутствует волна окисления кобальта, что, по-видимому, связано с диффузионными явлениями на поверхности при наличии выраженных адсорбционных сил. Особенность полученных результатов заключается в том, что в случае присутствия в растворе двухвалентных ионов кобальта протекает их окисление с образованием его высших оксидов, которые усиливает каталитический эффект выделения кислорода по сравнению с исходным шунгитом.



Обозначения: Фон-0,5M Na₂SO₄; 1 - исходный шунгит (100 °C); 2 - шунгит модифицированный Fe (5%) и Co (5%) шунгит; V=1000 мВ/min

Рисунок 3 - Циклические вольтамперограммы (УПЭ)

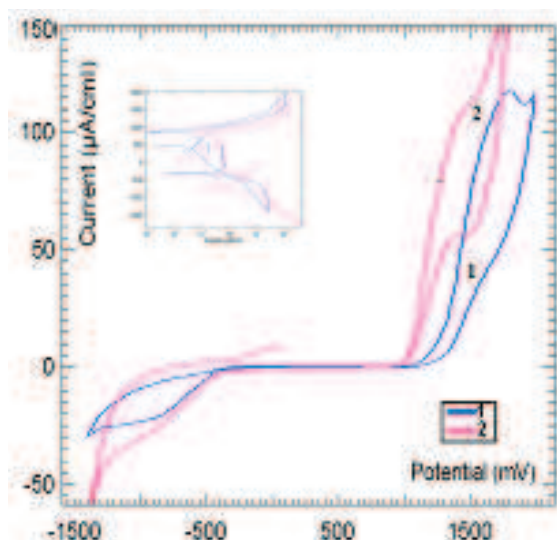
Вольтамперограммы, снятые на фоне тетрабората натрия (Na₂B₄O₇·10 H₂O; – рН=9,18) в области изменения потенциалов от $E_{нач.} = -40$ мВ до $E = \pm 1800$ мВ приведены на рисунке-4 для природного шунгита (кривая 1) и для модифицированного шунгита (кривая 2).



Обозначения: Фон-буферный раствор с pH=9,18; 1 - графит(1000 °C); 2 - шунгит(100 °C); V=1000 мВ/мин

Рисунок 4 - Циклические вольтамперограммы графита и шунгита (УПЭ)

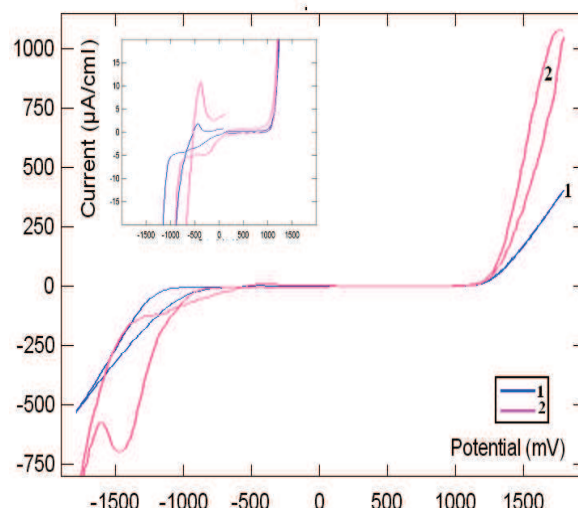
На рисунке 5 приведена ЦВА графит+шунгита на фоне буферного раствора с pH=9,18 (кривая 1) и шунгита, модифицированного (кривая 2) биметаллической системой (Fe- 10%, Co-10%), снятые в области потенциалов от $E_{нач.} = 100\text{ мВ}$ до $E = \pm 1800\text{ мВ}$. Полученные результаты указывают на то, что в случае наличия в шунгите модификаторов Fe и Co каталитическое выделение кислорода протекает легче, чем исходном шунгите. По-видимому, при этих потенциалах имеет место совместное протекание двух реакций, таких как образование активных форм оксидов и каталитическое разложение воды. Обратный ход ЦВА практически не отличается от кривой 1. Заметным является размытость анодной волны и её смещение в положительную область.



Обозначения: Фон-буферный раствор с pH=9,18; 1 - шунгит; 2 - модифицированный Fe и Co шунгит; V=1000 мВ/мин

Рисунок 5 - Циклические вольтамперограммы шунгита (УПЭ)

Исследование композиционной системы, полученной путем пропитки шунгита Fe- 10%, Co-10% проводилось в буферном растворе тетраоксалата калия (pH=1,65). Результаты вольтамперометрических измерений приведены на рисунке 6. Начало снятия циклограммы осуществлялось путем поляризации электрода в катодную область при значении $E_{нач.} = 100\text{ мВ}$ до $E_{кон.} = 1800\text{ мВ}$.



Обозначения: Фон-буферный раствор с pH= 1,65; 1- шунгит(100 °C);
2- шунгит+Fe; Co; V=1000мВ/мин

Рисунок 6 - Циклические вольтамперограммы шунгита (УПЭ)

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, которые могут быть отнесены к восстановлению высших оксидов кобальта (пики при 400 мВ и 100 мВ) и восстановлению Co^{+2} (пик при -400 мВ).

Литература

1. Юрков Г.Ю., Губин С.П. Наночастицы на микрогранулах (обзор), 2-Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007», 13-16 марта 2007 г., Новосибирск, стр.
2. Серикбаев Б.А., Журинов М.Ж., Тілепберген Ж.Ж., Камысбаев Д.Х., Манчук З.Н. Электрохимия Коксуйского шунгита и его модифицированных форм // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. хим. – 2010.- № 2. – 271 с.
3. Отчет по НИР, тема: Разработка эффективных электрохимических методов синтеза биологически-активных веществ с применением новых редокс-систем, № госрегистрации 0109РК00439 - 2010 г.

ТЕМІР ЖӘНЕ КОБАЛЬТ БИМЕТАЛДАР ҚОСПАЛЫ ШУНГИТ НЕГІЗІНДЕГІ КОМПОЗИТТІҢ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

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 темір және кобальт қосметалымен түрлендірілуі негізінде алынған электродтардың электрохимиялық және электрокаталитикалық қасиеттері салыстырылған.

ELECTRO-CATALYTIC PROPERTIES OF BI-(Fe and Co) SHUNGITE COMPOSITES

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

The paper presents the results of electrochemical studies obtained on carbon paste electrodes (CPE) from Koksuy shungite (Ш). The electrochemical and electro-catalytic properties of electrode are compared based on a natural shungite and its modified form with iron and cobalt.