

УДК 544.654.076.324.2:546.21

Д.А. Филимонов, Т.Ф. Юдина, И.В. Братков, Т.В. Ершова

Дмитрий Александрович Филимонов (✉)

Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7, Российская Федерация
E-mail: daf81@mail.ru (✉)

Татьяна Федоровна Юдина, Илья Викторович Братков, Татьяна Вениаминовна Ершова

Кафедра технологии электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
E-mail: yudina@isuct.ru

МЕТОД ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Представлены данные по электрохимическим и электрокаталитическим свойствам природного (ПГ), окисленного (ОГ), терморасширенного (ТРГ) графитов и оксида графита (ГО). Проведена оценка электрокаталитической активности графитов в реакции восстановления дикислорода в щелочном растворе, определено эффективное число электронов для данного процесса.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия, природный графит, оксид графита, терморасширенный графит, окисленный графит, щелочная среда

D.A. Filimonov, T.F. Yudina, I.V. Bratkov, T.V. Ershova

Dmitriy A. Filimonov (✉)

Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Sheremetievskiy Ave., 7, Russia
E-mail: daf81@mail.ru (✉)

Tatyana F. Yudina, Ilya V. Bratkov, Tatyana V. Ershova

Department of Electrochemical production, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 153000 Ivanovo, Sheremetievskiy Ave., 7, Russia
E-mail: yudina@isuct.ru

METHOD OF CYCLIC VOLTAMMETRY FOR ELECTROCHEMICAL STUDIES OF GRAPHITE MATERIALS IN ALKALINE MEDIUM

The data on the electrochemical and electro catalytic properties of natural (NG), oxidized (OG), thermo expanded (TWG) graphite and graphite oxide (GO) are presented. The evaluation of the electrocatalytic activity of graphites for the reduction of dioxygen in an alkaline solution was carried out. The effective number of electrons for the given process was determined.

Key words: cyclic voltammetry, natural graphite, graphite oxide, thermally expanded graphite, oxidised graphite, alkaline environment

Ни один элемент Периодической системы Д.И. Менделеева не обладает тем разнообразием свойств, иногда прямо противоположных, которое присуще углероду. Столь уникальные свойства – причина того, что и чистый углерод, и содержащие его материалы служат объектами фундаментальных исследований и применяются в бесчисленных технических процессах. Еще несколько десятилетий назад были известны три основных аллотропных формы углерода: алмаз, графит и карбин. Однако в последнее время были открыты новые модификации углерода, обладающие уникальными свойствами – фуллерены и углеродные нанотрубки, графен.

Одним из перспективных направлений использования новых углеродных материалов является их применение в химических источниках тока (ХИТ). Увеличение срока службы и эксплуатационных характеристик ХИТ идет в основном за счет применения в них катализаторов. Наиболее активными и стабильными являются катализаторы на основе благородных металлов. Высокая стоимость и дефицитность этих материалов приводит к снижению их количества при максимальной эффективности использования или поиску альтернативной замены. Это обеспечивается применением катализаторов на основе различных углеродных носителей [1-2]. Одной из функций носителя является создание высокоразвитой поверхности с большим числом активных центров. Носитель должен быть относительно дешев, обладать электропроводностью и достаточной химической и электрохимической стабильностью. Перечисленным выше требованиям удовлетворяют такие углеродные материалы, как окисленный графит (ОГ) – продукт гидролиза интеркалированных соединений внедрения графита и терморасширенный графит (ТРГ) – углеродные пеноструктуры [3]. Графит и соединения внедрения (интеркалаты), полученные на основе других углеродных матриц, нашли множество применений [1-3] в качестве электродного материала для литий-ионных перезаряжаемых батарей, синтетических проводников, катализаторов нефтехимических процессов, смазок, мембран, основы огнезащитных покрытий, сырья для производства фольги ТРГ (гибкого графита) и уплотнений из него и т.д.

В работе приведены результаты исследования электрохимических свойств природного, окисленного и терморасширенного графитов, а также оксида графита, полученные с использованием метода циклической вольтамперометрии в щелочном растворе. Образцы углеродных матери-

алов (ОГ, ТРГ и ГО) получены на кафедре Технологии электрохимических производств ФГБОУ ВО «ИГХТУ» по методикам, подробно описанным в [3-6]. Оксид графита (ГО) – продукт переменного состава, образующийся при переокислении графита. Оксид графита, исследованный в работе, получен при окислении природного графита по известной методике и состоит из гидрофильных слоев оксида графена (межплоскостные расстояния от 0,6 до 1,2 нм) и интеркалированных молекул воды [4-5].

Окисленный графит получали химическим окислением порошка природного графита (ПГ) производства КНР [5].

Для терморасширения порошка окисленного графита в работе использовали метод термической обработки при статических условиях (муфель). Навеску окисленного графита засыпали в тигель, предварительно нагретый до 850 °С и выдерживали в муфельной печи в течение 60 с.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические исследования выполнены на кафедре аналитической химии ФГБОУ ВО «ИГХТУ» аналогично [7-8].

Циклические I-E кривые измеряли в 0.1 М водном растворе едкого кали квалификации «х.ч.» на установке, представленной на рис. 1.

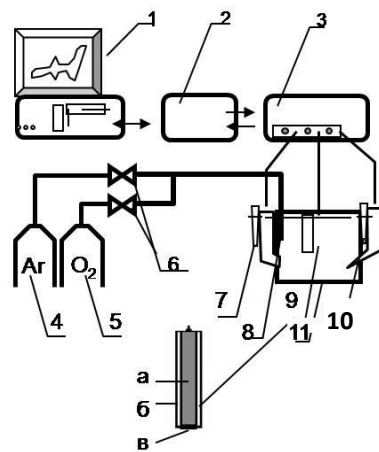


Рис. 1. Схема потенциодинамической установки: 1 – Персональный компьютер, 2 – Интерфейсный блок, 3 – Потенциостат ПИ-50-1, 4 – Баллон с инертным газом (Ar), 5 – Баллон с кислородом, 6 – Вентиль тонкой регулировки, 7 – Поляризуемый электрод, 8 – Капилляр для ввода газа, 9 – Рабочий электрод: а – углеграфитовый стержень, б – изолирующий слой (фторопласт), в – активная масса, 10 – электрод сравнения (х/с)
Fig. 1. The scheme of potentiodynamic set-up: 1 – PC, 2 – interface unit, 3 – potentiostat PI 50-1, 4 – balloon with inert gas (Ar), 5 – balloon with oxygen, 6 – fine adjustment valve, 7 – polarizing electrode, 8 – capillary for gas inlet, 9 – working electrode: a – carbon-graphite rod, б – insulating layer (PTFE), в – active mass, 10 – reference electrode

Режимы поляризации рабочего электрода устанавливали с использованием потенциостата ПИ-50-1 (3) и персонального компьютера с интерфейсным блоком (1, 2). Регистрацию I-E кривых производили на персональном компьютере с предварительной обработкой сигнала на интерфейсном устройстве (2).

Измерения проводили в стеклянной трех-электродной электрохимической ячейке. В качестве поляризующего электрода использовали платиновый электрод (7), электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (10), в тексте и на рисунке потенциалы приведены относительно данного электрода. Рабочий электрод (9) состоял из углеграфитового стержня (б), боковая и верхняя часть которого изолирована фторопластом (а). На торцевую часть электрода наносили тонкий слой активной массы (в) – углеродный носитель и фторопласт (марки ФП-4Д). Содержание углеродного носителя в активной массе составляло 75 мг (73 мас. %) [8]. Относительная погрешность в определении значений редокс-потенциалов не превышала 3%. Фиксация потенциалов максимумов для наблюдаемых процессов осуществлялась с точностью $\pm 0,005$ В.

Образцы для исследования готовили путем механического смешения компонентов на ультразвуковой мешалке. После завершения эксперимента слой активной массы легко удалялся, и операция нанесения нового слоя могла повторяться многократно.

Кислород или аргон подавался в электролит из баллонов (4 и 5) через редуктор с вентилем тонкой регулировки (6) и стеклянный капилляр (8).

Циклические I,E кривые были измерены в интервале +0,5 – -1,5 В последовательно в атмосфере аргона (99,99%) и кислорода при скорости изменения потенциала (V) от 5 до 100 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены I,E-кривые, полученные в атмосфере аргона и диклорода (предельное насыщение) для электродов с ОГ.

Характерной особенностью зависимостей тока от потенциала при введении кислорода в электролит является значительное увеличение тока в области потенциалов -0,2 – -0,6 В на катодной части кривой. Это обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода.

Вид кривой 2 (рис. 2), свидетельствует, что процесс электровосстановления диклорода протекает по последовательному механизму через образование пероксида водорода (на катодном ходе наблюдаются 2 волны – образование пероксида водорода и его дальнейшее электровосста-

новление (области потенциалов от -0,3 до -0,6 и от -0,7 до -0,9 В)).

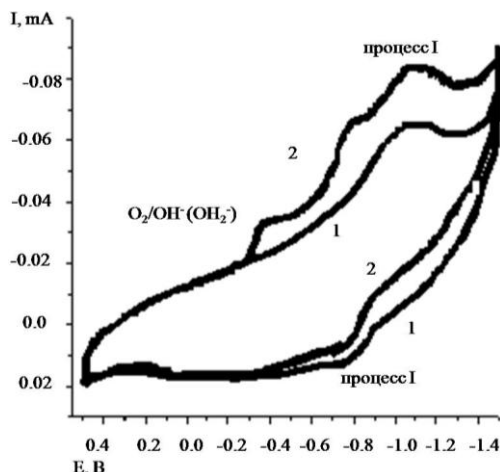


Рис. 2. I,E-кривые для электродов с ОГ в активной массе: 1- в атмосфере аргона (25 циклов сканирования, V=20мВ/с), 2- диклорода (предельное насыщение, 25 циклов сканирования, V=20мВ/с)

Fig.2. I, E-curves for electrodes with the oxidized graphite in active mass. 1- in argon (25 scans, V=20mV/s), 2 - dioxygen (saturation limit, 25 scans, V=20mV/s)

Катодный и анодный максимумы в области потенциалов -0,6 – -1,5 В для электродов с ОГ связаны с электровосстановлением (электроокислением) кислородсодержащих поверхностных групп (процесс I, рис. 2, таблица). Это обусловлено тем, что получение окисленного графита (ОГ) предусматривает обработку природного графита в смеси концентрированной серной кислоты и дополнительных окислителей. В ходе процесса на местах сорбции окислителя может происходить переокисление графитовой матрицы, что приводит к разрушению гексагональной структуры графенового слоя и образованию радикалов углерода. При последующем гидролизе заряженные атомы углерода взаимодействуют с водой с образованием кислородсодержащих поверхностных групп (карбокисильных, карбонильных, гидроксильных, эфирных и др.). Эти группы играют важную роль в электрохимической активности ОГ.

Таблица

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений для электрода с различными углеродными материалами
Table. Electrochemical parameters of redox reactions for electrode with different carbon materials

| Вещество | n | $E_{1/2}^{O_2}$, В | j_p , mA/cm ² |
|---------------|-----|---------------------|----------------------------|
| ПГ | 2,0 | -0,335 | 0,063 |
| ГО | 2,0 | -0,318 | 0,109 |
| ТРГ | 3,0 | -0,307 | 0,219 |
| ОГ | 3,0 | -0,297 | 0,313 |
| УТЭ [7-9, 13] | 2,0 | -0,320 | 0,067 |

При наличии ковалентных связей типа С–О будет происходить смещение электронной плотности от углеродного атома к кислороду, благодаря чему атом углерода заряжается положительно. Такие атомы углерода могут являться активными центрами электровосстановления молекулярного кислорода, способствуя протеканию реакции перехода кислорода в перекисную форму или восстановлению его до СО и СО₂ [6].

Для других исследуемых материалов ход вольтамперных кривых аналогичен, отличие заключается лишь в интенсивности максимумов пиков (рис. 3).

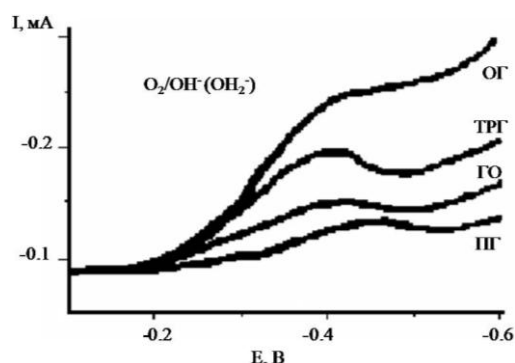


Рис. 3. Катодная часть I, E-кривых для электродов с различными УМ в активной массе. $V=20\text{ мВ/с}$. Предельное насыщение дикислородом (25 циклов)

Fig.3. Cathode part of I, E-curves for the electrodes with different UM in the active mass. $V = 20\text{ mV} / \text{s}$. The maximal saturation with dioxygen (25 cycles)

Расчет эффективного числа электронов (n) для процесса электровосстановления дикислорода (таблица), выполнен с использованием уравнения Рэндлса – Шевчика [9-10]:

$$I_p = 272n^{3/2}SC_A D_A^{1/2}V^{1/2},$$

где I_p – максимальный ток (ток пика), (А); S – поверхность электрода, (см^2); C_A – концентрация вещества А, (моль/л); D_A – коэффициент диффузии, ($\text{см}^2/\text{с}$); V – скорость сканирования, (В/с).

При расчете были взяты следующие величины [7-8]: $S = 0,64 \text{ см}^2$; $C(\text{O}_2) = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; $D(\text{O}_2) = 2,601 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$.

Анализ полученных данных (рис. 2 и 3, таблица) свидетельствует о том, что процесс электровосстановления молекулярного кислорода протекает параллельно по 2-х и 4-х-электронному механизму для ОГ и ТРГ и по 2-х электронному для ГО и ПГ.

Оценка электрокаталитического действия УМ проведена с использованием значений потенциалов полуволны первой стадии процесса восстановления дикислорода ($E_{1/2}^{\text{O}_2}$) (рис. 3), которая может быть использована наравне с плотностью тока максимума – j_p [11].

Представленные данные (рис. 3, таблица)

показывают, что наиболее эффективное использование в составе модельного гидрофобизированного электрода (максимальные значения величины потенциала полуволны процесса электровосстановления дикислорода и плотности тока максимума) было достигнуто для окисленного графита (ОГ).

Таким образом, проведено исследование электрохимических свойств различных графитов в щелочной среде. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования данных УМ наравне с ранее изученными углеродными носителями – углеродом техническим элементным (УТЭ) (ПМ-50 ГОСТ 7885-86 и ТУ-14-7-24-80) [7, 11].

Работа выполнена в рамках НИИ термодинамики и кинетики ИГХТУ

ЛИТЕРАТУРА

1. Дядин Ю.А. // Сорос. образоват. журн. 2000. Т. 6. № 10. С. 43-49;
2. Dyadin Yu.A. // Soros Obraz. Zhurn. 2000. V. 6. N 10. P. 43-49.
3. Попова О.В., Попова С.С., Ольшанская Л.Н. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. Вып. 5. С. 751–756;
4. Popova O.V., Popova S.S., Ol'shanskaya L.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2008. V. 81. N 5. P. 751-756 (in Russian).
5. Юдина Т.Ф., Скурихин А.А., Ершова Т.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 81-83;
6. Yudina T.F., Skurikhin A.A., Ershova T.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 81-83.
7. Kovtyukhova N.I., Ollivier P.J., Martinet B.R. // Al. Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 771.
8. Jeong H.-K., Lee Y.P., Lahaye R.J. W.E., Parketal M.-H. // J. Am.Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 1362.
9. Бейлина Н.Ю., Братков И.В., Ершова Т.В., Маянов Е.П., Смирнов Н.Н., Юдина Т.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 11-13;
10. Beilylina N.Yu., Bratkov I.V., Ershova T.V., Mayanov E.P., Smirnov N.N., Yudina T.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 5. P. 11-13 (in Russian).
11. Филимонов Д.А., Самолетов О.В., Базанов М.И., Семейкин А.С., Петров А.В. // Электрохим. энергетика. 2009. Т. 9. № 2. С. 91-94;
12. Filimonov D.A., Samoletov O.V., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Petrov A.V. // Elektrokhim. energetika. 2009. V. 9. N 2. P. 91-94 (in Russian).
13. Филимонов Д.А., Базанов М.И., Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Щенников Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 4. С. 10-13;
14. Filimonov D.A., Bazanov M.I., Yudina T.F., Ershova T.V., Shchennikov D.V. //Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 4. P. 10-13 (in Russian).
15. Майрановский В.Г. Электрохимия порфиринов // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука. 1987. С. 127-181;
16. Maiyranovskiy V.G. Electrochemistry of porphyrins // Porphyrins: Spectroscopy, Electrochemistry, Applications / Ed. N.S. Enikolopyan. M.: Nauka. 1987. P.127-181 (in Russian).
17. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир. 1974. 552 с.;
18. Galyus Z. Theoretical fundamentals of electrochemical analysis. M.: Mir. 1974. 552 p. (in Russian).
19. Базанов М.И., Березина Н.М., Каримов Д.Р., Березин Д.Б. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 9. С. 905–910;
20. Bazanov M.I., Berezina N.M., Karimov D.R., Berezin D.B. // Elektrokhiimiya. 2012. V. 48. N 9. P. 905–910 (in Russian).