

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

Дмитрий Александрович Филимонов(✉)

Кафедра аналитической химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: daf81@mail.ru(✉)

Татьяна Федоровна Юдина, Илья Викторович Братков, Николай Александрович Леонтьев, Татьяна Вениаминовна Ершова

Кафедра технологии электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: yudina@isuct.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЕННЫХ И ОКИСЛЕННЫХ ГРАФИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Представлены данные по исследованию электрохимических свойств (редокс-потенциал, эффективное число электронов, потенциал полуволны, плотность тока) окисленного (ОГ) и терморасширенного (ТРГ) графитов, модифицированных солями металлов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) в щелочной среде.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия, терморасширенный графит, окисленный графит, щелочная среда

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

Dmitry A. Filimonov

Department of Analytical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000

E-mail: daf81@mail.ru

Tatyana F. Yudina, Ilya V. Bratkov, Nikolai, A. Leontiev Tatiana V. Ershova

Department of Electrochemical Engineering, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000

E-mail: yudina@isuct.ru

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THERMALLY EXPANDED GRAPHITES AND OXIDIZED GRAPHITES MODIFIED WITH TRANSITION METAL SALTS

The data were presented on study by electrochemical properties (the redox potential, the effective number of electrons, half-wave potential, current density) of thermally expanded graphite and oxidized graphite modified with metal salts (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) in alkaline environment.

Key words: cyclic voltammetry, thermally expanded graphite, oxidized graphite, alkaline environment

Последние достижения в химии углерода создали основу для развития ряда современных наукоемких технологий: производство углеродных наноматериалов, различных интеркалированных соединений графита (ИСГ), многочисленных углеродсодержащих материалов с заданной структурой и свойствами. Ряд ИСГ с кислотами и солями используются для получения терморасширенного

ного графита, представляющего собой углеродные пеноструктуры, которые довольно широко применяются для изготовления низкоплотных углеродных материалов и изделий.

В современной промышленности особо востребованными являются материалы с широким спектром возможностей. Разработка новых углеродных материалов с регулируемыми свойствами,

несомненно, расширяет область применения как окисленного, так и терморасширенного графита [1].

Существуют реальные возможности модифицировать графиты путем химической обработки (введением в межслоевые пространства решетки графита интеркалатов), а так же внедрением химически восстановленных металлов в их состав с целью получения и регулирования новых свойств [2].

Модифицированные ионами металлов графиты позволяют создать новые конструкционные материалы, в которых сохранены свойства, присущие графиту, и добавлены новые, присущие металлам. Кроме того, модифицирование представляет интерес как метод получения композитных материалов нанографит-нанометалл. Поэтому исследование влияния различных факторов на получение модифицированных металлами окисленных и терморасширенных графитов актуально как в теоретическом, так и в практическом плане [1].

Новые углеродные материалы нашли свое применение в химических источниках тока (ХИТ) в виде катализаторов [3-4]. Наиболее активными и стабильными являются катализаторы на основе благородных металлов, однако высокая их стоимость заставляет искать альтернативную замену. Углеродные материалы, такие как окисленный и терморасширенный графит, удовлетворяют таким требованиям, как высокая электропроводность, достаточная химическая и электрохимическая стабильность, высокоразвитая поверхность и дешевизна [5].

В данной работе представлены результаты исследований электрохимических свойств окисленных и терморасширенных графитов, модифицированных солями переходных металлов с использованием метода циклической вольтамперометрии в щелочном растворе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Работа выполнена на кафедрах Технологии электрохимических производств и аналитической химии ФГОУ ВО «ИГХТУ». Образцы ОГ и ТРГ получены по методике, описанной в [6-7], электрохимические исследования выполнены аналогично [8-9].

Модификацию углеродного носителя – окисленного графита (ОГ) осуществляли солями металлов – нитратами Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} [2]. В дальнейшем для идентификации электродов используем соответственно обозначения: ОГ; нитраты – $OГ_{Fe}$, $OГ_{Co}$, $OГ_{Cu}$, $OГ_{Zn}$, $OГ_{Ni}$.

Значения $E_{red/ox}$, полученные в ходе работы, позволяют дать оценку окислительной и восстановительной способности электрода по иону

металла и по кислородсодержащим группам. Расчет эффективного числа электронов (n) осуществлялся по формуле [10]:

$$n = 4RT \operatorname{tg}\alpha / FQ,$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура, K , $\operatorname{tg}\alpha$ – тангенс угла наклона кривой, построенной в координатах I^* (мА) – V (мВ/с), I^* – ток в области максимума наблюдаемого процесса, F – число Фарадея, 96500, Q – количество электричества, Кл.

С целью выяснения механизма протекания процесса электровосстановления молекулярного кислорода (2-х или 4-х электронный), с использованием уравнения Рэндлса – Шевича [11, 12] выполнен расчет количества электронов (n) для вольтамперных кривых, полученных при различных скоростях сканирования и введении в раствор электролита молекулярного кислорода:

$$I_p = 272n^{3/2} S C_A D_A^{1/2} V^{1/2}$$

где i_p – максимальный ток (ток пика), (А); S – поверхность электрода, (cm^2); C_A – растворимость вещества А, (моль/л); D_A – коэффициент диффузии, (cm^2/c); V – скорость сканирования, (В/с).

В расчетах были использованы следующие значения параметров, входящих в уравнение: $S = 0,64 cm^2$; $C_{(O_2)} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $D_{(O_2)} = 2,601 \cdot 10^{-5} cm^2 \cdot c^{-1}$.

В дальнейшем потенциалы приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Относительная погрешность в определении значений редокс-потенциалов не превышает 3%. Фиксация потенциалов максимумов для наблюдаемых процессов осуществлялась с точностью $\pm 0,01$ В с использованием компьютера.

I,Е-кривые были построены в интервале потенциалов +0,5 – -1,5 В последовательно в атмосфере аргона (99.99%) и кислорода при различных скоростях изменения потенциала (V) (от 5 до 100 мВ/с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены I,Е-кривые для электродов, содержащих в активной массе ОГ и ОГ, модифицированный ионами Fe^{2+} . Опыт проводился в 1М растворе КОН в атмосфере аргона и кислорода (предельное насыщение).

Для электрода, содержащего $OГ_{Fe}$ в атмосфере аргона на I-Е кривых (рис. 2, кр. 1) наблюдается ряд катодных и анодных максимумов. Используя сравнение данных модифицированных окисленных графитов и чистого ОГ, а также используя литературные источники [11-12], была проведена идентификация наблюдаемых электронных переходов и соотнесение катодных и анодных максимумов к процессам превращения

иона металла и кислородсодержащих поверхностных групп (карбоксильных, карбонильных, гидроксильных и эфирных и др.) – процесс I.

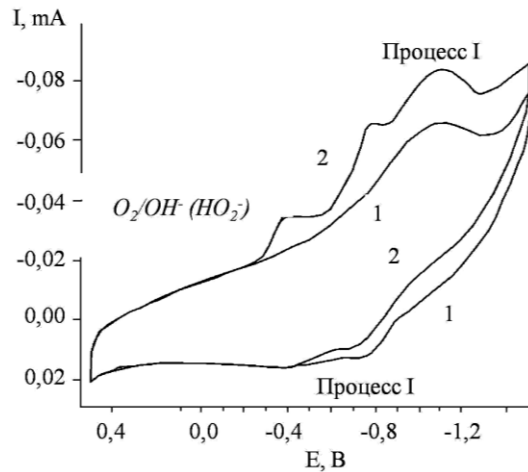


Рис. 1. I, E-кривые для электродов с ОГ в активной массе. 1 - в атмосфере аргона (полная отдувка O₂); 2 – в атмосфере кислорода (предельное насыщение). 30 циклов. V = 20 мВ/с
Fig. 1. I, E-curves for electrodes with oxidized graphite in an active mass in different gases. 1 - argon (no O₂); 2 - in an oxygen atmosphere (saturation limit). 30 cycles. V = 20 mV/s

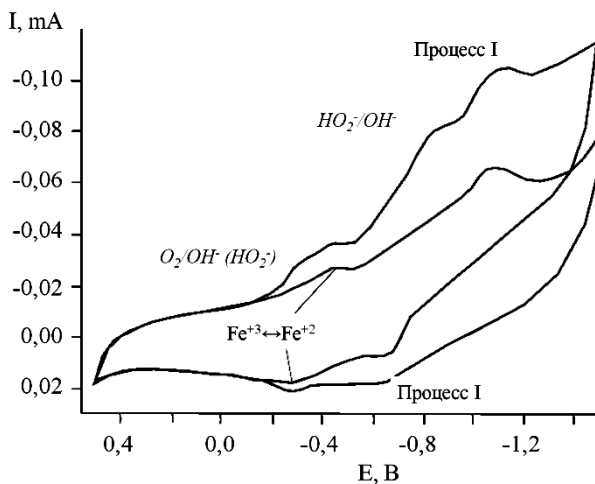
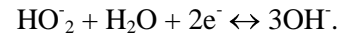
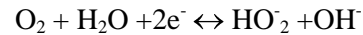


Рис. 2. I, E-кривые для электродов ОГ с Fe²⁺ в активной массе. 1 - в атмосфере аргона (полная отдувка O₂); 2 – в атмосфере кислорода (предельное насыщение). 30 циклов. V = 20 мВ/с
Fig. 2. I, E-curves for the oxidized graphite electrodes with Fe²⁺ in the active mass. 1 - argon (no O₂); 2 - in an oxygen atmosphere (saturation limit). 30 cycles. V = 20 mV/s

Модифицирование ОГ солями переходных металлов приводит к изменению хода I-E-кривых – в области потенциалов от 0,0 до -0,6 В наблюдается образование максимумов (на катодном и анодном ходе I-E-кривой), связанных с электровосстановлением (электроокислением) ионов металлов.

Характерной особенностью зависимостей тока от потенциала при введении кислорода в электролит является значительное увеличение то-

ка в области потенциалов от -0,1 до -0,6 и от -0,7 до -1,0 В на катодной части кривой. Это обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода по уравнениям:



Электронный переход восстановления молекулярного кислорода в большинстве случаев перекрывает переход по иону металла, что проявляется в увеличении ширины катодных максимумов.

Для оценки электрокаталитического эффекта может быть использована не только плотность тока максимума – j_p , но и потенциал полуволны восстановления молекулярного кислорода – $E_{1/2}^{O_2}$ [13].

Полученные электрохимические параметры сведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений для электрода с различными ОГ

Table 1. Electrochemical parameters of redox reactions for the electrode with different OG

Электрод	Процесс $M^{2+} \leftrightarrow M^{1+}$	Процесс I	j_p , мА/см ²	n	$E_{1/2}(O_2)$, В
	$E_{red/ox}$, В				
ОГ _{Fe}	-0,42	-0,86	1,56	3,7	-0,27
ОГ _{Co}	-0,35	-0,95	1,46	3,5	-0,28
ОГ _{Ni}	-0,34	-0,98	1,41	3,4	-0,29
ОГ	-	-0,84	1,25	3,0	-0,30
ОГ _{Cu}	-0,25	-0,98	1,24	3,0	-0,31
ОГ _{Zn}	-	-0,98	1,09	2,6	-0,36
УТЭ [8, 9, 13, 14]	-	-	0,07	2,0	-0,32

Таблица 2

Электрохимические параметры окислительно-восстановительных превращений для электрода с различными ТРГ

Table 2. Electrochemical parameters of redox reactions for the electrode with different TEG

Электрод	Процесс $M^{2+} \leftrightarrow M^{1+}$	j_p , мА/см ²	n	$E_{1/2}(O_2)$, В
	$E_{red/ox}$, В			
ТРГ _{Fe}	-0,44	1,05	2,6	-0,27
ТРГ _{Co}	-0,34	0,99	2,4	-0,28
ТРГ _{Ni}	-0,34	0,93	2,3	-0,29
ТРГ	-	0,91	2,2	-0,30
ТРГ _{Cu}	-0,26	0,87	2,1	-0,32
ТРГ _{Zn}	-	0,76	1,9	-0,36
УТЭ [8, 9, 13, 14]	-	0,07	2,0	-0,32

Таким образом, проведено исследование электрохимических свойств окисленного и терморасширенного графитов в щелочной среде. Полученные результаты свидетельствуют о специфике

электрохимического поведения ОГ в щелочном растворе по сравнению с ранее изученными углеродными носителями – углеродом техническим элементным (УТЭ) (ПМ-50 ГОСТ 7885-86 и ТУ-14-7-24-80) [8, 9, 13, 14]. Установлено, что модификация ОГ и ТРГ солями металлов подгруппы железа позволяет увеличить их электрокаталитическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода в щелочной среде (сдвиг

потенциала полуволны до 26мВ). Модификация солями меди и цинка приводит к снижению электрокаталитической активности по сравнению с немодифицированными графитами. Наиболее перспективными для дальнейших исследований являются ТРГ_{Fe} и ОГ_{Fe}, которые могут быть использованы в качестве катодных материалов для электродов с кислородной (воздушной) деполяризацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уббеллоде А.Р. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир. 1965. 256 с.
2. Юдина Т.Ф., Скурихин А.А., Ершова Т.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 81-83.
3. Дядин Ю.А. // Сорос. образоват. журн. 2000. Т. 6. № 10. С. 43-49.
4. Попова О.В., Попова С.С., Ольшанская Л.Н. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. Вып. 5. С. 751-756.
5. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.
6. Юдина Т.Ф., Братков И.В., Ершова Т.В., Смирнов Н.Н., Бейлина Н.Ю., Маянов Е.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 11-13.
7. Перспективы промышленного получения, модифицирования и использования природных графитов. – Исследования и разработки в области нанотехнологий - 2013. / Под ред. В.И. Светцова. Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. 2013. С. 92-113.
8. Филимонов Д.А., Юдина Т.Ф., Братков И.В., Базанов М.И., Ершова Т.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 109-112.
9. 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.
10. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Богдановская В.А. Электрохимия порфиринов. М.: Наука. 1991. 312 с.
11. Майрановский В.Г. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. / Под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука. 1987. 127-181 с.
12. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. / Под ред. Б.Я. Каплана. М.: Мир. 1974. 552 с.
13. Базанов М.И., Березина Н.М., Каримов Д.Р., Березин Д.Б. // Электрохимия. 2012. Т. 48. Вып. 9. С. 905-910.
14. Филимонов Д.А., Турчанинова И.В., Базанов М.И., Ефимова С.В., Коифман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 45-49

REFERENCES

1. Ubbelohde A.R. Graphite and its crystalline compounds. M.: Mir. 1960. 256 p.
2. Yudina T.F., Skurikhin A.A., Ershova T.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 81-83 (in Russian).
3. Dyadin Yu.A. // Soros Educational Journal. 2000. V. 6. N 10. P. 43-49 (in Russian).
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. Tarasevich M.R. Electrochemistry of carbon materials. M.: Nauka. 1984. 253 p. (in Russian).
6. Yudina T.F., Bratkov I.V., Ershova T.V., Smirnov N.N., Beylina N.Yu., Mayanov E.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 5. P. 11-13 (in Russian).
7. Prospects of industrial production, modification and use of natural graphite. - Research and development in the field of nanotechnology 2013 / Ed. by V.I. Svetstov. Ivanovo: ISUCT. 2013. P. 92-113 (in Russian).
8. Filimonov D.A., Yudina T.F., Bratkov I.V., Bazanov M.I., Ershova T.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 1. P. 109-112 (in Russian).
9. 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).
10. Tarasevich M.R., Radyushkina K.A., Bogdanovskaya V.A. Electrochemistry of porphyrins. M.: Nauka. 1991. 312 p. (in Russian).
11. Maiyanovskiy V.G. Porphyrins: Spectroscopy, Electrochemistry, Applications. / Ed. by N.S. Enikolopyan. M.: Nauka. 1987. 127-181 p (in Russian).
12. Galus Z. Theoretical bases of electrochemical analysis. Ed. by B.YA. Kaplan. M.: Mir. 1971. 390 p.
13. Bazanov M.I., Berezina N.M., Karimov D.R., Berezin D.B. // Elektrokimiya. 2012. V. 48. N 9. P. 905-910 (in Russian).
14. Filimonov D.A., Turchaninova I.V., Bazanov M.I., Efimova S.V., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 45-49 (in Russian).

Поступила в редакцию 17.12.2015 г.

Принята к опубликованию 09.03.2016 г.