

## 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

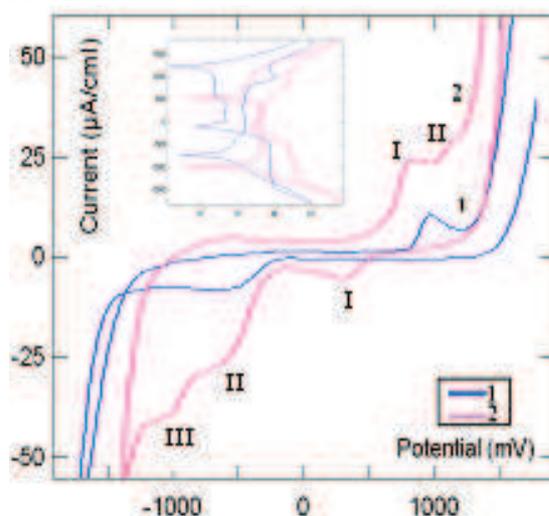
**Б.А. Серикбаев, Д.Х. Камысбаев, Ж.Ж. Тілепберген, О. Ахмет**

**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].

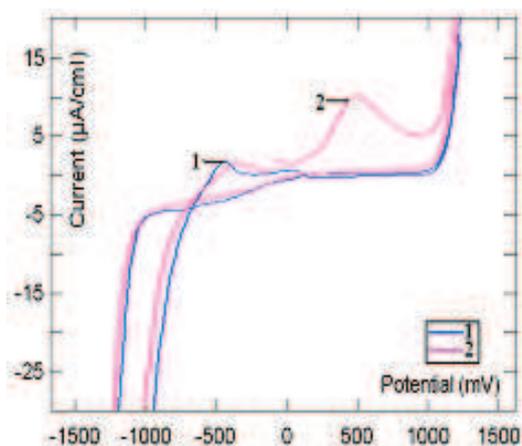
Циклические вольтамперограммы электрохимических реакций, протекающих на шунгите, модифицированном частицами Fe, Co и Ni, снятые на фоне 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> представлены на рисунке - 1. Условия регистрации заключались в следующем: для кривой 1, где показаны циклические вольтамперограммы (ЦВА) природного шунгита ( $E_{нач.}=150$  мВ;  $E_{кон.}=1800$  мВ, полцикла) и ( $E_{нач.}=1800$  мВ;  $E_{кон.}=-1800$  мВ, полный цикл). Для кривой 2, где представлены ЦВА модифицированного шунгита ( $E_{нач.}=-500$  мВ;  $E_{кон.}=1800$  мВ, полцикла) и ( $E_{нач.}=1800$  мВ;  $E_{кон.}=-1800$  мВ, полный цикл). На анодной ветви кривой-2 регистрируются две волны, соответствующие электрохимически активным группам в модифицированном шунгите: пик I при  $E \approx 800 \div 10$  мВ; пик II при  $E \approx 1100 \div 10$  мВ. Пик I относится к окислению  $Ni \rightarrow Ni^{+2}$ , пик II, по-видимому, является волной окисления железа, с возможным образованием их высших оксидов, которые могут способствовать каталитическому окислению молекул органического субстрата. Обратный ход циклограммы характеризуется наличием выраженных трех волн восстановления окисленных форм электроактивных составляющих композита.



Обозначения: Фон-0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 1-природный шунгит (100 °C); 2- шунгит модифицированный Fe; Ni; Co;; V=1000мВ/мин

Рисунок 1 – Сравнительные циклические вольтамперограммы шунгитов

Исследование триметаллической композиционной системы, полученной путем модифицирования шунгита Fe, Co и Ni, проводилось в буферном растворе тетраоксалата калия (pH=1,65). Результаты вольтамперометрических измерений приведены на рисунке - 2 . На рисунке показаны сравнительные данные шунгита, высушенного при 100<sup>0</sup>C (кривая 1) и его модифицированной формы (кривая 2). Начало снятия циклограммы для кривой 1 осуществлялось путем поляризации электрода в анодную область при значении  $E_{нач.}=100$  мВ до  $E_{кон.}=1800$  мВ. Далее отдельным циклом снималась ЦВА путем поляризации в катодную сторону при значении  $E_{нач.}=100$  мВ до  $E_{кон.}=-1800$  мВ. При анодной поляризации на кривой 2 наблюдается широкая волна окисления иммобилизованных ионов в широкой области анодных потенциалов (от 400 мВ до  $E = 800$  мВ). По сравнению с кривой 1 для шунгита, при выбранной чувствительности регистрации ЦВА, на модифицированном шунгите наблюдается заметный анодный ток. Это свидетельствует об информативности электрохимического метода для оценки содержания электрохимически активных групп на композитном электроде.

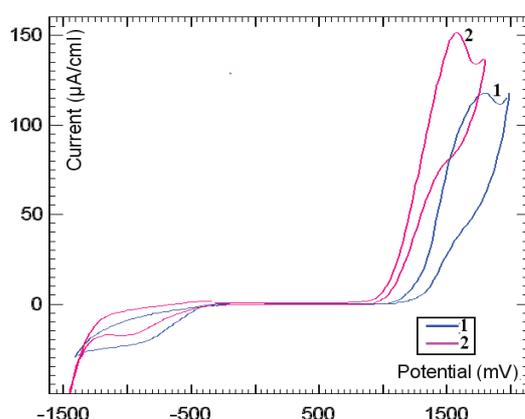


Обозначения: Фон-буферный раствор с  $\text{pH}=1,65$ ; 1- шунгит ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); 2- шунгит модифицированный с Fe; Ni; Co;  $V=1000\text{ мВ/мин}$

Рисунок 2 - Циклические вольтамперограммы шунгита (УПЭ)

Результаты катодного цикла ЦВА, показали едва заметный подъем тока при обратном ходе в области потенциалов  $E = -500\text{ мВ}$ , что, вероятно, относится к электроокислению металлического железа (кривая 1). На кривой 2, при этих же условиях, имеется волна окисления кобальта при  $E = -100\text{ мВ}$ , одновременно, наблюдается смещение волны окисления железа в положительную область потенциалов.

На рисунке - 3 приведены сравнительные результаты исследований шунгита, высушенного при температуре  $100^{\circ}\text{C}$ , (кривая 1) и модифицированного Fe, Ni, Co на фоне боратного буферного раствора с  $\text{pH}=9,18$  (кривая 2). Условия регистрации ЦВА для кривой 1:  $E_{\text{нач.}} = 100\text{ мВ}$  до  $E_{\text{кон.}} = 1800\text{ мВ}$  и  $E_{\text{нач.}} = 100\text{ мВ}$  до  $E_{\text{кон.}} = -1800\text{ мВ}$ , для кривой 2:  $E_{\text{нач.}} = -400\text{ мВ}$  до  $E_{\text{кон.}} = 1800\text{ мВ}$  и  $E_{\text{нач.}} = -400\text{ мВ}$



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

Рисунок 3 - Циклические вольтамперограммы шунгита при  $\text{pH}=9,18$  (УПЭ)

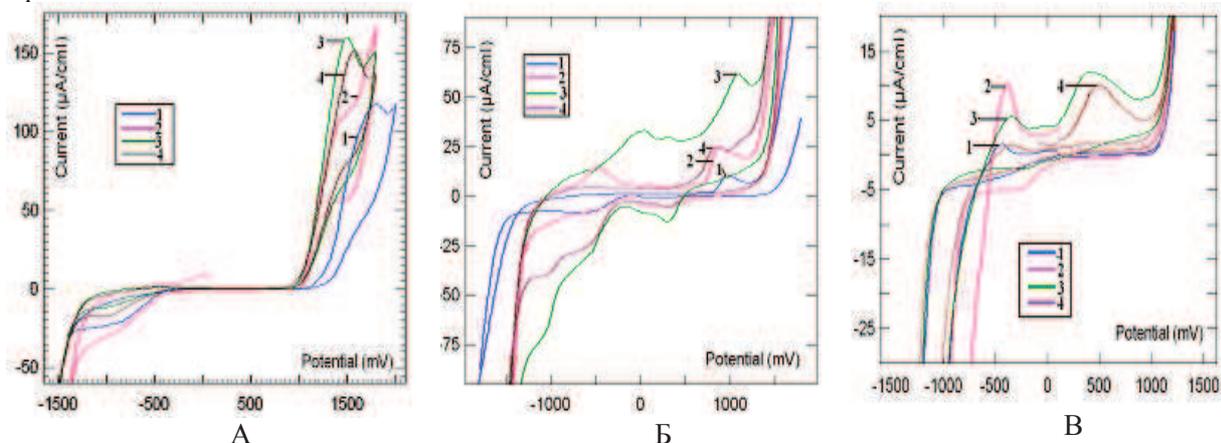
до  $E_{\text{кон.}} = -1800\text{ мВ}$ . Как следует из рисунка, полученные зависимости не отличаются по форме, и характеризуются заметной пассивацией поверхности электрода при выбранном значении  $\text{pH}$  буферного раствора. В случае модифицированного шунгита анодная волна смещена в отрицательную сторону, что указывает на облегчение каталитического эффекта в биметаллической системе.

Сравнительные данные результатов исследований циклических вольтамперограмм, снятые на УПЭ показаны рисунках 4А, 4Б, и 4В. Приводимые на рисунках графические данные позволяют провести качественную оценку электрохимического поведения синтезированных композитных материалов, полученные при различных значениях  $\text{pH}$  среды. На рисунке 4А сгруппированы результаты ЦВА, полученные при  $\text{pH} = 1,65$  для: 1- природного шунгита ( $100^{\circ}\text{C}$ ); 2- шунгита модифицированного Fe и Co; 3- шунгита модифицированного с Fe и Ni; 4- шунгита модифицированного Fe, Co и Ni. Как следует из графиков, в анодной области в интервале  $E = 1000\div 1600\text{ мВ}$  на всех образцах проявляется волна каталитического выделения кислорода. Волна каталитического выделения кислорода на природном шунгите имеет максимум тока при  $E_a = 1600\text{ мВ}$

(кривая 1). На остальных циклограммах (кривые 2,3,4) наблюдается значительное смещение потенциалов окисления в катодную область. Причем, на модифицированных образцах значения токов окисления заметно превышают анодный каталитический ток исходного шунгита. Каталитический эффект триметаллической системы (Fe; Co; Ni;) находится на уровне эффекта биметаллической системы с Fe; Ni. Вместе с тем можно отметить незначительное смещение потенциала максимума тока в катодную область в последнем случае (кривая 3, рисунок 4А).

На рисунке - 4Б приведены аналогичные данные, полученных экспериментальных кривых ЦВА на фоне 0,5М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ход зависимостей анодных кривых показывает определенную установленную закономерность для ЦВА, снятых при pH = 9,18. Она заключается в смещении потенциалов выделения кислорода в катодную область на модифицированных системах по сравнению с природным шунгитом (кривая 1, рисунок 4Б). Оценка катодной области циклирования показала существенный вклад модифицирующих добавок в шунгит на выделение водорода, а именно, на смещение потенциала разряда водорода в анодную сторону (деполяризация). Важным является тот факт, что на ЦВА наблюдаются устойчивые волны восстановления ионов Fe; Co и Ni в катодной области потенциалов, которые легко идентифицируются. На основании этих данных можно ожидать применимость метода ЦВА для идентификации или качественной оценки содержания металлов в синтезируемых каталитических системах.

Интересное поведение исследуемых композиционных систем обнаружено при исследовании их в кислых растворах. Полученные результаты при pH = 1,65 в виде сравнительных кривых показаны на рисунке 4В. При значении pH = 1,65 на анодной ветви ЦВА волны окисления железа и кобальта идентифицируются в интервале потенциалов E = -400 ÷ -550 мВ, без заметной пассивации поверхности (влияние pH). По мере сдвига потенциала в анодную сторону фиксируется широкая волна окисления при E ≈ 350 ÷ 650мВ, которая соответствует совместному окислению модифицирующих компонентов с образованием их высших оксидов. Наличие широкой области окисления импрегнированных в матрицу шунгита металлов переменной валентности показывает перспективность данной электрокаталитической системы для окисления трудноокисляемых органических молекул, в частности при очистке сточных вод от растворенных нефтяных загрязнений.



Обозначения: Фон для А – буферный раствор pH=9,18; для Б - 0,5М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; для В - буферный раствор с pH= 1,65; 1 - шунгит (100 °С); 2 - модифицированный с Fe ; Co; шунгит; 3 - модифицированный с Fe ; Ni; шунгит; 4 - модифицированный с Fe ; Co; Ni; шунгит; V=1000мВ/мин

Рисунок 4 - Циклические вольтамперограммы шунгита (УПЭ), снятые в буферном растворе

На основании полученных результатов можно сделать следующее заключение:

- показана возможность электрохимической идентификации состава модифицированной металлами шунгита, где электрохимически активные компоненты дают хорошо разрешимые волны окисления и восстановления;
- установлено проявление заметного каталитического эффекта разложения воды в модифицированной триметаллами форме шунгита, причем этот эффект сильно зависит от pH раствора.

## 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. Х41Х, № 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 КОМПОЗИТІНІҢ  
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).