

УДК541.138.3

**Д.Х. Камысбаев\*, Б.А. Серикбаев, Г.Л. Бадамова, Г. Арбуз**

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, г. Алматы,  
\*E-mail: d.kamysbayev@mail.ru

### **Электрокаталитические свойства композитов на основе аморфного силиката и церия**

В статье приведены результаты получения бисорбента на основе рисовой шелухи. Основное внимание уделено результатам электрохимических исследований, полученных на угольно-пастовом электроде (УПЭ), приготовленном модифицированием бисорбента (БС) церием.

Ключевые слова: рисовая шелуха, электрокатализ, композиты, бисорбент, вольтамперометрия.

**Д.Х. Қамысбаев, Б.А. Серікбаев, Г.Л. Бадамова, Г. Арбуз**

Әл- Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ.

### **Церімен түрленген аморфты силикатты композиттердің электрокаталитикалық қасиеттері**

Мақалада күріш қауызы негізінде бисорбент алу зерттеуінің нәтижелері келтірілген. Бисорбентті церімен түрлендіру негізінде алынған көмір – пасталы электродтың электрохимиялық қасиеттерін зерттеу нәтижелері қарастырылған.

**Түйін сөздер:** күріш қауызы, электрокатализ, композиттер, бисорбент, вольтамперометрия.

**D.H. Kamysbaev, B.A. Serikbaev, G.L. Badavamova, G. Arbuz**

Al-Farabi Kazakh National University

### **Electrocatalytic properties of composites based on amorphous silicate and cerium**

The article presents the results of sorbent based on rice husk. And considered on the results of electrochemical studies obtained on coal-guard electrode prepared by modifying bisorbent cerium.

Keywords: rice hulls, electrocatalysis, composites, bisorbent voltammetry.

#### **Введение**

Модифицированные электроды на носителях могут быть получены электрохимическим восстановлением солей или оксидов металлов, и путем пропитки поверхности солями, содержащими ионы металлов на подложку электрода и испарения растворителя [1, 2]. Области применения модифицированных электродов с каждым годом расширяются, что свидетельствует об актуальности исследования в этом направлении.

Постоянный интерес к модифицированным угольно-пастовым электродам привел к увеличению использования неорганических материалов в качестве модифицирующих агентов. Среди неорганических материалов широкое применение получили цеолиты,

благодаря их уникальным размерам, форме, селективности, высокой термостойкости, низкой стоимости и высокой устойчивости в экстремальных условиях [3].

Известно, что модифицированные переходными металлами нейтральные сорбенты имеют эффективные технологичные параметры каталитической активности [4–7].

В данной работе представлены результаты по созданию новой композиционной системы на основе модифицированного БС. На базе синтезированной системы, создана угольно-пастовая матрица, которая была исследована на электрокаталитические отклики. Установлено влияние pH, соотношения цериевого БС и графита на характеристики отклика электродов.

## Эксперимент

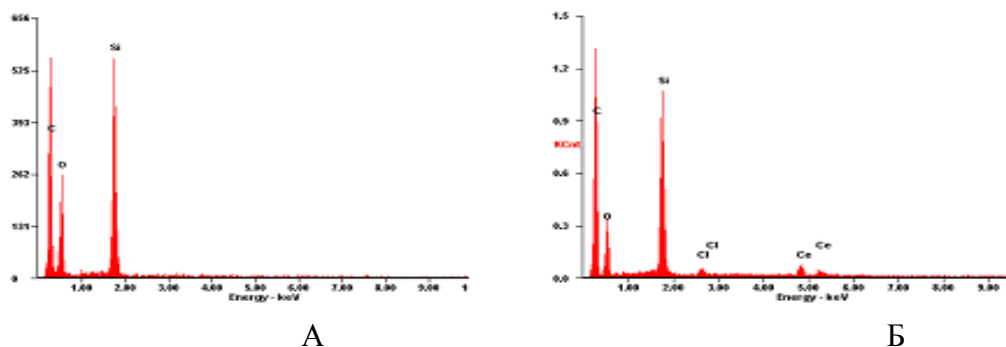
Сущность известного метода получения бисорбента [8,9] заключается в том, что РШ подвергают кислотному травлению, промывке водой и сушке. Полученный таким образом полупродукт подвергается предварительному сжиганию в закрытом реакторе с отсосом дыма и улавливанием аморфного углерода. Синтез аморфного диоксида кремния с чистотой 99 – 99,99 % и сажи с чистотой 98 %, повышает рентабельность использования РШ.

В нашем случае предварительная подготовка материала (РШ) проходила с использованием 0,05 М раствора азотной кислоты объемом 1 л на 50 г образца при температуре 80 °С в течение двух часов с последующим четырехкратным промыванием дистиллированной водой порциями по 500 мл. Приготовление исходных образцов БС из РШ подробно описано в работе [9].

Предварительная подготовка сырья проводилась методом выщелачивания, целью которого был перевод в раствор примесей металлов, содержащихся в рисовой шелухе для обеспечения получения более чистого бисорбента. В качестве выщелачивающих агентов были выбраны растворы HNO<sub>3</sub> и HCl концентрацией 0,05 М, а также горячая и холодная вода. Соотношение шелухи к кислому раствору кислоты Т:Ж равнялось 1:20. Образовавшийся твердый остаток отфильтровывался и подвергался промывке дистиллированной водой не менее 3-х раз.

Твердый продукт - (кремнеуглерод) бисорбент — материал черного цвета, состоящий в основном из углерода (50–55 мас. %) и диоксида кремния (40–45 мас. %), является перспективным наполнителем, сорбентом для извлечения благородных и редких металлов и носителем для приготовления катализаторов.

На рисунке 1 показаны результаты СЭМ исследования для карбонизированного бисорбента не модифицированного (1А) и модифицированного 5% церием (1Б) по массе к носителю, соответственно.

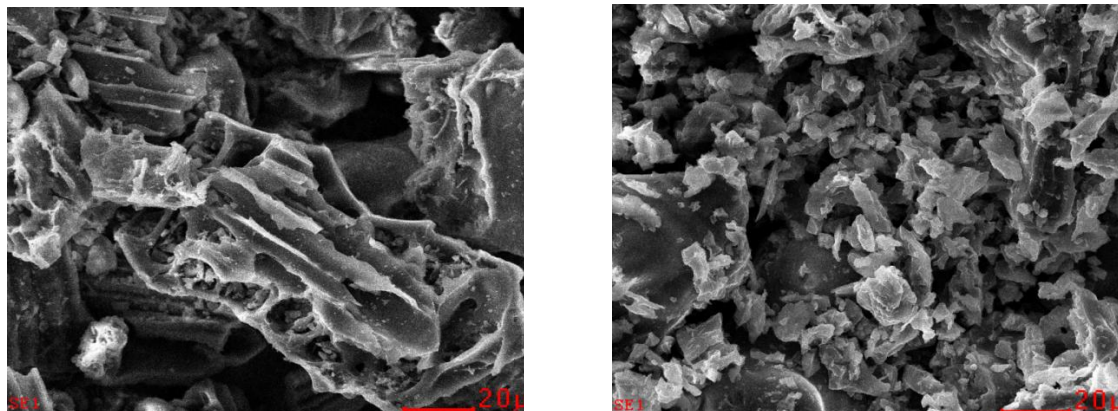


А- немодифицированный пиролизат, Б-модифицированный 5% Се

Рисунок 1– Результаты СЭМ исследований

На рисунке 2 представлен снимок, полученный с помощью СЭМ для немодифицированного бисорбента (2А) и модифицированного церием образца (2Б).

Как следует из рисунка 2А, где показана поверхность немодифицированного сорбента, в структуре присутствуют макро - и мезопоры с преобладанием полусферических и туннельных форм пор различных размеров.



А

Б

Обозначение: А-исходный бисорбент, Б-бисорбент, модифицированный Се

**Рисунок 2** – Фотографии поверхности образцов

На снимках СЭМ четко видно различие между модифицированными композитами и исходным носителем. Самые мелкие частицы, обладающие наибольшей площадью поверхности и, теоретически, наибольшей электрокаталитической активностью, наблюдаются у образца, модифицированного церием, что, по-видимому, обусловлено разницей в растворимости исходных веществ.

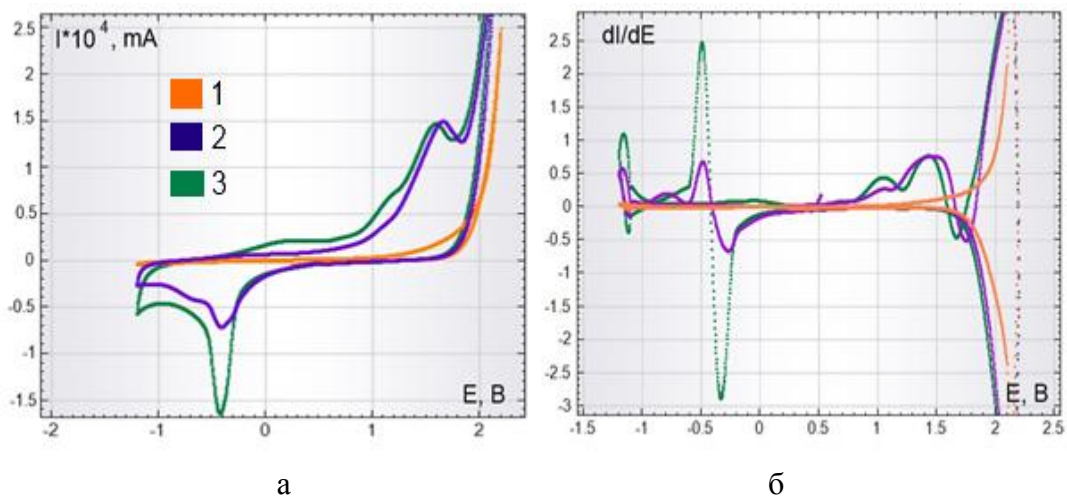
Электрохимические исследования выполнялись с помощью универсального потенциостата - гальваностата AUTOLAB серии PGSTAT101/M101 с компьютерной обработкой данных и с программным обеспечением нового поколения «NOVA». Деаэрирование перед анализами производилось инертным газом (аргон). Электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ) ( $E = 0,222\text{В}$ ), вспомогательным электродом был графитовый стержень ( $d = 0,5\text{ см}^2$ ;  $l = 5\text{ см}$ ). Все измерения проведены при комнатной температуре ( $25^{\circ}\text{C}$ ). Значения потенциалов во всех электрохимических измерениях приведены относительно ХСЭ без пересчета на водородный электрод сравнения.

На рис. 3 показаны результаты циклических вольтамперограмм в интегральной (1а) и дифференциальной (1б) формах, снятых при условиях: диапазон потенциалов -  $1,2\text{В} \div 2,2\text{В}$ , начальный потенциал  $E_{\text{start}} = -1,2\text{В}$ , скорость развертки потенциала равнялась  $0,1\text{В/с}$ , фоновый раствор  $0,1\text{М LiNO}_3$ , pH 6,39.

Как следует из рисунков на анодной кривой композитного материала (кривая 2) имеется волна окисления, соответствующая потенциалу  $1,45\text{В}$ , при обратном ходе циклограммы при этих же условиях в области катодных потенциалов  $-0,32\text{В}$  наблюдается волна восстановления активных частиц в композите. Аналогичные зависимости имеют место при добавлении в раствор  $3 \cdot 10^{-4}\text{ М}$  ацетата церия (III).

Известно, что церий в растворах имеет несколько окисленных форм в виде  $\text{Ce}^{+3}$ ,  $\text{Ce}^{+4}$ . Полученные данные показывают электрохимическую активность трехвалентного церия в катодной области потенциалов с переходом в  $\text{Ce}^0$ , при анодных потенциалах соответствующим области  $-0,3\text{В}$  и  $-0,2\text{В}$  проявляется диффузионная волна с расширенной

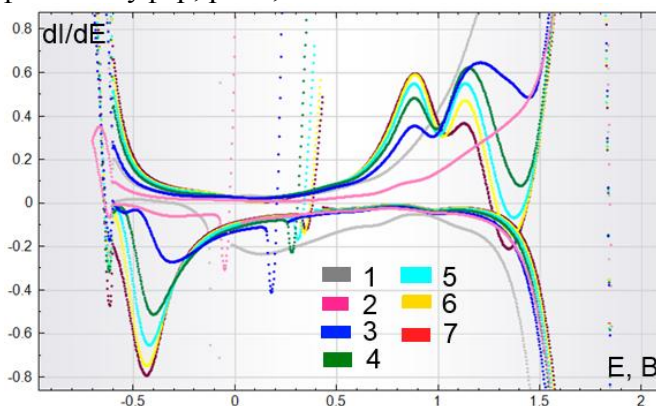
платой в положительной области от вышеуказанных потенциалов. На дифференциальных кривых эти волны регистрируются в виде обратимых редокс пиков при потенциале  $-0,3\text{В}$ . По-видимому, рассматриваемый пик соответствует следующему процессу:  $\text{Ce}^{0 \frac{-e}{+e}} \text{Ce}^{+}$ .



Обозначения: фон –  $0,1 \text{ LiNO}_3$  ( $\text{pH}=6,39$ ) 1 – СУЭ, 2 – образец №5, 3 - фон +  $3 \cdot 10^{-4} \text{ M Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

**Рисунок 3** – Циклические вольтамперные кривые в интегральной (а) и дифференциальной (б) формах

На рисунке 4 показаны результаты циклических вольтамперограмм в дифференциальной форме, снятых при следующих условиях: диапазон потенциалов  $-1,2\text{В} \div 2,2\text{В}$ , начальный потенциал  $E_{\text{start}} = -1,2\text{В}$ , скорость развертки потенциала  $0,1\text{В/с}$ , фоновый раствор - фосфатный буфер,  $\text{pH} 6,86$ .



Обозначения: фон - фосфатный буфер,  $\text{pH} 6,86$ , 1 – СУЭ, 2 – импрегнированный образец №6, 3 - фон +  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , 4 – фон +  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , 5 – фон +  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , 6 – фон +  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

**Рисунок 4** – Дифференциальные вольтамперные кривые

Возможность протекания такой электрохимической реакции показывает эффективность синтезированного нами композитного материала для определения концентраций ионов церия в водных растворах.

**Заключение**

Показано, что разработанная методика открывает возможности для синтеза электрокатализаторов, полученных на основе продуктов переработки отходов пищевой промышленности, модифицированных частицами поливалентных металлов.

Обратимое электрохимическое восстановление церия  $\text{Ce}^{+2} \leftrightarrow \text{Ce}^{+}$  при более низких катодных потенциалах по сравнению с потенциалом на массивных металлах показывает возможность применения композиционных материалов для аналитических целей.

### Список литературы

- 1 S. Majdi & A. Jabbari & H. Heli. A study of the electrocatalytic oxidation of aspirin on a nickel hydroxide-modified nickel electrode. *J Solid State Electrochem* (2007) № 11:601–607.,
- 2 M. Jafarian, M.G. Mahjani, H. Heli, F. Gobalb, M. Heydarpoor. Electrocatalytic oxidation of methane at nickel hydroxide modified nickel electrode in alkaline solution. *Electrochemistry Communications*. Volume 5, Issue 2, February 2003, Pages 184–188.
- 3 Alain Walcarius. Zeolite-modified electrodes: Analytical applications and prospects. *Electroanalysis* V.8, Issue 11. November 1996. P. 971–986.
- 4 Xiaoyan SHI, Fudong LIU, Wenpo SHAN, Hong HE Hydrothermal Deactivation of Fe-ZSM-5 Prepared by Different Methods for the Selective Catalytic Reduction of NOx with NH<sub>3</sub>. *Chinese Journal of Catalysis* Volume 33, Issues 2–3, February–March 2012, Pages 454–464.
- 5 Junying WANG, Haiyan XIA, Xiaohua JU, Fengtao FAN, Zhaochi FENG, Catalytic performance of different types of iron zeolites in N<sub>2</sub>O decomposition. *Chinese Journal of Catalysis*. Volume 34, Issue 5, May 2013, Pages 876–888.
- 6 Xinyan Zhang, Qun Shen, Chi He, Chunyan Ma, Jie Cheng, Zhengping Hao. N<sub>2</sub>O catalytic reduction by NH<sub>3</sub> over Fe-zeolites: Effective removal and active site. *Catalysis Communications*. Volume 18, 10 February 2012, Pages 151–155.
- 7 J.B. Raoof, N. Azizi, R. Ojani, S. Ghodrati, M. Abrishamkar, F. Chekin. Synthesis of ZSM-5 zeolite: Electrochemical behavior of carbon paste electrode modified with Ni (II)-zeolite and its application for electrocatalytic oxidation of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*. Volume 36, Issue 20, October 2011, Pages 13295–13300.
- 8 Никонов Г.К., Бурковская Л.Ф., Артамонова Н.А., Челохсаева Л.Г. // Гидролиз, и лесохим. пром-сть. – 1990. – № 7. – С. 18–19.
- 9 Фесенко В.В., Подаревская О.В., Литенко В.А. // Тез. докл. Респ. Научно-технич. конф. «Разработка и внедрение высокоэффективных ресурсосберегающих технологий, оборудования и новых видов пищевых продуктов в пищевой и перерабатывающей отрасли АПК». – Киев, 1991. – С. 120.