

А.Е. Сагимбаева¹, Ж.М. Жаксимаева¹, Г.С. Камиева¹, Ж.Ж. Жумагалиева²

¹Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
(E-mail: sagimbaeva70@mail.ru)

Выбор оптимальных способов приготовления композитных электродов и изучение их физико-химических свойств

В статье рассмотрено влияние материала электрода на электрокаталитическую активность композита. Для исследования влияния природы подложки на электрохимические свойства никелевого композитного электрода $Ni + Al_2O_3$ были выбраны стальная и никелевая сетки, рифленая пластинка. Была определена истинная никелевая поверхность этих электродов. Наибольшее значение стационарного тока электровосстановления нитробензола наблюдается у $Ni + Al_2O_3$ композита, осажденного на стальной сетке.

Ключевые слова: электрохимическое восстановление, композитные электроды, стальная и никелевая сетки, рифленая пластинка, истинная никелевая поверхность, стационарные токи, нитробензол, адсорбционная способность.

Интерес к применению электролиза для получения ценных органических соединений обусловлен тем, что данный метод не связан с расходом дорогих химических восстановителей или окислителей, обладает высокой селективностью, дает продукт хорошего качества. Подавляющее большинство реакций электросинтеза органических соединений протекает при обычных температурах и нормальных давлениях в электролизерах достаточно простой конструкции. Одним из преимуществ электрохимического синтеза является отсутствие отходов и загрязнения окружающей среды [1; 284].

Электрохимическое восстановление органических соединений дает возможность избежать применения промышленного водорода, получение которого сопряжено со сложным оборудованием и большими материальными затратами. При навязывании электроду-катализатору соответствующего катодного потенциала можно остановить процесс на желаемой стадии. Кроме того, процесс электровосстановления поддается полной автоматизации и является экономически выгодным.

Отметим также, что электрокаталитическое восстановление должно протекать с большими скоростями по сравнению с химическим восстановлением вследствие того, что химический процесс состоит из двух сопряженных стадий: адсорбции водорода и его диссоциации и взаимодействия органического вещества с атомарным водородом. Первая стадия является более медленной и определяет кинетику процесса. При электрокаталитическом процессе стадии адсорбции водорода и его диссоциации исключаются и кинетика реакции определяется только скоростью взаимодействия атомарного водорода с органическим веществом.

Одним из важных процессов электросинтеза органических соединений является получение ароматических аминов. Последние являются весьма ценными продуктами для многих отраслей химической промышленности. Высокая реакционная способность ароматических аминов позволяет применять их не только для получения синтетических красителей, но и в производстве синтетических лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, инсектицидов, гербицидов, антисептиков [1; 284].

Влияние материала электрода на ход электрохимической реакции — один из самых сложных вопросов электрохимии органических соединений. Течение электродного процесса определяют физическое состояние и предыстория приготовления электрода, его природа и каталитические свойства, адсорбируемость органического соединения на электроде и величина перенапряжения выделения водорода. Большие перспективы для электросинтеза органических соединений открываются благодаря применению композитных электродов [2].

Композитный электрод представляет собой систему из электрохимически осажденного никеля с вкраплениями дисперсной фазы сплава или оксида. В качестве сплава были выбраны никель Ренея, медь Дебарда, С-3, которые широко используются в катализе, а также оксиды.

В композите между металлом и оксидом могут возникать электронные взаимодействия (особенно если частицы металла очень малы), которые окажут влияние на его активность.

Возможно, что поверхность раздела между металлом и дисперсной фазой окажет влияние на электрокаталитическую реакцию. Известно, что состояние поверхности электрода определяет, в свою очередь, энергию адсорбции начальных, конечных и промежуточных продуктов реакции, степень заполнения поверхности электрода и тем самым механизм электрокаталитического процесса. В этой связи представляет интерес изучить способ формирования композитного покрытия, природы металлической подложки и ее вклад в электрокаталитическую активность композита.

Методика приготовления композитного электрода предполагает электроосаждение никеля из смеси солей никеля на металлическую сетку (первое покрытие) и затем осаждение ионов никеля в присутствии дисперсной фазы (второе покрытие).

На стальную сетку по методике [2] был электрохимически осажден металлический никель из водного раствора его солей. Была проведена предварительная обработка никелевого электрода по методике [3;1555–1558].

Но, как и следовало ожидать, нам не удалось навязать $\varphi = 0$ В, так как при размыкании цепи потенциал электрода смещался от нулевого значения в анодную сторону. Поскольку поверхность электрода очень мала, соответствует геометрической поверхности и, соответственно, на ней адсорбировано мало водорода, то потенциал $\varphi = 0$ В не навязывался и поэтому кривую зарядки не удалось снять.

Далее на стальную сетку совместно осаждался никель из электролита и тонкодисперсный порошок сплава Ni Ренея. Полученный композитный электрод-катализатор выщелачивался 20 %-ным раствором КОН, а модифицирование палладием Ni электрода и композитного Ni + Ni Ренея электрода проводили путем кратковременного погружения их в 1 %-ный раствор H_2PdCl_4 .

Перед опытом изучаемые электроды подвергались предобработке по методике [4; 348–352, 5; 256–263], которая включала следующие стадии:

- 1) катодная поляризация при $E = -0,05$ В до установления постоянного значения тока;
- 2) анодная поляризация при $E = +0,1$ В до значения тока, практически равного нулю;
- 3) катодная поляризация при потенциале $E = +0,005$ В до установления постоянного значения тока.

Затем ячейку отключали, вводили нитробензол и фиксировали изменение потенциала электрода до установления стационарного значения.

В таблице 1 приведены величины смещения потенциала в фоновом электролите и при адсорбции нитробензола. Адсорбционная способность нитробензола на этих электродах оценивалась по величине смещения потенциала до стационарного значения.

Т а б л и ц а 1

**Величины смещения потенциалов никелевых и композитных электродов
в фоновом электролите при адсорбции нитробензола**

t, мин	E, В							
	Ni-электрод		(Ni)Pd-электрод		Ni + Ni Ренея		(Ni + Ni Ренея)Pd	
	Фон	Нитробензол	Фон	Нитробензол	Фон	Нитробензол	Фон	Нитробензол
1	0,01	0,05	0,01	0,15	0,03	0,52	0,03	0,74
5	0,01	0,07	0,01	0,16	0,03	0,58	0,03	0,75
10	0,01	0,08	0,02	0,17	0,03	0,61	0,04	0,77
20	0,01	0,08	0,02	0,17	0,03	0,63	0,04	0,79
30	0,01	0,08	0,02	0,17	0,03	0,64	0,04	0,80

Как видно из таблицы 1, в фоновом электролите стационарный потенциал никелевого электрода равен 0,015 В, а на композитном Ni + Ni Ренея — 0,035 В. После введения нитробензола на Ni-электроде потенциал смещался на 0,055 В, а на Ni + Ni Ренея — на 0,525 В.

Электрохимическая активность электрода и композитного электрода Ni + Ni Ренея оценивалась по величине стационарных токов электровосстановления нитробензола.

В таблице 2 приведены величины стационарных токов электровосстановления нитробензола никелевых и композитных электродов.

Величины стационарных токов электровосстановления нитробензола

E, В	I, мА							
	Ni-электрод		(Ni)Pd-электрод		Ni + Ni Ренея		(Ni + Ni Ренея)Pd	
	Фон	Нитробензол	Фон	Нитробензол	Фон	Нитробензол	Фон	Нитробензол
0,8	–	–	–	–	–	–	0,01	0,03
0,7	–	–	–	–	–	–	0,08	0,3
0,6	–	–	–	–	–	0,03	0,1	1,1
0,5	–	–	–	–	0,08	0,5	0,2	3,3
0,4	0,004	–	–	–	0,2	2,4	0,4	10,1
0,3	0,01	0,02	0,04	0,05	0,5	4,3	0,5	28,5
0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	1,3	12,2	0,9	70,1
0,1	0,3	0,9	0,4	2,1	2,0	26,0	2,1	100,8
0	0,8	2,2	1,0	6,3	4,6	48,1	6,1	136,5
0,1	1,0	6,1	2,1	13,5	6,7	57,6	11,0	210,2
0,2	1,9	12,5	4,0	28,6	11,2	86,4	20,3	246,0

Как видно из таблицы 2, стационарный ток электровосстановления нитробензола при потенциале $-0,2$ В на никелевом электроде равен $10,6$ мА, тогда как на никелевом композитном электроде Ni + Ni Ренея — $75,2$ мА. Модифицирование палладием увеличило электрокаталитическую активность никелевого электрода в 2 раза, а композита Ni + Ni Ренея почти в 3 раза.

Для исследования влияния природы подложки на электрохимические свойства никелевого композитного электрода Ni + Al₂O₃ были выбраны стальная и никелевая сетки и никелевая рифленая пластинка. Композит был приготовлен по методике [2].

В таблице 3 приведены значения истинной никелевой поверхности никелевого композита Ni + Al₂O₃ на различных подложках.

Т а б л и ц а 3

Изменение истинной никелевой поверхности композитного электрода Ni + Al₂O₃ на различных подложках в процессе электровосстановления нитробензола

Материал электрода (S _{вид} = 12 см ²)	S _{ист} , м ²			
	Концентрация нитробензола, C · 10 ⁻² моль/л			
	1,0	2,5	5,0	7,5
Рифленая пластинка	0,06	0,06	0,04	0,04
Стальная сетка	0,12	0,10	0,08	0,06
Никелевая сетка	0,10	0,07	0,07	0,05

Исследования показали (табл. 3), что истинная никелевая поверхность композитов, осажденных на сетке, независимо от ее природы, никелевой или стальной, одинакова и в 2 раза превышает никелевую поверхность композита, сформированного на никелевой рифленой пластинке.

В таблице 4 приведены значения стационарных потенциалов адсорбции композитных электродов при различной концентрации нитробензола.

Т а б л и ц а 4

Значения стационарных потенциалов адсорбции композитных электродов при различной концентрации нитробензола

Композитный электрод	E, В			
	Концентрация нитробензола, C · 10 ⁻² моль/л			
	1,0	2,5	5,0	7,5
Ni + Al ₂ O ₃ (никелевая сетка)	0,64	0,69	0,70	0,71
Ni + Al ₂ O ₃ (стальная сетка)	0,67	0,70	0,76	0,78
Ni + Al ₂ O ₃ (рифленая пластинка)	0,60	0,63	0,66	0,67

На всех электродах с ростом концентрации нитробензола величины смещения потенциалов адсорбции увеличиваются. Значение стационарных потенциалов адсорбции нитробензола на композит-

ных электродах изменяется в небольшом пределе — 0,67–0,78 В при концентрации нитробензола $7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Наибольшее значение стационарного потенциала наблюдается на композите со стальной сеткой. Таким образом, природа подложки не оказывает заметного влияния на адсорбционную способность к нитробензолу.

От потенциала, установившегося при адсорбции нитробензола, измеряли стационарные токи его электровосстановления. Величины удельных стационарных токов электровосстановления при различной концентрации нитробензола на композитных электродах приведены в таблице 5.

Т а б л и ц а 5

Зависимость величин удельных стационарных токов электровосстановления от потенциала композитного электрода, при различной концентрации нитробензола

E, В	J , мА/м ²			
	$C_{\text{нб}} \cdot 10^{-2}$ моль/л			
	1,0	2,5	5,0	7,5
Ni + Al ₂ O ₃ (рифленая пластинка)				
0,6	0,1	0,1	0,2	0,3
0,5	2,1	2,6	3,0	3,2
0,4	6,4	7,5	8,7	9,3
0,3	18,5	20,0	24,3	29,2
0,2	32,3	38,5	45,8	50,5
0,1	52,0	60,8	70,5	80,8
0	67,3	83,5	98,3	110,5
-0,1	80,0	96,8	120,6	130,8
-0,2	90,5	110,0	135,5	156,2
Ni + Al ₂ O ₃ (стальная сетка)				
0,7	0,1	0,1	0,2	0,2
0,6	3,2	4,0	4,8	5,0
0,5	9,6	10,2	11,6	12,8
0,4	19,5	20,7	22,3	25,0
0,3	35,0	45,0	49,5	52,2
0,2	58,5	61,2	70,8	81,5
0,1	70,8	80,6	98,5	112,8
0	81,3	112,5	128,3	125,3
-0,1	92,0	130,3	145,3	160,8
-0,2	100,8	148,5	160,2	180,3
Ni + Al ₂ O ₃ (никелевая сетка)				
0,7	0,1	0,2	0,1	0,2
0,6	1,0	1,3	1,3	1,4
0,5	4,6	5,3	6,1	6,2
0,4	11,1	16,5	18,2	19,4
0,3	30,2	43,8	49,5	50,5
0,2	49,8	60,1	73,4	83,4
0,1	61,4	80,7	100,9	110,5
0	70,2	100,5	120,3	132,3
-0,1	85,0	121,2	140,8	153,1
-0,2	96,5	130,8	157,6	169,3

Удельные стационарные токи восстановления нитробензола на изученных композитах наблюдаются уже в положительной области потенциалов. Величины токов электровосстановления заметно возрастают в области потенциалов выделения водорода 0-(-0,2) В. На всех электродах величина стационарного тока электровосстановления нитробензола увеличивается с ростом концентрации нитробензола. Наибольшее значение тока в отрицательной области потенциалов наблюдается у Ni + Al₂O₃ композита, осажденного на стальной сетке [6; 161–163].

Таким образом, природа подложки композитного электрода не оказала заметного влияния на его адсорбционную способность и электрокаталитическую активность в реакции восстановления нитробензола. Стальная сетка способствует формированию композита с большей поверхностью, чем другие изученные подложки.

Список литературы

- 1 Кириллос И.В. Электрокаталитическое гидрирование органических соединений. — Алма-Ата: Наука, 1990. — 284 с.
- 2 Патент США. № 4536259; Патент Японии. № 2907179.
- 3 Абрамзон О.С., Чернышов С.Д., Пшеничников А.Г. Удельная поверхность и токи обмена реакции ионизации — выделения водорода для различных никелевых катализаторов // Электрохимия. — 1986. — Т. 27, Вып. 12. — С. 1555–1558.
- 4 Петрий О.А., Васина С.Я., Жирнова М.И. Исследование модифицированных электрокатализаторов. Влияние адатомов на состояние адсорбированного водорода на поверхностном скелетном никеле. — М.: Электрохимия, 1990. — Т. 16. — С. 348–352.
- 5 Пшеничников А.Г., Кудрявцев З.И., Буркальцева Л.А., Жучкова Н.А., Шумилова Н.А. Исследование состояния поверхности никелевого электрода эллипсометрическим и потенциодинамическим методами. — М.: Электрохимия, 1998. — Т. 16. — С. 256–263.
- 6 Sagimbaeva A., Nurakhmetova A., Zhaksibayeva Zh., Manapov N. Electroreduction of nitrobenzene on (Ni + Al₂O₃)Pd and Ni + (3 % Pd/Al₂O₃) electrodes-catalysts // Science and Education in XXI century: Intern. Conf. — Bozeman, Montana, USA, 2014. — P. 161–163.

А.Е. Сағымбаева, Ж.М. Жақсыбаева, Г.С. Камиева, Ж.Ж. Жұмағалиева

Электрод материалының композиттің электркаталитикалық белсенділігіне әсері

Мақалада композитті электродтың электркаталитикалық белсенділігіне электрод материалының әсері зерттелген. Ni + Al₂O₃ композитті электродының электркаталитикалық қасиетіне металдық пластинканың әсерін анықтау үшін болат, никельді торлы және рифленген пластинкалар таңдап алынды. Бұл электродтардың беттік қабаты анықталды, барлық электродтарда нитробензолды электрототықсыздандыру кезінде стационарлы тоқтың жоғарғы мәні болат пластинкаға отырғызылған Ni + Al₂O₃ электродында байқалды.

A.E. Sagimbayeva, Zh.M.Zhaksibayeva, G.S. Kamieva, Zh.Zh.Zhumagalieva

Influence of a material of an electrode on electrocatalytic activity of a composite

In article influence of a material of an electrode on electrocatalytic activity of a composite is studied. For research of influence of the nature of a substrate on electrochemical properties of nickel composite electrode Ni + Al₂O₃ have been chosen a steel and nickel corrugated plate. Were defined a true nickel surface of these electrodes. The greatest value of a stationary current electroreduction nitrobenzene is observed at Ni + Al₂O₃ a composite besieged on a steel grid.

References

- 1 Kirilyus I.V. *Electro-catalytic hydrogenizing of organic compounds*, Alma-Ata: Nauka, 1990, p. 284.
- 2 Patent of USA, № 4536259; Patent of Japan, № 2907179.
- 3 Abramzon O.S., Chernyshov S.D., Pshenichnikov A.G. *Electrochemistry*, 1986, 27, 12, p. 1555–1558.
- 4 Petriy O.A., Vasina S.Ya., Zhirnova M.I. *Research of the modified electro-catalysts. Influence of ad-atoms on the state of the adsorbed hydrogen on a superficial skeletal nickel*, Moscow: Electrochemistry, 1990, 16, p. 348–352.
- 5 Pshenichnikov A.G., Kudryavtsev Z.I., Burkal'tseva L.A., Zhuchkova N.A., Shumilova N.A. Research is the state of electrode nickeliferous net, Moscow: Electrochemistry, 1998, 16, p. 256–263.
- 6 Sagimbaeva A., Nurakhmetova A., Zhaksibayeva Zh., Manapov N. *Science and Education in XXI century: Intern. Conf.*, Bozeman, Montana, USA, 2014, p. 161–163.