

А.А. Атчабарова, Р.Р. Токпаев, А.Т. Кабулов,
С.В. Нечипуренко, С.А. Ефремов, М.К. Наурызбаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы
(E-mail: azhar05@mail.ru)

Разработка электродов для электрохимических процессов на основе новых углеродсодержащих материалов

В статье рассмотрена возможность изготовления новых углеродсодержащих электродов из материалов на основе растительного сырья (абрикосовые косточки, скорлупа грецкого ореха) и продуктов обогащения шунгитовых пород месторождения «Бакырчик» Восточного Казахстана. Термическую обработку исследуемых материалов проводили методами гидротермальной и термической карбонизации в инертной среде аргона. Определены физико-химические характеристики материалов. Установлено, что более развитой удельной поверхностью обладают образцы на основе растительного сырья после гидротермальной карбонизации. Удельная поверхность электродного материала на основе абрикосовых косточек составляет 1295,0 м²/г, на основе минерального сырья — 153,4 м²/г. Разработаны углеродсодержащие электроды методом нанесения материалов на ИТО-стекло, которые были использованы для определения допамина методом циклической вольтамперометрии.

Ключевые слова: электрод, вольтамперограмма, шунгитовый материал, скорлупа грецкого ореха, абрикосовые косточки, гидротермальная карбонизация, термическая карбонизация.

Углеродные материалы широко используются при получении электродных, ионообменных, каталитических и других материалов. Их применение объясняется доступностью, возможностью иммобилизации их поверхности разнообразными функциональными группами, высокой электропроводностью, возможностью изменения пористости структуры. Электропроводность увеличивается при термической обработке и графитизации при выгорании аморфных компонентов исследуемых материалов.

В настоящей работе в качестве материалов для электродов использовали продукты обогащения шунгитовых пород месторождения «Бакырчик» Восточного Казахстана (содержание углерода 40,0 % масс) [1], а также скорлупу грецкого ореха и абрикосовые косточки, которые образуются в больших количествах при переработке фруктов и орехов в южных районах Казахстана и в соседних странах Центрально-Азиатского региона.

Материалы получали 2 методами:

1. Термическая карбонизация (ТК) проводилась в инертной среде аргона при температуре 700–800 °С в течение 1 ч.
2. Гидротермальная карбонизация (ГТК) проводилась при температуре 240 °С, давлении 20 бар, без доступа воздуха в течение 24 ч.

Полученные электродные материалы подвергались активации перегретым водяным паром при температуре 850–900 °С в течение 1 ч.

Удельную площадь поверхности и суммарный объем пор полученных сорбентов определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по стандартной методике исходя из данных по измерению изотерм адсорбции-десорбции азота при 77 К с использованием анализатора площади поверхности и размеров пор («Tristar II», Micromeritics, США) [2] (см. табл.).

Т а б л и ц а

Углеродсодержащие электродные материалы

Номер образца	Электродный материал	Удельная поверхность, м ² /г
1	Активированный карбонизат шунгитового концентрата (ТК 800 °С/1 ч)	153,4
2	Активированный карбонизат шунгитового концентрата (ГТК 240 °С/24 ч)	129,0
3	Активированный карбонизат скорлупы грецкого ореха (ТК 700 °С/1 ч)	423,4
4	Активированный карбонизат скорлупы грецкого ореха (ГТК 240 °С/24 ч)	570,8
5	Активированный карбонизат абрикосовых косточек (ТК 700 °С/1 ч)	505,7
6	Активированный карбонизат абрикосовых косточек (ГТК 240 °С/24 ч)	1295,0

Показано, что образцы на основе растительного сырья после гидротермальной карбонизации имеют более развитую поверхность.

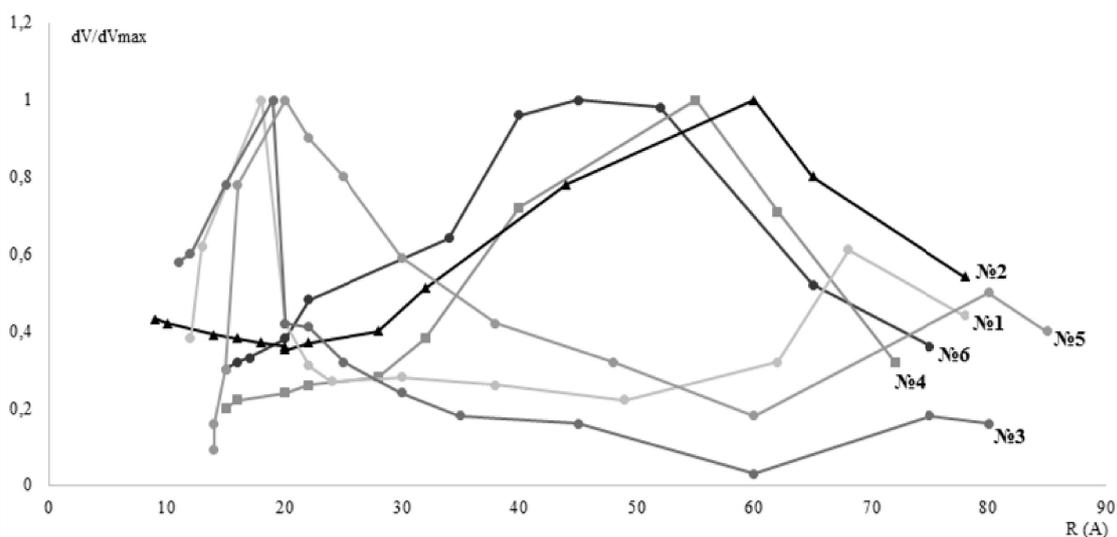


Рисунок 1. Распределение микропор по размерам

Как и следовало ожидать (рис. 1), более высокие значения удельной поверхности растительного сырья обусловлены наличием большого числа микропор. После термической карбонизации образуются микропоры размером $\sim 2-3$ нм, у образцов после гидротермальной карбонизации поверхность представлена микропорами размером $\sim 4-6$ нм.

Для мониторинга изменений в структуре молекулярных связей полученных электродных материалов была использована Раман-спектроскопия (рис. 2, 3).

Раман-спектры образцов снимали на сканирующем зондовом микроскопе «Ntegra Spectra» в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби с помощью нанесения образца в виде тонкой реплики на стеклянной подложке. При анализах использовался спектральный детектор CCD₃, длина волны $\lambda = 632,8$ нм (20 мВ), ширина спектральной линии составляла $2,08 \text{ см}^{-1}$, мощность излучения равнялась 7,41 мВ [3].

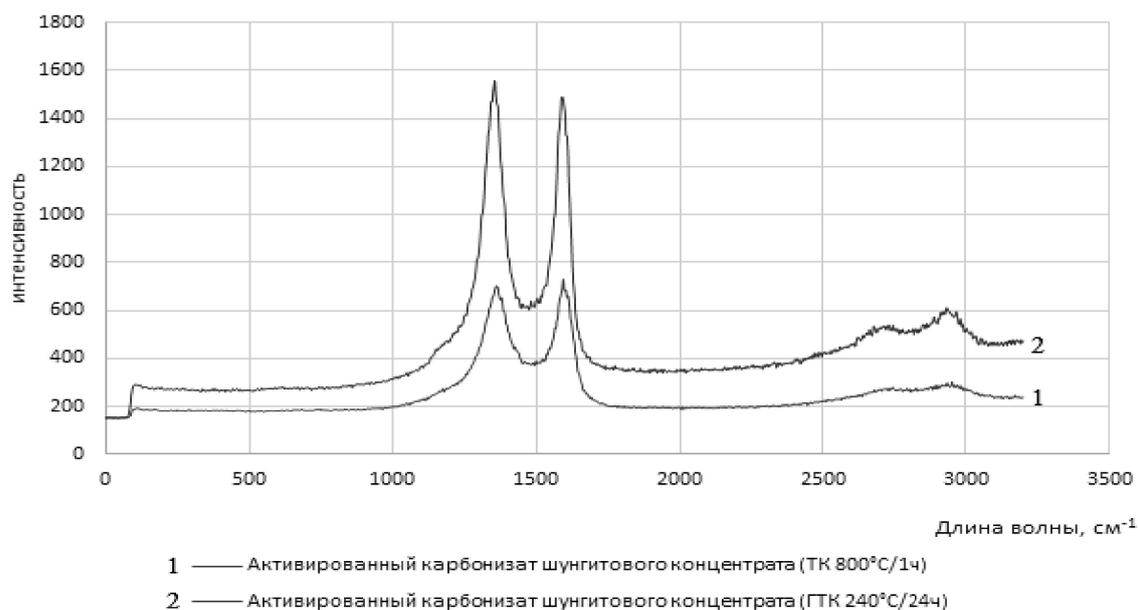


Рисунок 2. Раман-спектры электродных материалов из шунгитового концентрата

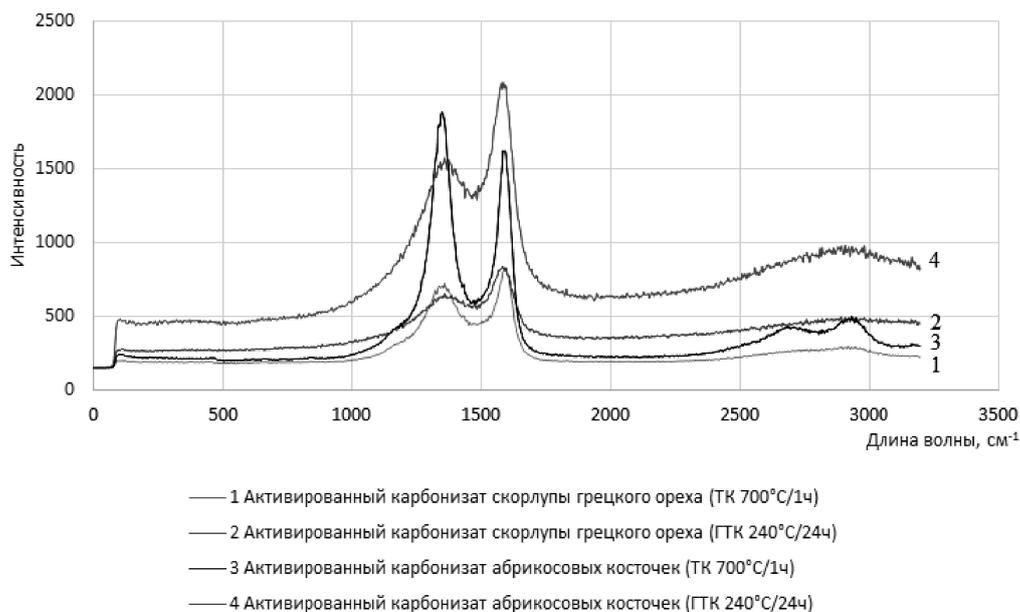


Рисунок 3. Раман-спектры электродных материалов на основе растительного сырья

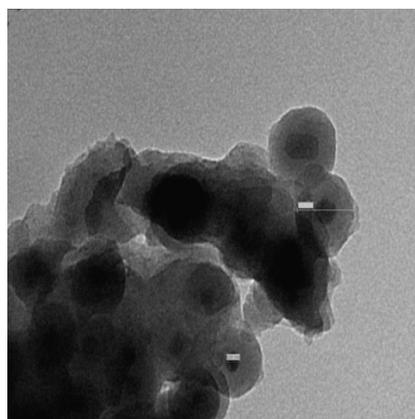
Анализ Раман-спектров электродных материалов из минерального сырья свидетельствует о наличии двух широких пиков с максимумами при $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к так называемым полосам D и G. Пики образцов, прошедших гидротермальную обработку, обладают большей интенсивностью. Сильные D и G-линии у образца после гидротермальной карбонизации характеризуют аморфную форму углерода.

Раман-спектры углеродных материалов на основе растительного сырья также имеют D- и G-линии при 1350 см^{-1} и 1600 см^{-1} . Образцы на основе активированных карбонизатов абрикосовых косточек характеризуются более интенсивными линиями, что свидетельствует о более аморфной структуре по сравнению с активированным карбонизатом скорлупы грецкого ореха.

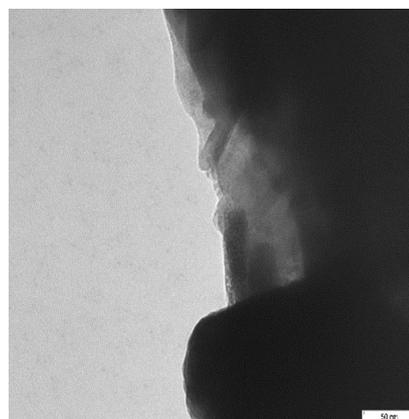
Полученные спектры типичны для структуры всех групп sp^2 -атомов в кольцах и цепях пика G, а также для колебаний sp^2 -атомов в кольцах и sp^3 -гибридизации атомов углерода D пика [4, 5].

Структура образцов была изучена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JEOL JEM-1011, США) (рис. 4).

Структура полученных образцов представлена частицами разнообразных геометрических форм: пленочные, удлинённые, зернистые и округлые. Размер частиц у образцов после термической карбонизации в среднем составляет 15–30 нм. Зернистые частицы имеют поперечник порядка 25 нм. Вероятнее всего, это углеродистые плёнки. Также можно заметить полупрозрачные округлые образования, которые имеют сходство с трансформированным «углеродистым веществом». Размеры частиц у образцов после гидротермальной карбонизации имеют более овальную форму в сравнении с образцами после термической карбонизации и составляют в среднем 10 нм.



а) образец № 1



б) образец № 2

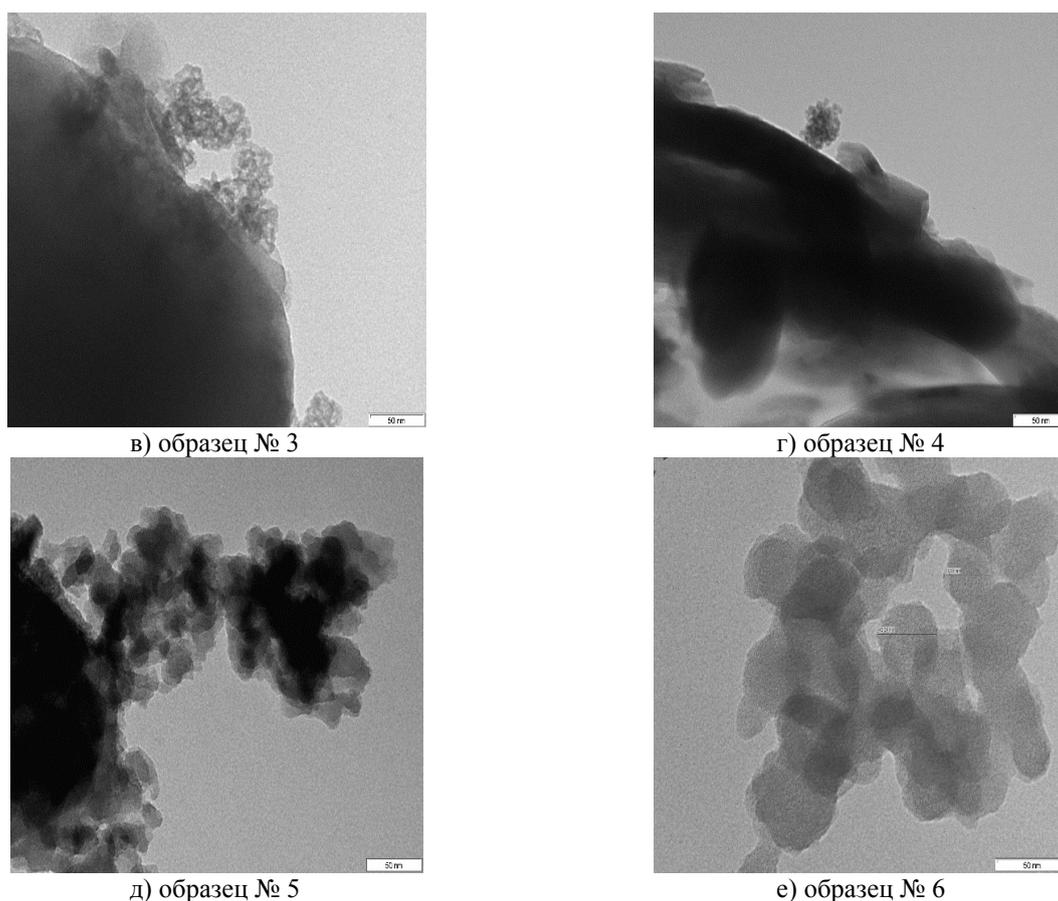


Рисунок 4. ПЭМ-снимки исследуемых образцов

Электроды получены методом нанесения исследуемого углеродсодержащего материала, растворенного в диметилформамиде, на покрытие на основе оксидов индия-олова (ITO-стекло). Получена серия электродов на основе исследуемых материалов (см. табл.).

Электроды апробированы для вольтамперометрического определения допамина (рис. 5, 6). Для проведения эксперимента использовали натрий-фосфатный буферный раствор (pH=7,4), в состав которого входят KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, NaCl , H_2O . В качестве «холодовой» линии приведена вольтамперограмма ITO-стекла (*).

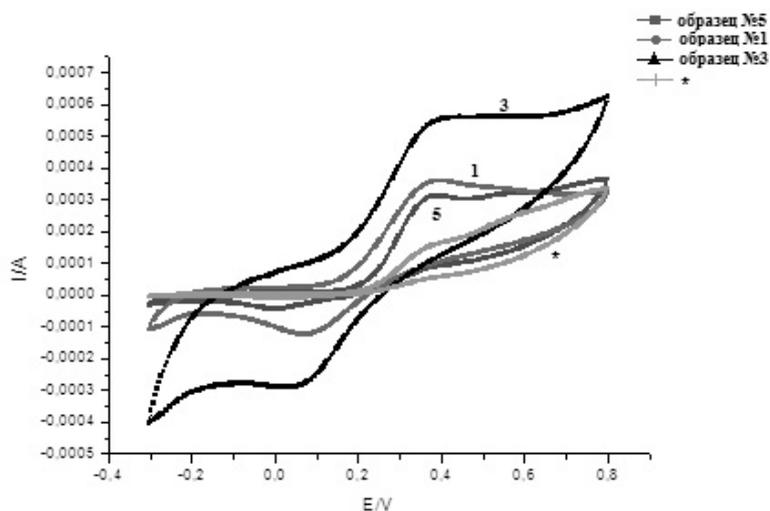


Рисунок 5. Циклические вольтамперограммы допамина на исследуемых электродах, полученных методом ТК

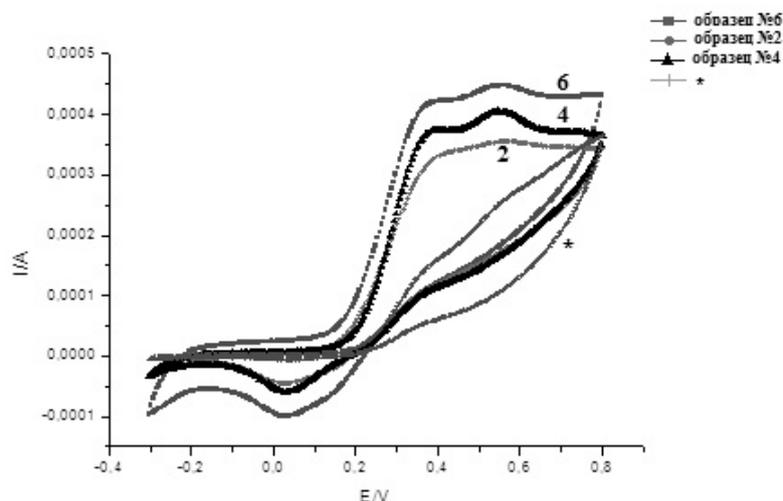


Рисунок 6. Циклические вольтамперограммы допамина на исследуемых электродах, полученных методом ГТК

По полученным кривым циклических вольтамперограмм можно сделать вывод о том, что на электродах, полученных методом ГТК 240 °С/24 ч, реакция определения допамина более ярко выражена, пики четко разделяются. Это связано с их большей удельной поверхностью по сравнению с электродами, полученными методом ТК 700–800 °С/1 ч.

Заключение

Получены и исследованы электроды из материалов на основе активированных карбонизатов абрикосовых косточек, скорлупы грецкого ореха и концентрата шунгитовой породы.

Термическую обработку образцов проводили методом карбонизации в инертной среде аргона и гидротермальной карбонизации ($p = 20$ бар, без доступа воздуха) с последующей активацией при температуре 850–900 °С в течение 1 ч.

Определена удельная поверхность полученных электродных материалов. Результаты исследования показывают, что образцы после гидротермальной карбонизации на основе растительного сырья обладают большей удельной поверхностью от 570,8 м²/г до 1295,0 м²/г.

Методом Раман-спектроскопии установлено, что образцы содержат два пика в области 1350 см⁻¹ и 1600 см⁻¹, которые соответствуют D и G полосам соответственно. Полученные спектры типичны для групп атомов, имеющих sp²-гибридизацию, о чем свидетельствуют интенсивность и ширина полос на Раман-спектрах.

Полученные образцы были апробированы для вольтамперометрического определения допамина. Проведенные исследования показали, что электроды на основе активированного растительного сырья обладают лучшим сигналом при определении допамина.

Список литературы

- 1 Нечипуренко С.В. Технология получения углеродсодержащих материалов и их использование в производственных процессах: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. — Алматы, 2007. — 127 с.
- 2 Вячеславов А.С., Померанцева Е.А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота: метод. разработка. — М.: Изд-во МГУ, 2006. — С. 30.
- 3 Zhi-Mei Li, Ning Zhang, Feng-Ting Li. Studies of the adsorption state of activated carbon by surface-enhanced Raman scattering // Applied Surface Science. — 2006. — Vol. 253, Iss. 5. — P. 2870–2874.
- 4 Isaac Childres, Luis A. Jauregui, Wonjun Park, Helin Cao, Yong P. Chen Raman spectroscopy of graphene and related materials. — Chapter 19. — P. 1–20.
- 5 Joe Hodkiewicz. Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy. — Application Note: 51901.

А.А. Атчабарова, Р.Р. Токпаев, А.Т. Кабулов,
С.В. Нечипуренко, С.А. Ефремов, М.К. Наурызбаев

Жаңа көміртек құрамды материалдар негізінде электрохимиялық процестерге арналған электродтарды дайындау

Мақалада өсімдіктекті шикізат (өрік дәнегі, грек жаңғағы қабығы) және Шығыс Қазақстан «Бақыршық» кен орнының шунгит жыныстарын байыту өнімдері негізінде жаңа көміртек құрамды электродтар дайындаудың мүмкіндіктері қарастырылды. Зерттелетін материалдардың термиялық өңдеуі гидротермалды карбонизация және аргонның инертті ортасында термиялық карбонизация әдістерімен жүргізілді. Материалдардың физика-химиялық сипаттамалары анықталды. Гидротермалды карбонизациядан кейінгі өсімдіктекті шикізат негізіндегі үлгілер біршама дамыған меншікті бетке ие екендігі анықталды. Өрік дәні негізіндегі электродты материалдың меншікті беті 1295,0 м²/г құрады, ал минералды шикізат негізіндегі электродты материалдың меншікті беті 153,4 м²/г. Материалдарды ITO-шыныға жағу әдісімен көміртек құрамды электродтар жасалынды. Олар допаминді циклді вольтамперометрия әдісімен анықтауға қолданылды.

A.A. Atchabarova, R.R. Tokpayev, A.T. Kabulov,
S.V. Nechipurenko, S.A. Yefremov, M.K. Nauryzbayev

Elaboration of electrodes for electrochemical processes based on new carbon-containing materials

In this paper, the possibility of producing new carbon-containing electrodes from materials based on plants (apricot pits, walnut shells) and enrichment products of shungite from «Bakyrchik» deposit (East Kazakhstan) were studied. The heat treatment of the materials carried out by hydrothermal carbonization and heat carbonization in an inert atmosphere of argon. The physico-chemical characteristics of the materials were studied. It was established that samples based on plant materials after hydrothermal carbonization have more developed surface area. The specific surface area of the electrode material based on apricot pits is 1295.0 m²/g and for sample based on mineral raw material is 153.4 m²/g. Carbon-containing electrodes were elaborated by deposition of materials on the ITO-glass that were used for the determination of dopamine by cyclic voltammetry.

References

- 1 Nechipurenko S.V. *The obtaining technology of carbon-containing materials and their using in the industrial processes*: dis. of the PhD in Technical Sciences: 05.17.01, Almaty, 2007, 127 p.
- 2 Vyacheslavov A.S., Pomerantseva E.A. *Measurement of surface area and porosity by capillary condensation of nitrogen*: Guidance paper, Moscow: Moscow State University Publ., 2006, p. 30.
- 3 Zhi-Mei Li, Ning Zhang, Feng-Ting Li. *Applied Surface Science*, 2006, 253, 5, p. 2870–2874.
- 4 Isaac Childres, Luis A. Jauregui, Wonjun Park, Helin Cao, Yong P. *Chen Raman spectroscopy of graphene and related materials*, 19, p. 1–20.
- 5 Joe Hodkiewicz. *Characterizing Carbon Materials with Raman Spectroscopy*, Application Note: 51901.