

УДК 541.138.3

О ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СУСПЕНЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА В СИСТЕМЕ АЛЮМОСИЛИКАТ–ВОДА

Першина Е.Д.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: katherinepersh@gmail.com*

Показана возможность реализации суспензионного электрода в водных суспензиях щелочных и кислых бентонитов, которая позволяет управлять электропроводящими и редокс свойствами минералов. Установлена высокая окислительная активность такой электрохимической системы. Обнаруженная активность является следствием реализации электрокаталитических эффектов, связанных с гидролитическими реакциями и диссоциативной адсорбцией воды и кислорода на частицах суспензии, и повышающих долю свободных протонов и активных форм кислорода.

Ключевые слова: суспензионный электрод, электрокатализ, электровосстановление кислорода, алюмосиликат, бентонит, вода.

PACS numbers: 82.45.-h, 82.47.-a

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире наблюдается дефицит воды, пригодной для поддержания основных жизненных функций живых организмов из-за постоянного увеличения ее потребления. Такая тенденция диктует создание новых эффективных способов очистки и обеззараживания воды с низкими затратами энергии. Одним из актуальных направлений таких исследований является электрохимическая генерация активных окислителей непосредственно в реакционной среде [1]. Для реализации подобных методов необходимы каталитические системы активные в реакциях восстановления кислорода. Традиционно для решения поставленных задач используются электроды-катализаторы на основе многокомпонентных композиционных систем платины или палладия с включением переходных 3-d металлов. Однако они проявляют достаточно низкую активность на фоне высоких энергозатрат [2, 3]. Поэтому привлекательными становятся суспензионные системы, в которых наблюдаются явления разряда емкости частиц суспензии при столкновениях с поляризуемым от внешнего источника электродом, как в равновесных, так и в неравновесных условиях. При хорошем контакте с токосъемником частицы суспензии успевают принять потенциал электрода, что приводит к многократному увеличению тока обмена и резкому возрастанию концентрации электрохимически генерируемых продуктов [4].

Поэтому целью работы было получение и математическое описание электрохимических суспензионных систем на основе природных алюмосиликатов в реакции восстановления кислорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В эксперименте использовались водные суспензии природного (Дашуковского месторождения (Украина): глина бентонитовая С4Т₂К, ГОСТ 28177-89, размер частиц менее 100 мкм) и модифицированного бентонита в дистиллированной воде. Модификацию бентонита проводили разбавленной Н₃РО₄ до рН≈3. Бентонит являлся дисперсной фазой в 1, 0,5 и 0,1% водных суспензиях, которые готовились с использованием орбитального миксера IKA MS 3 Basic (Германия). В качестве среды использовалась бидистиллированная вода, которая проходила дегазацию кипячением в течение 2,5–3 ч с обратным холодильником, выполненным из тефлона, затем охлаждалась до 20±2 °С и насыщалась кислородом воздуха барботажем в течение 2–3 ч.

Электрохимические характеристики водных суспензий изучали методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии импеданса на инертных платиновых электродах. Вольтамперные характеристики суспензий снимали на потенциостате ПИ-50-1 со скоростью развертки 10 мВ/с в стационарных условиях, а также при протоке жидкости со скоростью 6 см/с. Развертку осуществляли по циклу: в анодную сторону до +0,8 В относительно стационарного потенциала $E_{ст}$, а затем – в катодную до –0,6 В относительно $E_{ст}$. В качестве рабочего электрода использовался микрозонд для сканирования суспензионных систем, который размещался на изолированном токоподводе с плотно подведенным капилляром хлорсеребряного электрода сравнения. Зонд выполнен в виде Pt-сферы с диаметром 1,1 мм. Используемая конструкция позволила устранить омические потери в разбавленных растворах. Значения потенциалов приведены в шкале водородного электрода.

Электропроводность растворов определяли по спектрам импеданса. Они получены на электрохимическом модуле Autolab-30, EKOchemie BV, the Netherlands, оснащенный модулем FRA (Frequency Response Analyzer). Образцы помещали в симметричную ячейку с платиновыми электродами площадью по 4 см² на расстоянии 1 см. Измерения проводили в диапазоне частот от 0,001 Гц до 1,0 МГц с амплитудой одиночного импульса ±5 мВ. Управление модулем осуществлялось программами Autolab 4.7 с обработкой данных в пакете ZView 2.0 методом комплексных амплитуд. Изменение энергетических характеристик рассчитано по модельным эквивалентным схемам спектров импеданса исследуемых систем.

Размер частиц суспензии определялся седиментационным анализом. Расчет размера частиц проводился по уравнению: $r = \sqrt{\frac{KH}{\tau}}$, где $K = 9\eta/2g(\rho - \rho_0)$ – постоянная, зависящая от свойств частицы и дисперсионной среды, r – радиус частицы, H – высота столба суспензии, τ – время, η – вязкость дисперсионной среды, ρ и ρ_0 – плотность воды и частиц бентонита. Плотность природного бентонита составила – 1,985 г/см³, модифицированного – 1,910 г/см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установленный средний размер элементарных частиц суспензии от 4 до 6 мкм, что намного больше толщины приграничного слоя электролита, который составляет примерно 0,1–2 мкм [4]. В этом случае частицы "зависают" в потоке электролита. В

таких суспензиях зарядение частиц на токосборнике протекает намного быстрее, чем перенос в объеме, $t_c \gg t_d$ и тесно связано со стадией взаимного обмена частиц зарядами, $t_c \cong t_i$. При хорошем контакте с токосъемником частицы успевают принять потенциал электрода, и в этом случае суспензионный электрод работает как обычный электрод с током обмена, увеличенным в $\frac{g\sigma}{S}$ раз. где g – навеска порошка суспензии, σ удельная поверхность порошка, S – рабочая поверхность токосъемника. Такая зависимость характерна для частиц суспензии, обладающих металлическим типом проводимости.

В суспензиях полупроводящих частиц, какими по своей природе являются алюмосиликаты, возможна реализация двух типов проводимости (электронного или протонного) при условии активного участия среды (воды) в процессе зарядения поверхности. С другой стороны, если частицы суспензии при столкновении с электродом принимают равновесный потенциал, что происходит при многократном превышении времени столкновения с собственно электрохимической реакцией, гальваностатический переход становится не возможным [4, 5]. Для устранения этого эффекта необходимо применение стационарного гидродинамического режима ($\tau = const$), в котором связь между током и перенапряжением приобретает линейный характер при любых значениях $\overline{\Delta\varphi}$. Таким образом, в суспензиях алюмосиликатов возможно ожидать реализацию суспензионного протонного электрода при выполнении следующих условий: 1 – дисперсная фаза должна активно взаимодействовать с водой с образованием протонов; 2 – материал дисперсной фазы должен обладать высокой удельной поверхностью; 3 – для ускорения времени зарядения частицы дисперсной фазы необходимо наличие стационарного гидродинамического режима.

Применяя теорию полупроводникового электрода [6] к исследуемым суспензионным системам, уточним механизм зарядения суспензионной частицы в присутствии электролитов и растворенного кислорода. В результате получаем следующую схему зарядения частиц суспензии (схема 1): 1 – зарядение при столкновениях с поляризуемым от внешнего источника электродом; 2 – зарядение в результате обмена между адсорбированными ионами на поверхности частицы суспензии; 3 – перенос зарядов к адсорбированным молекулам и ионам на поверхности частицы. Все процессы зарядения обратимы и находятся в постоянном взаимодействии. Поэтому средний заряд, приобретаемый всей суспензией при одном эффективном соударении с учетом стадий разряда-ионизации на поверхности частицы:

$$\overline{\Delta q_i} = \sum_i \overline{\Delta q_i} \quad (1)$$

где $i=7$ в соответствии со схемой, должен увеличиться минимум в 7 раз, при условии совпадения зарядов электрода и заряженных частиц у поверхности электрода и будет зависеть от структуры адсорбционного слоя на поверхности частицы и собственно от площади этой поверхности. Зависимость от площади

поверхности приводит к выводу, что чем больше площадь поверхности, тем меньше должна быть концентрация дисперсной фазы.

В соответствии с теорией суспензионного электрода [5], увеличение силы тока в дисперсной фазе возможно при условии малых значений диэлектрической проницаемости суспензий

$$I_m = \rho_m^{-1} (dE_m / dx - (dE_s / dx)(\epsilon^{1/3} - 1)\epsilon^{1/3}) \quad (2)$$

где ρ_m^{-1} – удельная электропроводность, dE_m / dx – изменение потенциала дисперсной фазы, E_s / dx – изменение потенциала единичной частицы суспензии, ϵ – диэлектрическая проницаемость суспензии.

В случае гидролиза поверхности алюмосиликата диэлектрическая проницаемость среды резко снижается [7], а присутствие растворенного кислорода приводит в действие силы зеркального изображения.

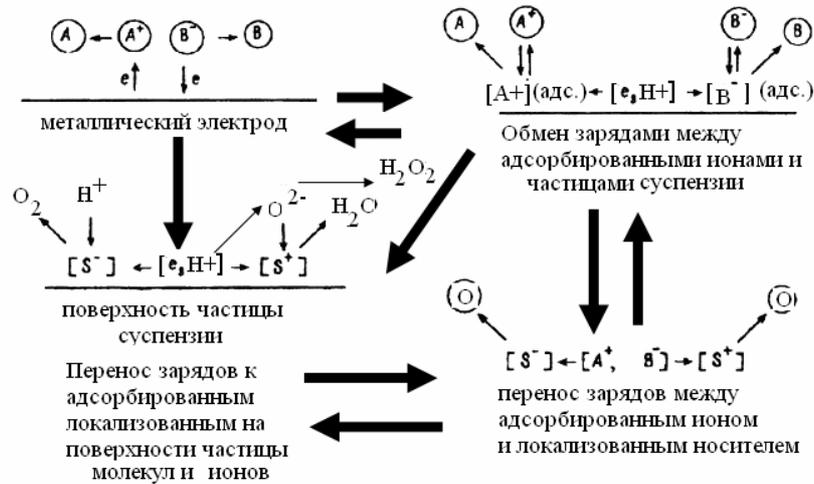


Схема 1. Схема формирования суспензионного электрода в системе алюмосиликат \ вода.

Учитывая расстояние λ , на которое выталкиваются ионы от поверхности воды в объеме силами зеркального изображения, получаем зависимость:

$$(\epsilon^{1/3} - 1)\epsilon^{1/3} = \frac{4kT\lambda}{e^2 Z_i^2} \quad (3)$$

где eZ_i – заряд иона, k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. При подстановке уравнения 3 в 2 получаем:

$$I_m = \rho_m^{-1} \left(dE_m / dx - (dE_s / dx) \frac{4kT\lambda}{e^2 Z_i^2} \right) \quad (4)$$

Полученная зависимость показывает влияние границы раздела вода/кислород на силу тока в дисперсной фазе, и влияние заряда и природы ионов на его величину. При этом диэлектрическая проницаемость среды уже не влияет на величину силы

тока на поверхности дисперсной фазы. А это значит, что стадия заряжения проходит на расстоянии действия поверхностных сил и в ней активно участвуют ионы. В условиях гидролиза поверхности алюмосиликата такими ионами будут H^+ и OH^- . Таким образом варьирование этих ионов у поверхности алюмосиликата позволит повышать токовую компоненту либо в катодном, либо в анодном пространстве, то есть усиливать или ослаблять реакции восстановления кислорода.

Если предположить ряд последовательных столкновений в одномерной цепочке частиц (схема 1) при поляризации вдали от равновесия, то в этом случае можно использовать ступенчатую зависимость, описывающую распределение потенциала дисперсной фазы E_m по координате линий тока с учетом величины действия поверхностных сил:

$$\rho_m = 0.446 \frac{4kT\lambda}{e^2 Z_i^2} / U_p C \quad (5)$$

где U_p – скорость движения частицы суспензии, C – емкость двойного электрического слоя на поверхности частицы.

Полученная зависимость указывает на образование слоя, в котором существуют агрегаты частиц, участвующие в движении и переносе заряда как единое целое.

В соответствии с предложенным механизмом и с учетом того, что основным носителем заряда будет протон, следует ожидать возрастания анодных токов в подобных системах. Это предположение было подтверждено вольт-амперометрическими исследованиями (рис. 1) разбавленных суспензий природного ($pH \approx 8$) и модифицированного бентонитов ($pH \approx 3$) в интервале температур от 17 до 35 °С, в которых анодные токи в модифицированном образце возрастали более чем в 2 раза, что находится в соответствии с уравнением 4, а также наблюдалось смещение стационарных потенциалов в анодную сторону с одновременным возрастанием предельных анодных токов (рис. 2).

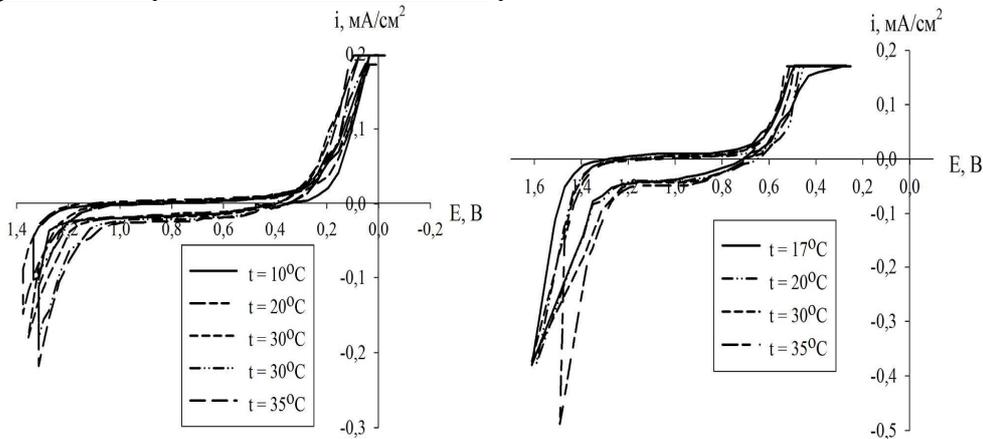


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы 0.5% суспензии алюмосиликата $S4T_2K$ ($pH \approx 7,8$) (а) и фосфатированного алюмосиликата $S4T_2K$ ($pH \approx 4$) (б) при различных температурах.

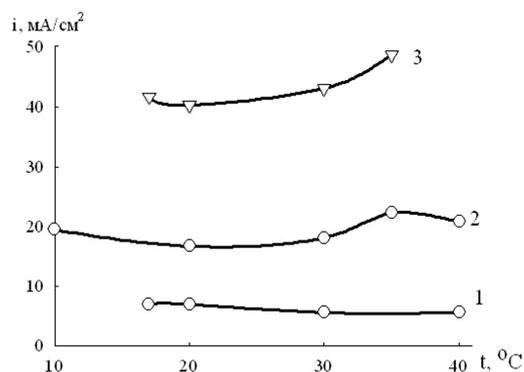


Рис. 2. Зависимость предельных токов генерации активных форм кислорода в различных системах от температуры. 1 – дистиллированная вода, 2 – 0,5% суспензия алюмосиликата, 3 – 0,5% суспензия модифицированного алюмосиликата

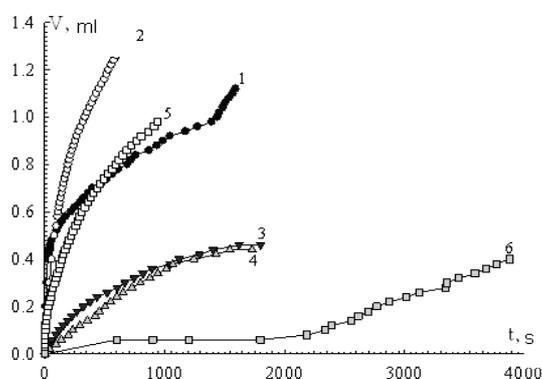


Рис. 3. Кинетика распада 3% раствора H_2O_2 в суспензиях алюмосиликатов при УФ-облучении: 1 – 0,5% суспензия бентонита pH 8 безУФ; 2 – 0,5 % суспензия бентонита (pH=8) при УФ; 3 – 0,5 % модифицированного бентонита (pH=3) без УФ, 4 – 0,5 % модифицированного бентонита (pH =3) с УФ; 5 – УФ распад 3% водной H_2O_2 ; 6 – распад 3% H_2O_2 без УФ.

Одной из характеристик суспензионного электрода в рассмотренной схеме служит диссоциативная адсорбция, которая одновременно может рассматриваться в качестве активационной компоненты при каталитической реакции на поверхности частицы суспензии. Дисперсная фаза каталитически активна в реакциях распада или образования пероксида водорода. Протоны, адсорбированных на поверхности частиц, и подвижные электроны также определяют и фотохимическую активность системы (рис. 3). Таким образом, суспензионный электрод является и каталитической системой, которая может эффективно использоваться для электрохимического получения активных окислителей и восстановителей непосредственно в реакционной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования доказали возможность реализации суспензионного электрода в суспензиях щелочных и кислых бентонитов и возможность управления электропроводящими и редокс свойствами минералов. Установлено, что высокая окислительная активность является следствием реализации электрокаталитических эффектов, связанных с гидролитическими реакциями и диссоциативной адсорбцией воды и кислорода на частицах суспензии, что повышает долю свободных протонов и активных форм кислорода.

Список литературы

1. Корниенко В.Л. Электросинтез в пористых гидрофобизированных электродах / В.Л. Корниенко, Г.А. Колягин // Российский химический журнал. – 2005. – Т. 49. № 5. – С. 129–136.
2. Пирский Ю.К. Кислородсодержащие комплексные соединения 3d металлов как прекурсоры электрокатализаторов восстановления кислорода / Ю.К. Пирский, В.С. Кублановский // Вестн. Харьк. гос. политехн. ун-та – 2008. № 15. – С. 82–87.
3. Пирский Ю.К. Синтез и формирование активных центров кислородных электрокатализаторов содержащих углерод, азот и 3d-металл / Пирский Ю.К. // Вопросы химии и химической технологии, 2011, № 4(2). – С. 126–128.
4. Лосев А.В. Суспензионный и псевдооживленный электрод / А.В. Лосев, О.А. Петрий // в сб.: Итоги науки и техники, Электрохимия. – 1979. – Т. 14. – С. 120–167.
5. Oman S.F. Electrode Potential in Suspensions Interpreted as a Mixed Potential / S.F. Oman // Acta Chim. Slov. – 2004. – Vol. 51. – P. 189–201.
6. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М. : Химия, Колос, 2006. – 623 с.
7. Pershina K.D. Conductivity of aqueous Suspensions of Aluminosilicates / K.D. Pershina, V.V. Kokhanenko, L.N. Masluk [et al.] // Surface Engineering and Applied Electrochemistry.– 2011. – Vol. 47, No. 5. – p. 441–445.

Першина К.Д. Про можливість формування суспензійного електроду в системі алюмосилікат-вода. / К.Д. Першина // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 293-300.

Показана можливість реалізації суспензійного електроду у водних суспензіях лужного і кислого бентоніту, яка дозволяє управляти електропровідними і редокс властивостями мінералів. Встановлено висока окислювальна активність такої електрохімічної системи, котра є наслідком реалізації електрокаталітичних ефектів, пов'язаних з гідролітичними реакціями і диссоціативною адсорбцією води і кисню на частках суспензії, що підвищує долю вільних протонів і активних форм кисню.

Ключові слова: суспензійний електрод, електрокаталіз, електровідновлення кисню, алюмосилікат, бентоніт, вода.

ON POSSIBILITY OF SLURRY ELECTRODE FORMATION IN THE ALUMOSILICATE – WATER SYSTEM

Pershina K.D.

*Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Ukraine
e-mail: katherinepersh@gmail.com*

Today's world there is a shortage of water suitable for borrowing the basic life functions of living organisms, due to the constant increase in its consumption. This trend dictates

the creation of new and effective methods of purification and disinfection of water with low energy costs. One of the important areas of research is the electrochemical generation of active oxidant directly into the reaction medium [1]. To implement these methods catalytic systems active in the reduction of oxygen are necessary. Traditionally, for this task electrodes - catalysts are used. They represent multicomponent composite systems based on platinum or palladium, with the inclusion of 3-d transition metals. However, they exhibit a sufficiently low activity and need high energy consumption [2, 3].

The possibility of slurry electrode formation in aqueous suspensions of alkaline and acid bentonite was shown. Such electrode is implemented by reacting between the surface of the aluminosilicate and water in the presence of a metal electrode (Pt). Pt electrode has only a charging function. The total potential of such system can be considered to be a sum of stages of potentials formation wherein the adsorption, ionization and redox reaction step occur. The theory of formation of a slurry electrode in aqueous suspensions of aluminosilicates with a high proton mobility is proved. Installed dependence shows influence of the water / oxygen interface, the charge and the nature of the ions on the magnitude of electric current in the dispersed phase. Mathematically is proven, that the dielectric constant of the medium has no influence on the current at the surface of the dispersed phase. This means that the step of charging takes place at a distance of surface forces action and to participate. This action is carried out with the participation of actively H^+ and OH^- ions. Thus the variation of these ions at the surface of aluminosilicates will increase the electric current or in the cathode or the anode media, therefore it will be strengthen or weaken the oxygen reduction reaction. Based on this approach, a scheme of slurry electrode implementation proposed.

In accordance with the proposed mechanism and taking into account that the main charge carrier is a proton, increasing anode current in such systems could be expected. The expected effect is fixed experimentally using voltammetry. One of the characteristics of the suspension electrode is the dissociative adsorption, which also may be considered as activation of the catalyst components in the reaction on the surface of the suspension particle. Thus, the suspension electrode is an active catalyst system, which can be effectively used for the electrochemical production of active oxidizing and reducing agents directly into the reaction medium.

This study demonstrated the feasibility of a suspension electrode in suspensions of alkaline and acid bentonite, which permits management of conductive and redox properties of minerals. Found that a high oxidative activity is a consequence of the electrocatalytic effects associated with hydrolytic reactions, and the dissociative adsorption of oxygen and water on the particles of slurry, which increases the proportion of free protons and reactive oxygen species.

Поступила в редакцию 23.08.2013 г.