

УДК 544.65

**Т.В. ФІЛІПЧУК, Я.Ю. ТЕВТУЛЬ**, док. хім. наук,  
ЧНУ ім. Ю. Федьковича

## **ЕЛЕКТРОХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ГРАФІТУ**

Досліджено інтеркаляцію гідросульфатів-іонів у модифіковані платино-графітові електроди з водних розчинів сульфатної кислоти з концентрацією 5 моль/л. Визначені параметри процесів інтеркаляція – деінтеркаляція.

Intercalation of hydrosulphate-ions in the modified electrodes of platino-graphites from water solutions of sulfate acid of concentration 5 mol/liter was studied. The parameters of processes of intercalation – deintercalation was found out.

Створення нових електродних матеріалів на основі графіту, вивчення їх характеристик та впровадження в технологічний процес – актуальна проблема сьогодення. Відомі модифіковані карбонові електроди розроблені для використання у багатьох галузях промисловості.

Вивченню інтеркаляції іонів у графітову структуру присвячено низку робіт [1 – 8]. Описано [4] застосування електроду з 80 % вмістом природного графіту та 20 % поліпропілену. Ведуться дослідження у напрямку створення інтеркальованих графітових електродів у вигляді суспензій [5]. Однак, наявність широкого кола карбонових матриць, різноманітних можливостей їх інтеркаляції, створює передумови для розробки нових модифікованих графітових матеріалів.

Мета роботи – визначення електрохімічних параметрів процесів інтеркаляції та деінтеркаляції у розчині сульфатної кислоти з використанням електроду на основі графіту. Для досягнення мети використано метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА).

Робочим слугував розроблений нами електрод: порошкоподібний графіт тигельний нанесено на пористу платину методом натирання. Електрод порівняння – хлорсрібний. Концентрація розчину сульфатної кислоти – 5 моль/л. Вольтамперні дослідження проводили з допомогою потенціостату ПИ-50-1.1, програматора ПР-8 та двохкоординатного реєструючого пристрою ЛКД-4.

Циклічні вольтамперні криві (ЦВАК) записували, змінюючи анодну поляризацію в межах від 0 до + 1200 мВ [9] зі швидкістю розгортки потенціалу  $- 5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}$  В/с. На катодній гілці ЦВАК потенціал робочого електроду змінювали від +1200 до 0 мВ з такою ж швидкістю розгортки як і на анодній ділянці.

Отримано ЦВАК і визначено потенціал початку інтеркаляції  $\phi_{\text{поч(А)}}$  та деінтеркаляції  $\phi_{\text{поч(К)}}$ , потенціали піків для катодного  $\phi_{\text{макс(К)}}$  та анодного  $\phi_{\text{макс(А)}}$  процесів, величини струму максимумів інтеркаляції  $I_{\text{макс(А)}}$  та деінтеркаляції  $I_{\text{макс(К)}}$ . Проаналізовано залежність цих параметрів від кількості нанесеного графіту.

Робочий електрод виготовляли так: проводили платикування платинового електроду протягом 1 години, порошковий графіт тигельний втирали в пористу платину.

Попередньо проведено вольтамперні дослідження з електродом, покритим пористою платиною без графіту. Не виявили будь-якої залежності величини струму від потенціалу робочого електроду. Після нанесення графітового порошку одержали типові ЦВАК (рис. 1).

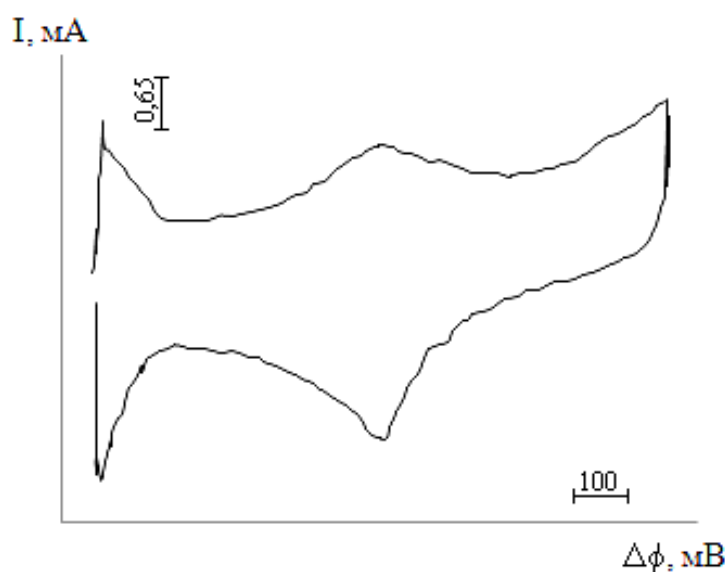


Рис. 1. Циклічна вольтамперна крива для процесів інтеркаляції та деінтеркаляції на платино-графітовому електроді у 5 М розчині сульфатної кислоти.  $S_{\text{розг}} = 5 \cdot 10^{-2}$  В/с

Встановлено, що збільшення вмісту графіту не впливає на потенціал початку інтеркаляції та потенціали максимумів інтеркаляції і деінтеркаляції, але суттєво впливає на потенціал початку деінтеркаляції та величину струму деінтеркаляції. Вона зростає зі збільшенням кількості графіту. Порівнюючи

піки на ЦВАК, виявлено майже в два рази більшу величину струму катодної ділянки, порівняно з анодною.

Виявлено, що зі збільшенням кількості циклів “інтеркаляція-деінтеркаляція” різниця потенціалів початку та максимуму струму деінтеркаляції збільшується (рис. 2). Величина струму піку анодного процесу практично не залежить від кількості циклів. Для катодного процесу спостерігається незначне збільшення величини струму максимуму.

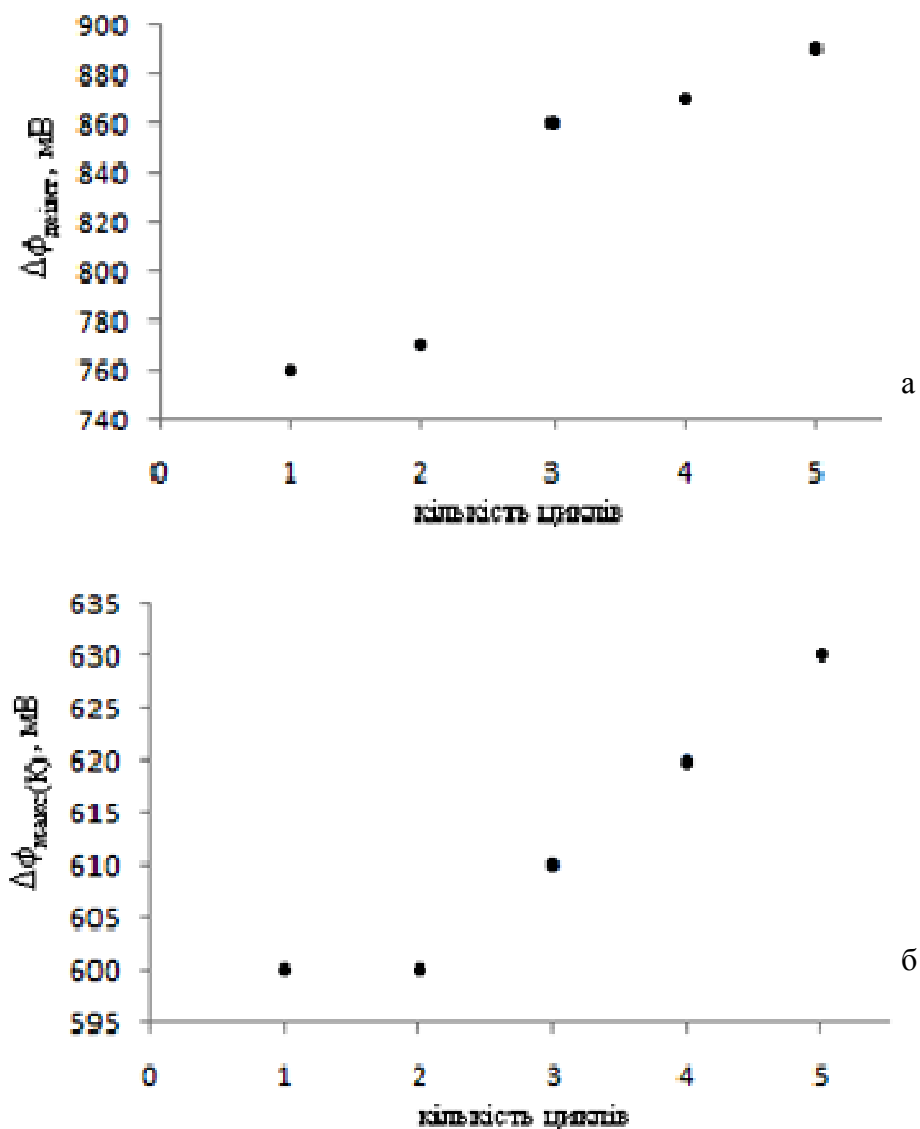
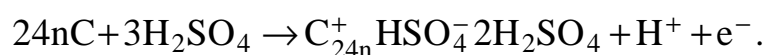


Рис. 2. Залежність зміни потенціалів початку деінтеркаляції (а) та максимуму струму деінтеркаляції (б) від кількості циклів “інтеркаляція-деінтеркаляція”

Форма ЦВАК залежить від швидкості розгортки потенціалу. Особливо це стосується анодної ділянки кривої. Чіткий максимум інтеркаляції отримали для швидкостей розгортки потенціалу  $2 \cdot 10^{-2}$  та  $5 \cdot 10^{-2}$  В/с. Катодний пік чітко виражений для  $S_{\text{розг}} = 5 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-2}$  В/с. Потенціали початку і максимумів інтеркаляції та деінтеркаляції не залежать від швидкості розгортки потенціалу.

Враховуючи наявну в літературі інформацію [10, 11], вважаємо, що відбувається впровадження гідросульфат-іона в прошаркову графітову структуру. У 5 М розчині сульфатної кислоти переважають  $\text{HSO}_4^-$  (70 % від загальної кількості іонів).

Електрохімічну інтеркаляцію гідросульфат-іонів у графіт в сульфатній кислоті описують рівнянням:



Молекули кислоти, що входять до складу інтеркалату, співвпроваджуються за наявності водневих зв'язків. У розведених розчинах сульфатної кислоти співвпроваджуватися можуть також і молекули води.

Порівняно потенціали початку та максимуму струму інтеркаляції та деінтеркаляції в тверді електроди з графіту тигельного [9] для 5 М розчину сульфатної кислоти та відповідні потенціали з використанням платинографітового електроду. Значення  $\Phi_{\text{поч(А)}}$ ,  $\Phi_{\text{поч(К)}}$ ,  $\Phi_{\text{макс(А)}}$ ,  $\Phi_{\text{макс(К)}}$  не залежать від типу електроду. Форми ЦВАК за однакових умов подібні.

**Висновки.** Встановлено, що збільшення вмісту графіту на модифікованому платиновому електроді не впливає на потенціал початку інтеркаляції та потенціали максимумів інтеркаляції та деінтеркаляції, але суттєво впливає на потенціал початку деінтеркаляції та величину струму деінтеркаляції.

Виявлено, що зі збільшенням кількості циклів “інтеркаляція-деінтеркаляція” різниця потенціалів початку та максимуму деінтеркаляції збільшується.

Значення потенціалів початку та максимуму струму інтеркаляції та деінтеркаляції для твердого графіту тигельного і модифікованого платинографітового електроду збігаються.

**Список літератури:** 1. Ионов С. Г. Аллотропные модификации углерода / С. Г. Ионов, В. А. Налимова // Энциклопедия. – М. : Изд. дом Магистр-пресс., 2000. – Т. 6: Общая химия. – С. 202 – 208.  
2. Rudorff W. Uber Graphitsalze / W. Rudorff, U. Hofmann // Z. Anorg. Chem. – 1938. – В. 238, № 1. –

S. 1 – 50. **3.** Beck F. Galvanostatic cycling of graphite intercalation electrodes with anions in aqueous acids / Beck F., Krohn H., Kaiser W. // J. Appl. Electrochem. – 1982. – V. 12. – № 5. – P. 505 – 515. **4.** Beck F. Reversible electrochemical intercalation of anions in graphite electrodes / F. Beck, H. Krohn // J. Electrochem. Society. – 1983. – P. 574 – 594. **5.** Забудьков С. Л. Катодные и анодные процессы при электрохимическом окислении дисперсного графита в нитратсодержащих электролитах. Автореф. дис. канд. хим. наук / Саратовский государственный технический университет. – Саратов, 2006. – 17 с. **6.** Шорникова О. Н. Интеркалирование графита в системах графит – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – R (R – H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH) / О. Н. Шорникова, Н. Е. Сорокина, Н. В. Максимова, В. В. Авдеев // Неорганические материалы. – М. : МАИК „Наука интерпериодика”, 2005. – Т. 41. – № 2. – С. 162 – 169. **7.** Noel M. Electrochemistry of graphite intercalation compounds / M. Noel, R. Santhanam // Journal of Power Sources. – 1998. – P. 53 – 65. **8.** Трифонов А. И. Электрохимический синтез терморасширяющихся соединений графита с серной кислотой: Автореф. дис. канд. тех. наук / Технологический институт СГТУ. – Саратов, 2004. – 21 с. **9.** Тевтуль Я. Ю. Електрохімічні параметри інтеркаляції графітових електродів / [Я. Ю. Тевтуль, Т. В. Філіпчук, Б. І. Марковський, І. В. Синчук] // УХЖ. – К. : ІЗНХ, 2003. – Т. 69. – № 8. – С. 110 – 113. **10.** Дядин Ю. А. Графит и его соединения включения / Ю. А. Дядин // Соросовский образовательный журнал. – К.: КЭКЦ, 2000. – Т. 6, № 10. – С. 43 – 49. **11.** Робинзон Р. Растворы электролитов / Р. Робинзон, Р. Стокс. – М. : Изд. иностранной литературы, 1963. – 451 с.

Надійшла до редколегії 14.05.09

УДК 620. 197. 3

**С.В. ФРОЛЕНКОВА, М.І. ДОНЧЕНКО**, докт. техн. наук,  
**О.Г. СРІБНА**, канд. техн. наук, **Р.М. РЕДЬКО**

## **ГАЛЬМУВАННЯ КОРОЗІЇ СТАЛІ В СЛАБОКИСЛИХ НІТРАТНИХ РОЗЧИНАХ ШЛЯХОМ ХІМІЧНОЇ ПАСИВАЦІЇ**

Досліджено електрохімічну поведінку сталі в слабо кислих нітратних розчинах, що містять добавки оксоаніонів. Показано, що методом хімічної пасивації під дією оксоаніонів можна досягти ефективного захисту сталі від корозії. Суміш броматів та молібдатів у нітратних розчинах практично повністю захищає сталь від корозії.

The electrochemical behaviour of mild steel in weak-acid solution with oxoanion additives has been investigated. It was shown, that effective corrosion protection of steel is achieved by chemical passivation under oxoanion's action. Introduction of bromates and molibdates mix into nitrate solution results in total corrosion protection of steel.