

УДК 621.357.12

DOI 10.47813/nto.3.2022.6.366-373 EDN [MZKHLF](#)



Формирование железосодержащей наноструктурированной поверхности стеклоглерода и проверка её каталитических свойств

П.Я. Эндерс^{1,2*}, Е.А. Соловьев^{1,2}, С.В. Дробышев¹, С.Т. Минзанова^{1,2}, К.В. Холин^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, ул. Академика Арбузова, д. 8, Казань, 420029, Россия

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, 420015, Россия

*E-mail: enderspolina@mail.ru

Аннотация. Загрязнение атмосферы углекислым газом представляет собой серьезную экологическую угрозу для климата нашей планеты. С помощью метода электрохимического восстановления CO₂ можно найти путь к её решению. В данной статье представлены результаты исследования, в ходе которого были получены данные о формировании железосодержащей наноструктурированной поверхности стеклоглеродного электрода с помощью метода электрохимического осаждения и сканирующей электронной микроскопии, в ходе которых был сделан вывод, что чем больше время электролиза в присутствии пектатного комплекса с железом, тем большее количество железосодержащих частиц образуется на поверхности рабочего электрода. Также была проведена проверка каталитических свойств комплекса ПГ-NaFe в воде при насыщении раствора комплекса углекислым газом с помощью циклической вольтамперометрии. В ходе проведения данной работы экспериментально было доказано, что железосодержащий комплекс ПГ-NaFe проявляет каталитическую активность в отношении реакции восстановления углекислого газа, так как токи в отсутствие комплекса в 5 раз ниже. На основе проанализированных данных была предложена методика нанесения комплекса пектата натрия с железом на поверхность стеклоглеродного электрода без использования дорогостоящих компонентов.

Ключевые слова: электрокатализ, сканирующая электронная микроскопия, электролиз, железо, наноструктурированная поверхность.

Formation of an iron-containing nanostructured surface of glassy carbon and verification of its catalytic properties

P.Y. Enders^{1,2*}, E.A. Solovyov^{1,2}, S.V. Drobyshev¹, S.T. Minzanova^{1,2}, K.V. Kholin^{1,2}

¹Institute of Organic and Physical Chemistry A.E. Arbuzova, st. Academician Arbuzov, 8, Kazan, 420029, Russia

²Kazan National Research Technological University, st. K.Marksa, 68, Kazan, 420015, Russia

*E-mail: enderspolina@mail.ru

Abstract. Atmospheric pollution with carbon dioxide is a serious environmental threat to the climate of our planet. We can find a way to solve it using the method of electrochemical reduction of CO₂. This article presents the research results during which data were obtained on the formation of an iron-containing nanostructured surface of a glassy carbon electrode using the methods of electrochemical deposition and scanning electron microscopy, during which it was concluded that the longer the pectate complex with iron is deposited on the surface of the working electrode, the greater number of particles formed on its surface. The catalytic properties of the PG-NaFe complex in water were also tested using cyclic voltammetry when the solution is saturated with carbon dioxide. It was experimentally proved that the iron-containing complex PG-NaFe exhibits catalytic activity for the carbon dioxide reduction reaction in the course of this research. Method for the deposition of a sodium pectate complex with iron on the surface of a glassy carbon electrode without the use of expensive components was proposed based on the analyzed data.

Keywords: electrocatalysis, scanning electron microscopy, electrolysis, iron, nanostructured surface.

1. Введение

В связи с загрязнением воздуха, изменением климата из-за парниковых свойств углекислого газа и постоянного накопления его в атмосфере, ограниченностью на Земле запасов традиционного топлива (нефти, газа, угля и т.п.) на данный момент перед человечеством остро стоит проблема поиска альтернативных источников энергии. [1] Одну из важнейших ролей, в связи с этим, приобретает метод сокращения вредных источников получения энергии с помощью разработки технологий секвестрации и гидрирования диоксида углерода. Это связано с переходом развитых стран к низкоуглеродной экономике, и, в перспективе, может обеспечить увеличение потребления энергии на 50-100% по сравнению с нынешним без увеличения выбросов в атмосферу.[2]

В настоящее время существует большое количество различных способов преобразования углекислого газа в полезные продукты.[3] Одним из перспективных является электрохимическое восстановление углекислого газа до таких продуктов, как монооксид углерода, муравьиная кислота, метан, метанол и др., за счет своего весьма значительного преимущества в стоимости.

Для достижения высокой эффективности в применении такой технологии на массовых производствах с большими выбросами CO_2 , можно получать электрическую энергию днем от солнечных панелей или иных источников, а затем преобразовывать ее в химическую энергию топлива путем восстановления CO_2 . [4] Ночью можно переводить запасенную химическую энергию в тепловую или электрическую с помощью сжигания топлива.

В данной статье предложен метод нанесения железосодержащих частиц путем электролиза в присутствии комплексов пектата натрия на стеклоуглерод без использования дорогостоящих компонентов.

2. Цель исследования

Целью работы является модификация комплексом пектата натрия с железом поверхности стеклоуглеродного электрода и проверка каталитической активности модифицированных электродов в отношении реакции электровосстановления углекислого газа.

2.1. Задачи исследования

Для достижения поставленной цели необходимо решить задачи:

- Выбор методик модификации стеклоуглеродного электрода комплексом пектата натрия с железом;
- Проведение испытания модифицированного электрода на предмет каталитической активности в отношении реакции восстановления CO_2 ;
- Изучение поверхности модифицированного электрода с помощью метода сканирующей электронной микроскопии.
- Анализ и сравнение полученных результатов, обоснование вывода.

3. Методы и материалы исследования

Методами решения поставленных задач является изучение поверхности стеклоуглеродного электрода с использованием сканирующей электронной микроскопии, нанесение частиц с помощью электрохимического осаждения, исследование электрохимических свойств комплекса пектата натрия с железом методом циклической вольтамперометрии. Проверка каталитической активности в отношении реакции электровосстановления углекислого газа.

Исследование комплекса проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Auriga CrossBeam, Carl Zeiss с разрешением 1 нм. Исследование электрохимических свойств комплексов пектата натрия с железом проводились с помощью потенциостата Epsilon EClipse™ (рисунок 2), стенда BASi C3 (рисунок,3), трех электродов (электрод сравнения, вспомогательный и рабочий) и ультразвуковой ванны (рисунок 1).



Рисунок 1. Три электрода: электрод сравнения (Ag/AgCl), вспомогательный (платиновый) и рабочий (стеклоуглеродная пластина).

В качестве рабочего электрода использовалась стеклоглеродная пластина, которая устойчива к воздействию растворителей и температур, обычно используемых в электроаналитических исследованиях, хотя продолжительный контакт с тетрагидрофураном и галогенированными растворителями не рекомендуется. [5]

Вспомогательный электрод представляет собой платиновую проволоку, установленную в цилиндре из трифторхлорэтилена устойчивого к воздействию растворителя.

Электрод сравнения обеспечивает фиксированный опорный потенциал и устанавливает четко определенный потенциал, относительно которого измеряется потенциал рабочего. [6]



Рисунок 2. Потенциостат Epsilon EClipse™.



Рисунок 3. Стенд BASi C3.

Для электролиза в качестве фоновой соли использовался гидрокарбонат калия (KHCO_3 , SIGMA-ALDRICH, США, 99,7%), а в качестве растворителя сверхчистая деионизированная вода (удельное сопротивление = 18,2 МОм·см при 25 °С).

Осаждение проводили в присутствии комплекса полигалактуроната натрия с железом. Синтез комплекса проводили с использованием цитрусового пектина “Classic C-401” производства Herbstreith & Fox и соли металла FeSO_4 с чистотой более 99,9%.

4. Полученные результаты

В ходе работы было проведено электрохимическое осаждение частиц из водного раствора ПГ-NaFe. Перед проведением эксперимента приготовили раствор железосодержащего комплекса и заполнили им электрохимическую ячейку. Далее в систему подали углекислый газ и 20 минут ожидали насыщения системы данным газом. После насыщения проводился электролиз с контролируемым потенциалом - 1,5 В в течение 30 минут. Полученный график зависимости тока от времени в течение 30 минут (представлен на рисунок 4). После осаждения модифицированный электрод вынимали из ячейки и промывали деионизированной водой. Далее после легкой промывки электрод сушили на открытом воздухе в течение получаса. Поверхность готового модифицированного электрода была после этого исследована методом электронной микроскопии.

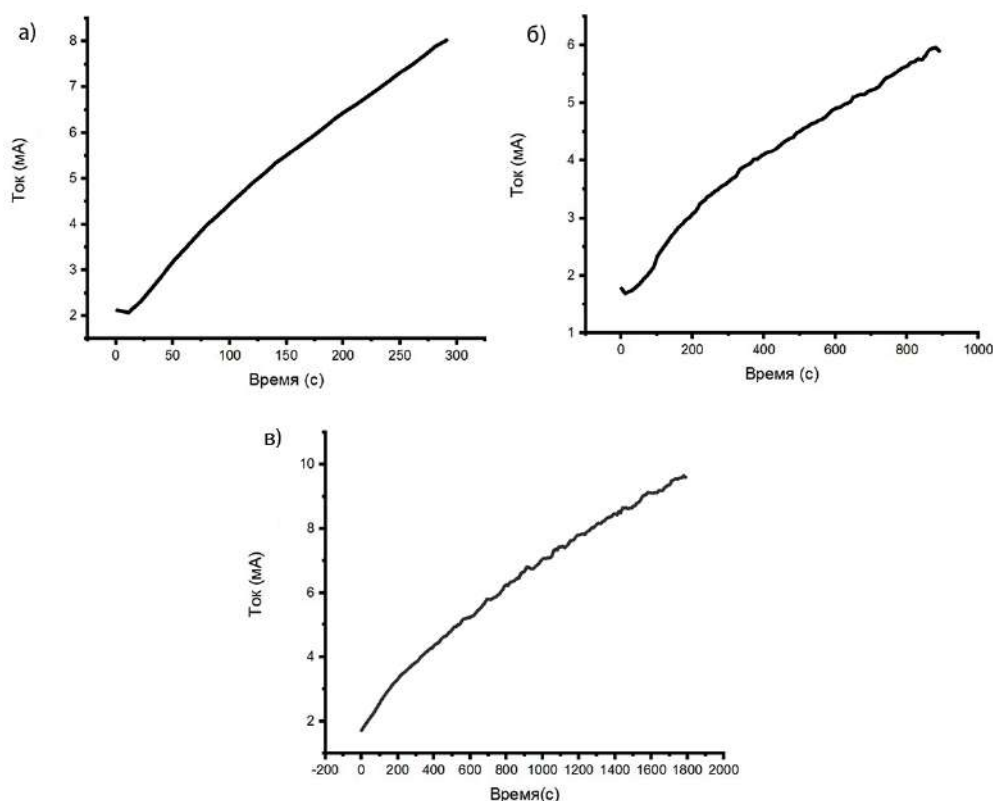


Рисунок 4. Графики зависимости тока от времени при потенциале -1,5 В в течении а) 5 минут, б) 15 минут, в) 30 минут.

Снимки, представленные на рисунок 5, были получены методом сканирующей электронной микроскопии для рассмотрения осаждения частиц на поверхности стеклоуглеродных электродов при проведении электрохимического осаждения в течение 5, 15 и 30 минут.

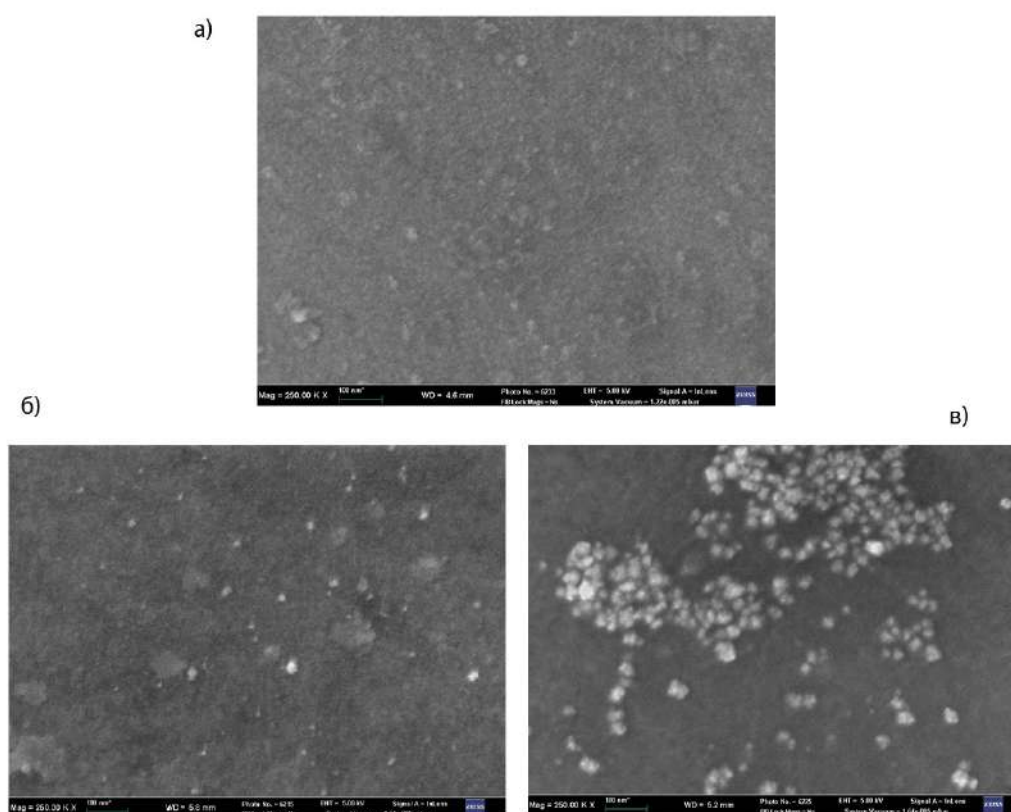


Рисунок 5. Изображения поверхности стеклоуглеродных электродов при электрохимическом осаждении в течение а) 5 минут, б) 15 минут, в) 30 минут.

По циклической вольтамперограмме, представленной на рисунок 6, видно, что в присутствии комплекса в растворе при подаче потенциала $-1,5$ В ток равен -15 мА, тогда как, в отсутствии комплекса при том же потенциале ток равен -3 мА. Таким образом, можно сделать вывод, что железосодержащий комплекс ускоряет реакцию восстановления диоксида углерода, так как модуль тока, характеризующего скорость протекания реакции восстановления CO_2 , в 5 раз выше тока в отсутствии комплекса.

Характер кривых циклических вольтамперограмм свидетельствует о каталитической активности комплекса в отношении реакции восстановления углекислого газа со смещением Eonset реакции более чем на 400 мВ.

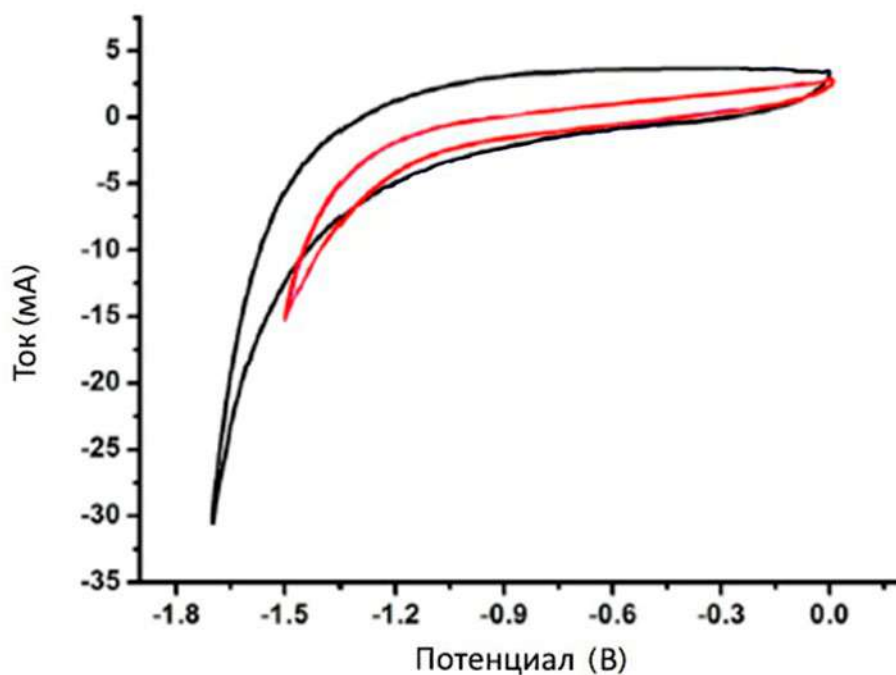


Рисунок 6. Циклические вольтамперограммы при подаче в систему углекислого газа на «чистом» и модифицированном комплексом ПГ-NaFe стеклоуглеродном электроде.

5. Выводы

При проведении электрохимического осаждения частиц на поверхность стеклоуглеродного электрода в присутствии комплекса ПГ-NaFe и дальнейшем исследовании этой поверхности методом сканирующей электронной микроскопии нами экспериментально было доказано, что чем дольше происходит электрохимическое осаждение на поверхность стеклоуглеродной пластины, тем больше железосодержащих частиц образуется на её поверхности. Также результаты циклической вольтамперометрии показывают, что железосодержащий комплекс ПГ-NaFe проявляет каталитическую активность в реакции восстановления углекислого газа, так как ток в присутствии комплекса при потенциалах реакции значительно выше, чем в его отсутствии.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

Список литературы

1. Letcher, T.M. Introduction with a Focus on Atmospheric Carbon Dioxide and Climate Change / T.M. Letcher // *Future Energy*. – 2020. – Vol. 1. – №. 3. – P. 3-17.
2. Aresta, M. Carbon dioxide as chemical feedstock / M. Aresta [et al.]. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 417 p.
3. Quadrelli, E.A. Carbon dioxide recycling: emerging large-scale technologies with industrial potential / E.A. Quadrelli [et al.]. // *ChemSusChem*. – 2011. – Vol. 4. – №. 9. – P. 1179-1181.
4. Zevenhoven, R. Chemical fixation of CO₂ in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage / R. Zevenhoven, S. Eloneva, S. Teir // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. 115. – №. 1-4. – P. 73-79.
5. Zittel, H.E. A Glassy-Carbon Electrode for Voltammetry / H.E. Zittel, F.J. Miller // *Anal. Chem.* – 1965. – Vol. 37. – №. 2. – P. 200-203.
6. Troudt, B.K. Recent progress in the development of improved reference electrodes for electrochemistry / Troudt B.K. [et al.]. // *Analytical Sciences*. – 2022. – Vol. 38. – №. 12. – P. 71-83.