

УДК 621.357.12

Г.Г. Тульский, В.Б. Байрачный, Е.Н. Муратова, А.А. Смирнов

**КИНЕТИКА СОВМЕЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА АНОДАХ С КОМБИНИРОВАННЫМ ОКСИДНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТНОЙ КИСЛОТЫ**

Исследовано воздействие анодного потенциала и концентрации сульфатной кислоты на протекание совмещенных процессов на поверхности комбинированного оксидного свинцово-титанового покрытия. Установлено их влияние на природу адсорбирующихся частиц и селективность процесса электролиза водных растворов сульфатной кислоты. Показано, что процессы синтеза  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  на оксидном свинцово-титановом покрытии и платине аналогичны. Определен анодный выход по току в диапазоне концентраций сульфатной кислоты  $0.05\text{—}11.68$  моль·дм<sup>-3</sup> и плотностей тока  $500\text{—}10000$  А·м<sup>-2</sup>.

**ВВЕДЕНИЕ.** Пероксодисульфатная кислота и ее соли, получаемые электролизом сульфатных растворов, являются сырьем для крупнотоннажного производства пероксида водорода. Используемая в качестве анодного материала платина вносит значительный вклад в себестоимость пероксида водорода. И хотя расход платины в современных электролизерах снижен до  $0.3\text{—}0.4$  г на 1 т 30 %-го пероксида водорода, износ поверхности платинового анода требует дорогостоящих работ по замене платиновой фольги, наваренной на титановый анод [1].

Альтернативой платине, в качестве малоизнашиваемого анода для электролиза сульфатных растворов, является оксид свинца (IV), обладающий стойкостью при высоких анодных потенциалах в кислых средах, каталитической активностью в анодном синтезе пероксодисульфат-иона и высоким перенапряжением совмещенного процесса — выделения кислорода [2]. Недостатков, присущих  $\text{PbO}_2$ , удастся избежать при его использовании в составе композиционного оксидного свинцово-титанового покрытия (ОСТП):  $\text{PbO}_2$  — 50 %,  $\text{TiO}_2$  — 50 %. Поэтому исследование свойств ОСТП с целью замены платины в крупнотоннажном производстве пероксодисульфатной кислоты и ее солей является весьма актуальной и востребованной проблемой в химической промышленности.

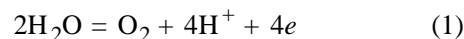
**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Кинетику совмещенных процессов в растворах сульфатной кислоты на анодах с ОСТП исследовали гальваностатическим методом, компенсацию омической составляющей потенциала электрода проводили коммутационным методом. По-

ляризационные кривые (ПК) (рис. 1) получали в диапазоне концентраций сульфатной кислоты  $0.05\text{—}11.68$  моль·дм<sup>-3</sup> при температуре 293 К.

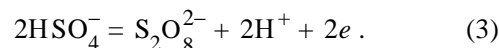
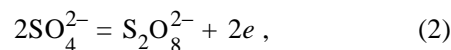
ОСТП наносили на титановый токоподвод с подслоем оксида рутения (IV) термическим разложением покровных растворов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{TiCl}_4$  послойно. Состав анодного покрытия (% мол.):  $\text{PbO}_2$  — 50,  $\text{TiO}_2$  — 50. Термическую обработку проводили при температуре  $623\text{—}653$  К и давлении  $101.3\text{—}121.6 \cdot 10^4$  Па в атмосфере кислорода [3].

Состояние поверхности ОСТП при электролизе исследовали с помощью моста переменного тока Р-5038 по параллельной схеме замещения в интервале частот  $200\text{—}20000$  Гц в термостатированной ячейке ЯСЭ-2 по четырехэлектродной схеме с разделением катодного и анодного пространства стеклянным фильтром. Параллельно анализировался состав электролита и выделяющихся с поверхности анода газов.

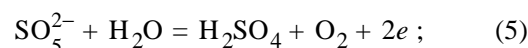
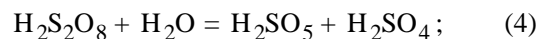
В водных растворах сульфатной кислоты при высоких анодных потенциалах параллельно протекают процессы выделения кислорода:



и образования пероксодисульфат-иона:



На аноде и в объеме электролита происходит ряд побочных процессов [4, 7, 8]:



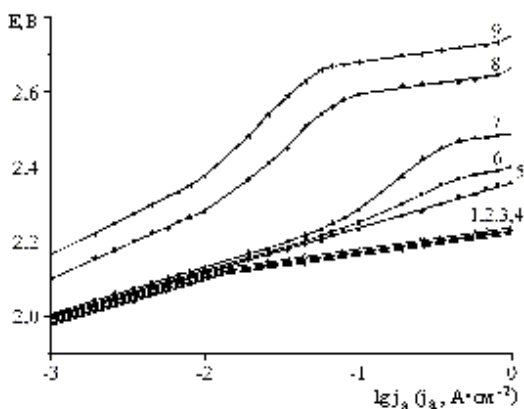
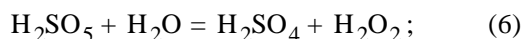


Рис. 1. Поляризационные зависимости для ОСТП в растворах сульфатной кислоты с концентрацией, моль·дм<sup>-3</sup>: 1 — 0.05; 2 — 0.37; 3 — 1.0; 4 — 2.5; 5 — 5.0; 6 — 7.5; 7 — 8.68; 8 — 10.0; 9 — 11.68.



Процессы (4)—(7) усложняют исследование и снижают выход по току (ВТ) целевого процесса — синтеза  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ((2), (3)).

В области высоких анодных потенциалов происходит генерация активных частиц радикального характера, хемосорбированных на электроде (гидроксид-радикала, атомарного кислорода, разрядившихся ионов), которые и определяют механизм, кинетику и природу конечных продуктов электролиза водных растворов сульфатной кислоты. Параллельное исследование кинетики анодного процесса и химического баланса всех образующихся продуктов позволяет установить связь между строением двойного слоя, характером анодно хемосорбированных частиц и составом ОСТП. Установленные зависимости позволяют предложить способы торможения побочных и интенсификации целевых процессов при электролизе водных растворов сульфатной кислоты.

На ПК (рис. 1) просматриваются три области потенциалов, В: 1.9—2.1, 2.1—2.4, 2.4—2.8 с разным ходом поляризационных зависимостей. Для исследования состояния границы электролит—поверхность ОСТП поляризационные зависимости сопоставлены с емкостными, полученными в 10 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 2). Для сравнения представлены аналогичные зависимости для платинового анода. Значения емкости приведены для параллельной эквивалентной схемы на частоте 10 кГц [4—6].

Первая область потенциалов 1.9—2.1 В соот-

ветствует точке нулевого заряда (ТНЗ)  $\text{PbO}_2$  [6]. На эту область приходится минимум зависимости емкость—потенциал для ОСТП (рис. 2, кривая 2), кислород является единственным продуктом. Аналогичный минимум для платинового анода (рис. 2, кривая 2') [5] объясняется изменением энергии адсорбции при изменении потенциала, что приводит к изменению природы хемосорбированных частиц.

Изменение в протекании электродных процессов на ОСТП в области потенциалов 1.9—2.1 В также было зафиксировано при окислении иодат-ионов. Нами было показано [9], что смена знака заряда ОСТП влияет на природу адсорбирующихся частиц, а значит, и на селективность ОСТП при электролизе раствора иодата натрия.

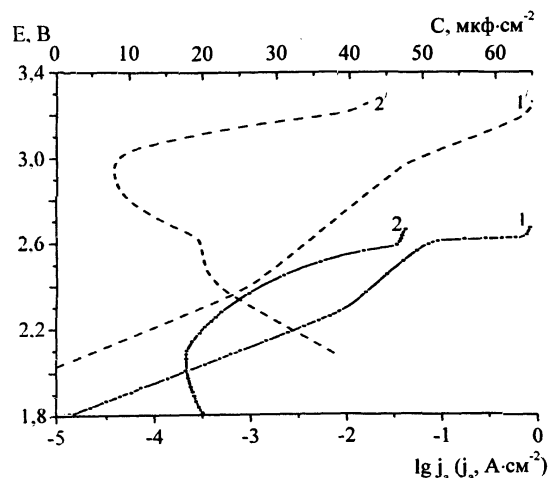


Рис. 2. Стационарные ПК ( $I, I'$ ) и зависимость дифференциальной емкости от анодного потенциала ( $2, 2'$ ) в 10 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 293 К для различных анодных материалов:  $I, 2$  — анод с ОСТП;  $I', 2'$  — платина [5].

Однако значение потенциалов минимума зависимости емкость—потенциал значительно отличаются и составляют (В): для платины — 2.9—3.0; для анода ОСТП — 2.0—2.1. Значительное различие в потенциалах минимума указывает на меньшую энергию адсорбции продуктов анодной реакции и снижение прочности связи  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ —ОСТП в сравнении с платиной. Поэтому и тафелевский участок, отвечающий за образование пероксодисульфат-иона на ОСТП, имеет меньшие значения поляризации и поляризуемости в сравнении с платиновым анодом (рис. 2, кривые  $I, I'$ ).

Для второй области потенциалов 2.1—2.4 В (рис. 1), превышающих ТНЗ  $\text{PbO}_2$ , изменение ти-

па адсорбирующихся частиц выражается в уменьшении угла наклона вторых тафелевских участков ПК при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  меньше  $2.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  и появлении переходной области на ПК при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  больше  $7.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ . На первом прямолинейном участке ПК (рис. 2), при потенциалах 2.1—2.3 В, преимущественно происходит выделение кислорода. Емкость двойного слоя на поверхности ОСТП, соответствующая этому участку, находится в диапазоне  $10\text{—}16 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ . При потенциалах более 2.3 В наблюдается торможение выделения кислорода (появление переходной области на ПК), которое сопровождается резким ростом емкости двойного слоя до  $45 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$ . При исследовании состояния поверхности платинового электрода [5] подобный рост дифференциальной емкости был объяснен адсорбцией анионов  $\text{HSO}_4^-$ , которые занимают активные места поверхности, а не упрочнением связи кислорода с поверхностью анода.

Третья область потенциалов 2.4—2.8 В превышает ТНЗ  $\text{PbO}_2$ , что способствует адсорбции сульфат-ионов на ОСТП и образованию активного кислорода. Под термином активный кислород подразумевается  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$  в пересчете на  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Для ПК при концентрации 10.0 и  $11.68 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  появляется второй тафелевский участок с наклоном 43—47 мВ (рис. 1), которому соответствует максимум ВТ активного кислорода, равный 76 % (рис. 3).

Ход ПК и зависимость состояния поверхности анода от потенциала (рис. 2) указывают на одинаковый механизм протекания анодного процес-

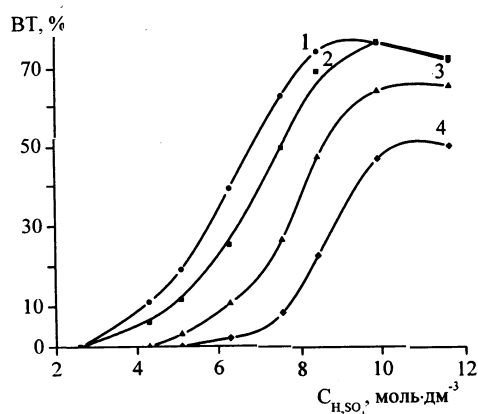


Рис. 3. Зависимость ВТ активного кислорода на ОСТП от концентрации сульфатной кислоты при анодной плотности тока,  $\text{А} \cdot \text{м}^{-2}$ : 1 — 10000; 2 — 5000; 3 — 1000; 4 — 500.

са на ОСТП и платине, особенно при высоких плотностях тока. Особенностью ОСТП является его меньшая поляризация и поляризуемость в синтезе  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  при сохранении высокого ВТ.

Проведенный анализ показывает, что механизм процесса, протекающего на ОСТП, существенно зависит от концентрации сульфатной кислоты и потенциала анода. Заряд поверхности ОСТП определяет природу адсорбированных частиц и, соответственно, вид протекающего анодного процесса. Образование активного кислорода возможно при  $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \geq 7.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  и потенциалах, превышающих ТНЗ ОСТП.

Зависимость ВТ активного кислорода от концентрации сульфатной кислоты имеет сложный характер (приведена на рис. 3). Увеличение концентрации сульфатной кислоты приводит к возрастанию ВТ активного кислорода до некоторого максимума. Максимум выхода по току соответствует второй тафелевский участок с наклоном 43—47 мВ (рис. 1, кривые 8, 9)

Замедление роста ВТ активного кислорода (рис. 3) может быть вызвано увеличением ВТ сопряженных побочных процессов: выделения кислорода (1) или анодного разложения  $\text{H}_2\text{SO}_5$  (5). Увеличение ВТ кислорода с повышением анодного потенциала при таких концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$  маловероятно. Поскольку пероксид водорода не был обнаружен, то процессы (6) и (7) с его участием исключаются. Наиболее вероятной причиной замедления роста ВТ активного кислорода и одновременного снижения наклона ПК является протекание сопряженного процесса (5).  $\text{H}_2\text{SO}_5$  была определена в результате анализа в электролитах с концентрацией 10.0 и  $11.68 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Доля тока на ее образование не превышала 3 %.

С ростом анодной плотности тока максимум ВТ активного кислорода также увеличивается и сдвигается в область меньших концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Количество разряжающихся молекул воды при возрастании плотности тока в концентрированных растворах сульфатной кислоты становится недостаточным для протекания процесса, что облегчает образование персульфат-иона из адсорбированного на ОСТП сульфат-иона (2).

**ВЫВОДЫ.** Полученные результаты позволяют говорить о высокой каталитической активности анода с ОСТП в сравнении с платиной при электросинтезе пероксодисульфатной кислоты. Потенциал ОСТП оказывает влияние на природу адсорбирующихся частиц и селективность процесса эле-

ктролиза водных растворов серной кислоты. Электросинтез  $S_2O_8^{2-}$  на ОСТП возможен при  $C_{H_2SO_4} \geq 7.5$  моль·дм<sup>-3</sup> и потенциалах, превышающих ТНЗ ОСТП. Причиной замедления роста ВТ активного кислорода и одновременного снижения поляризуемости ОСТП является протекание сопряженного процесса — образование  $H_2SO_5$ .

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено дію анодного потенціалу і концентрацій сульфатної кислоти на перебіг сумішених процесів на поверхні комбінованого оксидного свинцево-титанового покриття. Встановлено їх вплив на природу адсорбованих часток і селективність процесу електролізу водних розчинів сульфатної кислоти. Показано, що перебіг процесу синтезу  $H_2S_2O_8$  на оксидному свинцево-титановому покритті і платині аналогічний. Визначено анодний вихід за струмом у діапазоні концентрацій сульфатної кислоти (0.05—11.68 моль·дм<sup>-3</sup>) і густини струму 500—10000 А·м<sup>-2</sup>.

**SUMMARY.** The anodic potential and the concentration effect of sulfate acid on the course of the combined processes on the composite oxide surface of lead titanium coating. Established their influence on the of the adsorbed particles nature and the electrolysis process selectivity of

aqueous solutions of acid sulfate. It is shown that the flow of the synthesis process  $H_2S_2O_8$  on titanium oxide lead coverage, and platinum is similar. Defined anodic current output in the range of concentrations (0.05—11.68 mol·dm<sup>-3</sup>) acid sulfate and current density of 500—10000 A·m<sup>-2</sup>.

1. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. -М.: Химия, 1977.
2. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Сенкевич И.В. и др. // Журн. прикл. химии. -1999. -72, № 3. -С. 415—420.
3. Декларац. пат. 10994 Україна, 7 С 25 В 11/10. -Опубл. 15.12.2005; Бюл. № 12.
4. Веселовский В.И., Раков А.А., Касаткин Э.В., Яковлева А.А. // Адсорбция и двойной электрический слой в электрохимии. -М.: Наука, 1972. -С. 132—170.
5. Яковлева А.А., Веселовский В.И. // Электрохимия. -1971. -7, № 5. -С. 683—689.
6. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Лейкус Д.И. // Докл. АН СССР. -1954. -99, № 5. -С. 805—808.
7. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. -М.: Химия, 1985.
8. Якименко Л.М., Серьшев Г.А. Электрохимический синтез неорганических соединений. -М.: Химия, 1984.
9. Тульский Г.Г. // Вопросы химии и хим. технол. -2006. -№ 2. -С. 111—115.

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"

Поступила 06.12.2010

УДК 544.6.018.23; 546.812

**В.Ф. Козин**

## **ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРИДОВ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ОЛОВА В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

Исследованы кинетика и механизм катодного образования гидридов олова в растворах серной кислоты в интервале концентраций от 1 до 6 н. Определены кинетические параметры выделения водорода на оловянном катоде: коэффициенты переноса  $\alpha_k$ , теоретические и экспериментальные угловые коэффициенты  $b_{теор}$  и  $b_{эксп}$ , токи обмена  $i_0$ , перенапряжение выделения водорода  $\eta_{H_2}$ . Установлено предельное перенапряжение водорода ( $\eta_{H_2}^0 = 0.300$  В) и рассчитано из температурной зависимости токов обмена значение энергии активации  $E_a = 34.22$  кДж/моль, свидетельствующее о кинетическом контроле скорости реакции выделения водорода. Показано, что образование гидридов олова при выделении водорода на оловянном катоде оказывает влияние на величины угловых коэффициентов  $b_{эксп}$  поляризационных кривых. Приведены экспериментальные данные по образованию  $SnH_2$  и  $SnH_4$  при электролизе на оловянном электроде. Рассмотрен механизм восстановления водорода в процессе образования гидридов олова.

**ВВЕДЕНИЕ.** Олово высокой чистоты и его неорганические соединения обладают уникальными физико-химическими свойствами, что дает воз-

можность использовать их в электронной, радиоэлектронной и химической промышленности. Среди материалов для активных газовых сенсоров

© В.Ф. Козин, 2011