

УДК 621.357

Н. П. МАТВЕЙКО, Г. И. НОВИКОВ

МОДИФИКАЦИЯ БИСИЛИЦИДНЫХ
ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДОМ

1. КАТОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА

Проблема реакционной способности (РС) веществ в органической [1] и неорганической [2] химии, рассматриваемая с позиций термодинамики, кинетики и строения, существует в науке давно, но разработка ее пока остается недостаточной. Нами была сделана попытка систематизировать представления в данной области на примере РС в электрохимических процессах при работе гальванических элементов и при электролизе [3]. Было показано, что для электрохимических процессов РС находится в прямой зависимости от активности электродов, определяемой химическим и фазовым составом и структурой их поверхности.

Помимо активности электродов в электрохимических реакциях, важной характеристикой является также коррозионная стойкость электродов в условиях их работы, что сказывается на ресурсных свойствах.

Таким образом, электроды как главные составные части электрохимической установки должны быть высокоактивными и коррозионно-стойчивыми. Поэтому основная задача прикладной электрохимии — поиск и разработка эффективных электродных материалов.

Можно выделить два альтернативных подхода к данной проблеме:

1) создание (синтез) электродного материала, обладающего высокой электронной проводимостью, не подверженного растворению в электролите в условиях проведения электрохимических процессов и являющегося избирательным катализатором исследуемых электродных реакций;

2) материал электродов, стойкий в условиях протекания электродных реакций, может не обладать каталитической активностью, которая создается введением небольших количеств активаторов, например благородных металлов, но не в объеме, а только в работающую поверхность электрода.

В настоящее время большой интерес проявляется к активности таких соединений, как карбиды, нитриды, силициды. Особо следует выделить силициды d-элементов первой триады Периодической системы Д. И. Менделеева. Известно большое число подобных соединений различного состава. В частности, для никеля известно шесть форм: Ni_3Si , Ni_5Si_3 , Ni_2Si , $NiSi$ и $NiSi_2$ [4].

Силициды d-элементов характеризуются наличием металлической связи между атомами металла и кремния, ковалентной — между атомами кремния, а также значительной долей ковалентной связи между атомами металла, возрастающей с уменьшением донорной способности металла. При росте содержания кремния в силицидах d-элементов соответственно усложняется их структура. Низшие силициды имеют металлическую структуру с изолированными атомами кремния (например, структура β -W состава Me_3Si), образующую при замещении атомами кремния атомов металла. С повышением относительного содержания крем-

ния появляются структуры с изолированными парами из атомов кремния, с цепями, слоями (типы MoSi_2 , CrSi_2 , TiSi_2), а также пространственными каркасами.

Некоторые высшие силициды этого семейства являются полупроводниками (CrSi_2 , MnSi_2 , FeSi_2), а часть — сверхпроводниками с высокой критической температурой [4].

Силициды d-элементов химически весьма устойчивы, что особенно характерно для высших производных, как правило, бисилицидов [5,6].

Сочетание у бисилицидов d-элементов высокой электронной проводимости и химической устойчивости делает этот обширный класс соединений перспективным электродным (особенно анодным) материалом, если индуцировать в защищающей их кремнистой фазе электронную проводимость. Для придания такой проводимости в работающий поверхностный слой электродов из бисилицидов d-элементов следует ввести добавки металлов, проводящих оксидов, а также углерода.

В литературе практически отсутствуют сведения об исследованиях влияния различного рода добавок в бисилициды d-элементов на их электропроводность, активность и коррозионную устойчивость при проведении электрохимических процессов в водных растворах электролитов.

Очевидно, что существует большое число различных добавок, влияющих на физико-химические свойства бисилицидов d-элементов, что может потребовать усилий многих исследователей.

Цель настоящей работы — изучение возможности создания электродов на основе бисилицидов d-элементов 4—7 групп Периодической системы элементов с помощью введения электронно-проводящих добавок углерода.

Нами исследовано влияние состава электродных материалов, температуры и концентрации водного раствора электролита на электрохимические и коррозионные свойства электродов в процессах катодного выделения водорода, а также анодного выделения хлора и окисления иодида до иодата.

Выбор названных процессов был обусловлен следующим. Катодное выделение водорода — модельный электродный процесс, который имеет практическое значение [7,8]. Переходя к анодным процессам, разумно вспомнить, что электрохимическое получение хлора является крупнотоннажным и важным для производственной практики [9,10]. Процесс анодного окисления иодида калия до иодата — электрохимическая стадия комбинированного двухстадийного термоэлектрохимического способа получения водорода из воды [11, 12]. Эта проблема занимала и занимает умы исследователей в недалеком прошлом и в настоящее время (водородная энергетика) [12], а данный процесс является одним из прикладных способов получения иодата калия [13].

Электроды готовили из смеси порошков соответствующего бисилицида металла и графита разного массового состава методом прессования при давлении 500 МПа и последующего спекания в атмосфере инертного газа или водорода в течение 5—6 ч при температуре 1100—1200 К. В этих условиях были изготовлены прочные и однородные электроды, что позволило успешно провести их исследование и получить хорошо воспроизводимые результаты.

Фазовый анализ с помощью рентгеновской установки ДРОН-3,0 на медном K_α -излучении с монохроматором показал наличие в спеченных образцах в основном фаз графита и соответствующего бисилицида металла. Однако нельзя исключить образование по границам зерен других фаз, например карбидов и силицидов, обедненных кремнием, которые из-за малого количества не улавливаются рентгенофазовым методом. Объемная пористость электродов, измеренная взвешиванием в воде и на воздухе по методике, описанной в работах [14,15], имеет сложную зависимость от состава электродов и изменяется в пределах 3—30%.

Удельное электрическое сопротивление измеряли с помощью моста постоянного тока марки МО-61. Результаты представлены в табл.1. Как видно из таблицы, оно зависит от состава электрода, причем в одних

случаях возрастает с увеличением содержания графита в электроде, в других — уменьшается, а для некоторых электродов практически не меняется. Анализ показывает, что для электродов любого состава электрическое сопротивление не превышает $0,56 \cdot 10^{-2}$ Ом · м.

Т а б л и ц а 1. Удельное электрическое сопротивление электродов ($\rho \cdot 10^3$, Ом · м)

С, мас. %	0	5	10	20	40	60	80	100
Силицид, мас. %	100	95	90	80	60	40	20	0
TiSi ₂	0,06	0,12	0,30	0,38	0,42	0,46	0,47	0,47
ZrSi ₂	0,26	0,54	0,68	0,83	1,12	1,82	0,96	0,43
HfSi ₂	1,89	1,70	1,53	1,13	0,83	0,65	0,48	0,43
VSi ₂	0,30	0,29	0,20	0,17	0,18	0,23	0,35	0,43
NbSi ₂	0,67	1,17	1,88	0,74	0,53	0,43	0,46	0,45
TaSi ₂	1,02	0,92	0,81	0,60	0,23	0,30	0,35	0,47
CrSi ₂	5,57	4,68	1,39	1,03	0,54	0,55	0,56	0,47
MoSi ₂	0,18	0,21	0,35	0,39	0,45	0,46	0,46	0,47
WSi ₂	0,23	0,24	0,30	0,32	0,37	0,40	0,42	0,47
FeSi ₂	0,35	0,37	0,37	0,40	0,43	0,45	0,47	0,47
CoSi ₂	0,31	0,35	0,39	0,42	0,45	0,46	0,47	0,47
NiSi ₂	1,87	1,75	1,64	1,35	1,21	0,94	0,62	0,47

Все электрохимические исследования проводили в растворах электролитов, приготовленных на дистиллированной воде из реактивов марки "х.ч.", с помощью потенциостата П-5848 или ПИ-50-01 и соответствующего потенциометра в стеклянной электрохимической ячейке при постоянной температуре. Потенциалы электродов измеряли относительно хлорсеребряного полуэлемента. Растворы электролитов перемешивали с помощью магнитной мешалки. Приводимые в работе данные получены из усредненных кривых четырех измерений. Относительная ошибка измерений не превышала 4%.

Катодное выделение водорода осуществляли из водных растворов серной кислоты, содержащих 0,05; 0,2; 0,8 и 3,2 моль/л H₂SO₄ в интервале температур 298—353 К.

Исследования показали, что для всех бисилицидов металлов скорость катодного выделения водорода, характеризуемая величиной поляризации при постоянной плотности протекающего тока (100 мА/см²), изменяется с ростом содержания в электроде графита по кривой с максимумом, который приходится на электроды с различным содержанием углерода, как это следует из табл.2.

Снижение активности электродов при увеличении бисилицида металла может быть связано с тем, что на поверхности электрода в условиях выделения водорода присутствует оксидная пленка малой электронной проводимости, толщина которой возрастает при уменьшении

Т а б л и ц а 2. Основные электрохимические параметры катодного выделения водорода

Состав электрода, мас. %		Поляризация при 0,1 А/см ² и 293 К	Коэффициенты уравнения Тафеля (В) и плотности тока обмена (А/см ²) при 293 К			Порядок реакции при 293 К	Значения A_0 в 0,8 М H ₂ SO ₄ (кДж/моль)	
С	TiSi ₂		a	b	$i_0 \cdot 10^6$		$\eta=0$	$\eta=0,5$
100	0	0,71	0,87	0,12	0,06	1,21	83,61	45,5
80	20	0,68	0,74	0,13	1,00	1,01	78,20	39,3
60	40	0,66	0,70	0,14	1,46	1,10	102,11	45,1
40	60	0,62	0,68	0,15	2,15	0,92	87,10	40,6
20	80	0,54	0,64	0,15	3,83	0,94	67,51	36,7
10	90	0,64	0,74	0,16	0,32	0,92	92,22	36,5
0	100	0,67	0,83	0,17	0,12	1,11	102,21	46,4

Продолжение таблицы 2

C	ZrSi ₂	η , B	a	b	$i_0, 10^6$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0$	$\eta=0,3$
80	20	0,65	0,72	0,13	2,89	0,96	73,63	38,4
60	40	0,60	0,69	0,14	4,93	0,93	69,45	36,4
40	60	0,56	0,66	0,14	8,37	0,89	81,40	40,2
20	80	0,54	0,63	0,15	14,25	0,86	70,35	39,8
10	90	0,52	0,61	0,15	20,31	0,81	66,85	26,2
0	100	0,75	0,86	0,18	0,29	0,78	86,20	46,7
C	HfSi ₂	η , B	a	b	$i_0, 10^6$	$n, \eta=0,5$	$\eta=0$	$\eta=0,4$
80	20	0,65	0,72	0,16	2,89	0,91	72,97	34,7
60	40	0,58	0,68	0,15	5,87	0,86	64,78	30,8
40	60	0,60	0,70	0,15	4,12	0,81	71,94	31,7
20	80	0,53	0,63	0,14	14,20	0,78	69,87	31,7
10	90	0,57	0,65	0,13	10,00	0,73	63,71	30,3
0	100	0,67	0,78	0,17	0,99	0,65	62,40	26,1
C	VSi ₂	η , B	a	b	$i_0, 10^6$	$n, \eta=0,5$	$\eta=0$	$\eta=0,4$
80	20	0,68	0,76	0,12	0,47	0,92	59,87	30,8
60	40	0,61	0,68	0,13	2,18	0,78	60,55	31,4
40	60	0,60	0,66	0,13	3,16	0,88	67,93	36,7
20	80	0,56	0,65	0,13	3,80	0,90	61,65	34,8
5	95	0,47	0,62	0,14	6,76	0,88	53,17	21,3
0	100	0,58	0,65	0,15	3,80	0,86	61,70	32,9
C	NbSi ₂	η , B	a	b	$i_0, 10^6$	$n, \eta=0,35$	$\eta=0$	$\eta=0,3$
80	20	0,58	0,68	0,13	2,15	0,82	76,54	46,0
60	40	0,44	0,56	0,13	21,50	0,88	74,32	41,7
40	60	0,51	0,59	0,14	12,10	0,81	76,92	33,8
20	80	0,53	0,63	0,15	5,62	0,93	73,80	35,6
10	90	0,62	0,70	0,16	1,47	0,96	75,31	37,6
0	100	0,67	0,76	0,18	0,54	0,94	81,20	39,0
C	TaSi ₂	η , B	a	b	$i_0, 10^6$	$n, \eta=0,55$	$\eta=0$	$\eta=0,4$
80	20	0,65	0,77	0,11	11,20	0,85	70,22	21,1
60	40	0,62	0,76	0,12	51,30	0,83	72,31	20,4
20	80	0,57	0,72	0,13	295,00	0,80	67,30	16,7
10	90	0,49	0,67	0,14	1510,00	0,75	31,52	21,7
5	95	0,48	0,63	0,14	3470,00	0,72	28,42	20,9
0	100	0,55	0,74	0,17	4780,00	0,57	47,31	23,6
C	CrSi ₂	η , B	a	b	$i_0, 10^6$	$n, \eta=0,4$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
80	20	0,70	0,63	0,14	31,60	0,69	52,40	49,5
60	40	0,65	0,62	0,15	37,20	0,70	47,10	31,3
40	60	0,65	0,62	0,15	37,20	0,72	49,30	40,4
20	80	0,60	0,61	0,15	43,90	0,73	51,20	40,5
10	90	0,58	0,57	0,16	84,80	0,69	46,70	34,2
5	95	0,64	0,64	0,17	26,80	0,65	39,00	26,8
0	100	0,70	0,67	0,17	16,40	0,62	40,30	28,9
C	MoSi ₂	η , B	a	b	$i_0, 10^6$	$n, \eta=0,5$	$\eta=0$	$\eta=0,3$
80	20	0,51	0,66	0,13	8,40	0,99	70,79	34,7
60	40	0,53	0,64	0,15	54,00	0,93	59,71	33,1
40	60	0,52	0,63	0,16	115,00	0,90	57,30	30,1
20	80	0,53	0,62	0,18	363,00	0,79	52,29	27,8
10	90	0,50	0,56	0,17	512,00	0,72	49,95	29,0
5	95	0,48	0,45	0,14	616,00	0,66	46,55	29,1
0	100	0,53	0,58	0,21	1740,00	0,65	47,30	30,0
C	WSi ₂	η , B	a	b	$i_0, 10^6$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
80	20	0,68	0,85	0,17	10,00	0,92	44,78	25,5
50	50	0,58	0,79	0,24	464,00	0,81	32,98	26,5
20	80	0,58	0,78	0,26	397,00	0,61	21,78	16,5
10	90	0,48	0,72	0,29	3226,00	0,47	23,16	18,1
5	95	0,52	0,76	0,29	2340,00	0,34	27,27	19,9
0	100	0,57	0,82	0,33	3566,00	0,31	29,76	22,0

C	FeSi ₂	η , В	a	b	$i_0 \cdot 10^6$	$n, \eta=0,4$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
80	20	0,68	0,54	0,12	18,30	0,95	48,60	24,3
60	40	0,65	0,52	0,12	21,40	0,96	52,40	20,0
40	60	0,58	0,48	0,13	46,50	0,89	56,60	31,3
20	80	0,54	0,43	0,13	220,30	0,83	57,40	26,5
10	90	0,60	0,43	0,14	11,20	0,82	58,30	38,4
0	100	0,63	0,50	0,14	5,80	0,80	60,70	36,7
C	CoSi ₂	η , В	a	b	$i_0 \cdot 10^6$	$n, \eta=0,4$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
80	20	0,70	0,64	0,11	6,90	0,90	52,30	30,2
60	40	0,68	0,58	0,11	13,50	0,91	51,80	28,6
40	60	0,67	0,56	0,12	42,30	0,87	52,40	29,4
20	80	0,63	0,54	0,13	48,60	0,87	56,50	31,3
10	90	0,54	0,47	0,13	130,40	0,75	60,30	40,2
5	95	0,52	0,45	0,13	210,20	0,73	62,40	39,6
0	100	0,62	0,56	0,14	12,40	0,72	70,30	41,3
C	NiSi ₂	η , В	a	b	$i_0 \cdot 10^6$	$n, \eta=0,4$	$\eta=0$	$\eta=0,2$
80	20	0,72	0,50	0,09	19,90	0,98	54,60	20,1
60	40	0,69	0,45	0,10	31,60	0,99	58,10	28,6
40	60	0,58	0,40	0,09	100,00	0,97	58,90	43,1
20	80	0,52	0,36	0,09	251,00	0,94	59,60	44,1
10	90	0,56	0,57	0,10	7,94	0,98	65,60	44,4
5	95	0,58	0,53	0,10	5,01	0,87	64,30	47,1
0	100	0,64	0,54	0,10	3,98	0,85	64,80	48,2

содержания графита. В результате этого требуется дополнительная поляризация на преодоление омического сопротивления пленки [16]. Аналогичное наблюдалось также при катодном выделении водорода на титановом электроде [17]. Присутствие в электроде углерода затрудняет образование оксидной пленки большой толщины [18,19] и, кроме того, делает ее более электропроводной.

Снижение активности электродов при увеличении содержания в них углерода связано с протеканием процесса на участках из чистого углерода, для которого характерно более высокое перенапряжение выделения водорода.

Необходимо отметить, что через электрод из MoSi₂ в области перенапряжений 0—0,25 В протекает катодный ток, хотя выделения водорода не наблюдается. По-видимому, это связано с восстановлением оксидной пленки, которая может образоваться в водном растворе, так как и молибден [20], и кремний [21] обладают большим сродством к кислороду. Однако оксидная пленка восстанавливается не полностью, поэтому при катодном выделении водорода требуется дополнительная поляризация.

В тафельских координатах поляризационные кривые для электродов, имеющих пористость 10% и выше, состоят из двух прямолинейных участков, отличающихся более крутым наклоном (рис.1), что связано с выходом процесса при высоких поляризациях на внешнюю поверхность электрода [22]. Для электродов с пористостью менее 10% наклон поляризационных кривых остается постоянным во всем интервале исследованных плотностей тока.

Из нижнего прямолинейного участка таких кривых были рассчитаны коэффициенты a и b уравнения Тафеля. Результаты приведены в табл. 2, которые показывают, что коэффициент b процесса катодного выделения водорода для всех электродов, кроме графитового и содержащего в своем составе бисилицид никеля, больше величины, равной 0,118, характерной для процессов с замедленным разрядом или замедленной электрохимической десорбцией [23]. Это связано не только с пористостью электродов [22], но и с присутствием на поверхности неэлектропроводного оксидного слоя [21].

Исследование влияния pH раствора серной кислоты на катодное выделение водорода показало, что во всех случаях наблюдается увеличение скорости с ростом активности ионов водорода. Результаты были

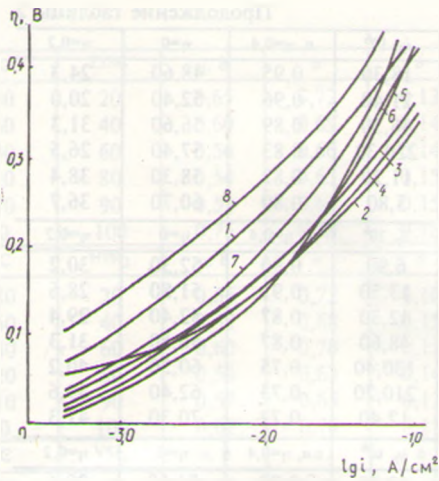


Рис. 1. Поляризационные кривые катодного выделения водорода из 0,8 моль/л раствора H_2SO_4 при температуре 295 К на электродах, содержащих углерод и бисилицид гафния соответственно (мас. %): 1 — 0,100; 2 — 20,80; 3 — 40,60; 4 — 60,40; 5 — 80,20; 6 — 90,10; 7 — 95,5; 8 — 100,0

обработаны методом наименьших квадратов и построены кривые $lgi - \lg C$ (рис.2), по наклону которых были определены порядки реакции при различных поляризациях. Стандартное отклонение с надежностью 0,95 составило 0,05—0,07.

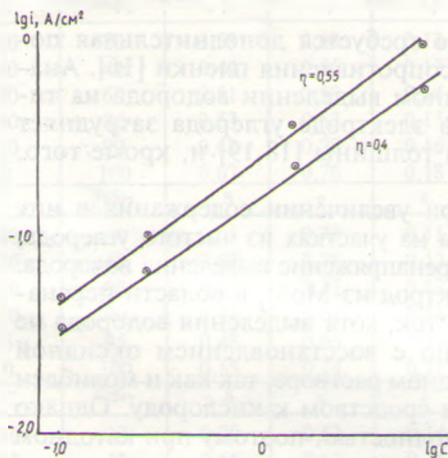


Рис. 2. Зависимость lgi от $\lg C$ для катодного выделения водорода на электроде, содержащем 5 мас. % углерода и 95 мас. % $TaSi_2$ при температуре 298 К

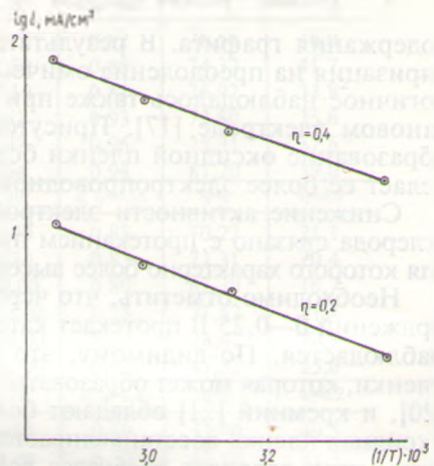


Рис. 3. Зависимость lgi от $1/T$ для катодного выделения водорода из 0,8 моль/л H_2SO_4 на электроде, содержащем 5 мас. % углерода и 95 мас. % $TaSi_2$

Интервальные значения порядков реакции для электродов каждого состава приведены в табл.2. Откуда видно, что порядок реакции катодного выделения водорода во всех случаях незначительно меньше единицы, при этом с увеличением содержания углерода в электродах монотонно возрастает и для графитового электрода становится равным единице.

С целью выяснения механизма процесса катодного выделения водорода на изучаемых электродах были сняты поляризационные кривые при различных температурах электролита. Установлено, что с ростом температуры скорость процесса на всех электродах увеличивается. Температурный коэффициент при этом колеблется от 1,8 до 2,2 мВ/К.

По поляризационным кривым для всех электродов были построены зависимости $lgi - (1/T)$, которые представляли собой прямые линии, что видно из примера, представленного на рис.3. По наклону $lgi - (1/T)$

прямых при постоянной поляризации на основании уравнения Аррениуса [24]

$$\lg i_{\eta} = B - \frac{A_{\eta}}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}$$

были рассчитаны значения эффективной энергии активации A .

Коэффициент B уравнения Аррениуса, характеризующий число активных центров электрода, представляет собой отрезок, отсекаемый прямой $\lg i - (1/T)$ на оси $\lg i$ [24]. Значение коэффициента B зависит от природы процесса и состояния поверхности электрода.

На основании зависимости $A(\eta)$ методом экстраполяции прямых до $\eta=0$ определены значения A в равновесных условиях (A_0). Результаты сведены в табл.2. На всех электродах, как видно из табл.2, величина A для процесса выделения водорода возрастает с уменьшением поляризации, что указывает на электрохимический характер лимитирующей стадии этого процесса [25].

В заключение отметим следующие выводы.

1. Модификация углеродом бисилицидных электродных материалов изменяет их объемную пористость и удельное электрическое сопротивление.

2. Скорость процесса катодного выделения водорода изменяется с увеличением содержания в электроде углерода по кривой с максимумом.

3. Анализ совокупности полученных результатов (значений коэффициента b уравнения Тафеля, порядков реакции и эффективной энергии активации) и сопоставление их с литературными данными показали, что процесс катодного выделения водорода на всех электродах лимитируется электрохимической стадией с участием одного электрона [23].

Summary

The results of study of cathodic hydrogen evolution on electrodes made from bisilicides of d-elements of 4 to 7 group of the Periodic System modified by different quantity of carbon are presented. The main kinetic parameters of the process have been determined.

Литература

1. М а т в е ж., А л л е А. Принципы органического синтеза. М., 1962.
2. Н о в и к о в Г. И. Реакционная способность в неорганической химии. Химия: проблемы преподавания. Мн., 1996. № 4.
3. М а т в е й к о Н. П., Н о в и к о в Г. И. Реакционная способность в электрохимии. Химия: проблемы преподавания. Мн., 1996. № 5.
4. С а м с о н о в Г. В., Д в о р и н а Л. А., Р у д ь Б. М. Силициды. М., 1979.
5. J a n g g G., K i e f f e r R., P r e m E., H e i d l e r E. // Werkstoffe und Korrosion. 1969. Bd 20. S. 98—102.
6. J a n g g G., K i e f f e r R., K o g l e r H. // Werkstoffe und Korrosion. 1970. Bd 21. S. 699—703.
7. Я к и м е н к о Л. М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлоропродуктов. М., 1974.
8. Я к и м е н к о Л. М. // Химическая промышленность. 1976. № 4. С. 273—277.
9. Г а м б у р г Д. Ю., С е м е н о в В. П. // Химическая технология. 1972. № 2. С. 3—10.
10. H a g e n m u l l e r P. Solid State Chem. Energy Conf. and Storage Systems. 171st Meet. Amer. Chem. Soc. New York, 1976. № 4.
11. Н о в и к о в Г. И., М а л ы ш е в А. А., К у з ь м е н к о А. Л. // Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. наук. 1984. № 3. С. 88—91.
12. А с т а ш к о В. И., Д р о з д о в и ч В. Б., Н о в и к о в Г. И., Е р о ш о в М. Е. // Электрохимическая энергетика. Тез. докл. Всесоюз. конф. М., 1979.
13. Я р а л и е в Я. А., Г а д и е в Н. К. // Азербайджанский хим. журн. 1979. № 3. С. 115—119.
14. Б а р а н о в А. П., Ш т е й н б е р г Г. В., Б а г о ц к и й В. С. // Электрохимия. 1971. Т. 7, № 3. С. 387—390.

15. Бурштейн Р. К., Дрибинский А. В., Крюков Ю. Л. и др. // Электрохимия. 1970. Т.6. С. 1356—1359.
16. Полеолог Е. Н., Короткова К. С., Томашов Н. Д. // Докл. АН СССР. 1960. Т.133, №1. С.170—173.
17. Акимов А. Г., Астафьев М. Г. // Итоги науки и техники. М., 1978. Т.7. С. 62.
18. Киффер Ф., Шварцкопф П. Твердые сплавы. М., 1957.
19. Иоффе А. Ф. // Физика полупроводников. М., 1957. С. 35.
20. Поздеева А. А., Антоновская Э. И., Сухотин А. М. // Защита металлов. 1965. №1. С. 20—27.
21. Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г. Электрохимия германия и кремния. М., 1963.
22. Ксенжек О. С., Стендер В. В. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 107, №2. С. 280—283; Журн. прикл. химии. 1959. Т.32, №1. С. 110—121.
23. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., 1965. С. 359—380.
24. Герасимов Я. И. Курс физической химии. М., 1973. Т.2. С.285—290.
25. Белевский С. Ф., Горбачев С. В. // Журн. физич. химии. 1962. Т. 36. С.742—746.

*Белорусский государственный
технологический университет*

*Поступила в редакцию
15.11.96*

УДК 621.357

Н. П. МАТВЕЙКО, Г. И. НОВИКОВ

МОДИФИКАЦИЯ БИСИЛИЦИДНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДОМ

2. АНОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ХЛОРА

В первом сообщении нами исследовано катодное выделение водорода на электродах из бисилицидов d-элементов, модифицированных углеродом. Показано влияние химического состава и структуры электродов, а также температуры и состава электролита на скорость катодного выделения водорода. По результатам исследований рассчитаны основные кинетические параметры данного процесса.

Несомненный интерес представляет исследование свойств модифицированных углеродом бисилицидных электродов в другой важной электрохимической реакции — процессе анодного выделения хлора.

Исследования проводили в водных растворах, содержащих 4, 2, 1 и 0,5 моль/л хлорида натрия, а также 0,1 моль/л хлороводорода, что позволило поддерживать значение рН раствора около 1. Температуру электролита изменяли от 293 до 353К с интервалом в 20 градусов.

Проведенные исследования показали, что анодное выделение хлора на электродах, не содержащих углерода, не происходит, так как в водных растворах электролитов при анодной поляризации на поверхности электродов из бисилицидов d-металлов образуется слой оксидов, который не обладает электропроводностью. Для всех исследованных систем бисилицид d-элемента—углерод поляризация процесса анодного выделения хлора зависит от состава электрода экстремально (минимум), как это наблюдалось при катодном выделении водорода (см. сообщение 1), что видно из рис.1 и таблицы. Однако активность электродов, обогащенных углеродом, а также из чистого графита незначительно ниже активности электродов оптимального состава. Это объясняется достаточно низким перенапряжением хлора на чистом углероде (графите). Следует отметить, что составы наиболее активных электродов для процессов анодного выделения хлора и катодного выделения водорода не одинаковы.