

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 несомненно 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.

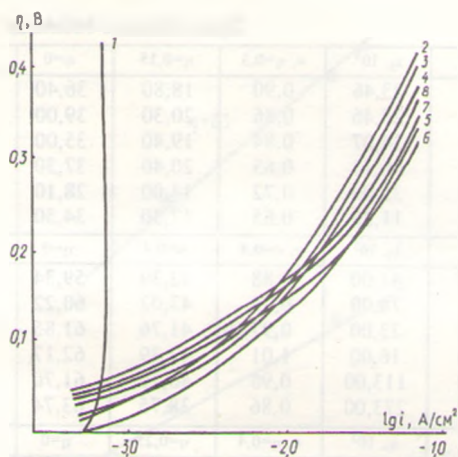


Рис. 1. Поляризационные кривые анодного выделения хлора из 4 моль/л раствора NaCl при температуре 295 К на электродах, содержащих углерод и бисилид гафния соответственно (мас. %): 1 — 0,100; 2 — 20,80; 3 — 40,60; 4 — 60,40; 5 — 80,20; 6 — 90,10; 7 — 95,5; 8 — 100,0

Основные электрохимические параметры анодного выделения хлора

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_1 в 4 М NaCl + 0,1 М HCl (кДж/моль)	
С	TiSi ₂		η , В	a	b		$i_0 \cdot 10^5$	$n, \eta=0,3$
100	0	0,65	0,52	0,12	10,00	0,98	59,72	73,45
80	20	0,45	0,47	0,13	24,24	1,05	36,80	60,20
60	40	0,40	0,45	0,13	34,55	0,99	32,60	53,50
40	60	0,42	0,43	0,13	49,24	1,00	32,00	53,90
20	80	0,46	0,48	0,14	20,30	1,00	32,60	54,20
10	90	0,50	0,53	0,14	8,38	1,06	39,60	65,40
С	ZrSi ₂	η , В	a	b	$i_0 \cdot 10^5$	$n, \eta=0,15$	$\eta=0,25$	$\eta=0$
80	20	0,52	0,43	0,13	49,24	0,93	48,60	68,42
60	40	0,42	0,40	0,13	83,76	0,89	32,70	58,34
40	60	0,51	0,46	0,15	28,94	0,83	52,15	62,38
20	80	0,58	0,52	0,16	10,00	0,81	54,30	67,15
10	90	0,65	0,59	0,17	2,89	0,79	51,24	63,24
С	HfSi ₂	η , В	a	b	$i_0 \cdot 10^5$	$n, \eta=0,2$	$\eta=0,2$	$\eta=0$
80	20	0,43	0,41	0,13	52,50	0,73	13,44	19,30
60	40	0,38	0,39	0,14	75,80	0,70	15,96	19,64
40	60	0,42	0,40	0,15	63,10	0,68	16,38	19,50
20	80	0,56	0,52	0,17	6,91	0,70	15,12	20,41
10	90	0,58	0,54	0,18	4,78	0,62	14,00	19,30
С	VSi ₂	η , В	a	b	$i_0 \cdot 10^5$	$n, \eta=0,55$	$\eta=0,5$	$\eta=0$
80	20	0,63	0,96	0,21	2,69	0,85	30,18	63,82
60	40	0,62	0,92	0,21	4,17	0,61	33,94	61,75
40	60	0,53	0,81	0,24	13,80	0,73	32,89	61,60
20	80	0,48	0,78	0,22	19,50	0,83	30,05	60,53
10	90	0,41	0,74	0,30	30,20	0,76	22,30	59,40
5	95	0,48	0,79	0,32	17,40	0,50	28,60	61,70
С	NbSi ₂	η , В	a	b	$i_0 \cdot 10^5$	$n, \eta=0,5$	$\eta=0,2$	$\eta=0$
80	20	0,52	0,45	0,13	34,60	1,01	32,93	65,45
60	40	0,48	0,44	0,14	41,20	1,03	31,83	67,30
40	60	0,45	0,42	0,15	58,80	0,98	36,75	68,50
20	80	0,38	0,41	0,16	70,10	0,98	35,44	64,80
10	90	0,42	0,46	0,18	29,90	0,97	48,24	76,30
С	TaSi ₂	η , В	a	b	$i_0 \cdot 10^5$	$n, \eta=0,3$	$\eta=0,5$	$\eta=0$
80	20	0,63	0,64	0,21	13,10	0,65	10,92	24,71
60	40	0,62	0,63	0,21	16,50	0,60	14,28	28,46
40	60	0,59	0,60	0,20	15,80	0,55	15,12	30,40
20	80	0,56	0,58	0,21	54,40	0,50	9,66	27,15
10	90	0,52	0,54	0,21	41,60	0,53	11,75	25,35
5	95	0,55	0,56	0,22	9,50	0,55	13,85	26,41

C	CrSi ₂	η , В	a	b	$i_0 \cdot 10^5$	$n, \eta=0,3$	$\eta=0,15$	$\eta=0$
80	20	0,56	0,49	0,15	23,46	0,90	18,80	36,40
60	40	0,55	0,49	0,16	23,46	0,86	20,30	39,00
40	60	0,50	0,46	0,17	34,07	0,84	19,40	35,00
20	80	0,47	0,45	0,18	46,41	0,65	20,40	37,30
10	90	0,50	0,47	0,18	33,00	0,72	14,00	28,10
5	95	0,56	0,53	0,19	11,86	0,65	17,30	34,50
C	MoSi ₂	η , В	a	b	$i_0 \cdot 10^5$	$n, \eta=0,4$	$\eta=0,4$	$\eta=0$
80	20	0,51	0,52	0,15	41,00	0,88	42,39	59,34
60	40	0,63	0,62	0,15	74,00	0,79	43,02	60,22
40	60	0,67	0,65	0,14	23,00	0,97	41,76	61,85
20	80	0,68	0,67	0,14	16,00	1,01	42,39	62,17
10	90	0,74	0,75	0,19	113,00	0,93	40,19	61,70
5	95	0,81	0,82	0,23	273,00	0,86	38,75	63,74
C	WSi ₂	η , В	a	b	$i_0 \cdot 10^5$	$n, \eta=0,4$	$\eta=0,25$	$\eta=0$
80	20	0,65	0,74	0,29	177,00	0,48	9,70	30,66
60	40	0,58	0,67	0,29	280,00	0,41	14,71	34,70
40	60	0,55	0,64	0,29	484,00	0,33	8,36	28,65
20	80	0,52	0,62	0,31	727,00	0,22	8,45	29,70
10	90	0,74	0,83	0,31	210,00	0,27	11,34	30,25

Пористость электродов сказывается на форме поляризационных кривых и при анодном выделении хлора (рис.1). На участке с плотностью тока до 3 мА/см² процесс протекает с участием внутренней поверхности электродов. При увеличении плотности тока выше 3 мА/см² процесс выделения хлора вытесняется на внешнюю поверхность электродов. В тафелевских координатах поляризационные кривые состоят из двух прямолинейных участков. Коэффициент b нижнего участка составляет 0,12—0,20 В (таблица), а верхнего — в 2 раза больше. Ранее отмечалось, что для пористого графитового электрода поляризационная кривая выделения хлора состоит из двух прямолинейных участков, отличающихся наклоном в 2 раза [1,2]. При этом считается, что истинный наклон этих участков в 2 раза меньше.

Наличие двух участков на поляризационной кривой объясняется [3] тем, что с увеличением плотности тока происходит изменение лимитирующей стадии процесса. Более высокие значения коэффициента b для электродов, обогащенных бисилицидом по сравнению с графитом, можно объяснить присутствием на поверхности оксидной пленки с низкой электропроводностью [4,5].

Необходимо отметить, что на начальные участки поляризационных кривых анодного окисления хлора, как, впрочем, и катодного выделения водорода (см. сообщение 1, [23]), влияние оказывает обратная реакция (рис.1).

При анодном выделении хлора на всех исследованных электродах наблюдается снижение поляризации с ростом концентрации хлорид-ионов в электролите. Однако поляризационные кривые данного процесса искажены параллельно протекающим процессом анодного выделения кислорода [6,7]. При высокой концентрации ионов хлора на выделение кислорода тратится не более 2% электроэнергии [8]. Если же концентрация мала (например, 0,1—0,6 моль/л NaCl), то возможно значительное выделение кислорода. В связи с этим на электродах, содержащих менее 5% углерода, в таких растворах при анодной поляризации на поверхности формируется значительной толщины пленка оксидов кремния и металла с небольшой электронной проводимостью, что затрудняет выделение хлора. На электродах с содержанием более 20% углерода выделяющийся кислород разрушает углеродную составляющую.

Интересно отметить, что при анодной поляризации в растворах хлорида натрия электродов из MoSi₂, VSi₂ в области потенциалов от 1,0 до

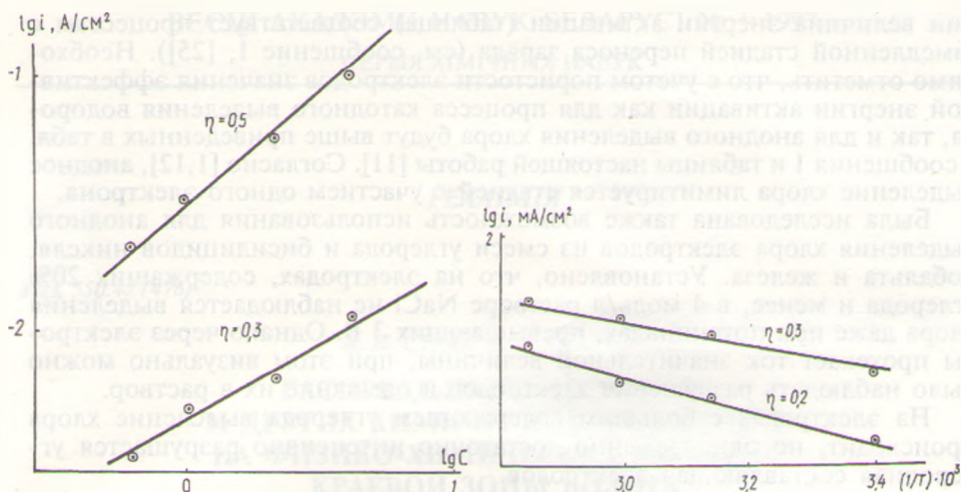


Рис. 2. Зависимость $\lg i$ от $\lg C$ для процесса анодного выделения хлора на электроде, содержащем 5 мас. % углерода и 95 мас. % $TaSi_2$ при температуре 298 К

Рис. 3. Зависимость $\lg i$ от $1/T$ для процесса анодного выделения хлора из раствора, содержащего 4 моль/л $NaCl$ и 0,1 моль/л HCl на электроде состава (мас. %) 5 углерода и 95 $TaSi_2$

2,0 В (против нормального водородного электрода (НВЭ)) наблюдается достаточно большой анодный ток, хотя выделения хлора нет. При этом поверхность $MoSi_2$ приобретает темно-синюю окраску. Можно предположить, что в таких условиях на поверхности электродов образуется смешанная пленка оксидов кремния и соответственно молибдена или ванадия, при этом за счет дефектности такой пленки происходит миграция металла и его растворение. Известно, что ванадий при анодной поляризации в таких условиях уже при $>0,6$ В находится в области перепассивации [9], а молибден растворяется за счет образования оксида MoO_3 (см. сообщение 1, [20]). По-видимому, на электродах из $MoSi_2$ и VSi_2 в условиях анодной поляризации вся энергия расходуется на окисление металла и рост поверхностной пленки оксидов.

Как и в случае катодного выделения водорода, результаты влияния концентрации хлорид-ионов на скорость анодного выделения хлора были обработаны методом наименьших квадратов и по наклону зависимости $\lg i - \lg C$ (рис.2) определены порядки реакции. Значения порядков реакции приведены в таблице.

Из таблицы видно, что порядок реакции анодного выделения хлора мало зависит от поляризации электрода и практически для всех электродов меньше единицы. Вместе с тем известно, что для процесса анодного выделения хлора характерно значение порядка реакции, равнос единице [10]. Более низкие значения порядка реакции, полученные нами, связаны с пористостью электродов (см. сообщение 1, [22]) и с наличием на поверхности электродов оксидной пленки [5].

Поляризационные кривые, снятые при различных температурах электролита, показывают, что с ростом температуры скорость анодного выделения хлора увеличивается, при этом температурный коэффициент колеблется в интервале 1,5—2,1 мВ/К, что было характерно и для катодного выделения водорода (см. сообщение 1).

По поляризационным кривым для всех электродов были построены зависимости $\lg i - (1/T)$, которые представляли собой прямые линии (рис.3). По наклону таких прямых при постоянной поляризации на основании уравнения Аррениуса аналогично, как и для процесса катодного выделения водорода (см. сообщение 1, [24]), были рассчитаны значения эффективной энергии активации A . Результаты представлены в таблице.

Значения эффективной энергии активации для всех электродов зависят от поляризации, уменьшаясь с ее ростом. При нулевой поляриза-

ции величина энергии активации (таблица) соответствует процессам с замедленной стадией переноса заряда (см. сообщение 1, [25]). Необходимо отметить, что с учетом пористости электродов значения эффективной энергии активации как для процесса катодного выделения водорода, так и для анодного выделения хлора будут выше приведенных в табл. 2 сообщения 1 и таблицы настоящей работы [11]. Согласно [1, 12], анодное выделение хлора лимитируется стадией с участием одного электрона.

Была исследована также возможность использования для анодного выделения хлора электродов из смеси углерода и бисилицидов никеля, кобальта и железа. Установлено, что на электродах, содержащих 20% углерода и менее, в 4 моль/л растворе NaCl не наблюдается выделения хлора даже при потенциалах, превышающих 3 В. Однако через электроды протекает ток значительной величины, при этом визуально можно было наблюдать разрушение электродов и осыпание их в раствор.

На электродах с большим содержанием углерода выделение хлора происходит, но одновременно достаточно интенсивно разрушается углеродная составляющая электродов.

В заключение отметим следующие выводы.

1. Установлено, что модифицированные углеродом бисилицидные электродные материалы, за исключением бисилицидов никеля, кобальта и железа, могут быть использованы для анодного выделения хлора из водных растворов хлорида натрия.

2. Получены основные кинетические параметры процесса анодного выделения хлора на всех исследованных электродах.

3. Процесс анодного выделения хлора из водных растворов хлорида натрия на бисилицидных электродных материалах, модифицированных углеродом, лимитируется стадией с участием одного электрона.

Summary

The results of study of anodic chlorine 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. Кришталик Л. И., Ротенберг З. А. // Журн. физич. химии. 1966. Т.39. № 2. С.328—334; №4. С. 907—912.
2. Эренбург Р. П., Кришталик Л. И. // Электрохимия. 1968. Т.4, №8. С.923—929.
3. Хуторной А. М., Захаркин Г. И., Тарасевич М. Р. // Журн. физич. химии. 1976. Т. 50, №1. С. 285—288.
4. Мямлин В. А., Плесков Ю. В. Электрохимия полупроводников. М., 1965.
5. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М., 1976.
6. Стендер В. В. Электрохимическое производство хлора и щелочей. Л., 1935.
7. Ксенжек О. С., Чайковская В. М. // Журн. прикл. химии. 1962. Т.35. №8. С. 1789—1790.
8. Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М., 1977. С. 84—86.
9. Шаталов А. Я., Бондарева Т. П., Цыганкова Л. Е. // Журн. прикл. химии. 1963. Т. 36, №3. С. 588—594.
10. Уокоуама Т., Енуо М. // Electrochim. akta. 1970. Vol.15. N12. P. 1921—1943.
11. Ксенжек О. С. // Укр. химич. журн. 1957. Т.23. С. 443—447.
12. Кришталик Л. И., Меликова Г. Л., Калинина Е. Г. // Журн. прикл. химии. 1961. Т.34, № 7. С. 1536—1547.