

УДК 541.135:541.138.2

## СХЕМА ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОЗОНА НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ ДИОКСИДА СВИНЦА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ 2–3 В

© 2000 г. А. А. Черник, И. М. Жарский

*Белорусский государственный технологический университет, Минск*

Поступила в редакцию 07.07.98 г.

После переработки 12.08.99 г.

Исследован процесс электрохимического синтеза озона на электродах из диоксида свинца в растворах серной кислоты. Установлено, что при электролизе серной кислоты в области потенциалов 2–3.5 В наблюдается два максимума выхода по току озона. Показано, что эти максимумы в первую очередь связаны с участием различных хемосорбированных частиц в процессе синтеза озона. Обосновано, что в области первого максимума выхода по току озона на диоксиде свинца,  $O_3$  образуется в результате разряда молекул воды с участием адсорбированных кислородсодержащих радикалов. При потенциалах второго максимума в образовании озона, кроме того, принимают участие адсорбированные анионные радикалы, например –  $\cdot HSO_4$  и  $\cdot SO_4$ . Показано, что выход по току озона на электроде, не подвергнутому предварительной анодной поляризации, значительно выше по сравнению с предварительно поляризованным электродом. На основании экспериментальных данных предложены схемы процесса выделения озона на  $PbO_2$  в серной кислоте в области потенциалов 2–3 В.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время процесс электрохимического синтеза озона достаточно интенсивно изучается. Наибольшее число работ относится к протеканию этого процесса на платине [1, 2]. Было показано, что озон может образовываться с участием как различных форм адсорбированного кислорода, так и адсорбированных анионов электролита. Также достаточно интенсивно изучается анодный процесс образования озона на  $PbO_2$  [3–5], причем примерно равную с Pt активность диоксид свинца проявляет при температурах выше  $0^\circ C$  [3, 4]. Таким образом, представляет интерес дальнейшее изучение особенностей протекания анодного процесса выделения озона на таком электроде. Однако, несмотря на то, что достаточное количество работ посвящено определению оптимальных параметров выделения озона на электродах из диоксида свинца, схема этого процесса установлена не в полной мере. Также отсутствуют данные, показывающие, как влияет потенциал  $PbO_2$ -анода на эффективность образования озона. Поэтому данная работа посвящена получению этих зависимостей для растворов серной кислоты.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все поляризационные измерения проводились в стандартной трехэлектродной электрохимичес-

кой ячейке ЯСЭ-2 с платиновым противоэлектродом с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Потенциалы измерялись относительно насыщенного хлор-серебряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ, соединенного с ячейкой жидкостным мостиком, заполненным исследуемым раствором. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Термостатирование осуществлялось термостатом марки U2<sup>с</sup> с точностью  $\pm 0.1^\circ C$ . Температура всех опытов составляла  $10^\circ C$ .

Активный слой электродов из диоксида свинца получали по ранее описанной методике [6]. Предварительная подготовка электродов перед измерениями заключалась в следующем. Электроды травились в смеси  $H_2O_2$  и  $HNO_3$  или  $H_2O_2$  и  $CH_3COOH$  и многократно промывались дистиллированной водой. Затем поляризовались 10 мин в рабочем растворе при максимальном потенциале опыта (обычно 3.3–3.5 В). Площадь поверхности электродов составляла  $0.5\text{ см}^2$ . Нерабочие поверхности изолировались фторопластовым лаком.

Определение количества выделившегося озона проводили иодометрически на основании методик [7, 8]. Для определения выхода по току озона и построения парциальных поляризационных кривых выделения озона поступали следующим образом. Потенциал электрода в рабочем раство-

ре увеличивали с шагом 25 мВ от “бестокового” до максимально возможного в условиях опыта (3.3–3.5 В). После изменения потенциала электрод выдерживался при данном потенциале 15 мин. Затем анодный газ 15 мин пропускали через склянки с рабочим раствором NaI. Эта процедура повторялась 2–3 раза для получения устойчивых результатов титрования. Каждая поляризационная кривая снималась 2–3 раза, а полученные результаты усреднялись.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены поляризационные кривые суммарного и анодного процессов выделения озона на  $\text{PbO}_2$  в зависимости от концентрации серной кислоты. Рассмотрим зависимость скорости и направления анодного процесса от потенциала анода в 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кинетическая кривая состоит из нескольких линейных участков с областью пассивации при 2.62–2.72 В. На участке от 2.02 до 2.42 В поляризационная кривая имеет перегиб при 2.26 В. При этом угол наклона немного изменяется с 0.188 до 0.179 мВ, что можно связать с началом образования на аноде озона. Как показали балансировочные опыты, озон начинал образовываться при потенциале положительнее 2.26 В. На рис. 2 представлены зависимости выхода по току (ВТ) озона от потенциала анода в растворах серной кислоты при некоторых концентрациях. Продвижение по второму участку суммарной поляризационной кривой в 0.5 М серной кислоте приводит к постепенному повышению выхода по току озона. При потенциале 2.52 В эффективность образования озона достигает максимального значения в этом растворе – 7.1%. Соответственно уменьшается доля тока, расходуемая на другие электродные процессы. В интервале потенциалов 2.52–2.80 В происходит уменьшение выхода по току озона, что соответствует пассивационному участку на суммарной поляризационной кривой. Выход по току озона достигает минимума, равного 3.8%. При потенциалах положительнее 2.82 В наблюдается некоторая активация анодного процесса и возрастание выхода по току озона до 4.2%.

Анализ парциальных поляризационных кривых для реакции образования озона при различных концентрациях  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , представленных на рис. 1б, показывает следующее. Во всех растворах зависимости  $E$ – $\lg i$  имеют сложный характер и выделить прямолинейные участки не представляется возможным. На рисунке ясно просматриваются две области потенциалов: отрицательнее и положительнее 2.65 В. При этом увеличение содержания серной кислоты в растворе приводит к

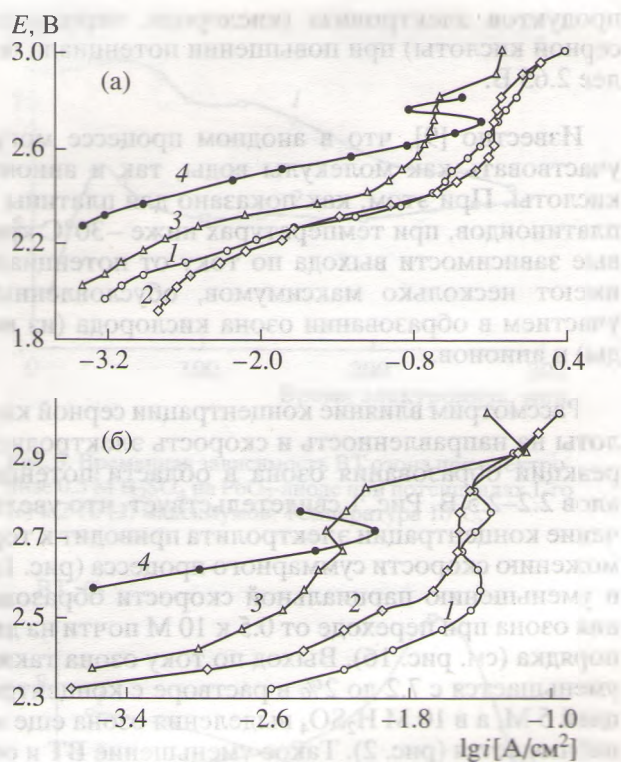


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые суммарного процесса (а) и процесса выделения озона (б) на  $\text{PbO}_2$ -анод в растворе серной кислоты при различных концентрациях. М: 1 – 0.5; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10.

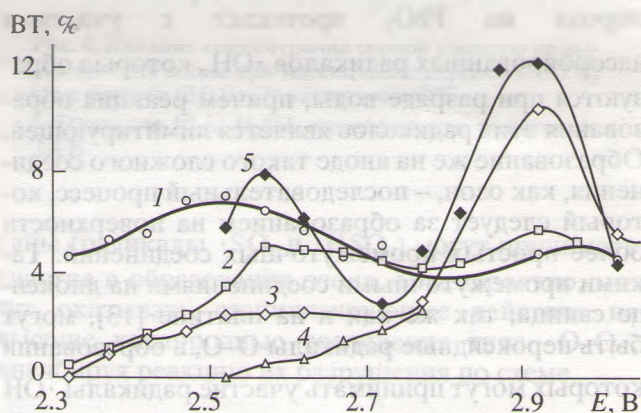


Рис. 2. Зависимость ВТ озона от потенциала предварительно поляризованного (1–4) и неполяризованного (5)  $\text{PbO}_2$ -анода в растворах серной кислоты при 10°C. Концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , М: 1 – 0.5; 2, 5 – 2; 3 – 5; 4 – 10.

торможению процесса образования озона при потенциалах менее 2.65 В, а положительнее – такая зависимость нарушается. Это факт дает основание предполагать изменение механизма образования не только озона, но, возможно, и других

продуктов электролиза (кислорода, перокси-серной кислоты) при повышении потенциала более 2.65 В.

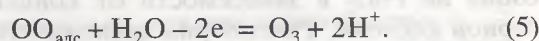
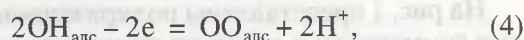
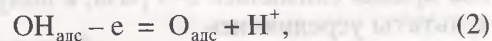
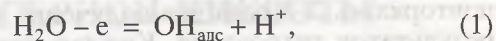
Известно [9], что в анодном процессе могут участвовать как молекулы воды, так и анионы кислоты. При этом, как показано для платины и платиноидов, при температурах ниже  $-30^{\circ}\text{C}$  кривые зависимости выхода по току от потенциала имеют несколько максимумов, обусловленных участием в образовании озона кислорода (из воды) и анионов.

Рассмотрим влияние концентрации серной кислоты на направленность и скорость электродной реакции образования озона в области потенциалов 2.2–2.5 В. Рис. 1 свидетельствует, что увеличение концентрации электролита приводит к торможению скорости суммарного процесса (рис. 1а) и уменьшению парциальной скорости образования озона при переходе от 0.5 к 10 М почти на два порядка (см. рис. 1б). Выход по току озона также уменьшается с 7.2 до 2% в растворе с концентрацией 5 М, а в 10 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выделения озона еще не наблюдается (рис. 2). Такое уменьшение ВТ и общей скорости процесса образования озона можно объяснить, исходя из следующих подходов.

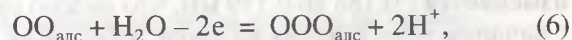
Механизм образования кислорода в этой области потенциалов неоднократно обсуждался многими авторами [10–12]. В настоящее время достаточно точно установлено, что образование кислорода на  $\text{PbO}_2$  протекает с участием адсорбированных радикалов  $\cdot\text{OH}$ , которые образуются при разряде воды, причем реакция образования этих радикалов является лимитирующей. Образование же на аноде такого сложного соединения, как озон, – последовательный процесс, который следует за образованием на поверхности более простых промежуточных соединений. Такими промежуточными соединениями на диоксиде свинца, так же как и на платине [13], могут быть пероксидные радикалы  $\text{O}-\text{O}\cdot$ , в образовании которых могут принимать участие радикалы  $\cdot\text{OH}$  и  $\cdot\text{O}$ . На поверхности анода, по всей видимости, происходит конкурирующая адсорбция кислородсодержащих соединений с одной стороны и анионов кислоты и радикалов  $\cdot\text{HSO}_4$  с другой. При увеличении концентрации серной кислоты, по всей видимости, происходит и увеличение количества серосодержащих частиц на поверхности. Конкурирующая адсорбция анионов кислоты и кислородсодержащих соединений приводит к частичному вытеснению последних с поверхности. Кроме того, уменьшение выхода по току озона может происходить вследствие снижения ак-

тивности воды, которая принимает участие в образовании промежуточных соединений.

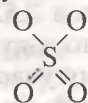
Таким образом, схему образования озона в области потенциалов 2.3–2.6 В можно представить следующим образом:



Кроме того, на поверхности анода возможно образование адсорбированных озонид-радикалов. Десорбция их с поверхности электрода может сопровождаться образованием озона по следующей общей схеме:



На всех поляризационных кривых в области потенциалов 2.5–2.8 В появляется область пассивации, которая может быть обусловлена образованием на поверхности анода наряду с радикалами  $\cdot\text{HSO}_4$ ,  $\cdot\text{OO}$ ,  $\cdot\text{O}$ ,  $\cdot\text{OH}$  новых частиц – радикалов  $\cdot\text{SO}_4$ . Последние, адсорбируясь на окисленной поверхности анода, по всей видимости, постепенно исключают из реакции более активные центры  $\cdot\text{HSO}_4$  вследствие образования более прочно связанного поверхностного соединения с двумя активными атомами кислорода – радикала



Поэтому, чтобы заставить адсорбированные частицы  $\cdot\text{SO}_4$  участвовать в электродных реакциях, требуется большая энергия.

При потенциалах положительнее 2.8 В на всех парциальных поляризационных кривых наблюдается активация анодного процесса. При этом выход по току озона возрастает, что характеризуется появлением второго максимума на рис. 2. Характерно, что эффективность синтеза озона в данной области потенциалов увеличивается при возрастании концентрации серной кислоты. В области потенциалов положительнее 2.8 В в образовании озона также могут принимать участие и продукты разряда анионов, хемосорбированные на поверхности электрода. Можно предполо-

жить, что на этой стадии электролиза, так же как и на платине [14], в реакции образования озона принимают участие радикалы  $\cdot\text{SO}_4$ . Пероксидные группы  $[-\text{OO}-]$  на этом участке поляризационной кривой могут образовываться не только вследствие разряда воды (реакции (1)–(3)), но также по реакции:



Кроме того, радикалы  $\cdot\text{HSO}_4$ ,  $\cdot\text{SO}_4$  могут являться поставщиками третьего атома кислорода в адсорбированный радикал  $\cdot\text{OO}$ .

В пользу высказанных предположений свидетельствует ряд экспериментальных данных. Во-первых, как видно из рис. 2, при потенциалах первого максимума ВТ величина пика возрастает с уменьшением концентрации серной кислоты, а максимум выхода по току сдвигается в сторону более положительных потенциалов. Кроме того, в области потенциалов второго максимума эффективность образования озона резко возрастает с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе. Повышение объемной концентрации анионов приводит к возрастанию их содержания на поверхности. И если анионы кислоты принимают участие в образовании озона, то увеличение выхода по току озона будет результатом возрастания поверхностной концентрации анионов.

Во-вторых, в пользу высказанных предположений могут свидетельствовать и временные зависимости эффективности образования озона (рис. 3). Из рис. 3 видно, что выход по току озона при электролизе  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  в области потенциалов 2-го максимума от времени не зависит, тогда как в области потенциалов первого максимума уменьшается во времени. Отмеченные закономерности, как предполагается, обусловлены изменением состояния поверхности электрода, а именно изменением реакционной способности хемосорбированного кислорода. При участии адсорбированного кислорода и воды в процессе образования озона с течением времени происходит упрочнение связи адсорбированных частиц с поверхностью. Увеличение их энергии связи приводит к распаду активных интермедиатов с образованием с большей степенью вероятности кислорода. Как следствие – уменьшение выхода по току озона.

В области потенциалов второго максимума ВТ, где в процессе образования озона могут принимать участие адсорбированные радикалы  $\cdot\text{SO}_4$ , временная зависимость ВТ должна быть стабильна и не зависеть от времени. Это и наблюдается на рис. 3. Помимо того, что серосодержащие час-

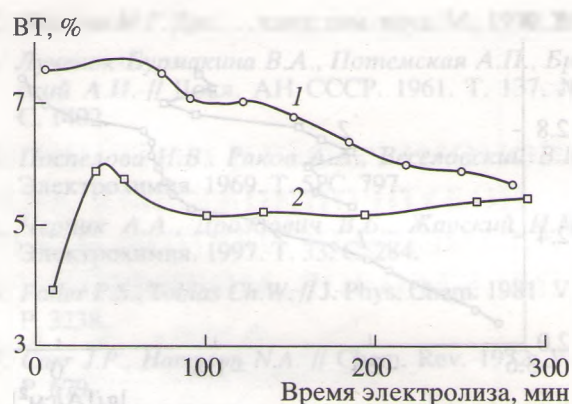


Рис. 3. Временная зависимость ВТ озона при электролизе  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  на  $\text{PbO}_2$ -аноде при потенциалах 1-го (1) и 2-го (2) максимумов. Температура  $10^\circ\text{C}$ .

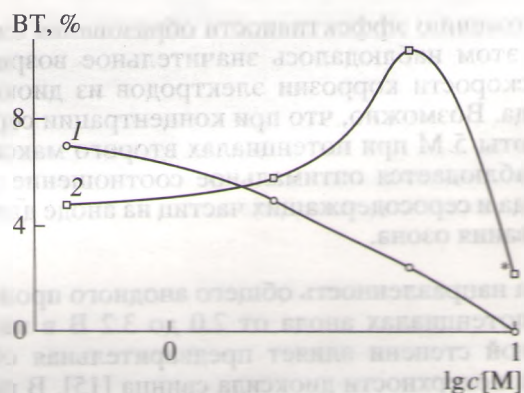
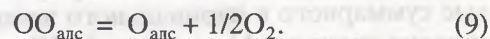


Рис. 4. Влияние концентрации серной кислоты на выход по току озона при потенциалах первого (2.55 В) (1) и второго (2.9 В) (2) максимумов ВТ.

\* Точка для  $10 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  снималась при потенциале 2.8 В.

тицы (радикалы  $\cdot\text{SO}_4$  и  $\cdot\text{HSO}_4$ ) могут принимать участие в образовании озона, они, вероятно, могут оказывать стабилизирующее действие на высшие кислородные соединения типа  $-\text{O}-\text{O}-$ , ингибируя реакцию их разрушения по схеме



На рис. 4 представлены зависимости выхода по току озона в растворе серной кислоты при потенциалах 2.55 и 2.90 В, что соответствует потенциалам первого и второго максимумов соответственно. Из рисунка следует, что при потенциале 2.55 В с увеличением концентрации кислоты в растворе с 0.5 до 10 М выход по току озона уменьшается. При потенциале 2.9 В наблюдается экстремальная зависимость. Максимальный ВТ получен в  $5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Дальнейшее увеличение концентрации серной кислоты приводило к

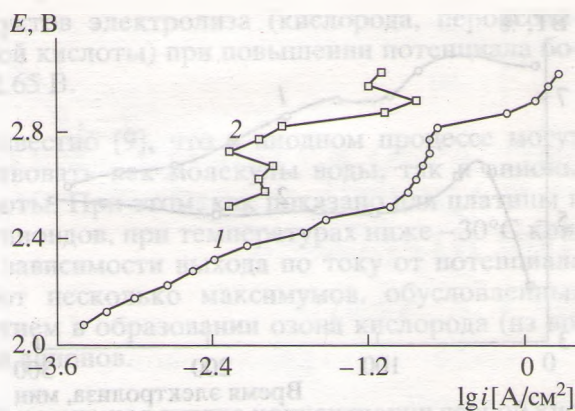


Рис. 5. Суммарная (1) и парциальная (2) поляризационные кривые выделения озона на неполяризованном  $\text{PbO}_2$ -аноде в 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

торможению эффективности образования озона. При этом наблюдалось значительное возрастание скорости коррозии электродов из диоксида свинца. Возможно, что при концентрации серной кислоты 5 М при потенциалах второго максимума наблюдается оптимальное соотношение кислорода и серосодержащих частиц на аноде для образования озона.

На направленность общего анодного процесса при потенциалах анода от 2.0 до 3.2 В в значительной степени влияет предварительная обработка поверхности диоксида свинца [15]. В работе [16] показано, что в низкоконтрированных растворах серной кислоты выход по току озона выше на  $\text{PbO}_2$ -аноде, предварительно подвергнутом вакуумной сушке при  $110^\circ\text{C}$  и вакууме  $10^{-1}$  Па. При этом, как указывалось, уменьшалась объемная стехиометрия Pb и O до 1.7 без изменения кристаллической формы. Как ранее показано авторами [15], анодные поляризационные кривые на предварительно поляризованных и не подвергнутых предварительной поляризации электродах существенно отличаются. А соотношение Pb и O возрастает при поляризации.

На рис. 5 представлены поляризационные кривые суммарного и парциального процессов образования озона в 2 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на  $\text{PbO}_2$ -электроде, не подвергнутом предварительной анодной поляризации. Поляризационная кривая имеет характерный перегиб при 2.3 В, что вероятнее всего, связано с началом образования озона. Как следует из рис. 2, заметное количество выделяющегося озона наблюдается при потенциалах положительнее 2.4 В. Область пассивации при потенциалах 2.6–2.8 В характеризуется уменьшением выхода по току озона до 3% (рис. 2, кривая 5). При более высоких потенциалах происходит активация анодного процесса, а на кри-

вой 5 рис. 2 можно наблюдать максимум выхода по току озона, равный 12.2% при 2.92 В.

Сравним зависимости  $\text{Вт}-E$  на неполяризованном электроде (рис. 2 кривая 5) и на электроде, подвергнутом предварительной поляризации (рис. 2 кривая 2). Наблюдаемые максимумы в выходе по току озона на неполяризованном электроде совпадают по потенциалам с первым и вторым максимумами выхода по току озона на предварительно поляризованном электроде. Причем, эффективность образования озона на неполяризованном электроде примерно в 3, а при потенциале второго максимума в 2.5 раза выше по сравнению с электродом, подвергнутом предварительной поляризации. Предполагается, что адсорбция анионов электролита на  $\beta\text{-PbO}_2$  может предпочтительно протекать на дефектных местах, так как известно, что  $\beta\text{-PbO}_2$  никогда не достигает полной 1 к 2 стехиометрии [17]. Очевидно, что поверхность электрода, не подвергнутого предварительной поляризации после электроосаждения слоя диоксида свинца, находится в более дефектном состоянии, чем после поляризации. По всей видимости, большее количество дефектных участков анода позволяет увеличить на поверхности количество кислородсодержащих частиц при потенциалах первого максимума и продуктов разряда анионов при потенциалах второго максимума. Это, вероятно, и является причиной увеличения выхода по току озона в этих областях потенциалов.

Таким образом, исходя из анализа общих и частных поляризационных кривых в сопоставлении с балансом продуктов реакции можно сделать следующие выводы. Началу синтеза озона соответствует переходной участок поляризационной кривой. Эффективность синтеза озона зависит от потенциала анода и механизм его образования меняется с потенциалом. Наряду с потенциалом на селективность процесса оказывают влияние концентрация кислоты и предварительная поляризация электрода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kasatkin E.V., Rakov A.A. // *Electrochim. Acta.* 1965. V. 10. P. 131.
2. Бабак А.А., Амаделли Р., Фатеев В.Н. // *Электрохимия.* 1998. Т. 31. С. 166.
3. Семченко Д.П., Любушкина Е.Т., Любушкин В.И. // *Электрохимия.* 1973. Т. 9. С. 1744.
4. Foller P.C., Tobias Ch.W. // *J. Electrochem. Soc.* 1982. V. 129. P. 506.
5. Шепелин В.А., Бабак А.А., Потапова Г.Ф., Касаткин Э.В., Рогинская Ю.Е. // *Электрохимия.* 1990. Т. 26. С. 1142.

6. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 289.
7. Морозов Н.М. // Журн. аналит. химии. 1960. Т. 15. С. 367.
8. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. 504 с.
9. Потапова Г.Ф., Касаткин Э.В., Раков А.А., Веселовский В.И. // Журн. прикл. химии. 1982. С. 1314.
10. Киселева И.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1955. 156 с.
11. Курзина Л.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1987. 175 с.
12. Жилова М.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1990. 180 с.
13. Лученок-Бурмакина В.А., Потемская А.П., Бродский А.И. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 137. № 6. С. 1402.
14. Поспелова Н.В., Раков А.А., Веселовский В.И. // Электрохимия. 1969. Т. 5. С. 797.
15. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 284.
16. Foller P.S., Tobias Ch.W. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 3238.
17. Carr J.P., Hampson N.A. // Chem. Rev. 1972. V. 72. P. 679.