

## Влияние температуры на величину потока ( $I$ ) аминокислоты через ИЖМ

$T_{\text{исх. р.р.}} / T_{\text{прин. р.р.}}$ °С	$I$ , кмоль/(м <sup>2</sup> ·с)	
	лизин	триптофан
23/23	$0,80 \cdot 10^{-8}$	$1,20 \cdot 10^{-8}$
40/40	$2,04 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-8}$
40/23	$1,73 \cdot 10^{-8}$	$1,63 \cdot 10^{-8}$
23/40	$1,31 \cdot 10^{-8}$	$1,45 \cdot 10^{-8}$

Для этой аминокислоты наиболее благоприятным оказывается повышение температуры как в исходном, так и принимающем растворе. Величина потока триптофана существенно не изменяется с увеличением температуры.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что сильноокислотный носитель полинонилнафталинсульфокислота может быть успешно использован для извлечения лизина и триптофана из разбавленных водных растворов.

### Summary

The mass transfer of tryptophane and lysin through an impregnated liquid membrane with strong acid has been investigated. Correlation between flux size and concentration, hydrodynamics and temperature parameters of the membrane system was shown.

### Литература

1. Куваева З. И., Водопьянова Л. А., Микулич А. В., Солдатов В. С. // Вестн АН БССР. Сер. хим. наук. 1989. № 6. С. 26–29.
2. Osseo-Asare K., Chaiko D. J. // J. Membr. Sci., 1989. Vol. 42, N. 3. P. 215–231.
3. Ramadan A., Danezi P. R. // ISEC 88: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow. Conf. Pap. 1988. Vol. 3. P. 74–77.
4. Moore S., Stein W. H. // J. Biol. Chem. 1948. Vol. 176. P. 376.

Институт физико-органической химии  
АН Беларуси

Поступила в редакцию  
17. 11. 95

УДК 541.13

Н. П. МАТВЕЙКО, И. М. ЖАРСКИЙ, В. В. ПОПЛАВСКИЙ

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ НИОБИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Ранее нами показано [1], что химико-термическая обработка поверхности ниобия в порошках графита и кремния позволяет сформировать слои, обладающие высокой электропроводностью и коррозионной стойкостью при электрохимической поляризации в водных растворах электролитов. В этой связи представляется целесообразным исследование поведения модифицированных ниобиевых электродов в ряде практически важных электрохимических процессов.

В данной работе исследованы процессы катодного выделения водорода, анодного выделения хлора, а также анодного получения иодатов и нитратов на ниобиевых электродах с модифицированной поверхностью.

Образцы электродов представляли собой пластины размером 30×10×1 мм. Термодиффузионное насыщение приповерхностного слоя ниобия углеродом и кремнием осуществлялось в соответствии с [2] в порошках графита и кремния по методике, изложенной в [1]. Исследованы электроды, насыщение поверхности которых указанными элементами проводилось в различной последовательности: Nb/C/Si, Nb/Si/C, а также Nb/C/Si/C. Толщина модифицированных слоев составляла 250–350 мкм.

Растворы электролитов готовились на дистиллированной воде из реактивов марки "хч". Поляризационные кривые исследуемых электрохимических процессов снимались с использованием потенциостата ПИ-50-1 и

программатора ПР-8 в потенциодинамическом режиме при скорости изменения потенциала  $5 \cdot 10^{-4}$  В/с.

Значения потенциалов отсчитывались относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Экспериментальные данные получены усреднением результатов трех измерений. Относительная погрешность измерений составляет  $\sim 5\%$ .

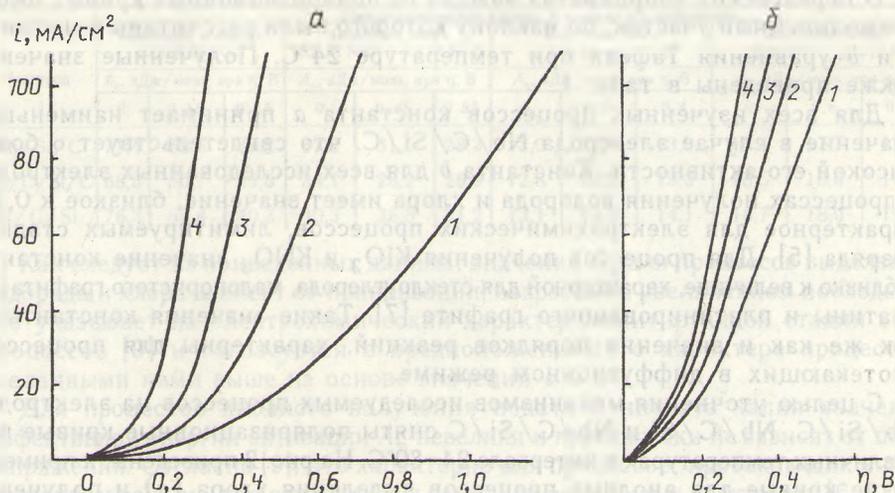


Рис. 1. Поляризационные кривые процессов на Nb/Si/C электроде при различных концентрациях электролитов: а - выделение водорода ( $H_2SO_4$ , моль/л): 1 - 0,05; 2 - 0,2; 3 - 0,8; 4 - 3,2; б - окисление иодид-ионов ( $pH \approx 13,3$ , KI, моль/л): 1 - 0,2; 2 - 0,4; 3 - 0,8; 4 - 1,2.  $T = 25^\circ C$

На рис. 1 представлены поляризационные кривые процессов выделения водорода (а) и окисления иодида калия (б) на электроде Nb/Si/C при различных концентрациях электролитов. Скорость процесса во всех случаях возрастает с увеличением концентрации ионов, участвующих в электрохимической реакции. Аналогичная зависимость активности от концентрации электролита наблюдается и на электродах систем Nb/C/Si и Nb/C/Si/C, в том числе и для процессов анодного выделения хлора и окисления ионов

$NO_2^-$  до  $NO_3^-$ .

При низкой концентрации хлорид-ионов в растворе (менее 0,1 моль/л) в анодном процессе наряду с выделением хлора возможно значительное выделение кислорода и формирование на поверхности электродов оксидной пленки [3], что сказывается на характере поляризационных кривых (рис. 1, а, кривая 1).

Таблица 1. Значения тафельских констант  $a$  и  $b$  и порядков реакций  $n$  для исследуемых электрохимических процессов на модифицированных ниобиевых электродах

Электрод	Электрохимический процесс и условия его проведения															
	выделение водорода				выделение хлора				получение $KIO_3$				получение $KNO_3$			
	0,8 M $H_2SO_4$		$n$ при $\eta$ , В		5,3 M NaCl + 0,1 M HCl		$n$ при $\eta$ , В		1,2 M KI, pH=13,2		$n$ при $\eta$ , В		6 M $KNO_3$ , pH=13,4		$n$ при $\eta$ , В	
	$a$	$b$	0,4	0,5	$a$	$b$	0,45	0,55	$a$	$b$	0,25	0,35	$a$	$b$	0,6	0,7
Nb/Si/C	0,56	0,12	1,2	1,1	1,0	0,13	0,95	0,97	0,46	0,049	0,72	0,66	1,2	0,06	0,53	0,55
Nb/C/Si/C	0,52	0,12	1,1	1,1	0,9	0,13	0,97	1,00	0,44	0,047	0,65	0,59	1,0	0,07	0,49	0,47
N/C/Si	0,60	0,13	1,3	1,2	1,2	0,14	0,93	0,92	0,50	0,050	0,65	0,62	1,4	0,07	0,51	0,54

Экспериментальные данные, полученные при изучении влияния концентрации ионов, участвующих в электрохимическом процессе, обработаны по методу наименьших квадратов. На основе полученных результатов построены графики зависимостей  $\lg i - \lg C$ , по наклону которых рассчитаны порядки реакций при двух значениях перенапряжения процессов. Полученные

значения порядков реакций  $n$  представлены в табл. 1. Для процессов катодного выделения водорода и анодного выделения хлора значения  $n$  близки к единице, а для процессов анодного получения  $KIO_3$  и  $KNO_3$  меньше единицы. Незначительные колебания значений  $n$  для различных электродов связаны, вероятно, с разной толщиной оксидной пленки на электродах в условиях электрохимических процессов [4].

В тафелевских координатах каждая из поляризационных кривых имеет прямолинейный участок, по наклону которого были рассчитаны константы  $a$  и  $b$  уравнения Тафеля при температуре  $24^\circ\text{C}$ . Полученные значения также приведены в табл. 1.

Для всех изученных процессов константа  $a$  принимает наименьшее значение в случае электрода Nb/C/Si/C, что свидетельствует о более высокой его активности. Константа  $b$  для всех исследованных электродов в процессах получения водорода и хлора имеет значение, близкое к 0,12, характерное для электрохимических процессов, лимитируемых стадией разряда [5]. Для процессов получения  $KIO_3$  и  $KNO_3$  значение константы  $b$  близко к величине, характерной для стеклогуглерода, малопористого графита [6], платины и платинированного графита [7]. Такие значения константы  $b$ , так же как и значения порядков реакций, характерны для процессов, протекающих в диффузионном режиме.

С целью уточнения механизмов исследуемых процессов на электродах Nb/Si/C, Nb/C/Si и Nb/C/Si/C сняты поляризационные кривые при различных температурах в интервале  $24-80^\circ\text{C}$ . На рис. 2 приведены, к примеру, такие кривые для анодных процессов выделения хлора (а) и получения нитрата калия (б) на электроде Nb/C/Si/C. Скорость всех изученных электрохимических процессов возрастает при увеличении температуры.

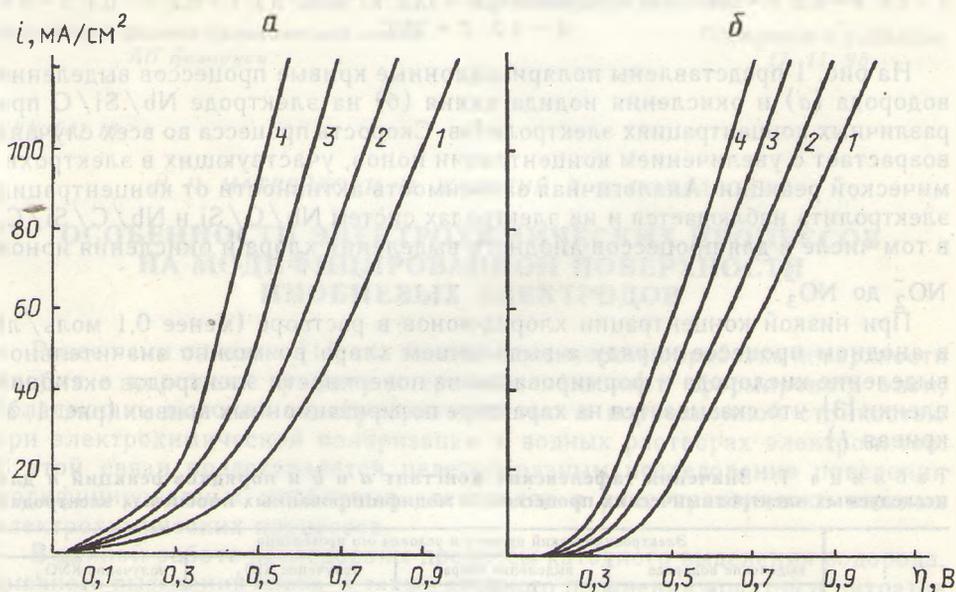


Рис. 2. Поляризационные кривые процессов на Nb/C/Si/C электроде при температурах,  $^\circ\text{C}$ : 1 - 24; 2 - 41; 3 - 61; 4 - 80: а - выделение хлора из 5,3 М NaCl + 0,1 М HCl; б - получение нитрата калия в 6 М  $KNO_3$ , pH  $\approx$  13,4

Вместе с тем степень увеличения скорости с температурой зависит от типа электрода и природы электрохимической реакции. По поляризационным кривым для всех случаев построены зависимости  $\lg i - 1/T$  при постоянном перенапряжении, по наклону которых на основе уравнения Аррениуса [9]

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

рассчитаны значения эффективной энергии активации процессов  $A_{\eta}$ . На основе зависимостей  $A_{\eta} - \eta$  путем экстраполяции прямых до значения  $\eta = 0$  определены значения  $A_{\eta}$  в равновесных условиях. Результаты расчетов сведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения эффективной энергии активации процессов  $A_{\eta}$  на исследуемых электродах

Электрод	Электрохимический процесс и условия его проведения											
	выделение водорода (0,8 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )			выделение хлора (5,3 М NaCl + 0,1 М HCl)			получение KIO <sub>3</sub> (1,2 М KI; pH=13,2)			получение KNO <sub>3</sub> (6 М KNO <sub>2</sub> ; pH=13,4)		
	$A_{\eta}$ , кДж/моль, при $\eta$ , В			$A_{\eta}$ , кДж/моль, при $\eta$ , В			$A_{\eta}$ , кДж/моль, при $\eta$ , В			$A_{\eta}$ , кДж/моль, при $\eta$ , В		
	0	0,15	0,25	0	0,45	0,55	0	0,3	0,4	0	0,6	0,7
Nb/Si/C	71,4	52,5	37,2	37,2	31,5	28,3	13,0	13,6	13,8	17,4	17,7	17,9
Nb/C/Si/C	68,5	50,7	34,5	34,1	28,2	26,9	12,8	13,2	13,3	18,5	18,6	18,8
N/C/Si	76,3	55,4	40,3	40,3	36,5	31,2	13,1	13,9	14,1	18,7	18,9	19,3

Как следует из приведенных данных, значения  $A_{\eta}$  для процессов выделения водорода и хлора зависят от поляризации, возрастая с увеличением последней, что указывает на электрохимический характер лимитирующей стадии этих процессов [9] и согласуется с предположениями о характере процессов, сделанными нами выше на основе значений  $b$  и  $n$ .

Для процессов анодного получения иодата и нитрата калия значения эффективной энергии активации  $A_{\eta}$  невелики и практически не зависят от перенапряжения. Согласно [9], это характерно для процессов, протекающих в диффузионном режиме, что отмечалось и ранее для ряда других электродов [6, 7, 10].

Анализ всей совокупности полученных данных и сопоставление их с литературными данными [4, 8, 9] позволяют заключить, что катодное выделение водорода из водных растворов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на исследованных электродах лимитируется стадией с участием одного электрона. Это может быть либо стадия разряда ионов гидроксония, либо стадия электрохимической десорбции. Лимитирующей стадией анодного выделения хлора является, по-видимому, стадия разряда хлорид-иона [5, 11]. Анодные процессы получения иодата и нитрата калия протекают в диффузионном режиме.

Таким образом, результаты исследований показывают, что электроды из ниобия, поверхность которых модифицирована путем силицирования и науглероживания, обладают достаточно высокой активностью в процессах электрохимического получения водорода, хлора, иодата и нитрата калия из водных электролитов.

## Summary

Electrochemical processes of obtaining hydrogen and inorganic oxidants (Cl<sub>2</sub>, KIO<sub>3</sub> and KNO<sub>3</sub>) on niobium electrodes modified by treatment with silicon and carbon have been investigated.

## Литература

1. Матвейко Н. П., Храмцов А. П. // Весті АН БССР. Сер. фіз.-энерг. наук. 1991. № 2. С. 114–118.
2. Силицирование металлов и сплавов / Под ред. Л. С. Ляховича. Мн., 1972.
3. Кришталік Л. И., Маликова Г. Л., Калинина Е. Г. // Журн. прикл. химии. 1961. Т. 34, № 7. С. 1536–1546.
4. Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г. Электрохимия германия и кремния. М., 1963.
5. Эренбург Р. Г., Кришталік Л. И. // Электрохимия. 1968. Т. 4, № 8. С. 923–929.
6. Матвейко Н. П., Слепнев Г. Е., Писарчик Н. М. // Электрохимическое окисление иодида калия в щелочных водных растворах. Деп. в НИИТЭХИМ. № 276. 1984.
7. Матвейко Н. П., Храмцов А. П. // Весті АН БССР. Сер. хім. наук. 1991. № 1. С. 102–105.
8. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., 1965.
9. Белявский С. Ф., Горбачев С. В. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. С. 742–746.
10. Асташко В. Н., Дроздович В. Б., Новиков Г. И. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1982. № 9. С. 45–48.
11. Кришталік Л. И., Ретенбург В. А. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39, № 2. С. 328–334; № 4. С. 907–912.

Белорусский государственный технологический университет

Поступила в редакцию  
08. 11. 95