

2. Southampton Electrochemistry Group /Instrumental Methods in Electrochemistry, England: Ellis Horwood Limited Chichester. – 1985. – P. 231.

3. N.L. Weinberg and H. R. Weinberg. // Chem. Rev. 68,449 (1968).

4. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. // Электрохимия. – 1997. – Т.33. – №3. – С.284-288.

5. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, – 1972. – 504 с.

УДК 546

ПОВЕДЕНИЕ PbO_2 -Ti-АНОДОВ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОЗОНА ПРИ ВЫСОКИХ АНОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛАХ

А.Е.Ковенский, С.Е.Будай, Т.С.Небецкая

Научный руководитель – ассистент А.А.Черник

(Белорусский государственный технологический университет)

Использование диоксида свинца в качестве анодного материала для электрохимического получения озона позволяет синтезировать последний с такой высокой интенсивностью уже при комнатной температуре, не прибегая к сильному охлаждению [1]. Аноды из диоксида свинца должны удовлетворять ряду требований: иметь высокую коррозионную стойкость, механическую прочность и каталитическую активность во время синтеза озона. PbO_2 , удовлетворяющие этим критериям, можно получить из борфторидного электролита [1]. Необходимые механические свойства анода могут быть достигнуты при использовании в качестве подложки титана. Однако при анодной поляризации происходит интенсивное окисление основы, и через сравнительно короткое время переходное сопротивление на границе PbO_2 -Ti возрастает настолько, что пользоваться таким электродом невозможно. Поэтому принимаются специальные меры для предотвращения роста переходного сопротивления и сохранения хорошего электрического контакта между титановой основой электрода и активным слоем из двуокиси свинца. Обычно для уменьшения переходного сопротивления и защиты титановой основы от окисления наносится тонкий слой (до 1 мкм) благородных металлов, обычно Pt. Представляется интересным исследовать использование в качестве основы титан, поверхностно-легированный ионами платины [2].

Электроды из β - PbO_2 толщиной 1 мм были получены осаждением на предварительно сформированную по методике [2] титановую подложку из борфтористоводородного электролита [1]. Электрохимическое поведение электродов PbO_2/Ti исследовалось путем снятия циклических хронопотенциодинамических кривых с использованием потенциостата

ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДА-1 в интервале потенциалов от равновесного до потенциалов устойчивого синтеза озона при скорости развертки потенциала 20 мВ/с и температуре 20°С. Перед снятием кривых электроды обрабатывались HNO_3 и многократно промывались дистиллированной водой. Площадь электродов – 1 см². Потенциалы измерялись относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М3. Все потенциалы, приведенные в работе, относятся к шкале нормального водородного электрода. Реактивы использовались квалификации «хч».

В растворе 2М серной кислоты (рис. 1, кривые 3,4) возрастание анодного тока наблюдалось при потенциалах положительнее 1,8 В, а заметное газовыделение – при потенциалах положительнее 2,4 В. При этом от цикла к циклу наблюдалась активация анодного процесса и после третьего цикла анодный процесс выходил на стационарный режим. Присутствие в растворе 2 г/л фторида калия приводило к незначительному активированию анодного процесса.

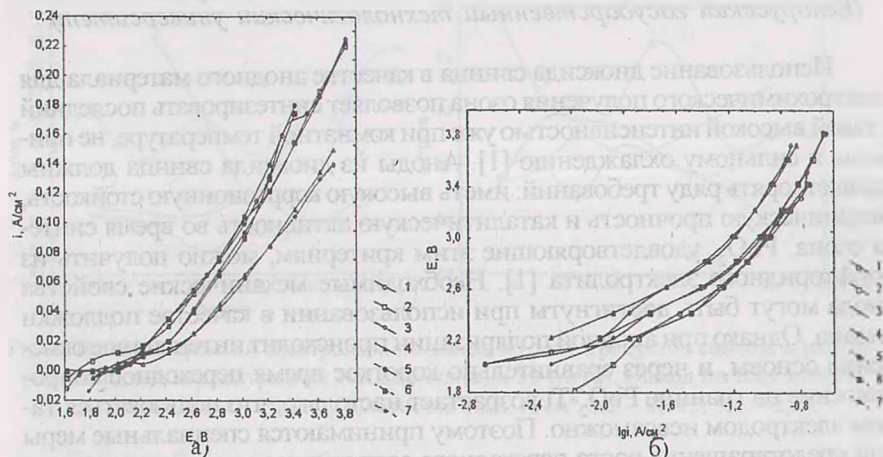


Рис. 1. Потенциодинамические i - E -кривые (а) и в координатах E - $\lg i$ (б) на свежесозажденном β - PbO_2 . 1,2 – 2М – HClO_4 ; 3,4 – 2М – H_2SO_4 ; 5,6 – 1,5М – KH_2PO_4 + 3М – K_2HPO_4 ; 7 – 7,6 М HBF_4 . 1,3,6 – в присутствии 2 г/л KF .

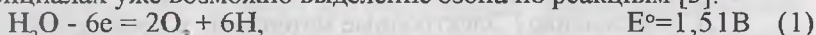
В растворе хлорной кислоты анодный процесс начинал протекать при потенциалах положительнее 1,7 В (кривые 1,2). При циклировании наблюдалась некоторая активация анодного процесса при потенциалах положительнее 2,2 В, и после 3 циклов процесс приходил к стационарным условиям. При этом наиболее активно образование газовых продуктов наблюдалось при потенциалах положительнее 2,2 В. Вве-

дение в электролит добавки KF приводило к резкому торможению процесса на первом цикле при потенциалах положительнее 2,15. Далее, в процессе циклирования наблюдалось увеличение скорости суммарного анодного процесса, после 3-4 циклов система приходила к стационарному состоянию. На всех анодных потенциодинамических i, E -кривых при потенциалах немного аноднее 3,2 В наблюдался перегиб с резким увеличением скорости анодного процесса. Причем при циклировании начинал проявляться заметный максимум.

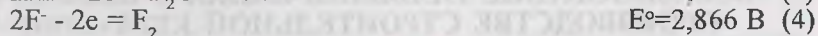
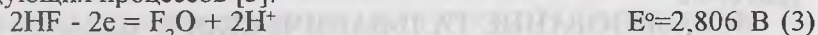
Поведение электродов из диоксида свинца на титановой подложке в фосфатном буфере характеризуется поляризационными кривыми 5,6. Как следует из рисунка, до потенциала 2В анод остается инертным. Заметные процессы наблюдаются при потенциалах положительнее 2В, причем наблюдается монотонный ход поляризационной кривой с совпадением всех циклов. Введение в фосфатный буфер добавки фторида калия активирует анодный процесс без изменения угла наклона.

Интересное поведение исследуемых электродов наблюдается в 7,6 М растворе тетраборфтористоводородной кислоты (рис. 1, кривая 7). Анодные токи появляются при потенциалах положительнее 1,9 В. Катоднее этого значения, как видно из рисунка, наблюдается катодный ток. Это, по всей видимости, можно связать с процессом подтравливания титановой основы через поры в активном покрытии. Поляризационные кривые имеют два явно выраженных участка при потенциале перегиба 2,4 В. При циклировании наблюдалась активация анодного процесса (до 3 цикла), причем при потенциалах положительнее 2,4 В.

Как следует из рис. 1, практически во всех растворах заметное газовыделение наблюдается при потенциале 2,2 В. В растворе фосфатного буфера – при 2 В, а в HBF_4 и H_2SO_4 – при 2,4 В. При таких потенциалах уже возможно выделение озона по реакциям [3]:



Все кривые имеют монотонный характер. В тоже время появление максимума при 3,2 В на кривой в растворе хлорной кислоты в присутствии 2 г/л фторида калия может быть связано с протеканием следующих процессов [3]:



При циклировании величина пика частично увеличивалась, что можно объяснить накоплением продуктов окисления фторид анионов и образованием адсорбированных радикалов $\cdot\text{ClO}_4$ [4]. Подобная зависимость наблюдалась ранее на диоксиде свинца на графитовой подложке в растворе тетраборфтористоводородной кислоты [1].

Как следует из рис. 1(а) при циклировании происходит изменение вида циклических i, E -кривых. При этом при постоянстве потенциала

газовыделения происходит активация анодных процессов с уменьшением поляризации, что можно связать с изменением структуры поверхности (ее разрыхлением) и состава активного покрытия анода. Согласно рис. 16 ($E-lgi$) наибольшая поляризация наблюдается в растворах $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + \text{KF}$. Наименьшая поляризация – в фосфатном буфере и в растворе хлорной кислоты. $7,6 \text{ M HBF}_4$, а также $1,5 \text{ M KH}_2\text{PO}_4 + 3 \text{ M K}_2\text{HPO}_4 + \text{KF}$ занимают промежуточное положение. На всех кривых на $\beta\text{-PbO}_2$ можно выделить несколько характерных участков: $1.8\text{-}2.2 \text{ В}$, $2.2\text{-}2.8 \text{ В}$ и положительнее 2 В . При этом при увеличении потенциала анода происходит постепенное увеличение тафелевского наклона. Это свидетельствует о торможении суммарного анодного процесса. Такой эффект наблюдался на платине и платиноидах [5].

Вышеуказанные явления можно объяснить исходя из предположения об изменении механизмов выделения кислорода и озона. Последний факт может быть обусловлен изменением химического состава электрода (состав PbO_n зависит от условий электролиза и степени окисленности оксида, которая увеличивается при анодной поляризации [6]), изменением состояния поверхности.

Список литературы

1. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. // Электрохимия. – 1997. – Т.33. – №3. – С. 284-288.
2. Малевич Д.В., Дроздович В.Б., Жарский И.М. // Электрохимия. – 1996. – Т.32. – №11. – С.1406-1407.
3. Справочник по электрохимии /Под ред. А.М.Сухотина. – Л.:Химия, 1981. – 488 с.
4. Foller P.C., Tobias C.W.// J. Electrochem. Soc. – 1982. – P.567.
5. Л.М.Якименко / Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977.
6. Агуф И.А., Расина О.З. //Электрохимия. – 1986. – Т.22. – N8. – С.1102.

УДК 666.3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ШЛАМА В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

О.М.Клименкова

*Научный руководитель – канд. техн. наук О.С.Зальгина
(Белорусский государственный технологический университет)*

В настоящее время утилизация отходов имеет огромное значе-