

14. Асташко В.Н., Дроздович В.В., Новиков Г.И. Кинетика анодного окисления иодида в щелочных растворах. //Хим. и хим. технология. Известия вузов. – 1982. - №9. - С.45-48.
15. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. - М.:Мир, 1971. - 501 с.
16. Шаталов А.Я., Бондарева Т.П. Кинетика анодного окисления ниобия в некоторых электролитах.//Ж. физич. химии. - 1963. - Т.37, №4. - С. 868-874.

УДК 541.13

Н.П.Матвейко, доцент;
В.В.Поплавский, доцент;
И.М.Жарский, профессор;

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНИЕМ И УГЛЕРОДОМ

Investigated of the electrochemical nickel properties of the nickel electrodes modiflicated by silicon and carbon

Наиболее важной в прикладной электрохимии является проблема создания коррозионно-устойчивых, высокоактивных анодов для осуществления электрохимических процессов в водных растворах.

При этом следует рассматривать две альтернативы: первая - открытие нового материала, который является хорошим проводником, не подвергается анодному растворению и может быть катализатором одной или более электродных реакций; вторая - поиск материала, стойкого к анодному растворению и проводящего электроны, хотя и не обладающего каталитической активностью, которую можно создать введением добавок других материалов, в том числе и благородных металлов. Однако открытие подобных материалов является, по нашему мнению, лишь далекой перспективой. В настоящее время интерес вызывают такие классы соединений, как карбиды, нитриды и силициды. Применение богатых кремнием металлических фаз, которые обладают высокой коррозионной стойкостью [1, 2], если индуцировать в защищающей их кремнистой фазе проводимость, является наиболее перспективным. Для придания свойств проводимости можно использовать добавки металлов, их оксидов, а также углерода. В литературе имеются отдельные сообщения, показывающие возможность создания перспективных анодов из вентильных металлов типа титана при фор-

мировании на их поверхности слоя методом термодиффузионного силицирования или науглероживания [3, 4].

Вместе с тем определен теоретический и практический интерес представляет исследовать электрохимические процессы на электродах из никеля, который не является вентильным металлом. Предварительные исследования показали, что поверхность никеля, модифицированная методом термодиффузии в порошках кремния и графита, обладает высокой коррозионной стойкостью и электропроводимостью при анодной поляризации в водных растворах электролитов.

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

Электроды представляли собой пластины размером 30x10x1 мм. Термодиффузионное насыщение поверхностного слоя никеля кремнием и углеродом осуществлялось, согласно [5], в порошках кремния и графита по методике, изложенной в работах [3, 4]. Исследованы электроды, модифицирование поверхности которых указанными элементами проводилось в различной последовательности: Ni/Si/C, Ni/C/Si и Ni/C/Si/C. Толщина модифицированного слоя составляла 400-450 мкм. Растворы электролитов готовились на дистиллированной воде из реактивов марки "хч". Поляризационные кривые на исследованных электродах снимались с помощью потенциостата марки ПИ-50-1 с программатором ПР-8 в потенциодинамическом режиме при скорости изменения потенциала 5×10^{-4} В/с. Такая скорость позволяла снимать кривые в условиях, очень близких к равновесным. Электродом сравнения служил хлорсеребряный полуэлемент. Представленные данные получены усреднением результатов трех измерений. Относительная погрешность измерений не превышала 5 %.

На рис.1 представлены поляризационные кривые анодного выделения хлора в зависимости от последовательности обработки поверхности. Из рисунка видно, что наибольшей активностью обладает электрод системы Ni/C/Si/C. Электроды Ni/C/Si и Ni/Si/C имеют более низкую и практически одинаковую активность. Причем активность всех электродов на основе никеля выше активности электрода на основе ниобия Nb/C/Si/C. Следует отметить аналогичные результаты, полученные нами при проведении также процессов получения водорода, иодата и нитрита натрия. Наблюдаемое влияние последовательности обработки поверхности никеля, а также более низкая активность электродов Nb/C/Si/C может быть связана с различиями в электропро-

водимости поверхностных пленок, образующихся на этих электродах в условиях электрохимической поляризации, что согласуется с литературными данными [6, 7].

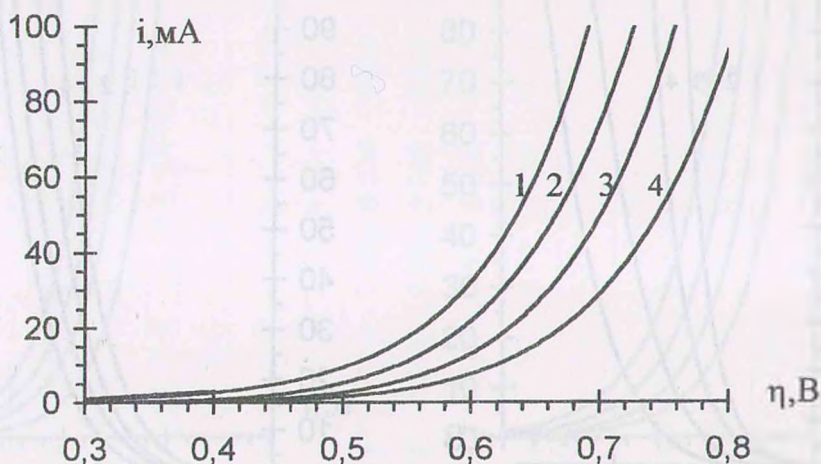


Рис. 1. Поляризационные кривые анодного выделения хлора на никеле, модифицированном кремнием и углеродом. Электроды: 1) Ni/C/Si/C; 2) Ni/Si/C; 3) Ni/C/Si; 4) Nb/C/Si/C. Электролит 5,3 М NaCl + 0,1 М HCl. Температура 22°C

Результаты, представленные на рис.2, показывают, что скорость процессов выделения водорода (а) и окисления иодида калия (б) на электроде Ni/C/Si/C возрастает с увеличением концентрации ионов, участвующих в реакции. Такое же влияние концентрации электролита на активность наблюдается и на электродах систем Ni/C/Si и Ni/Si/C, в том числе при выделении хлора и получении нитрата натрия из нитрита. Полученные экспериментальные результаты обработаны по методу наименьших квадратов. На их основе построены графики зависимостей $\lg i - \lg C$, по наклону которых рассчитаны порядки реакций при двух значениях перенапряжения процессов. Значения порядков реакций n представлены в табл.1. Как и в случае других электродов [8], значения n для процессов катодного выделения водорода и анодного выделения хлора близки к единице, а для процессов анодного окисления Γ^- и NO_2^- ионов меньше единицы. Некоторое колебание значений n для различных электродов связано, по-видимому, с влиянием оксидной пленки, образующейся на электродах в условиях электрохимических процессов и имеющей различную толщину [6].

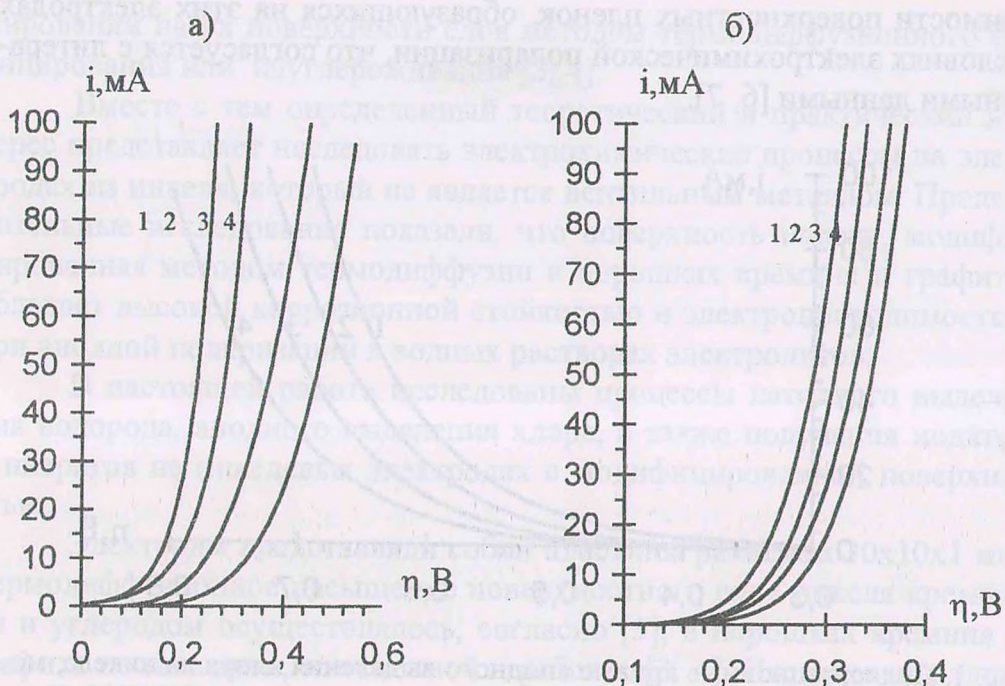


Рис.2. Влияние концентрации электролита на скорость электрохимических процессов на электроде Ni/C/Si/C: а) катодное выделение водорода из растворов H_2SO_4 (моль/л): 1 - 0,1; 2 - 0,3; 3 - 0,8; 4 - 2,5. б) анодное окисление иодид-ионов при pH 3,2 (моль/л): 1 - 0,1; 2 - 0,4; 3 - 0,8; 4 - 1,2

Поляризационные кривые каждого из электродов в тафелевских координатах имеют прямолинейный участок, по наклону которого рассчитаны константы a и b уравнения Тафеля при температуре $22^\circ C$. Значения тафелевских констант также приведены в табл.1. Для всех исследованных процессов константа a имеет наименьшее значение в случае Ni/C/Si/C электрода. Это также свидетельствует о более высокой его активности, которая может быть связана с меньшим падением потенциала в поверхностных слоях этого электрода. Константа b для всех исследованных электродов имеет значение, близкое к 0,12 в случае процессов выделения водорода и хлора, что характерно для электрохимических процессов, лимитируемых стадией разряда [9]. Значения константы b для процессов получения KIO_3 и KNO_3 меньше единицы и близки к величине, полученной для стеклоуглерода, малопористого графита, платины и платинированного графита [10,11]. Такие значения константы b , а также значения порядков реакций характерны для процессов, протекающих в диффузионном режиме.

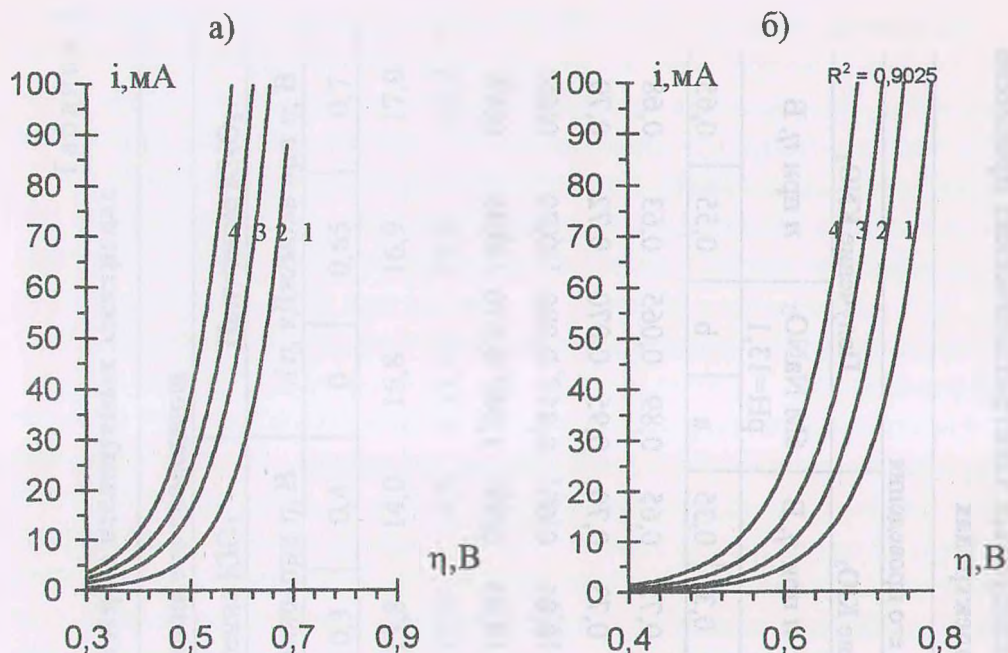


Рис.3. Влияние температуры на активность Ni/C/Si/C электрода: а) анодное выделение хлора (5,3 М NaCl + 0,1 М HCl); б) анодное получение KNO_3 (6 М KNO_2 , pH 13,1). Температура ($^{\circ}\text{C}$): 1 - 22; 2 - 40; 3 - 60; 4 - 80

Для уточнения механизмов исследованных процессов на всех электродах были сняты поляризационные кривые в зависимости от температуры в интервале 22–80 $^{\circ}\text{C}$. На рис.3 в качестве примера приведены такие кривые для процессов получения хлора (а) и нитрита натрия (б) на электроде Ni/C/Si/C. Установлено, что скорость всех изученных процессов возрастает при увеличении температуры. Однако степень возрастания скорости с температурой зависит от природы электрохимической реакции и состава сформированного на никеле поверхностного слоя. Из поляризационных кривых при двух значениях перенапряжения были построены зависимости $\lg i - 1/T$, по наклону которых на основе уравнения Аррениуса [12]

$$\lg i_n = B - \frac{A_n}{2,3R} \cdot \frac{1}{T}$$

рассчитаны значения эффективной энергии активации процессов. Значение эффективной энергии активации A_0 в равновесных условиях получены экстраполяцией прямых зависимости A_n от η до значения $\eta = 0$. Результаты приведены в табл.2.

Таблица 1

Значение тафельских констант a и b и порядков реакций n для исследуемых электрохимических процессов на модифицированных никелевых электродах

Электрод	Электрохимический процесс и условия его проведения															
	Выделение H_2				Выделение Cl_2				Получение KIO_3				Получение KNO_3			
	0,8M H_2SO_4		n при η , В		5,3M NaCl + 0,1M HCl		n при η , В		1,2M KI pH=13,3		n при η , В		6M $NaNO_3$ pH=13,1		n при η , В	
	a	b	0,25	0,3	a	b	0,45	0,5	a	b	0,3	0,35	a	b	0,55	0,65
Ni/Si/C	0,48	0,12	1,05	1,00	0,82	0,13	0,91	0,90	0,40	0,065	0,75	0,65	0,89	0,065	0,63	0,68
Ni/C/Si	0,50	0,12	1,10	1,10	0,86	0,13	0,89	0,90	0,41	0,072	0,73	0,70	0,95	0,070	0,72	0,70
Ni/C/Si/C	0,45	0,12	1,10	1,05	0,79	0,13	0,96	0,98	0,38	0,070	0,85	0,65	0,85	0,080	0,70	0,65
Nb/C/Si/C	0,52	0,12	1,10	1,05	0,90	0,13	0,95	1,00	0,44	0,047	0,63	0,59	1,00	0,070	0,49	0,47

Таблица 2

Значение эффективной энергии активации процессов $A\eta$ на исследуемых электродах

Электрод	Электрохимический процесс и условия его проведения											
	Выделение H_2			Выделение Cl_2			Получение KIO_3			Получение KNO_3		
	$A\eta$, кДж/моль при η , В			$A\eta$, кДж/моль при η , В			$A\eta$, кДж/моль при η , В			$A\eta$, кДж/моль при η , В		
	0	0,15	0,25	0	0,5	0,6	0	0,3	0,4	0	0,65	0,7
Ni/Si/C	63,7	52,3	41,6	51,4	40,3	38,3	13,2	13,8	14,0	16,8	16,9	17,0
Ni/C/Si	66,4	51,2	40,2	47,6	39,1	37,5	14,1	13,9	14,5	17,3	17,0	18,2
Ni/C/Si/C	65,4	47,2	35,2	46,1	26,9	25,1	13,8	13,9	13,9	16,0	15,8	16,1
Nb/C/Si/C	76,3	55,4	40,3	40,3	32,2	30,6	13,1	13,9	14,1	18,7	19,0	19,3

Из данных табл.2 видно, что значения A_η для процессов выделения водорода и хлора зависят от перенапряжения, уменьшаясь с ее увеличением. Это, а также значения A_η при $\eta = 0$ указывают на электрохимическую природу лимитирующей стадии данных процессов [12] и подтверждают вывод, сделанный нами на основе значений b и n .

Значения эффективной энергии активации A_η для процессов получения иодата и нитрата калия невелики и не зависят от перенапряжения. Это наблюдалось и ранее [8, 10, 11] для ряда других электродов и, согласно [12], характерно для процессов, лимитируемых стадией диффузии.

На основании полученных результатов и сопоставления их с литературными данными [9, 11–15] можно заключить, что катодное выделение водорода из водных растворов H_2SO_4 на всех исследованных электродах лимитируется либо стадией разряда ионов гидроксония, либо стадией электрохимической десорбции. Лимитирующей стадией процесса анодного выделения хлора является, наиболее вероятно, стадия разряда хлорид-иона. По сравнению с электродами на основе вентильных металлов: Ti/C/Si/C, Nb/C/Si/C и Ta/C/Si/C электроды Ni/C/Si/C, Ni/C/Si и Ni/Si/C имеют более высокую активность во всех исследованных процессах. Это, а также высокая коррозионная устойчивость никеля, модифицированного путем термодиффузионного силицирования и науглероживания, позволяют надеяться на перспективность их использования в электродных процессах при электролизе водных растворов электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang G., Kieffer R., Prem E. und Heidler E. Die Korrosionsbeständigkeit der Silicide der Übergangsmetalle // Werkstoffe und Korrosion. - 1969. - Bd 20. - S. 98-103.
2. Yang G., Kieffer R. und Kogler H. Elektrochemische Korrosionsspruffungen an Siliziden der Übergangsmetalle // Werkstoffe und Korrosion. - 1970. - Bd 21. - S. 699-703.
3. Матвейко Н.П., Храмцов А.П. Поведение в водных растворах электролитов поверхностных слоев, сформированных на ниобии при графитизации и силицировании // Весці АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук. - 1991. - № 2. - С. 114-118.
4. Матвейко Н.П. Свойства поверхностных слоев, сформированных на никеле // Приборостроение. - 1989. - № 11. - С.90-93.
5. Силицирование металлов и сплавов / Л.С.Ляхович. - Мн.: Наука и техника, 1972.-235 с.

6. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. - М.: Наука, 1969.-276 с.
7. Акимов А.Г., Астафьев М.Г. Коррозия и защита от коррозии. - М.: ВИНТИ, 1978.- 354 с.
8. Матвейко Н.П., Слепнев Г.Е., Храмцов П.Г. Электрохимическое поведение электродов системы графит-дисилицид никеля в водных растворах электролитов // Весці АН БССР, сер. фіз.-энерг. навук. -1988.-№ 2. -С.104-108.
9. Эренбург Р.Г., Кришталик Л.И. Исследование кинетики анодного выделения хлора на беспористом графите // Электрохимия. - 1968. -Т.4, № 8. -С.923-929.
10. Матвейко Н.П., Слепнев Г.Е., Писарчик Н.М. Электрохимическое окисление иодида калия в щелочных водных растворах. Деп. в НИИТЭХИМ. -1984. № 276.
11. Матвейко Н.П., Храмцов А.П. Электрохимическое окисление нитрит-ионов в щелочных растворах // Весці АН БССР, сер. хім. навук. -1991.- № 1. -С.102-105.
12. Кришталик Л.И., Ретенбург В.А. Исследование перенапряжения анодного выделения хлора на графите. I. Влияние рН раствора // Ж. физич. химии. -1965.- Т.39, № 2.- С.328-334.
13. Кришталик Л.И., Ретенбург В.А. Исследование перенапряжения анодного выделения хлора на графите. II. Кинетические зависимости в различных областях потенциалов // Ж. физич. химии. - 1965. -Т.39, № 4.- С.907-912.
14. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. -М.: Наука, 1984.-189 с.
15. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. -Л.: Химия, 1981.-356 с.