

УДК 541.13

А. К. Болвако, ассистент (БГТУ);
А. А. Черник, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ Cr (III) НА ДОПИРОВАННЫХ АНОДАХ ИЗ PbO₂

Электрохимическое окисление Cr (III) имеет большое значение во многих электрохимических производствах. Одним из наиболее распространенных анодных электродных материалов для этого процесса является PbO₂ за счет своей высокой коррозионной устойчивости в кислых средах при высоких анодных потенциалах. В настоящей работе с использованием вращающегося дискового электрода оценены константы скорости анодной реакции переноса кислорода в растворах Na₂SO₄ и H₂SO₄, содержащих Cr³⁺, на объемно-допированных электродах на основе PbO₂.

The electrolytic oxidation of Cr (III) is of major importance in a wide range of electrochemical applications and PbO₂ has been considered widely as a practical anode material in those processes. The usual conditions for Cr (III) oxidation are highly corrosive because of both the high acidity and the large anodic potential required. Using rotating disk electrode method rate constants for the anode oxygen transfer process in solutions of Na₂SO₄ and H₂SO₄, contained Cr³⁺ was calculated for doping PbO₂ electrodes.

Введение. Для электрохимического окисления Cr (III) требуются электродные материалы, обладающие высокой коррозионной стойкостью, так как процесс протекает в сильноокислой среде, а также значительной устойчивостью при высоких анодных потенциалах. В анодном процессе всегда происходит образование O₂, что снижает выход по току реакции окисления Cr (III). Поэтому важной задачей является разработка анодных материалов, имеющих высокую коррозионную стойкость и позволяющих осуществлять каталитическое окисление Cr (III) без значительного увеличения скорости образования O₂ [1].

Среди наиболее перспективных электродных материалов для анодного окисления Cr (III) можно выделить аноды на основе PbO₂. Их широкое распространение обусловлено высоким перенапряжением O₂ на них, значительной электропроводностью, доступностью и высокой механической и химической стойкостью [2]. Кроме того, PbO₂-электроды имеют высокую электрокаталитическую активность за счет образующихся на поверхности адсорбированных частиц -ОН [3].

Показано [4–7], что некоторые металлы могут включаться в матрицу PbO₂ в процессе анодного осаждения в виде различных оксидов. Такие материалы носят название «допированные PbO₂-электроды». Скорость реакции анодного переноса кислорода может быть значительно увеличена за счет внедрения в структуру осадка PbO₂ допирующих компонентов Fe, Co, Ni, Bi и др.

Электрохимический синтез PbO₂ проводят преимущественно из разбавленных растворов Pb²⁺ в среде азотной кислоты [1, 4–7]. При этом в качестве подложки наиболее часто используются благородные металлы или платинированный титан. В работах [8–11] было показано, что коррозионно-стойкие, обладающие высокой каталитической активностью аноды возможно синтезировать из борфтористоводородных электролитов на графитовой основе.

Целью настоящей работы являлась оценка электрокаталитической активности композиции PbO₂/SnO₂ в процессе анодного окисления Cr (III).

Методика эксперимента. Исследуемые образцы PbO₂/SnO₂ электрохимически осаждались в гальваностатическом режиме согласно [8]. В качестве катодов применялись свинцовые пластины.

Для проведения поляризационных измерений использовался потенциостат ИРС Pro-M с установкой вращающегося дискового электрода ВЭД-06 и комплект программного обеспечения. Измерения проводились в термостатируемой стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке при 20°C. Рабочий электрод – углесталловый с видимой площадью поверхности 0,06 см². В качестве электрода сравнения применялся насыщенный хлорсеребряный электрод. Положительный и отрицательный диапазоны развертки потенциала выбирались исходя из начала анодного образования O₂ и катодного растворения оксидно-покрытия соответственно.

Определение гетерогенной константы скорости (*k*, см/с) осуществлялось по уравнению Коутецкого – Левича [6]:

$$\frac{1}{I/SC} = \frac{1}{nkF} + \left(\frac{1}{0,62nD^{2/3}\nu^{-1/6}} \right) \left(\frac{1}{\omega^{1/2}} \right),$$

где *I* – ток, А; *S* – площадь поверхности диска, см²; *C* – объемная концентрация реагента, моль/см³; *n* – эффективное число электронов электродного процесса; *F* – постоянная Фарадея, равная 96 480 Кл/моль-экв; *D* – эффективный коэффициент диффузии реагента, см²/с; *ν* – кинематическая вязкость раствора, см²/с; *ω* – скорость вращения, рад/с.

Значения *I* измерялись при постоянном потенциале и корректировались на величину фонового тока. Значения *D* и *ν* были взяты из справочника [12].

Для приготовления всех растворов использовались реактивы квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.» и дистиллированная вода.

Результаты и их обсуждение. Электроосаждение образцов покрытий осуществлялось при плотности тока до 1 А/дм^2 в течение времени, необходимого для получения покрытия толщиной до 50 мкм при скорости вращения рабочего электрода, равной 1000 об/мин .

Хронопотенциометрическая зависимость, полученная на стадии электроосаждения (рис. 1), хорошо согласуется с данными [6]. Максимум на кривой, наблюдавшийся в течение первых 100 с , может быть обусловлен кристаллизационным перенапряжением образования новой фазы. В дальнейшем значение потенциала электроосаждения стабилизировалось на уровне приблизительно $1,8 \text{ В}$ и оставалось практически неизменным на протяжении всего процесса формирования активного покрытия.

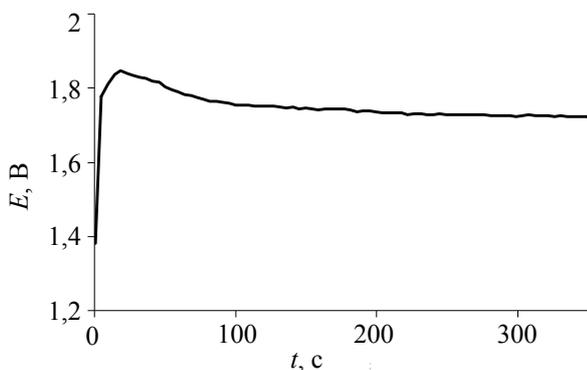
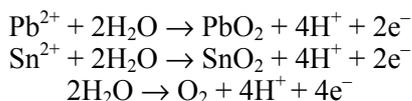


Рис. 1. Изменение анодного потенциала при осаждении $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$

При электрохимическом синтезе композиции $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ протекают следующие процессы:



Как было показано ранее [8, 9, 11], в этих условиях происходит формирование анодного композиционного покрытия, содержащего до $3,5 \text{ ат. \% Sn}$. Образующееся покрытие имеет дефицит по кислороду, при этом за счет использования борфтористоводородного электролита в состав PbO_2 включается до $1,86 \text{ ат. \% фтора}$, что также может способствовать увеличению каталитической активности покрытия. Наличие кислородсодержащих частиц и адсорбированной воды на поверхности такого оксидного электрода имеет важное значение в процессе электрокатализа при высоких положительных потенциалах [4].

Синтезированные таким образом покрытия были использованы для электрохимического

окисления $\text{Cr}(\text{III})$ в среде $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ и $0,5 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$. Циклические вольт-амперные кривые (ЦВА), полученные на $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -электроде ($\omega = 2000 \text{ об/мин}$; скорость развертки потенциала – 50 мВ/с , концентрация $\text{Cr}(\text{III})$ – 1 ммоль/дм^3), в растворе $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ имели вид, показанный на рис. 2. Как следует из рис. 2, наличие $\text{Cr}(\text{III})$ в растворе обуславливает возрастание тока на прямом и обратном ходе ЦВА-кривой, что может свидетельствовать о протекании электрохимического процесса с участием ионов $\text{Cr}(\text{III})$.

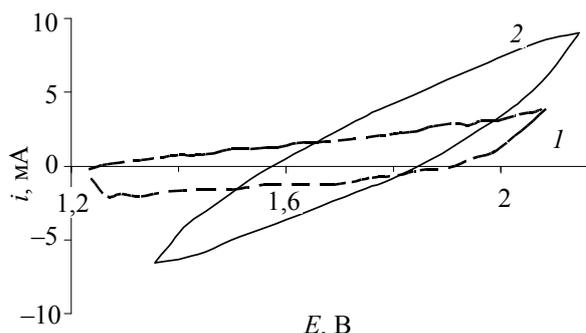


Рис. 2. ЦВА-кривые:
1 – $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$; 2 – $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ М Cr}(\text{III})$

На основании данных ЦВА-кривых для различных растворов, содержащих $1 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ Cr}(\text{III})$, была оценена каталитическая активность покрытия $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в процессе окисления $\text{Cr}(\text{III})$. Для определения каталитической активности при потенциалах $1,8$; $1,9$ и $2,0 \text{ В}$ были рассчитаны значения парциального тока электроокисления $\text{Cr}(\text{III})$ как разности между величиной тока в растворе, содержащем $\text{Cr}(\text{III})$, и величиной тока в фоновом электролите. Полученные значения были обработаны в координатах Коутецкого – Левича. На рис. 3 приведены зависимости $(I/SC)^{-1} = f(\omega^{-1/2})$ для раствора $0,5 \text{ М}$ серной кислоты.

Как следует из рис. 3, в области потенциалов $1,8$ – $3,0 \text{ В}$ происходит некоторое изменение константы скорости анодного процесса.

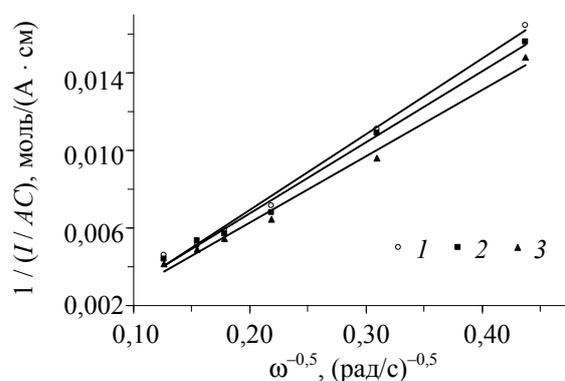
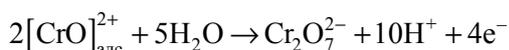
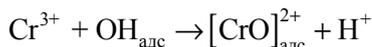


Рис. 3. Графики Коутецкого – Левича для $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в растворе $0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + 10^{-3} \text{ М Cr}(\text{III})$ при потенциалах:
1 – $1,8 \text{ В}$; 2 – $1,9 \text{ В}$; 3 – $2,0 \text{ В}$

Можно предположить, что окисление Cr (III) представляет собой многостадийный процесс, включающий взаимодействие с хемосорбированными на поверхности электрода кислородсодержащими частицами. При анодной поляризации на поверхности PbO₂ происходит образование OH_{алс}:



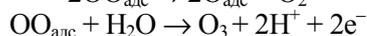
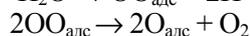
Взаимодействие OH_{алс} с ионами Cr (III) по химическому механизму может приводить к образованию адсорбированного продукта, который впоследствии окисляется до Cr (VI) [3]:



При этом в области потенциалов 1,6–1,9 В возрастание количества OH_{алс} должно способствовать увеличению скорости образования промежуточного продукта [CrO]_{алс}²⁺, а при дальнейшем увеличении потенциала OH_{алс} будут расходоваться на реакцию образования адсорбированных частиц O_{алс}:



которые в дальнейшем расходуются на образование кислорода, а с ростом анодного потенциала – и на все возрастающее количество озона [10]:



Значения констант скорости анодного процесса для исследованных электролитов при концентрации Cr (III), равной 1 ммоль/дм³, в зависимости от величины анодного потенциала *E* приведены в таблице.

Константы скорости окисления Cr (III)

Электролит	<i>E</i> , В	<i>k</i> · 10 ³ , см/с
0,5 М Na ₂ SO ₄ , pH = 2,3	1,8	39 ± 1,0
0,5 М H ₂ SO ₄	1,8	18 ± 0,6
	1,9	19 ± 0,6
	2,0	17 ± 0,6

Заключение. Установлено, что допированные электроды на основе PbO₂ обладают достаточно высокой электрокаталитической активностью в процессе окисления Cr (III) в сернокислых растворах.

Литература

1. Cr (III) oxidation with lead dioxide-based anodes / D. Devilliers [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2003. – Vol. 48. – P. 4301–4309.

2. Коровин, Н. В. Электрокатализаторы электрохимических устройств / Н. В. Коровин, Э. В. Касаткин // *Электрохимия*. – 1993. – Т. 29, № 4. – С. 448–460.

3. Danilov, F. I. Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr (III) oxidation reaction / F. I. Danilov, A. B. Velichenko // *Electrochimica Acta*. – 1993. – Vol. 38. – P. 437–440.

4. Mohd, Y. The influence of deposition conditions and dopant ions on the structure, activity and stability of lead dioxide anode coatings / Y. Mohd, D. Pletcher // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152. – P. D97–D102.

5. Electrosynthesis and physicochemical properties of Fe-doped lead dioxide electrocatalyst / A. B. Velichenko [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Vol. 45. – P. 4341–4350.

6. Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical properties / A. B. Velichenko [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2002. – Vol. 527. – P. 56–64.

7. Comparison of voltammetric responses of toluene and xylenes at iron (III)-doped, bismuth (V)-doped, and undoped β-lead dioxide film electrodes in 0.50 M H₂SO₄ / S. E. Treimer [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2001. – Vol. 148, № 12. – P. E459–E463.

8. Болвако, А. К. Электрохимический синтез анодов на основе композиции PbO₂/SnO₂ / А. К. Болвако, А. А. Черник, И. М. Жарский // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*. – 2010. – № 4. – С. 50–54.

9. Болвако, А. К. Получение PbO₂-SnO₂ анодов и их применение для электрохимического синтеза озона / А. К. Болвако, А. А. Черник, И. М. Жарский // *Свиридовские чтения: сб. ст.* – Минск, 2008. – Вып. 4. – С. 199–204.

10. Болвако, А. К. Электрохимическое поведение PbO₂/SnO₂ в сернокислых электролитах / А. К. Болвако, А. А. Черник, И. М. Жарский // *Свиридовские чтения: сб. ст.* – Минск, 2009. – Вып. 5. – С. 166–174.

11. Болвако, А. К. Электрохимический синтез и свойства анодов на основе композиции PbO₂/SnO₂, допированной Co²⁺ / А. К. Болвако, А. А. Черник, И. М. Жарский // *Молодежь в науке – 2009: прил. к журн. «Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі»*. В 5 ч. Ч. 1. Серия химических наук / редкол. Н. П. Крутько (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2010. – С. 13–16.

12. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.

Поступила 02.03.2012