

В.Б. Дроздович, И.М. Жарский,
канд.хим.наук, Г.И. Новиков, докт.
хим.наук

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ,
СПЕКТРАЛЬНОГО ГРАФИТОВОГО ПОРОШКА С РАЗЛИЧНЫМИ
СВЯЗУЮЩИМИ

В настоящее время имеется целый ряд работ по электролизу хлоридов меди в водных растворителях, посвященных главным образом выяснению возможности электрохимического восстановления ионов Cu(II) Cu(I) . Известно, что монохлорид меди CuCl находит широкое применение в различных отраслях химии и химической технологии. В основном он используется для изготовления катодов хлористо-медно-магневых батарей, в качестве редуктометрического титраната, поглотителя газов и катализатора. Между тем промышленный способ получения монохлорида меди, основанный на восстановлении в солянокислой среде дихлорида меди металлической медью высокой степени чистоты [1--4] является дорогостоящим. Электрохимический метод получения монохлорида меди более эффективен, однако он недостаточно изучен в физико-химическом плане.

Нами начаты систематические исследования окислительно-восстановительной системы на основе дихлорида и монохлорида меди.

Электролиз солянокислых растворов хлорной меди, предложенный Лоу [5], детально исследовался Робертсом [6]. При электролизе таких растворов на аноде выделялся хлор, а на катоде дихлорид меди восстанавливался до монохлорида. При этом отмечалось, что на аноде, наряду с выделением хлора, происходит окисление монохлорида меди. Это в свою очередь тормозит процесс выделения хлора и приводит к росту анодного потенциала. Данные [7,8] показали, что равновесие электрохимической реакции $\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ в сульфатных растворах практически сдвинуто влево.

В настоящей работе изучалось анодное окисление монохлорида меди на различных электродах методом снятия поляризационных кривых. В качестве электролита использовался насыщенный раствор хлористой меди в 5н соляной кислоте. Такая концентрация HCl была выбрана исходя из условий высо-

кой ее электропроводности, а также высокой растворимости CuCl (~ 110 г/л, при 20°C). Все операции по приготовлению исходных растворов и измерению поляризационных кривых производились в токе CO_2 , предварительно очищенной от следов кислорода, и CO путем пропускания через солянокислый раствор монохлорида меди, содержащий медные стружки. Препарат CuCl марки "осч" очищали от двухвалентной меди путем промывания дистиллированной водой, содержащей 2% HCl до получения белого осадка хлористой меди, который затем последовательно промывался ледяной уксусной кислотой, ацетоном и высушивался при температуре 70°C до исчезновения запаха ацетона. Измерение разности потенциалов при снятии поляризационных кривых осуществлялось с помощью милливольтметра типа "М 2000.1". Электродом сравнения служил нормальный каломельный полуэлемент.

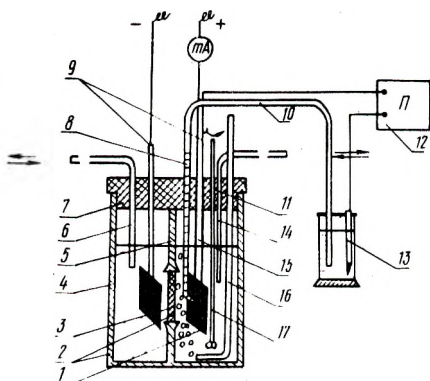


Рис. 1. Схема ячейки для анодного окисления CuCl : 1—анод; 3—графитовый катод; 2—мембрана; 4—стеклянный корпус; 5—стеклянная перегородка; 7—резиновая пропарафиновая крышка; 8—оттянутый в капилляр кончик стеклянной трубки; 17—мешалка; 16—трубка для подачи CO_2 ; 6—трубка с краном для подачи катализатора и отбора пробы; 14—трубка с краном для подачи аналита и отбора пробы; 15—полиэтиленовый изолятор; 9—графитовые токоотводы; 11—тефлоновый ношник; 13—каломельный электрод; 10—электролитический ключ; 12—милливольтметр.

Содержание монохлорида меди в растворе анализировалось методом бихроматометрии с использованием железоаммонийных квасцов [9]. Затем находилось брутто-содержание меди комплексометрическим методом в виде ионов Cu(II) и по разности определялось содержание дихлорида меди [10,11]. Содержание соляной кислоты устанавливалось путем титрования NaOH в присутствии индикатора (метилоранжевый).

При снятии поляризационных кривых варьирование токов нагрузки осуществлялось от меньших значений к большим, а замер потенциала производился после минутной и пятиминутной выдержки при данной нагрузке.

Процесс анодного окисления CuCl с диффузионной подачей электролита осуществлялся в ячейке объемом 100 см^3 , схема которой изображена на рис. 1. При этом ячейка термостатиро-

ввалась при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$, а анодное и катодное пространства разделялись стеклофильтром № 2 с площадью 8 см^2 . Подача тока на электроды (анод 1 и катод 3 площадью 7 см^2) производилась по графитовым токоподводам. Расстояние между электродами составляло 25 мм. Электролит перемешивался с помощью мешалки 17. Ячейка тщательно герметизировалась, а анолит постоянно находился в инертной атмосфере. Заполнение ячейки анолитом и католитом производили одновременно по трубопроводам 6,14.

Анодные электроды изготовлялись путем прессования графитового порошка спектральной чистоты (марки осч -7 -4, фракция $\sim 1 \text{ мкм}$) и активированных углей марки АГ-3, АГ-5, ПАУ (фракция $\sim 40 \text{ мкм}$). Основными достоинствами активированных углей, обуславливающими их применение в качестве электрохимически активных материалов, являются небольшая удельная масса, чрезвычайно развитая поверхность, низкая стоимость и т.д. Однако наряду с этим активированные угли обладают и существенными недостатками, связанными с высоким электрическим сопротивлением и временной нестабильностью активных центров.

В качестве связующего при прессовании электродов использовались поливиниловый спирт (ПС), полиэтилен, фторопласт, полимеризованный нефтяной пек. Спектральный графитовый порошок, активированные угли тщательно перемешивались с порошкообразными связующими (фракция $< 40 \text{ мкм}$). Прессование смесей проводилось на гидравлическом прессе с обогреваемой пресс-формой. После прессования она интенсивно охлаждалась водой. Давление прессования составляло 600 кг/см^2 , температура для связующих из ПС -- 200°C , полиэтилена -- 145°C , фторопласта -- $22, 110, 200$ и нефтяного пека -- 110°C .

Электроды со связующим ПС растворялись в исходном электролите. Изготовленные таким образом электроды (диаметр -- 30 мм , толщина -- 2 мм) подвергались термической обработке в атмосфере азота, который предварительно очищался от следов кислорода. Нагревание и охлаждение осуществлялось со скоростью 3°C/мин и выдержкой 3 ч при температуре $300 \pm 5^\circ\text{C}$. В результате термической обработки увеличилась стойкость электродов со связующими ПС в солянокислых растворах и механическая прочность всех электродов. Однако при этом возрастало их электрическое сопротивление. Повышенную стойкость электродов со связующими ПС в солянокислых растворах после термической обработки, по-видимому, можно объяснить

изменением самой структуры ПС. Известно [12], что уже при 240°C наблюдается фазовый переход данного полимера, связанный с преобразованием межмолекулярных водородных связей в кристаллических областях. При этом наблюдается аморфизация полимера с выделением до 37% летучих веществ, главным образом воды и кислородсодержащих соединений, вследствие чего понижается эластичность и растворимость ПС.

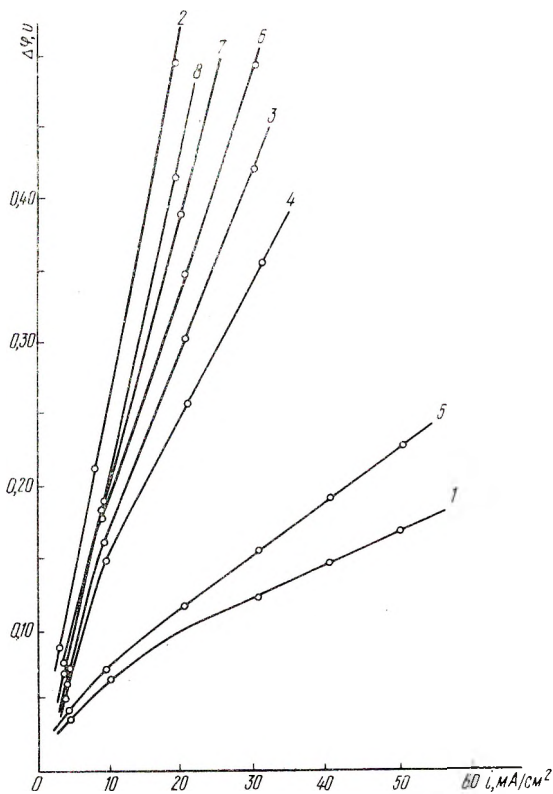


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые монохлорида меди в 5N HCl; i — плотность тока, $\Delta\varphi$ — поляризация, (R — сопротивление электрода, в ом, % — вес.); 1-70% спектр графитовый порошок +30% ПС ($R=1,5-2$ Ом); 2-то же +30% полиэтилен ($R=370-390$ Ом); 3-70% АГ-3 +30% полиэтилен ($R=250-260$ Ом); 4-70% ПАУ+30% ПС ($R=40-50$ Ом); 5-35% АГ-5 +35% спектральный графитовый порошок +30% ПС ($R=15-20$ Ом); 6-70% АГ-5 +30% фторопласт ($R=290$ Ом); 7-70% АГ-5+30% полиэтилен ($R=300$ Ом); 8-70% АГ-5+30% полимеризованный нефтяной лек ($R=300-320$ Ом).

Табл. 1. Равновесные электродные потенциалы для реакции $Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+}$

Состав электродов, соответствующий рис. 2	Равновесные потенциалы по водородной шкале для нас. раствора CuCl в 5N HCl, В	
	экспериментальные	расчетные
1	0,427	0,448
2	0,447	0,432
3	0,407	0,427
4	0,459	0,433
5	0,464	0,450
6	0,478	0,441
7	0,457	0,417
8	0,460	0,423

Поляризационные кривые анодного окисления CuCl приведены на рис. 2, 3. На всех электродах устанавливается равновесный потенциал для данной системы, близкий к расчетному (табл.1).

Для практических целей равновесный электродный потенциал в растворах с высокой концентрацией HCl можно приближенно рассчитать по уравнению Нернста в следующем виде:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} \quad (1)$$

без учета концентрации хлор-иона.

Различие расчетных и экспериментальных значений равновесных электродных потенциалов возможно вследствие неучтенного в уравнении (1) комплексообразования одно- и двухвалентной меди в солянокислых растворах. Последнее приводит к неполной обратимости реакции $\text{Cu}^+ - e \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$.

Наличие высокой поляризации у электродов из активированных углей и спектрального графитового порошка с полиэтиленом в качестве связующего обусловлено высоким электрическим сопротивлением электродов. Снижение электрохимической активности электродов из активированных углей возможно вследствие отравления активных групп в процессе прессования и недостаточно развитой структуры изготовленных электродов. Поляризация электродов из АГ-5 с фторопластом в качестве связующего представлена на рис.3. Электроды, спрессованные при температуре 20°C , обладают низкой механической прочностью.

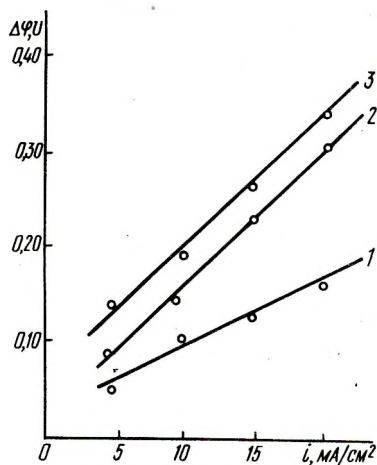


Рис. 3. Поляризационные кривые для электродов состава 70% АГ-5+30% фторопласт: 1 -- 22°C , 2 -- 110°C , 3 -- 200°C .

В ы в о д ы

1. Установлено, что при указанных выше условиях изготовления электродов и последующей термической обработки электрохимически более активны при анодном окислении CuCl в солянокислой среде электроды из спектрального графитового

порошка со связующими ПС. Лучшим связующим для всех электродов является поливиниловый спирт.

2. Добавка спектрального графитового порошка к активированным углям улучшает электрохимическую активность последних.

3. Необходимо отметить, что прессование электродов из активированных углей, как и последующую их термическую обработку, по-видимому, следует проводить в инертной атмосфере. Дальнейшее изучение свойств электродов в зависимости от фракционного состава порошков, давления и температуры прессования, а также вида связующего позволят определить оптимальные условия анодного окисления монохлорида меди в растворах.

Л и т е р а т у р а

1. Шокин И.Н. и др. Способ получения однохлористой меди. Авт. свид. № 165429, 1964.
2. Соколов В.А., Хладова Л.А., Полячок О.Г. Способ получения хлористой меди. Авт. свид. № 228012, 1969.
3. Мельников А.М., Селиверстов В.П., Кунин Т.И. Способ получения однохлористой меди. Авт. свид. № 237132, 1969.
4. Кольцов Н.С. и др. Способ получения однохлористой меди. Авт. свид. № 262881, 1970.
5. Low F.S. Recoveri of chlorine from Hidrogen chloride.- Амер. пат. № 2468766, 1949.
6. Roberts Ch.P. - Chem. Eng. Progr., 1950, 46,9, p. 456.
7. Некрасов Л.Н., Березина И.Н. Исследование процесса электровосстановления меди с помощью дискового электрода с кольцом. - ДАН СССР, 1962, 142, № 4, с. 855.
8. Nigretto J.M., Jozefowicz J., Electrochim. acta, 1970, 16, N3, p. 297.
9. Шарло Г. Методы аналитической химии. М., 1966, с. 246.
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М., 1970, с. 170.
11. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., 1955, с. 241.
12. Касаточкин В.И., Смуткина З.С., Полуэктова В.В. О фазовом переходе поливинилового спирта. - В сб.: Структурная химия углерода и углей. М., 1969, с. 233.