

УДК 621.357

Н. П. МАТВЕЙКО, Г. И. НОВИКОВ

МОДИФИКАЦИЯ БИСИЛИЦИДНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДОМ**3. АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ИОДИДА КАЛИЯ ДО ИОДАТА**

Процесс анодного окисления щелочных водных растворов иодида калия представляет интерес как способ получения иодатов щелочных металлов, так же как электрохимическая стадия комбинированного способа получения водорода из воды [1–4].

Исследование активности модифицированных углеродом бисилицидных электродных материалов проводили в водных растворах электролитов, содержащих 0,1; 0,4; 0,8 и 1,2 моль/л KI, а также 30 г/л КОН и 2 г/л $K_2Cr_2O_7$ при температурах 293, 313, 333, 353 К.

Как и для ранее изученных процессов, скорость анодного окисления иодида калия изменяется в зависимости от состава электрода (для каждой системы углерод–бисилицид металла) по кривой, имеющей максимум. Значения поляризации для разных электродов приведены в табл. 1 и на рис. 1.

На форму поляризационных кривых процесса анодного получения иодата калия пористость электродов не оказывает влияния и они соответствуют кривым для непористых электродов, приведенным в работах [5, 6]. По-видимому, данный процесс уже при небольшой плотности тока протекает лишь на внешней поверхности электродов, что отмечалось ранее для пористых графитовых электродов и объяснялось тем, что поры забиваются выпадающим в осадок иодатом калия [5].

Следует отметить, что для электродов из бисилицида молибдена при анодной поляризации в щелочном растворе иодида калия образуется пленка оксида, на которой при достижении потенциала + 0,5 В начинается окисление иодид-ионов. Однако уже при потенциале + 0,75 В скорость этого процесса достигает предельного значения, что связано, по-видимому, с увеличением толщины пленки, хотя нельзя исключить и чисто диффузионные ограничения. На электродах системы углерод–бисилицид молибдена в области потенциалов до начала окисления иодид-ионов наблюдается значительный анодный ток, который практически не зависит от потенциала и уменьшается с ростом содержания в электроде углерода, оставаясь при этом больше анодного тока на чистом $MoSi_2$. Вероятно, несмотря на то что молибден и кремний в таких условиях не пассивируются [7, 8], бисилицид молибдена благодаря его высокой химической стойкости в щелочных растворах [9] может переходить в пассивное состояние. Введение углерода нарушает целостность защитной пленки и тем самым увеличивает скорость растворения в пассивной области. Однако при возрастании содержания углерода скорость растворения электрода уменьшается, так как снижается поверхность контакта электролита с $MoSi_2$ (за счет включения углерода, который устойчив в этих условиях).

На электродах из других чистых бисилицидов металла анодное окисление не происходит и электрод не разрушается, что может быть связано с высокими защитными свойствами образующейся оксидной пленки и ее низкой электронной проводимостью.

Т а б л и ц а 1. Основные электрохимические параметры анодного окисления иодида калия

Состав электрода, мас. %		Поляризация при 0,1 А/см ² и 293 К	Коэффициенты уравнения Тафеля (В) и плотности тока обмена (А/см ²) при 293 К			Порядок реакции при 293 К	Значения A_{η} (кДж/моль)	
C	TiSi ₂	η , В	a	b	$i_0, 10^9$	$n, \eta = 0,2$	$\eta = 0$	$\eta = 0,2$
100	0	0,35	0,37	0,053	1,55	1,56	10,85	10,64
80	20	0,32	0,34	0,043	8,03	1,00	12,10	12,00
60	40	0,32	0,30	0,042	71,90	1,10	14,20	14,51
40	60	0,30	0,28	0,042	372,00	1,20	13,61	13,35
20	80	0,28	0,26	0,051	1115,00	1,20	12,34	12,46
10	90	0,31	0,29	0,044	124,00	1,20	18,91	19,02
C	ZrSi ₂	η , В	a	b	$i_0, 10^8$	$n, \eta = 0,2$	$\eta = 0$	$\eta = 0,2$
80	20	0,45	0,36	0,053	3,16	1,32	11,60	11,26
60	40	0,40	0,32	0,054	21,54	0,86	13,80	13,70
40	60	0,34	0,27	0,052	237,00	1,21	12,45	13,02
20	80	0,29	0,25	0,048	618,00	0,74	11,26	10,34
10	90	0,35	0,30	0,044	56,23	1,06	14,34	14,70
C	HfSi ₂	η , В	a	b	$i_0, 10^8$	$n, \eta = 0,2$	$\eta = 0$	$\eta = 0,2$
80	20	0,38	0,28	0,040	10,00	0,59	11,35	11,40
60	40	0,37	0,28	0,040	10,00	0,57	12,28	12,30
40	60	0,36	0,27	0,040	17,80	0,54	10,76	10,50
20	80	0,30	0,25	0,040	56,20	0,55	10,25	10,23
10	90	0,34	0,26	0,045	31,60	0,52	11,46	12,03
C	VSi ₂	η , В	a	b	$i_0, 10^8$	$n, \eta = 0,3$	$\eta = 0$	$\eta = 0,2$
80	20	0,29	0,31	0,100	3,71	1,06	14,31	14,20
60	40	0,31	0,32	0,100	2,69	1,17	12,52	12,56
40	60	0,32	0,33	0,090	1,94	1,20	13,41	13,43
20	80	0,33	0,33	0,080	1,94	1,22	14,25	14,15
10	90	0,35	0,33	0,080	1,94	1,26	13,42	13,21
C	NbSi ₂	η , В	a	b	$i_0, 10^7$	$n, \eta = 0,2$	$\eta = 0$	$\eta = 0,2$
80	20	0,44	0,29	0,065	370,00	1,66	12,81	12,76
60	40	0,42	0,28	0,065	567,00	1,63	12,92	12,90
40	60	0,39	0,30	0,065	289,00	1,60	13,20	13,18
20	80	0,38	0,31	0,065	170,00	1,59	13,41	13,21
10	90	0,40	0,30	0,064	242,00	1,24	14,50	14,44
C	TaSi ₂	η , В	a	b	$i_0, 10^7$	$n, \eta = 0,3$	$\eta = 0$	$\eta = 0,3$
80	20	0,31	0,15	0,046	234,00	1,52	13,37	11,76
60	40	0,28	0,14	0,049	426,00	1,23	15,06	14,21
40	60	0,26	0,15	0,045	380,00	0,98	15,04	13,80
20	80	0,24	0,17	0,050	1200,00	0,92	16,30	11,71
10	90	0,20	0,17	0,047	707,00	0,88	15,94	15,91
C	CrSi ₂	η , В	a	b	$i_0, 10^9$	$n, \eta = 0,2$	$\eta = 0$	$\eta = 0,15$
80	20	0,32	0,27	0,049	27,82	1,36	12,40	12,60
60	40	0,30	0,26	0,048	57,75	1,38	16,10	15,30
40	60	0,22	0,23	0,036	464,00	1,69	14,20	14,30
20	80	0,26	0,24	0,038	316,00	1,81	12,40	12,50
10	90	0,31	0,28	0,046	21,54	1,93	11,60	11,40
C	MoSi ₂	η , В	a	b	$i_0, 10^7$	$n, \eta = 0,3$	$\eta = 0$	$\eta = 0,2$
80	20	0,45	0,35	0,085	760,00	1,01	15,00	14,76
60	40	0,43	0,33	0,080	760,00	1,06	15,70	15,31
40	60	0,42	0,33	0,080	760,00	1,03	14,91	14,89
20	80	0,41	0,32	0,088	2340,00	1,07	15,03	14,97
10	90	0,23	0,29	0,076	1540,00	0,98	15,10	15,06

Состав электрода, мас. %		Поляризация при 0,1 А/см ² и 293 К	Коэффициенты уравнения Тафеля (В) и плотности тока обмена (А/см ²) при 293 К			Порядок реакции при 293 К	Значения A_p (кДж/моль)	
C	WSi	η , В	a	b	$i_0 \cdot 10^6$	$n, \eta = 0,3$	$\eta = 0$	$\eta = 0,2$
80	20	0,30	0,28	0,085	5,00	0,83	17,55	18,01
60	40	0,31	0,29	0,108	455,00	0,81	19,43	19,48
40	60	0,30	0,32	0,098	2064,00	0,80	14,75	15,06
20	80	0,29	0,34	0,098	355,00	0,72	12,95	12,70
10	90	0,20	0,25	0,096	2610,00	0,76	14,83	14,21
C	NiSi ₂	η , В	a	b	$i_0 \cdot 10^6$	$n, \eta = 0,2$	$\eta = 0$	$\eta = 0,2$
80	20	0,28	0,25	0,040	10,00	1,15	23,19	23,01
60	40	0,30	0,26	0,090	6,30	1,26	29,78	29,15
40	60	0,22	0,20	0,040	100,00	1,24	27,60	28,13
20	80	0,26	0,24	0,050	15,80	1,86	26,51	23,85
10	90	0,28	0,25	0,050	10,00	1,84	24,14	24,15

В тафелевских координатах поляризационные кривые имеют прямолинейную зависимость лишь до плотности тока 10–40 мА/см². При более высоких плотностях тока такая зависимость нарушается, что можно объяснить увеличением диффузионных ограничений. Значения коэффициента b , рассчитанные из прямолинейных участков поляризационных кривых, невелики и колеблются в интервале 0,04–0,09 (табл. 1). Аналогичные значения коэффициента b наблюдались ранее для стеклоуглерода и платины [5, 6].

Поляризационные кривые процесса анодного окисления иодида калия, снятые в электролитах с различной концентрацией иодид-ионов, как и в случае ранее изученных процессов [1, 10], были обработаны методом наименьших квадратов и построены зависимости $\lg i - \lg C$, которые в качестве примера представлены на рис. 2.

По наклону полученных прямых были рассчитаны порядки реакции при различных поляризациях. Результаты приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что порядок реакции анодного окисления иодида калия существенно зависит от природы бисилицида металла, входящего в состав электрода, и практически одинаков для одной и той же системы углерод–бисилицид металла. При этом для одних электродов порядок реакции больше единицы,

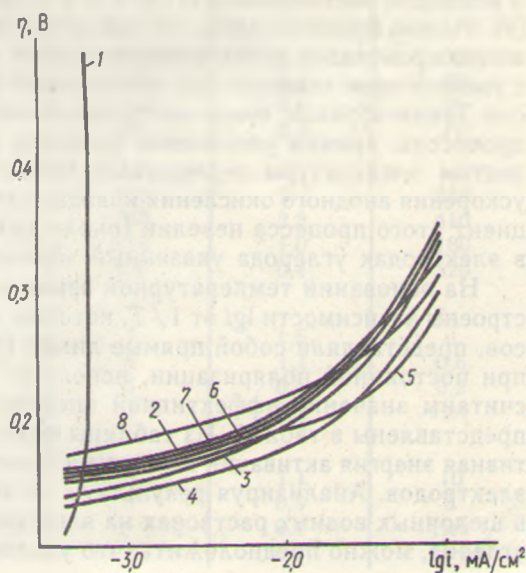


Рис. 1. Поляризационные кривые анодного окисления иодид-ионов при температуре 298 К в растворе состава (г/л): KI — 150, КОН — 30, K₂Cr₂O₇ — 2 на электродах, содержащих углерод и бисилицид гафния соответственно (мас. %): 1 — 0,100; 2 — 20,80; 3 — 40,60; 4 — 60,40; 5 — 80,20; 6 — 90,10; 7 — 95,5; 8 — 100

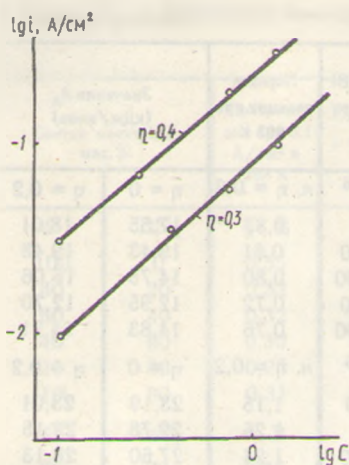


Рис. 2. Зависимость lgi от lgC для процесса анодного окисления иодида калия на электроде, содержащем 5 мас. % углерода и 95 мас. % $TaSi_2$ при температуре 298 K

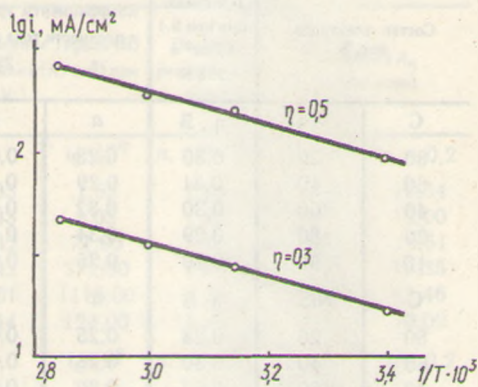


Рис. 3. Зависимость lgi от $1/T$ для процесса анодного окисления иодида калия в растворе состава (г/л): KI – 150, KOH – 30, $K_2Cr_2O_7$ – 2 на электроде, содержащем 5 мас. % углерода и 95 мас. % $TaSi_2$

а для других – меньше единицы, однако во всех случаях он имеет дробное значение.

Изменение температуры, как показали исследования, не столь значительно влияет на скорость процесса анодного окисления иодида калия по сравнению с выше рассмотренными процессами. Температурный коэффициент составляет для разных электродов 1–1,3 мВ/К.

Интересно отметить некоторые особенности влияния температуры на поведение электродов, содержащих в своем составе бисилициды молибдена и ванадия. Для электродов системы углерод–бисилицид молибдена и углерод–бисилицид ванадия можно выделить две особенности:

1) возрастание токов с увеличением температуры в области малых поляризаций;

2) независимость от температуры скорости анодного окисления иодида калия, а иногда и ее уменьшение с возрастанием температуры.

В щелочных водных растворах при анодной поляризации кремний, ванадий и молибден растворяются [7, 8, 11], в то время как $MoSi_2$ и VS_i_2 устойчивы [9]. Можно предположить, что при анодном окислении иодида калия одновременно происходит образование оксидной пленки и ее растворение, при этом с увеличением температуры наблюдается возрастание скорости всех процессов. Таким образом, имеет место наложение трех одновременно протекающих процессов, причем увеличение разности потенциалов в оксидной пленке с ростом температуры перекрывает эффект снижения поляризации за счет ускорения анодного окисления иодида калия, так как температурный коэффициент этого процесса невелик (около 1 мВ/К). С увеличением содержания в электродах углерода указанный эффект существенно снижается.

На основании температурной зависимости скорости процесса были построены зависимости lgi от $1/T$, которые, как и для ранее изученных процессов, представляли собой прямые линии (рис. 3). По наклону таких прямых при постоянной поляризации, используя уравнение Аррениуса, были рассчитаны значения эффективной энергии активации [12]. Все результаты представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что для всех электродов эффективная энергия активации невелика и практически не зависит от поляризации электродов. Анализируя результаты по анодному окислению иодида калия в щелочных водных растворах на электродах системы бисилицид металла–углерод, можно предположить, что указанный процесс протекает в режиме

Т а б л и ц а 2. Коррозионная стойкость анодов при температуре 333 К и плотности тока 0,1 А/см²

Состав электрода. мас. %		Анодное выделение хлора (4 моль/л NaCl, 0,1 моль/л HCl)		Анодное получение иодата калия (1,2 моль/л KI, 2 г/л K ₂ Cr ₂ O ₇ , pH=13,8)	
углерод	бисилицид металла	расход анода, г/(1000А ч)	содержание металла в электролите, мг/(1000А ч)	расход анода, г/(1000А ч)	содержание металла в электролите, мг/(1000А ч)
С	TiSi ₂				
100	0	4,3	—	1,7	—
80	20	2,1	Нет	0,6	20
40	60	0,9	Нет	0,3	17
10	90	0,5	Нет	0,1	12
05	95	0,05	Нет	0,05	5
С	ZrSi ₂				
80	20	1,2	6	0,9	15
40	60	0,9	3	0,6	12
10	90	0,4	1	0,2	7
05	95	0,3	Нет	0,05	3
С	HfSi ₂				
80	20	4,2	21	1,2	200
40	60	3,6	17	0,7	210
10	90	3,0	15	0,4	190
05	95	2,2	11	0,3	195
С	VSi ₂				
80	20	3,7	360	1,9	240
60	40	2,9	250	1,5	310
20	80	1,1	180	0,6	520
05	95	0,9	110	0,4	360
С	NbSi ₂				
80	20	2,8	4	1,6	40
60	40	1,7	3	0,8	60
20	80	0,9	2	0,6	70
05	95	0,5	Нет	0,1	50
С	TaSi ₂				
80	20	2,8	3	1,5	4
60	40	2,2	Нет	0,9	1
20	80	0,7	Нет	0,2	Нет
05	95	0,3	Нет	0,05	Нет
С	CrSi ₂				
80	20	3,2	120	1,3	90
60	40	2,5	160	1,1	50
20	80	1,7	110	0,6	20
05	95	0,7	60	0,2	10
С	MoSi ₂				
80	20	3,8	970	3,1	550
60	40	3,1	780	2,8	410
20	80	1,8	310	1,0	180
05	95	1,1	230	0,4	120
С	WSi ₂				
80	20	2,7	7	1,5	1
60	40	1,7	6	1,1	0,6
20	80	0,9	3	0,5	0,2
05	95	0,7	1	0,2	Нет
С	NiSi ₂				
80	20	—	—	1,1	10
60	40	—	—	0,9	5
20	80	—	—	0,4	Нет
05	95	—	—	0,2	Нет

диффузионных ограничений отвода образовавшегося иодата калия от поверхности электродов [13, 5], хотя нельзя исключить также замедленность последующей химической реакции образующегося в этих условиях иода с компонентами раствора [6].

Представляло интерес исследовать коррозионную устойчивость модифицированных углеродом бисилицидных электродов в анодных процессах, поскольку этим определяется ресурс работы электродов.

Коррозионные испытания электродов проводили в водных растворах иодида калия и хлорида натрия концентрации 1, 2 и 4 моль/л соответственно при различных температурах и анодной поляризации плотностью тока 100 мА/см² в течение 200 ч. Расход анодов определяли весовым методом и по анализу раствора на содержание металла [14]. Результаты приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что при анодном выделении хлора расход электродов для всех систем возрастает с увеличением содержания в них углерода. При этом масса анодов уменьшается в процессе поляризации преимущественно в результате снижения механической прочности и осыпания из-за растворения углеродной составляющей. Вместе с тем растворение бисилицидов металлов мало, хотя для электродов из бисилицида молибдена и ванадия ощутимо.

Однако во всех случаях электроды, содержащие бисилицид металла, более устойчивы при выделении хлора, чем электроды из углерода (графита).

Расход анодов при получении иодата калия в щелочных водных растворах значительно ниже. Это может быть связано с более высокой коррозионной стойкостью в таких условиях чистого графита [5]. При этом коррозионная устойчивость электродов во всех случаях возрастает с уменьшением содержания в них углерода. Важно отметить, что практически для всех систем углерод-бисилицид металла, за исключением бисилицидов молибдена и ванадия, для электродов, обогащенных бисилицидом, присутствие металла в электролите после коррозионных испытаний не обнаружено.

В заключение сделаем следующие выводы.

1. Проведенные исследования показали, что объемная модификация углеродом электродных материалов из бисилицидов d-элементов приводит к изменению электрофизических свойств и структуры электродов, а также к изменению физико-химических свойств поверхности.

2. Наблюдаемые изменения свойств и структуры электродов оказывают влияние на их электрокаталитическое и коррозионное поведение как в анодных, так и в катодных процессах, проводимых в водных растворах электролитов.

3. Установлено, что электроды из бисилицидов d-элементов, модифицированные углеродом, обладают высокой активностью и коррозионной устойчивостью в электрохимических процессах получения водорода, хлора и иодата калия и могут служить основой для дальнейшей разработки высокоэффективных электродных материалов.

Summary

The results are presented of a study of electro-chemical properties of electrode materials based on bisilicides of d-elements of the 4 to 7 groups of the Periodical system. These materials have been modified by a different quantity of a carbon during anodic oxidation of potassium iodide to iodate. Main kinetic parameters of the process have been determined. Corrosive resistance of the materials has been studied during anodic liberation of chlorine and preparation of potassium iodate.

Литература

1. Матвейко Н. П., Новиков Г. И. // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 1. С. 67–74.
2. Новиков Г. И., Малышев А. А., Кузьменко А. Л. // Весті АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук. 1984. № 3. С. 88–91.

3. Асташко В. И., Дроздович В. Б., Новиков Г. И., Ерошов М. Е. // Электрохимическая энергетика: Тез. докл. Всесоюз. конф. М., 1979.
4. Яралиев Я. А., Гадиев Н. К. // Азербайджанский хим. журн. 1979. № 3. С. 115–119.
5. Асташко В. И., Дроздович В. Б., Новиков Г. И. // Весті АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук. 1981. № 2. С. 41–47.
6. Матвейко Н. П., Слепнев Г. Е., Писарчик Н. М. Электрохимическое окисление иодида калия в щелочных водных растворах. М., 1984. Деп. в НИИТЭХИМ. 30.03.84, № 276.
7. Поздеева А. А., Антоновская Э. И., Сухотин А. М. // Защита металлов. 1965. № 1. С. 20–27.
8. Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г. Электрохимия германия и кремния. М., 1963.
9. Киффер Ф., Шварцкопф П. Твердые сплавы. М., 1957.
10. Матвейко Н. П., Новиков Г. И. // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1997. № 1. С. 74–79.
11. Шаталов А. Я., Бондарева Т. П., Цыганкова Л. Е. // Журн. прикл. химии. 1963. Т. 36, № 3. С. 588–594.
12. Герасимов Я. И. Курс физической химии. М., 1973. Т. 2. С. 285–290.
13. Белевский С. Ф., Горбачев С. В. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. С. 742–746.
14. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М., 1971.

*Белорусский государственный технологический
университет*

*Поступила в редакцию
15.11.96*