

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ

УДК 541.13

Н. П. МАТВЕЙКО, В. Б. ДРОЗДОВИЧ, И. М. ЖАРСКИЙ, Г. И. НОВИКОВ

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТ

В последнее время в научной литературе широко обсуждается проблема создания ядерно-водородных станций [1, 2].

Перспективными способами получения водорода является прямой электролиз воды, а также ее разложение в термохимических и термоэлектрических циклических процессах, использующих тепло ядерных реакторов. Все эти способы не могут быть осуществлены без разработки различного рода электролизеров.

Известно, что создание электролизеров, а также топливных элементов требует применения электродов с определенными электрохимическими свойствами. Чаще всего электроды изготавливают из металлов платиновой группы. Однако в ряде случаев такие дорогостоящие электроды можно заменить электродами из более дешевых материалов (графит, стеклоуглерод, нитрид титана и т. п.) [3—12]. В связи с этим исследование электрохимических свойств такого рода электродов представляет определенный практический интерес.

Исследования проводились методом снятия анодных и катодных i , φ -кривых (V развертки 4 мВ/с) в 1 н. растворах серной и соляной кислот, в интервале потенциалов от 1,2—1,9 * до $-0,6$ — $-0,4$ В (значения определялись относительно нас.к.э.) на электродах из гладкой платины, нитрида титана ($TiN_{0,95}$), графита марки ПГ-50, RuO_2 на титановой основе (ОРТА) и углеродных волокон типа ПАН и ТГН. Из всех указанных выше электродов наиболее подробно изучена платина [13—18]. О потенциодинамических исследованиях графита, нитрида титана и ОРТА в литературе имеются лишь некоторые сведения [19—24]. Что касается углеродных волокон, то возможность их использования в качестве электродов практически не изучена.

Электроды из платины, нитрида титана, графита и ОРТА представляли собой пластинки с видимой поверхностью ~ 1 см². Ткань закреплялась в тефлоновую обойму, чтобы поляризации подвергался лишь 1 см² ее видимой поверхности. Перед каждым опытом электроды обезжиривались в концентрированном растворе щелочи и многократно промывались дистиллированной водой и раствором той кислоты, в которой снималась i , φ -кривая. Для удаления растворенного в электролите кислорода перед каждым опытом через электролитическую ячейку продувался азот, который предварительно очищался от кислорода с помощью смеси, указанной в работе [25]. Все i , φ -кривые получены на потенциостате марки П-5827М с двухкоординатным пишущим потенциометром.

* При этих потенциалах электроды выдерживались в течение 1—5 мин.

Результаты исследования представлены на рис. 1 и 2. Для электродов из платины, графита, ОРТА и нитрида титана катодные i, φ -кривые сняты в растворе H_2SO_4 соответственно от потенциалов 1,5; 1,6; 1,3; 1,9 В, а в растворе соляной кислоты — от потенциалов 1,2; 1,3; 1,1; 1,5 В. Потенциодинамические кривые для углеродных волокон в растворе H_2SO_4 сняты от потенциала 1,3 В, а в растворе соляной кислоты — от потенциала 1,2 В. Все приведенные кривые получены для электродов после выдержки при указанных выше потенциалах в течение 1 мин*.

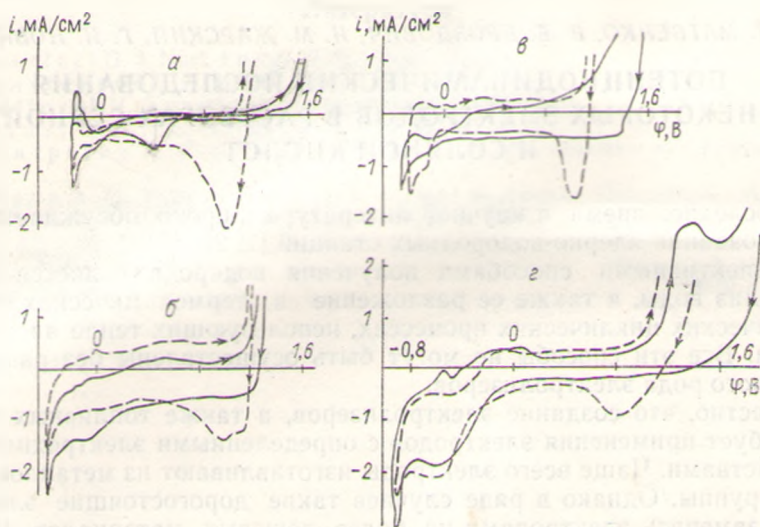


Рис. 1. Потенциодинамические i, φ -кривые электродов из платины — а; ОРТА — б; графита ПГ-50 — в и $TiN_{0,95}$ — г в 1 н. растворах H_2SO_4 (сплошная линия) и HCl (штриховая)

Из рис. 1 видно, что в растворе H_2SO_4 на катодной кривой для гладкой платины имеется максимум тока при $\varphi = 0,45$ В, который связан с восстановлением оксидов платины, образующихся при анодной поляризации электрода [13—18]. Наиболее вероятно, что это PtO , о чем указывается в работе [16]. При дальнейшем росте катодной поляризации Pt-электрода происходит адсорбция водорода ($\varphi \sim 0$), а затем его выделение. Обратный, т. е. анодный, ход кривой указывает на то, что при $\varphi = -0,15$ В происходит ионизация адсорбированного водорода, затем адсорбция кислорода и его выделение ($\varphi \geq 1,35$ В). В растворе соляной кислоты на катодной i, φ -кривой, снятой от $\varphi = 1,2$ В, имеется максимум тока при $\varphi = -0,95$ В, который может быть связан с восстановлением образовавшегося на поверхности хлора или его кислородных соединений. Вероятно, это адсорбированный хлор, так как образование кислородных соединений хлора, согласно [18], наблюдается при более анодных потенциалах, когда наряду с хлором происходит также выделение кислорода. В отличие от серной кислоты на катодной i, φ -кривой в растворе соляной кислоты нет четко выраженного максимума тока восстановления поверхностных оксидов, что может быть связано со специфической адсорбцией Cl^- -ионов, которая затрудняет адсорбцию кислорода [13, 15—17]. Из анодной i, φ -кривой в 1 н. растворе соляной кислоты следует, что выделение хлора на платине начинается при $\varphi = 1,0$ В.

* Увеличение времени выдержки в растворе соляной кислоты, как правило, приводит к возрастанию величины пика на катодной i, φ -кривой, характеризующего адсорбцию хлора.

Электрод из ОРТА, содержащий 30 вес. % RuO_2 , ведет себя подобно Pt-электроду (рис. 1, а, б), однако гистерезис между катодным и анодным ходом i, φ -кривых в растворах серной и соляной кислот больше, чем для платины. Изменение потенциала электрода в 1 н. H_2SO_4 в катодную сторону приводит вначале к восстановлению адсорбированного кислорода, а затем к выделению водорода ($\varphi = -0,25$ В). Анодная i, φ -кривая указывает на адсорбцию кислорода практически во всей области потенциалов от 0 до 1,1 В. При $\varphi \geq 1,2$ В происходит выделение кислорода. В отличие от

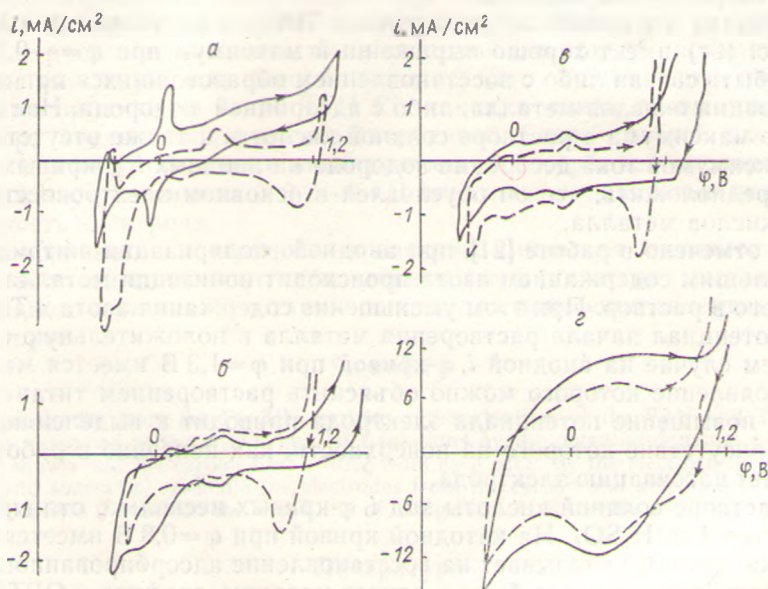


Рис. 2. Потенциодинамические i, φ -кривые электродов из углеродистых волокон ПАН-300 К-1 — а; ПАН-90 К-2 — б; ТВШ-290 К-405/170 — в; ТГН — г в 1 н. растворах H_2SO_4 (сплошная линия) и HCl (штриховая)

платины на поверхности ОРТА электрода не образуется каких-то конкретных кислородных соединений, о чем свидетельствует отсутствие четко выраженных максимумов на катодной i, φ -кривой. По-видимому, электрод из ОРТА более устойчив к анодному окислению, чем чистый рутений.

Присутствие в растворе электролита Cl^- -ионов затрудняет адсорбцию кислорода, что выражается в уменьшении тока поляризации на катодной i, φ -кривой в области потенциалов от 0,4 до 0,25 В. Это согласуется с результатами работ [23, 24, 26]. На катодной i, φ -кривой в растворе соляной кислоты имеется максимум тока при $\varphi = 1,0$ В, который может быть связан с восстановлением адсорбированного хлора, что не противоречит литературным данным [24].

Изменение потенциала электрода из графита марки ПГ-50 в 1 н. H_2SO_4 от $\varphi = -0,4 \div 1,4$ В приводит вначале к десорбции водорода, а затем к образованию поверхностных окислов и, наконец, к выделению кислорода и двуокиси углерода, которая может в этих условиях образовываться [19]. Катодная i, φ -кривая свидетельствует о восстановлении поверхностных окислов. Отсутствие на ней каких-либо максимумов, а также достаточно большой гистерезис между анодной и катодной кривыми, позволяют предположить, что эти окислы очень чувствительны к электрохимическому окислению и восстановлению. Аналогичное явление

отмечено авторами при снятии потенциодинамических кривых на активированном угле [27]. При достижении потенциала $\varphi = -0,4$ В выделяется водород и, вероятно, незначительное количество метана [19]. В растворе соляной кислоты при потенциале $\varphi \geq 1,0$ В одновременно выделяются хлор и кислород. Катодная i, φ -кривая имеет максимум тока при $\varphi = 1,0$ В, который связан, по-видимому, как и на платине и ОРТА, с восстановлением адсорбированного хлора. Уменьшение потенциала электрода приводит к восстановлению поверхностных окислов, что наблюдается и в растворе серной кислоты.

Катодная i, φ -кривая нитрида титана $TiN_{0.95}$ в растворе серной кислоты (рис. 1, 2) имеет хорошо выраженный максимум при $\varphi = -0,7$ В. Он может быть связан либо с восстановлением образовавшихся при анодной поляризации окислов металла, либо с адсорбцией водорода. Наличие такого же максимума в растворе соляной кислоты, а также отсутствие четких максимумов тока десорбции водорода на анодных i, φ -кривых позволяют предположить, что он обусловлен в основном электровосстановлением окислов металла.

Как отмечено в работе [21], при анодной поляризации нитрида титана с большим содержанием азота происходит ионизация металла с переходом его в раствор. При этом уменьшение содержания азота в TiN_x смещает потенциал начала растворения металла в положительную сторону. В нашем случае на анодной i, φ -кривой при $\varphi = 1,3$ В имеется максимум тока, появление которого можно объяснить растворением титана. Дальнейшее повышение потенциала электрода приводит к выделению кислорода, присутствие которого на поверхности, как показано в работе [21], вызывает пассивацию электрода.

В растворе соляной кислоты ход i, φ -кривых несколько отличается от такового в 1 н. H_2SO_4 . На катодной кривой при $\varphi = 0,8$ В имеется максимум тока, который указывает на восстановление адсорбированного хлора аналогично тому, как это было в случае платины, графита и ОРТА.

Из кривых, представленных на рис. 2, видно, что ткани из углеродных волокон типа ПАН-300 К-1, ПАН-90 К-2, ТВШ-290 К-405/170 по своему поведению при катодной и анодной поляризации в растворах серной и соляной кислот очень похожи друг на друга.

На i, φ -кривых для ткани ПАН-300 К-1 имеются максимумы адсорбции и десорбции кислорода при $\varphi \sim 0$ В, которые в растворе соляной кислоты сдвинуты в область более положительных потенциалов. По-видимому, специфическая адсорбция Cl^- -ионов затрудняет адсорбцию кислорода, как это было отмечено ранее для платины и ОРТА [16, 24]. Как видно из i, φ -кривых (рис. 2, а), при катодной поляризации электрода происходит адсорбция водорода, который десорбируется, как только через систему начинает протекать анодный ток. В растворе соляной кислоты на катодной кривой имеется максимум тока, связанный с восстановлением адсорбированного хлора. Такие же максимумы имеются на потенциодинамических кривых для электродов из тканей ПАН-90 К-2 и ТВШ-290 К-405/170. Это значит, что на их поверхности также наблюдается адсорбция хлора.

На i, φ -кривых для тканей ПАН-90 К-2 и ТВШ-290 К-405/170 как в растворе серной, так и соляной кислот имеются небольшие максимумы тока в области потенциалов 0,2 и 0,5 К, которые можно, по-видимому, объяснить адсорбцией кислорода с образованием поверхностных окислов. При катодной поляризации электрода эти окислы восстанавливаются, что выражается на катодной i, φ -кривой в виде небольших пиков при тех же потенциалах.

Электрод из ткани типа ТГН по своему поведению при анодной и ка-

тодной поляризациях в значительной степени отличается от рассмотренных выше. Прежде всего при анодной поляризации на поверхности электрода образуются окислы, которые, как и в случае графита, очень чувствительны к электрохимическому окислению и восстановлению. Это выражается в больших плотностях тока при анодной и катодной поляризациях электрода (рис. 2, *г*), а также в отсутствии на потенциодинамических кривых четких максимумов адсорбции и десорбции кислорода.

В растворе соляной кислоты на катодной кривой отсутствует максимум тока, связанный с восстановлением адсорбированного хлора. Если же время выдержки электрода значительно увеличить или снимать кривую в 6 н. растворе кислоты, то на катодной i , φ -кривой появляется небольшой максимум тока десорбции хлора. Это может быть связано с плохой адсорбцией на ткани ТГН Cl^- -ионов, в связи с чем выделение хлора при анодной поляризации затруднено. Столь слабую адсорбцию Cl^- -ионов можно объяснить конкурирующей адсорбцией кислорода, который уже при потенциалах 0.2—0,4 В практически полностью покрывает поверхность электрода.

Высокоразвитая поверхность и электрохимическая активность углеродных волокон позволяют использовать их в качестве многоцелевого электродного материала, а также основы для нанесения селективных катализаторов.

Summary

The electrodes from the Pt, TiN, carbon, carbon textiles of the PAN and TGN class have been examined in the H_2SO_4 and HCl solutions by the potential-dynamic i , φ curves.

It is shown that the carbon fibres differ from each other by the electrochemical characteristics and somewhat resemble the electrodes from the carbon and activated carbon. This makes it possible to think on the possibility of using them as electrodes.

Литература

1. Ерошов М. Е. Вестн АН БССР, сер. ФЭН, № 4, 1975; № 3, 1976.
2. Александров А. П. Коммунист, № 1, 1976.
3. Пономаренко Е. А., Фрумкин А. Н., Бурштейн Р. Х. Изв. АН СССР, сер. хим., № 9, 1550, 1963.
4. Фрумкин А. Н., Пономаренко Е. А., Бурштейн Р. Х. ДАН СССР, 149, № 5, 1123, 1963.
5. Ворошилов И. П., Нечипоренко Н. Н., Ворошилов П. Х. Хим. промышленность, № 10, 51, 1974.
6. Каневский Л. С., Васильев Ю. Б., Преснова Н. Т., Ковсман Е. П., Электрохимия, 12, 274, 1976.
7. Безрукова З. Ф., Васильев Ю. Б., Каневский Л. С., Ковсман Е. П., Луников В. И., Преснова Н. Т., Прядкина Р. Г., Тарханов Г. А., Чеканова В. Д. Электрохимия, 12, 783, 1976.
8. Андрусева С. И., Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А. Электрохимия, 13, 253, 1977.
9. Пат. США, № 3905831, 1974; № 188375, 1975.
10. Горбачев А. К., Нечипоренко Н. Н., Шморгун В. И., Горбатенко В. И., Василенко И. И. Изв. вузов, Химия и хим. технология, 19, 2, 277, 1976.
11. Василенко И. И., Нечипоренко Н. Н., Бугай П. М. Электрохимия, 7, 1622, 1971.
12. Антропов Л. И., Оболенчик В. А., Семенов-Кобзарь А. А. Сб. «Высокотемпературные неорганические соединения». Киев, 1965.
13. Шлыгил А. И., Фрумкин А. Н. Acta physicochim. URSS, 3, 791, 1935.
14. Охаси Хэмен, 9, 4, 203, 1971.
15. Greiter M. W. Electrochem. Acta, 8, 925, 1963.
16. Кокоулина Д. В., Красовицкая Ю. И., Кристаллик Л. И. Электрохимия, 7, 1154, 1971.
17. Magell J. S., Langer S. H. J. Electroanal. Chem., 7, 288, 1964.
18. Шимонис Н. В. Электрохимия, 12, 1133, 1137, 1976.
19. Юферева Л. П., Жаворонкова В. В., Бакова В. Л. Изв. вузов, Горный журнал, № 12, 7, 1975.

20. Бурштейн Р. Х., Вилинская В. С., Коробанов А. А. Сб. «XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии». Рефераты докладов и сообщений, № 3. М., 1975, стр. 267.

21. Василенко И. И., Нечипоренко Н. Н., Бугай П. М. Защита металлов, 7, № 4, 468, 1971.

22. Василенко И. И., Нечипоренко Н. Н., Бугай П. М., Горбачев А. К. Электрохимия, 8, 844, 1972.

23. Ивантер П. А., Печникова Г. П., Кубасов В. Л. Электрохимия, 12, 787, 1976.

24. Эренбург Р. Г., Кристаллик Л. И., Ярошевская И. П. Электрохимия, 11, 1072, 1076, 1236, 1975.

25. Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии. М., 1965, стр. 336.

26. Казаринов В. Е., Андреев В. Н. Электрохимия, 13, 685, 1977.

27. Appelt K., Skawronski J. Electrochem. zdroje proudu. Praha, 1975.

*Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова*

*Поступила в редакцию
12.08.1977*