

И. А. Великанова, аспирант; Н. П. Иванова, доцент; В. Б. Дроздович, доцент;
И. М. Жарский, профессор

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИРИДИЕВО-ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В РЕАКЦИЯХ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ХЛОРА

Designing of electrode materials with high selectivity, catalytic activity and corrosion stability is an important problem of modern electrochemistry. Nanofilm electrode materials on valve basis containing microadditives of precious metals ($2-5 \text{ g/m}^2$) are currently the most acceptable ones for use under harsh electrolysis conditions. In this work, under stationary and dynamic polarization conditions electrocatalytic and corrosion characteristics of synthesized electrode materials in sulfuric, hydrochloric acid, Na_2SO_4 and NaCl solutions. The synthesized electrodes have demonstrated increased electrocatalytic activity towards chlorine and oxygen reactions.

В связи с необходимостью экономии электроэнергии и увеличения производительности оборудования и устройств наблюдается тенденция расширения использования катализаторов. Растет число новых электрохимических устройств, в которых используются каталитически активные электроды, например, электролизеры для обработки природных и сточных вод, синтеза органических и неорганических соединений, химические источники тока, регенераторы диализата крови и др. [1, 2].

В настоящее время для изготовления каталитически активных электродов имеется широкий круг материалов. В качестве носителей в основном используется титан, никель, свинец, углеродные материалы, а для каталитически активных покрытий – платина и ее сплавы, никель и его сплавы, оксиды платиновых металлов, кобальта, никеля, марганца, олова, свинца [3].

Возрастающий интерес вызывает разработка иридиево-титановых электродов. Содержание иридия в оксидных нанопленках обеспечивает высокую проводимость, близкую к проводимости металлических проводников, коррозионную устойчивость, сравнительно низкую поляризацию многих анодных процессов. Однако практическое использование электродов, содержащих металлы платиновой группы, возможно, только если содержание металлов-катализаторов относительно мало в активном слое.

Наиболее перспективным с точки зрения промышленной реализации является метод термического разложения солей благородных металлов. Основными преимуществами такого метода являются доступность и простота реализации, достаточно высокая эффективность, а также возможность получения крупногабаритных и профильных электродов [4].

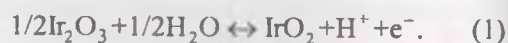
Целью настоящей работы является исследование электрохимических свойств иридиево-титановых электродов в реакциях выделения кислорода и хлора.

В качестве электродной основы использовали пластины из титана ВТ 1-0. Подготовка поверхности титана заключалась в обезжиривании в растворе Na_2CO_3 ($10-15 \text{ г/л}$) в течение 10 мин при температуре $40-60^\circ\text{C}$ и травлении в смеси серной ($10 \text{ мас.}\%$) и плавиковой ($2 \text{ мас.}\%$) кислот в присутствии пероксида водорода ($4 \text{ мас.}\%$) в течение 2–3 мин при температуре $20-25^\circ\text{C}$. Формирование покрытий осуществляли путем нанесения на подготовленную титановую основу определенного объема покровного раствора гексахлориридиевой кислоты с последующим его терморазложением при температуре 450°C . Необходимая закладка иридия ($2,5 \text{ г/м}^2$) обеспечивалась соответствующим выбором концентрации иридия в покровном растворе и объемом наносимого раствора. Покрытие наносилось в несколько слоев. Каждый нанесенный слой покровного раствора высушивали в печи SNOL 7.2/1100 при температуре $t = 120^\circ\text{C}$ в течение 5 мин. Затем проводили его обжиг при температуре $t = 450^\circ\text{C}$ в течение 5 мин. После нанесения последнего слоя покрытие подвергали заключительному обжигу при температуре $t = 450^\circ\text{C}$ в течение 30 мин.

Исследования проводили с помощью потенциостата марки ПИ-50-1-1, программатора ПР-8 и двухкоординатного регистрирующего прибора Н306. В качестве противоиэлектрода использовали платиновую проволоку, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод.

Установлено, что термически приготовленный иридиево-титановый электрод имеет потенциодинамическую кривую, по форме сходную с кривой для гладкого иридиевого электрода (рис. 1).

Увеличение тока в кислородной области при потенциалах $0,9-0,95 \text{ В}$ соответствует обратимому окислительно-восстановительному одноэлектронному процессу, который схематически можно выразить уравнением ($E_{\text{IrO}_2/\text{Ir}_2\text{O}_3} = 0,926 \text{ В}$):



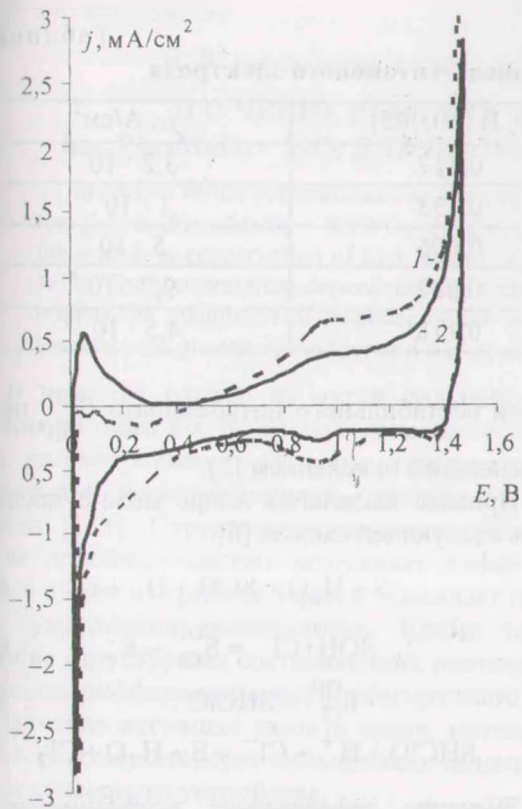


Рис. 1. Циклические потенциодинамические кривые в растворе 0,5 М H_2SO_4 при $\nu = 100$ мВ/с: 1 – гладкий иридиевый электрод; 2 – термически полученный иридиево-титановый электрод

Поскольку оксидная пленка сильно гидролизирована, то в процессе принимают участие гидроксили соответствующих форм иридия.

В табл. 1 представлены электрокинетические параметры для гладкого платинового, гладкого иридиевого и термически полученного иридиево-титанового электрода.

Данные параметры свидетельствуют о том, что в процессе выделения кислорода наиболее активным является гладкий иридиевый электрод, так как у него токи обмена на 4 порядка больше, чем у платинового, и на один порядок больше, чем у иридиево-титанового. Это подтверждается и значениями коэффициентов a и b . В то же время токи

коррозии у платинового электрода значительно больше, чем у иридиевого и иридиево-титанового электродов.

Таким образом, даже незначительное содержание иридия в активном слое обеспечивает получение электродов с характеристиками, аналогичными гладкому иридиевому электроду.

На рис. 2 представлены потенциодинамические кривые иридиево-титанового электрода в различных средах. В растворе 1 М соляной кислоты (1), смещен в анодную область, что может быть обусловлено влиянием специфически адсорбирующихся хлорид-ионов. В растворе 0,5 М сульфата натрия увеличение тока при потенциале $-0,1$ В некоторые авторы объясняют окислением адсорбированных сульфоккомплексов иридия [2].

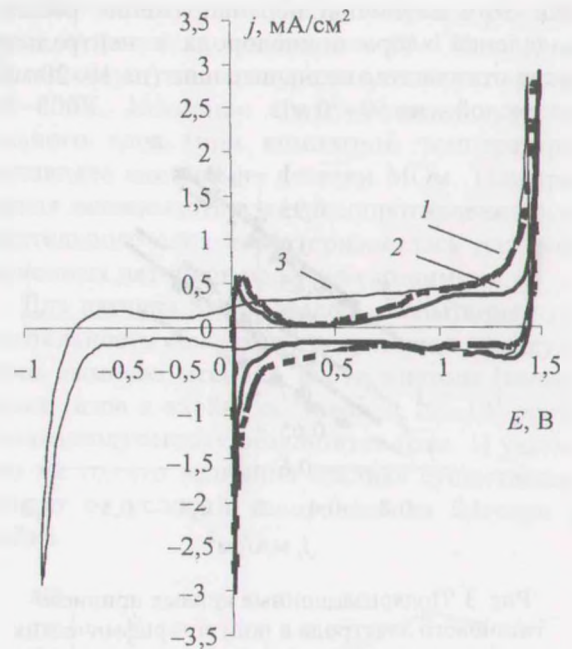


Рис. 2. Циклические потенциодинамические кривые иридиево-титанового электрода: 1 – в 0,5 М H_2SO_4 , 2 – в 1 М HCl , 3 – в 0,5 М Na_2SO_4 при $\nu = 100$ мВ/с

Таблица 1

Электрокинетические параметры электродов в 0,5 М H_2SO_4

Электрод	a , В ($\pm 0,005$)	b , В ($\pm 0,005$)	j_0 , А/см ²
Pt	0,55	0,258	$6,6 \cdot 10^{-10}$
Ir	0,65	0,099	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Ir/Ti	0,755	0,117	$3,2 \cdot 10^{-7}$

Электрокинетические параметры иридиево-титанового электрода

Раствор	a , В ($\pm 0,005$)	b , В ($\pm 0,005$)	j_0 , А/см ²
0,5 М H ₂ SO ₄	0,755	0,117	$3,2 \cdot 10^{-7}$
0,5 М Na ₂ SO ₄	0,933	0,133	$1 \cdot 10^{-10}$
1М NaOH	0,81	0,096	$5 \cdot 10^{-9}$
1 М HCl	0,722	0,082	$9,7 \cdot 10^{-7}$
1 М NaCl	0,908	0,118	$4,5 \cdot 10^{-10}$

Из поляризационных кривых иридиево-титанового электрода в различных средах (рис. 2) и значений электрокинетических параметров (табл. 2) следует, что наибольшую электрокаталитическую активность иридиево-титановые электроды проявляют в реакции выделения хлора в кислой среде, а наименьшую – в реакции выделения кислорода в нейтральной среде. При этом величины перенапряжения реакций выделения хлора и кислорода в нейтральной среде отличаются незначительно (на 10–20 мВ), а в кислой – на 50–70 мВ.

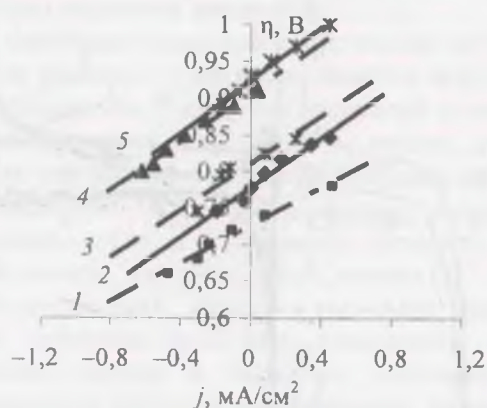
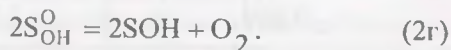
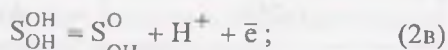
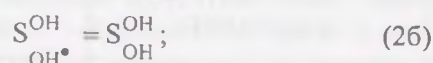
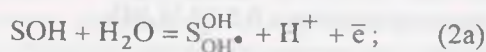


Рис. 3. Поляризационные кривые иридиево-титанового электрода в полулогарифмических координатах: 1 – в 1 М HCl; 2 – в 0,5 М H₂SO₄; 3 – в 1 М NaOH; 4 – в 1 М NaCl; 5 – в 0,5 М Na₂SO₄

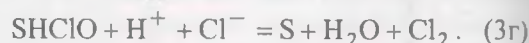
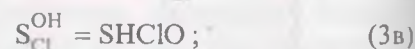
Согласно [5], процесс выделения кислорода на электродах, модифицированных оксидами благородных металлов, может быть описан следующей схемой (S – активный центр на поверхности электрода):



Для приведенного механизма реакции стадия (2б) соответствует процессу перегруппи-

ровки нестабильного интермедиата $\text{S}_{\text{OH}}^{\text{OH}\bullet}$ перед дальнейшим окислением [5].

Процесс выделения хлора можно представить следующей схемой [6]:



Значение тафелевского коэффициента b , равное $\sim 0,12$ В, соответствует замедленной стадии (2a) для процесса выделения кислорода и (3a) для процесса выделения хлора. Полученные кинетические закономерности в целом согласуются с известными закономерностями [5, 6].

Литература

- Небурчилова Е. Б., Касаткин Э. В. Иридиево-титановые текстурированные электроды // Электрохимия. – 2000. – № 12. – С. 1448–1456.
- Городецкий В. В., Небурчилов В. А. Титановые аноды с активным покрытием на основе оксидов иридия // Электрохимия. – 2003. – № 10. – С. 1243–1256.
- Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – С. 140–148.
- Великанова И. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М., Иванова Н. П. Синтез и исследование электрохимических свойств иридиево-титановых электродов // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – Мн. 2005. – Вып. XIII. – С. 32–33.
- Кузнецов В. В., Чепелева С. А., Гольдин М. М., Кудрявцев В. Н. Особенности кинетики выделения кислорода на $(\text{Mn}_{1-x}\text{Mo}_x)\text{O}_{2+x}$ -анодах с подслоем оксидов иридия и платины // Электрохимия. – 2005. – № 9. – С. 1051–1058.
- Евдокимов С. В. Кинетика выделения ионизации хлора на IrO_2 // Электрохимия. – 2000. – № 5. – С. 558–563.