

13. Пурин Б.А. Электроосаждение металлов из пирофосфатных электролитов. - Рига:Зинанте, 1975.-С.196.
14. Митряков А.В. Получение прочносцепляющихся электрохимических железных покрытий. - Изд-во Саратовского университета, 1985.
15. Петров Ю.Н., Баданова Ж.И., Ануреева Л.И. Электролиты железнения в гальванотехнике.-Кишинев, 1989.
16. Полукаров Ю.М., Гринина В.В. Электроосаждение металлов с использованием периодических токов и одиночных импульсов //Итоги науки и техники. Электрохимия.-1985.-Т.22.-С.3-53.
17. Электролитическое осаждение железа / Под ред. Г .И. Зайдмана-Кишинев, 1990.-С.194.

УДК 541.135:541.138.2

А. А. Черник, ассистент;  
И. М. Жарский, профессор

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОЗОНА

The influence of anode potential on a total speeds of anodic processes from the electrolysis of sulphuric, perchloric, phosphoric acids and chromic anhydride solutions shows that the kinetics of processes depends from an anode potential which is determining by nature and properties of reaction particles. Influence of an anode potential on selectivity of process of ozone formation illustrates that there are some extreme values of ozone yields on curves of ozone current efficiency vs. anode potential for the electrolysis of various acids. There are two maxima of ozone current efficiency, observable in all investigated systems. As we believe it is stipulated of participation of various particles in this process. A molecules of a water are such particles in the field of potentials of 1st maximum of ozone current efficiency. The formation of adsorbed ozonide-radicals on a surface is probably occurred. This radicals desorption from an electrode surface is accompanied by formation of ozone. The products of the discharge of anions witch are chemisorbed on the electrode surface take part in anod process of ozone formation in the range of potentials of 2nd maxima, for example it is  $\text{ClO}_4$  radicals for perchloric acid,  $\text{HSO}_4$ ,  $\text{SO}_4$  - for sulphuric acid. This radicals are donors of the third oxygen atom in  $[\text{OO}]_{\text{ads}}$  radical. A number of experimental data testifies for the benefit of the stated assumption. At first the ozone current efficiency increases with decrease of concentration of  $\text{HClO}_4$  at potential of the first maximum in the solution of perchloric acid. Time dependencies

of efficiency ozone formation confirm the stated about assumption. The ozone yield under the electrolysis of acidic solutions does not depend from a time of electrolysis in the range of potentials of 2nd maximum while current ozone efficiency drops in the range of potentials of 1st maximum. We believe the marked regularities are stipulated by change of the electrode surface condition. There is change reactivity of a chemisorbed oxygen exactly. Hardening of bonds of it occurs from the surface of lead dioxide in the field of potentials of 1st maximum. Anionic radicals are sources of additional quantity of atomic oxygen O, they probably render stabilizing action on a higher oxygen combination -O-O- - type and hinder reaction of their disintegration. Thus efficiency of ozone formation is increased.

Озон является одним из основных окислителей для получения многих промышленно важных продуктов, а также хорошим средством для обеззараживания воды как альтернатива хлору, используется для очистки промышленных сточных вод. Электрохимический метод синтеза озона позволяет получать последний с концентрацией более 10%. Это в 5-10 раз выше по сравнению с общепринятым газоразрядным способом и позволяет отказаться от весьма сложного электротехнического оборудования. В настоящее время недостаточно изучены процессы, протекающие на электродах при синтезе озона, осложненном побочными процессами образования пероксоединений и кислорода.

Озон образуется при разложении воды как по реакции:



так и за счет окисления выделяющегося при этом кислорода:



Выделение же кислорода на аноде протекает при более отрицательном потенциале:



Таким образом, на аноде преимущественно протекает реакция выделения кислорода. Получение озона с достаточно высоким выходом при электролизе водных растворов кислот и солей возможно только в результате более высокого или сравнимого перенапряжения выделения кислорода по сравнению с перенапряжением выделения озона. Поэтому необходим электрод с возможно более высоким перенапряжением выделения кислорода. Однако до достижения такого высокого положительного потенциала большинство металлов подвергается анодному растворению или окисляется с образованием оксидных пленок. В условиях выделения озона поверхность всех металлов,



включая Pt и Au, подвергается окислению, поэтому  $O_2$  и  $O_3$  выделяются обычно не на чистой поверхности, а на оксидах металлов.

В целом для электрохимического синтеза озона анод должен удовлетворять следующим требованиям:

- не окисляться или иметь наивысшую степень окисления;
- быть стабильным при высокой концентрации кислоты, образующейся в прианодном пространстве;
- обладать высокой электропроводностью, т.к. требуются высокие ( $0.2 \text{ A/cm}^2$  и более) плотности тока для достижения достаточного для начала образования озона анодного потенциала;
- иметь высокое перенапряжение выделения кислорода;
- обладать высокой электрокаталитической активностью по отношению к реакции выделения озона;
- проявлять высокую устойчивость при высоких положительных потенциалах;
- иметь низкую стоимость.

Из анодных материалов можно выделить следующие электроды, на которых было замечено выделение озона: Pt и платиноиды (Ir, Rh), Pd, Au; оксидные электроды, а именно  $SnO_2$ ,  $PbO_2$ , окиснорутениево-титановые (ОРТА).

Платина, например, традиционно использовалась в исследованиях выделения озона. Даже при плотности тока  $10 \text{ A/cm}^2$  платиновый электрод испытывает незначительную потерю массы [1] благодаря образованию тонкой оксидной пленки. Перенапряжение выделения кислорода на блестящей платине среднее из наиболее изученных анодных материалов и максимальное среди благородных металлов и их сплавов [2]. Однако высокая стоимость и дефицитность платины ограничивает ее применение в качестве анода для электрохимического синтеза озона. Кроме того, высокую каталитическую активность по отношению к реакции выделения озона платина проявляет при достаточно низкой температуре ( $-30 \div -20^\circ\text{C}$ ) [3], что еще больше увеличивает затраты на производство озона.

Аноды ОРТА и  $SnO_2$ , хотя и обладают высоким перенапряжением выделения кислорода, однако их электрокаталитическая активность по отношению к реакции выделения озона мала. По данным работы [4], выход по току  $O_3$  на этих электродах не превышает 2% при  $0^\circ\text{C}$ .

Аноды из диоксида свинца были применены для выделения озона сравнительно недавно. Свинец в своем наивысшем окисленном состоянии -  $PbO_2$  подвергается только процессу медленной химиче-

ской коррозии, обусловленной высокой концентрацией протонов, образованных в результате анодного разряда воды [5].

Были предприняты попытки получения озона на анодах из стеклоуглерода во фторсодержащих средах [6]. Однако эти аноды не получили широкого распространения ввиду их высокой стоимости, обусловленной большими затратами на производство стеклоуглерода.

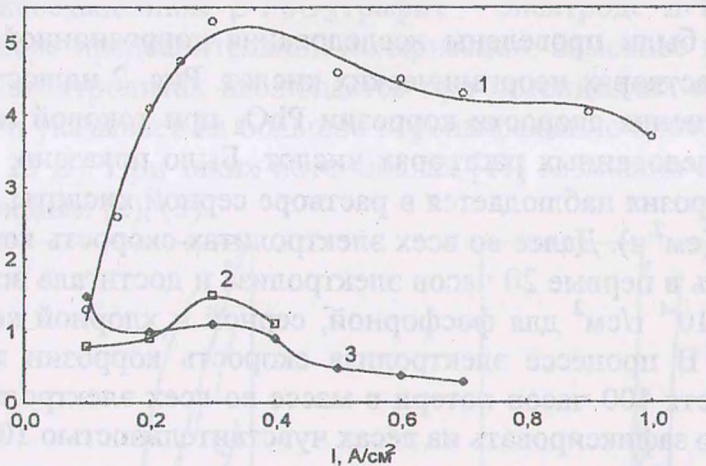


Рис. 1. Влияние токовой нагрузки на выход по току озона в 2М  $H_2SO_4$  на  $PbO_2$  (1);  $SnO_2$  (2); Pt (3). Температура  $10^\circ C$

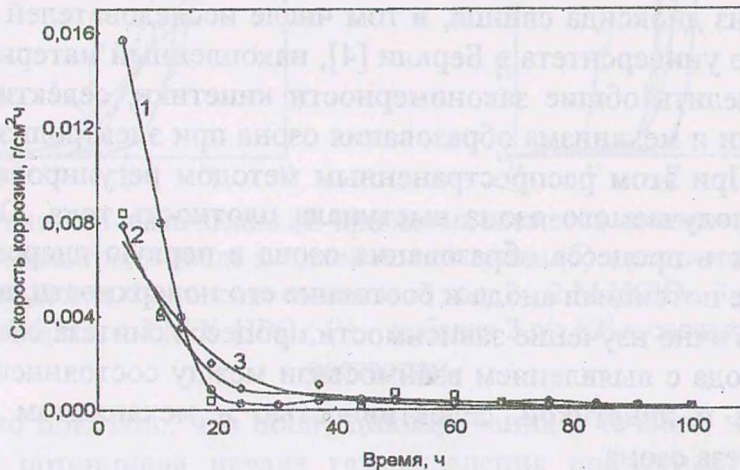


Рис. 2. Изменение скорости коррозии диоксида свинца в 2М растворах  $H_2SO_4$  (1),  $HClO_4$  (2) и  $H_3PO_4$  (3) при температуре  $10^\circ C$  и плотности тока  $0.5 A/cm^2$

Полученные нами [7] сравнительные данные активности некоторых анодных материалов, обладающих высоким перенапряжением выделения кислорода, представлены на рис. 1. Выход по току озона на  $\beta$ - $PbO_2$  сравнивался с данными на Pt и  $Ti/SnO_2$ , допированным 7%



сурьмы. Как следует из рис. 1, эффективность образования озона на Pt и SnO<sub>2</sub> гораздо ниже, чем на PbO<sub>2</sub>. Полученные результаты согласуются с данными работы [4]. При этом Вт на платине составляет максимально 30% от эффективности образования озона на диоксиде свинца в стационарном режиме и уменьшается с увеличением токовой нагрузки. На SnO<sub>2</sub> максимально достигался выход по току равный 1.5 % при 0.3 А/см<sup>2</sup>.

Нами были проведены исследования коррозионной стойкости PbO<sub>2</sub> [8] в растворах неорганических кислот. Рис. 2 иллюстрирует кинетику изменения скорости коррозии PbO<sub>2</sub> при токовой нагрузке 0.5 А/см<sup>2</sup> в исследованных растворах кислот. Было показано, что максимальная коррозия наблюдается в растворе серной кислоты и составляет  $1.6 \cdot 10^{-2}$  г/(см<sup>2</sup>·ч). Далее во всех электролитах скорость коррозии резко снижалась в первые 20 часов электролиза и достигала величин  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  и  $8 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>2</sup> для фосфорной, серной и хлорной кислот соответственно. В процессе электролиза скорость коррозии продолжала падать. Спустя 100 часов потери в массе во всех электролитах становится трудно зафиксировать на весах чувствительностью 10<sup>-5</sup> г.

Таким образом, в качестве анодного материала для электрохимического образования озона наибольший интерес представляет диоксид свинца. Несмотря на широкие исследования синтеза озона на электродах из диоксида свинца, в том числе исследователей из Калифорнийского университета в Беркли [4], накопленный материал не позволяет выделить общие закономерности кинетики, селективной направленности и механизма образования озона при электролизе водных растворов. При этом распространенным методом регулирования концентрации получаемого озона выступала плотность тока. Однако на эффективность процесса образования озона в первую очередь оказывает влияние потенциал анода и состояние его поверхности, и поэтому наиболее логично изучение зависимости процесса синтеза озона от потенциала анода с выявлением взаимосвязи между состоянием поверхности анода и кинетикой, селективностью и механизмом процесса электросинтеза озона.

Таким образом, изучение такого неравновесного и необратимого процесса, как анодное образование озона, представляет как самостоятельную фундаментальную задачу, так и перспективную прикладную проблему. Например, для создания малогабаритных озонаторных модулей, а также для применения полученного озона в различных химических процессах, в частности для очистки синтетических дисперсных алмазов от побочных продуктов синтеза [9].

## Кинетика анодного процесса на диоксиде свинца при потенциалах выделения озона

### Влияние предварительной поляризации

По данным поляризационных измерений, на кинетику анодного процесса влияет как вид электролита, так и характер поверхности электрода [7,10]. На рис.3 представлены потенциодинамические кривые на свежесоажденном  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /графит – электроде и на этом же электроде после предварительной поляризации. Заметное газовыделение во всех электролитах наблюдается при потенциалах положительнее 1.8 В, что указывает на большое перенапряжение кислородной реакции ( $E^\circ=1.23$  В). При таких потенциалах [11] возможно образование озона по реакциям (2), (3).

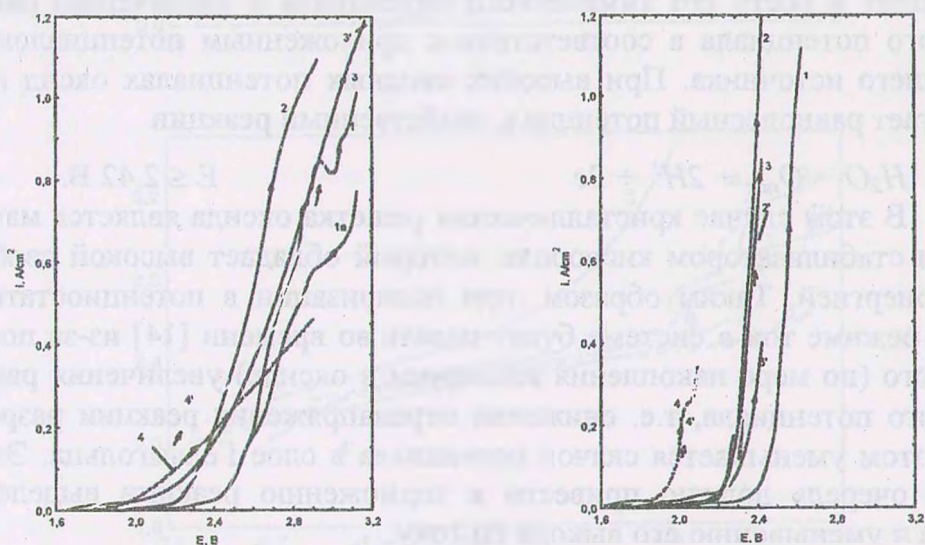


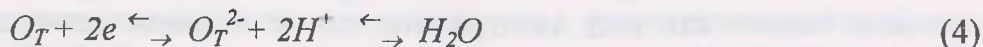
Рис.3. Потенциодинамические  $i, E$ -кривые на свежесоажденном  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  (а) и на этом же электроде после анодной поляризации (б) в растворах: 1 - 7.6 М  $\text{HBF}_4$  - первый ход, 1а - воспроизводимый ход; 2 - 2 М  $\text{HClO}_4$ ; 3 - 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4 - 1.5 М  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  + 3 М  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; (') – добавка 2 г/л  $\text{KF}$  к соответствующим растворам

Было показано, что после циклирования в течение часа при постоянстве потенциала начала газовыделения происходит активация анодных процессов с уменьшением поляризации и тафельского наклона поляризационных кривых. Это свидетельствует об изменении механизмов выделения кислорода и озона. Уменьшение тафельских наклонов обусловлено изменением химического состава электрода и состояния поверхности.

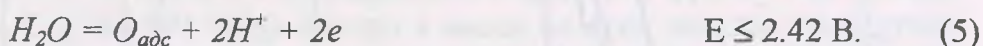
Эти явления были нами объяснены на примере схемы межфазной границы раздела оксид/электролит [7]. На этой границе протекают



процессы: реакция выхода ионов металла решетки оксида в раствор; реакция адсорбции анионов электролита с переносом заряда (внедрение ионов); сложная реакция выхода кислорода оксида в раствор, которая, в общем виде, может быть представлена как



При анодных потенциалах на поверхности оксида протекают все перечисленные процессы. В начальное время  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  с происходит зарядка двойного электрического слоя, а затем становится возможным протекание реакций адсорбции анионов электролита и кислорода [12,13]. Адсорбированный кислород затем частично диффундирует в поверхностный слой оксида. Обогащение оксида кислородом приводит к росту его химического потенциала и увеличению равновесного потенциала в соответствии с приложенным потенциалом от внешнего источника. При высоких анодных потенциалах оксид приобретает равновесный потенциал, свойственный реакции



В этом случае кристаллическая решетка оксида является матрицей и стабилизатором кислорода, который обладает высокой свободной энергией. Таким образом, при поляризации в потенциостатическом режиме ток в системе будет падать во времени [14] из-за постепенного (по мере накопления кислорода в оксиде) увеличения равновесного потенциала, т.е. снижения перенапряжения реакции разряда. При этом уменьшается скачок потенциала в слое Гельмгольца. Это в свою очередь должно привести к торможению реакции выделения озона и уменьшению его выхода по току.

Вышеизложенные объяснения об изменении химического состава поверхности электрода были подтверждены данными рентгенофазового анализа [7]. Если только что синтезированный  $PbO_2$ -электрод содержал в своем составе фазы  $PbO$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $\beta$ - $PbO_2$  и  $\alpha$ - $PbO_2$ , то после поляризации основным компонентом является  $\beta$ - $PbO_2$ .

#### Влияние фторид-иона на кинетику анодного процесса

Как было установлено нами в работе [7], влияние  $F^-$ -иона на анодный процесс зависит от состояния поверхности и состава электрода. Так, на свежесозданном  $PbO_2$  наличие анионов  $F^-$  в растворе приводит к уменьшению поляризации при мало изменяющемся наклоне поляризационной кривой. Фторид-ион в данном случае выступает как промотор анодного процесса. В то же время на поляризованных

электродах присутствие фторид-анионов увеличивает поляризацию (рис.3).

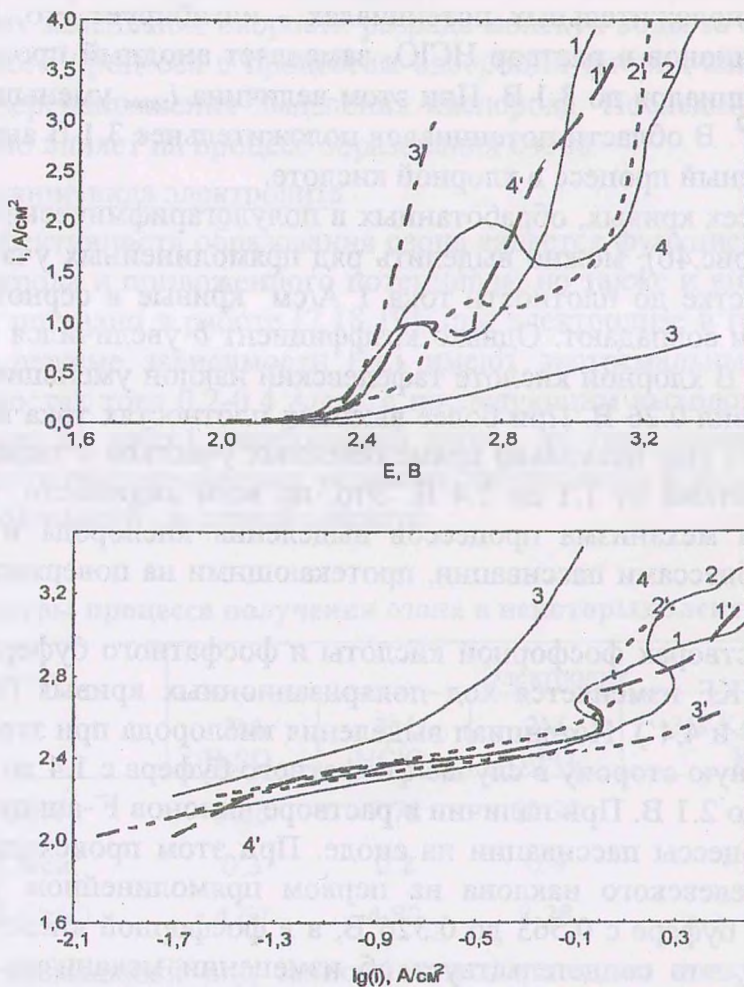


Рис.4. Поляризационные кривые в координатах  $i, E$  (а) и  $E - \lg i$  (б) на  $\beta\text{-PbO}_2$  в 2 М растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1, 1');  $\text{HClO}_4$  (2, 2');  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (3, 3') и в растворе 3 М  $\text{K}_2\text{HPO}_4 + 1.5$  М  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . (4, 4'); (—) — добавка 2 г/л KF к соответствующим растворам

В более широкой области потенциалов влияние анионов  $\text{F}^-$  на прямой ход анодных потенциодинамических  $i, E$ -кривых на электроде из  $\text{PbO}_2$  после предварительной поляризации показано на рис.4. Присутствие  $\text{F}^-$ -анионов в растворе серной и хлорной кислот не изменяет ход анодной потенциодинамической  $i, E$ -кривой. При этом поляризационная кривая сдвигается в сторону более положительных потенциалов. В случае серной кислоты ингибирующее действие фторида на анодный процесс не столь очевидно.



В области потенциалов 2.5-2.82 В присутствие в растворе серной кислоты ионов фтора промотирует анодный процесс, тогда как при более положительных потенциалах - ингибирует его. Введение фторид-анионов в раствор  $\text{HClO}_4$  замедляет анодный процесс в области потенциалов до 3.1 В. При этом величина  $i_{\text{макс}}$  уменьшалась с 2 до 1.2  $\text{A}/\text{cm}^2$ . В области потенциалов положительнее 3.1 В анион  $\text{F}^-$  ускоряет анодный процесс в хлорной кислоте.

На всех кривых, обработанных в полулогарифмических координатах (см. рис.4б), можно выделить ряд прямолинейных участков. На первом участке до плотности тока 1  $\text{A}/\text{cm}^2$  кривые в серной кислоте практически совпадают. Однако коэффициент  $b$  увеличился с 0.192 В до 0.214 В. В хлорной кислоте тафелевский наклон уменьшился на 50 мВ и составил 0.26 В. При более высоких плотностях тока на кривых проявляются еще несколько прямолинейных участков с тафелевскими коэффициентами от 1.1 до 1.4 В. Это, по всей видимости, связано с изменением механизма процессов выделения кислорода и озона, а также с процессами пассивации, протекающими на поверхности электрода.

В растворах фосфорной кислоты и фосфатного буфера при добавке 2г/л KF изменяется ход поляризационных кривых (см. рис.4: кривые 3,3' и 4,4'). Потенциал выделения кислорода при этом сдвигается в анодную сторону в случае фосфатного буфера с 1.4 до 1.6 В, а в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с 2 до 2.1 В. При наличии в растворе анионов  $\text{F}^-$  замедляются процессы пассивации на аноде. При этом происходит уменьшение тафелевского наклона на первом прямолинейном участке в фосфатном буфере с 0.563 до 0.326 В, а в фосфорной кислоте с 0.349 до 0.191 В, что свидетельствует об изменении механизма анодного процесса. Существенная активация анодного процесса в растворах фосфорной кислоты и фосфатного буфера (3М  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  + 1.5 М  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) может быть обусловлена разрушением пассивационной пленки на аноде, образованной полифосфорными кислотами [15].

Как видно, влияние анионов  $\text{F}^-$  на скорость анодного процесса не так однозначно, как указывалось ранее [16,17]. Можно предположить, что в некоторой области потенциалов присутствие фторид-анионов в растворе, по крайней мере в  $\text{HClO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , приведет к росту кислородного перенапряжения и, возможно, перенапряжения выделения озона. В других же областях потенциалов добавка  $\text{F}^-$ -анионов в электролит будет промотировать реакцию выделения озона. Ингибирующее действие фторид-иона на кинетику анодного выделения кислорода можно объяснить следующим образом. Продукты окисления

F<sup>-</sup>-аниона адсорбируются на электроде, заполняя часть поверхности, и изменяют энергию связи хемосорбированного кислорода. При этом происходит замедление скорости разряда молекул воды за счет конкуренции этого процесса с процессом адсорбции фторид-аниона и увеличение перенапряжения выделения кислорода. Последний факт положительно влияет на процесс образования озона.

#### Влияние вида электролита

Эффективность образования озона является функцией не только вида электрода и приложенного потенциала, но также и вида электролита. Как показано в работе [7,18,19], при электролизе в гальваностатическом режиме зависимости  $V_{T,i}$  имеют экстремальный характер при плотностях тока 0.2-0.4 А/см<sup>2</sup> с последующим выходом на плато. Как следует из табл.1, наибольший выход по току озона в кислых электролитах при одинаковых условиях наблюдается в фосфорной кислоте, наименьший - в серной кислоте.

Таблица 1

**Параметры процесса получения озона в некоторых электролитах**

Параметр	Электролит			
	2М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2М HClO <sub>4</sub>	2М H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3М K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> +1,5М KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
$V_{T_{max}} O_3, \%$	5.26	7.78	13.32	3.52
$i(V_{T_{max}}), A/cm^2$	0.3	0.2	0.4	0.3
$V_T(i=0,5 A/cm^2)$	4.67	4.82	8.28	1.72

Экстремальный вид зависимости обусловлен конкурирующей адсорбцией на аноде кислородсодержащих соединений [20] (О и ОН из воды) с увеличением количества прочносвязанного кислорода на поверхности [21] и адсорбцией анионов [22]. Показано, что в области плотностей тока с возрастанием выхода по току озона на PbO<sub>2</sub> наблюдался минимум адсорбции анионов [22,23], а озон образуется в результате разряда воды через адсорбированные радикалы •ОН [7,24].

Уменьшение выхода по току озона с увеличением токовой нагрузки обусловлено увеличением количества адсорбированных на поверхности анода анионов, которые ингибируют процесс образования озона. Различия в выходах озона по току в растворах серной, хлорной и фосфорной кислот связаны с различной поверхностной активностью анионов ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> и H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>-анионы лучше адсорбируются на диоксиде свинца, чем анионы ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> и H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> [25].



Если предположить, что в данных условиях образование озона протекает без участия анионов кислоты, то адсорбция последних приведет к уменьшению количества и энергии связи адсорбированных кислородсодержащих частиц. При увеличении количества адсорбированных анионов на поверхности выход озона будет уменьшаться.

#### Энергия активации анодного процесса

Зависимость энергии активации суммарного электродного процесса от потенциала  $PbO_2$ -анода в серной и хлорной кислотах показана на рис.5 [24]. На кривой  $A_{эф}$  (кривая 1, рис.5) в  $H_2SO_4$  наблюдается две экстремальные величины  $65 \pm 0.5$  и  $30.6 \pm 0.2$  кДж/моль соответствующих потенциалам электрода 2.36 и 2.7 В соответственно. Наличие этих максимумов обусловлено протеканием электродных процессов с участием промежуточных соединений. Первый максимум энергии активации, по всей видимости, связан с началом выделения на аноде озона. Наличие второго - возможно, с образованием на анодной поверхности и участием в анодном процессе новых частиц, например радикалов  $\bullet SO_4$  в серной кислоте. Как следует из рис.5, энергия активации анодного процесса при потенциале пика в серной кислоте составила 36 кДж/моль. При возрастании потенциала с 2.4 до 2.6 В значение энергии активации снижается до 18 кДж/моль. Это свидетельствует о протекании процесса в кинетической области. При потенциалах положительнее 2.8 В значение эффективной энергии активации анодного процесса выходит на плато при 19 кДж/моль, что может указывать на диффузионное торможение скорости анодного процесса.

Как следует из рис.5 (кривая 2), только в области потенциалов отрицательнее 2.5 В анодный процесс в  $HClO_4$  протекает в кинетической области. При этом значение энергии активации снижалось с 29.6 до 2 кДж/моль. При потенциалах более положительных, чем 2.5 В, значение энергии активации составляет  $\sim 2$  кДж/моль и не изменяется с увеличением потенциала анода. Это, по всей вероятности, обусловлено протеканием процесса в диффузионной области. Наличие небольшого пика энергии активации, равного 5 кДж/моль, в области потенциалов 2.9-3.1 В может быть связано с образованием на аноде радикалов  $\bullet ClO_4$ . Подобный эффект наблюдался на платине [23].

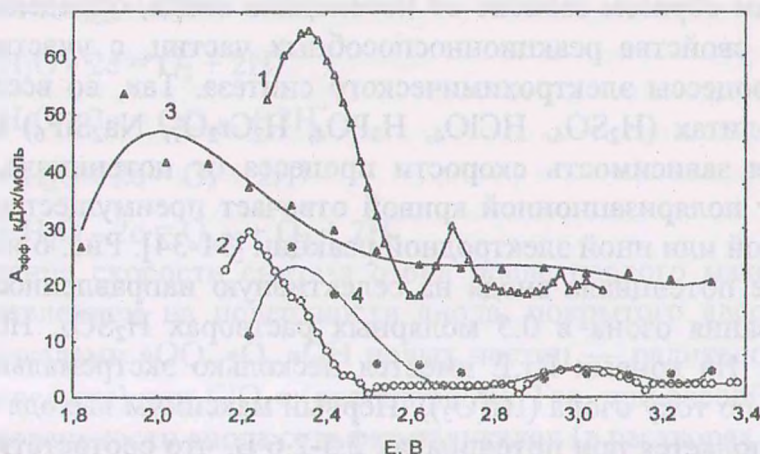


Рис. 5. Изменение эффективной энергии активации суммарного анодного процесса в зависимости от потенциала анода в 2М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1), 2М HClO<sub>4</sub> (2), 2М H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3) и фосфатном буфере (4)

Влияние потенциала поляризации на энергию активации анодного процесса в растворах H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (кривая 3) и 3 М K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 1,5 М KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (кривая 4) показано на рис.5. С ростом потенциала происходит уменьшение энергии активации. Однако при потенциалах ~2,5 В значение энергии активации для растворов фосфорной кислоты и фосфатного буфера выходят на плато и составляет 2-5 кДж/моль и 20-25 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о том, что процесс контролируется диффузией.

#### Механизм анодного процесса образования озона

Электрохимический синтез таких соединений, как O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> и других перекисных соединений, протекает при участии радикалов — промежуточных продуктов электролиза, адсорбированных на поверхности анода. Эти промежуточные продукты электролиза образуют на границе раздела электрод/раствор поверхностные соединения, затрудняющие элементарный электрохимический акт. При этом значительная часть общего измеряемого потенциала тратится на «твёрдую» часть двойного электрического слоя, образованную на электроде радикалами. Эти радикалы, возможно, обладают дипольным моментом или полупроводниковыми свойствами. С увеличением потенциала новые частицы вступают в электродные реакции. Происходит изменение состояния поверхности анода. Изменение природы адсорбированных радикалов с потенциалом приводит к перераспределению электродных реакций. В работах [7,10,24,26-30] показано, что кинетика как суммарного процесса, так и процесса образования озона на диоксиде свинца



сложным образом зависит от потенциала анода, определяющего природу и свойства реакционноспособных частиц, с участием которых идут процессы электрохимического синтеза. Так, во всех изученных электролитах ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) наблюдалась сложная зависимость скорости процесса от потенциала, а каждому участку поляризационной кривой отвечает преимущественное протекание той или иной электродной реакции [31-34]. Рис. 6 иллюстрирует влияние потенциала анода на селективную направленность процесса образования озона в 0.5 молярных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . На кривых  $\text{Вт}, \text{Е}$  имеется несколько экстремальных величин выхода по току озона ( $\text{Вт}(\text{O}_3)$ ). Первый максимум выхода по току озона наблюдается при потенциалах 2.5-2.6 В, что соответствует первому прямолинейному участку парциальной поляризационной кривой выделения озона. Второй экстремум в выходе по току озона наблюдается при потенциалах положительнее 2.8 В.

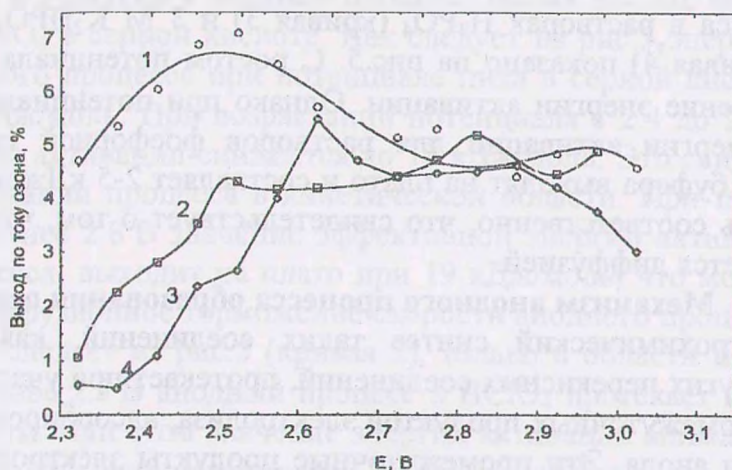
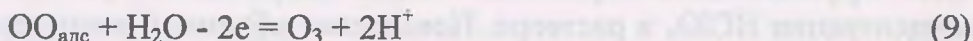
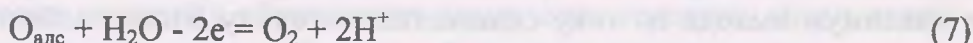



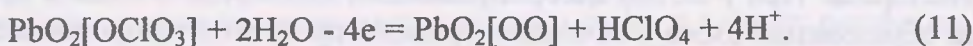
Рис. 6. Зависимость  $\text{Вт}$  озона от потенциала  $\text{PbO}_2$ -анода в растворах кислот с концентрацией 0.5 моль/л при  $10^\circ\text{C}$ : 1 -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 -  $\text{HClO}_4$ , 3 -  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 4 -  $\text{H}_2\text{CrO}_4$

Как показано в работах [7,10,24,26-30], сложный немонотонный характер зависимости кинетики и селективной направленности процессов образования озона от потенциала анода обусловлен участием различных частиц в этом процессе. На основании полученных данных показано, что озон в области потенциалов первого максимума выхода по току образуется через разряд воды и адсорбированных кислородсодержащих частиц. Схема образования озона в области потенциалов 2.3-2.6 В может быть представлена следующим образом:



Замедление скорости синтеза озона после первого максимума связано с появлением на поверхности анода, покрытого адсорбированными радикалами  $\bullet\text{OO}$ ,  $\bullet\text{O}$ ,  $\bullet\text{OH}$  новых частиц — радикалов  $\text{SO}_4\bullet$  (для серной кислоты) или  $\text{ClO}_4\bullet$  (для хлорной). Так, при адсорбции на окисленной поверхности анода сульфат-радикалов (в растворах серной кислоты) из реакции, по всей видимости, постепенно исключаются более активные центры. Это может происходить вследствие образования более прочно связанного поверхностного соединения с двумя активными атомами кислорода — радикала  . Поэтому требуется

большая энергия, чтобы заставить адсорбированные частицы  $\text{SO}_4\bullet$  участвовать в электродных реакциях. Повышение потенциала анода положительнее 2.8 В связано с появлением на поляризационных кривых во всех электролитах нового прямолинейного участка, связанного с ускорением процесса синтеза озона (появляется второй максимум Вт) [10,26-28,30]. Сравнение зависимостей Вт-Е при различных концентрациях хлорной (см. рис.7) и серной кислот [10] показало, что в указанной области потенциалов в образовании озона могут принимать участие также и продукты разряда анионов, хемосорбированные на поверхности электрода. На этой стадии электролиза предполагается участие в реакции образования озона радикалов  $\text{ClO}_4\bullet$  (для хлорной кислоты). Перекисные группы  $[-\text{OO}-]$  на этом участке могут образовываться не только вследствие разряда воды (реакции 6 - 7), но также по реакции



Кроме того, радикалы соответствующих анионов могут являться поставщиками третьего атома кислорода в адсорбированный радикал  $\bullet\text{OO}$ .

Как показано в работе [10], в пользу высказанных предположений об участии различных поверхностных соединений в процессе синтеза озона свидетельствует ряд экспериментальных данных. Впервые, как видно из рис.7, при потенциалах первого максимума Вт



величина пика возрастает с уменьшением концентрации электролита, а максимум выхода по току сдвигается в сторону более положительных потенциалов. Кроме того, в области потенциалов второго максимума эффективность образования озона возрастает с увеличением концентрации  $\text{HClO}_4$  в растворе. Повышение объемной концентрации анионов приводит к возрастанию их содержания на поверхности. И если анионы кислоты принимают участие в образовании озона, то увеличение выхода по току озона будет результатом возрастания поверхностной концентрации анионов.

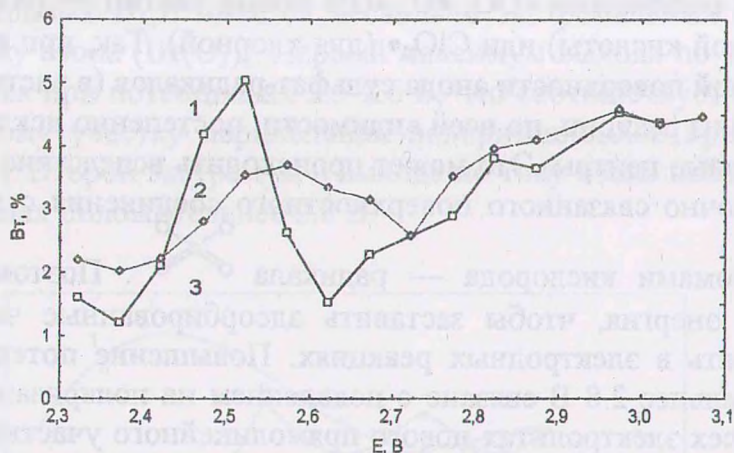
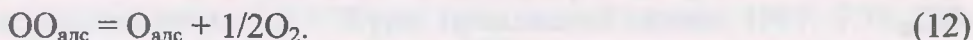


Рис. 7. Зависимость  $W_t$  озона от концентрации хлорной кислоты в растворе при  $10^\circ\text{C}$  на  $\text{PbO}_2$ -аноде. Концентрация, моль/л: 1 - 2; 2 - 2; 3 - 5

Во-вторых, в пользу высказанных предположений свидетельствуют и временные зависимости эффективности образования озона в серной кислоте [10]. Показано, что в области потенциалов 2-го максимума выход по току не зависит, тогда как в области потенциалов первого максимума уменьшается во времени. Отмеченные закономерности обусловлены изменением состояния поверхности электрода, а именно изменением реакционной способности хемосорбированного кислорода. При участии адсорбированных кислорода и воды в процессе образования озона с течением времени происходит упрочнение связи адсорбированных частиц с поверхностью. Увеличение их энергии связи приводит к распаду активных интермедиатов с образованием с большей степенью вероятности кислорода. Как следствие – уменьшение выхода по току озона.

В области потенциалов второго максимума  $W_t$ , где в процессе образования озона могут принимать участие адсорбированные радикалы анион-радикалы, временная зависимость  $W_t$  должна быть стабильна и не зависеть от времени. Это было показано нами в работе

[10] для серной кислоты. Помимо того, что анион-радикалы могут принимать участие в образовании озона, они, вероятно, могут оказывать стабилизирующее действие на высшие кислородные соединения типа  $-O-O-$ , ингибируя реакцию их разрушения по схеме



Сопоставление зависимостей скорости анодного процесса, эффективности образования озона и эффективной энергии активации от потенциала показывает явную корреляцию этих зависимостей. Максимумы выходов по току по потенциалам соответствуют прямолинейным участкам поляризационных кривых и максимумам энергий активации, что также является доказательством участия различных частиц в процессе синтеза озона.

#### Выводы

Кинетика суммарного анодного процесса на  $\beta\text{-PbO}_2$ -электроде в растворах неорганических кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ) зависит от проведения предварительной поляризации электрода. При этом проведение предварительной анодной поляризации существенно повышает скорость этого процесса по сравнению со скоростью процесса на электроде, не подвергнувшегося предварительной анодной поляризации. Происходящее при этом уменьшение наклона поляризационных кривых позволяет сделать предположение об изменении механизмов выделения кислорода и озона. Обосновано, что уменьшение тафелевских наклонов обусловлено изменением химического состава электрода и состояния поверхности, приводящее к торможению реакции выделения озона и уменьшению его выхода по току. Из подобия наклонов поляризационных кривых в исследованных растворах сделан вывод о подобном механизме анодного процесса в растворах  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HBF}_4$  и  $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$  на диоксидсвинцовых анодах после предварительной поляризации.

На основании полученных данных установлены зависимости влияния потенциала анода на выход по току озона в водных растворах серной, хлорной, фосфорной, хромовой кислот. Разработаны кинетические модели образования озона на  $\text{PbO}_2$ -анодах в растворах серной, хлорной, фосфорной кислот. Показано, что зависимость эффективности образования озона при увеличении потенциала имеет две экстремальные величины, совпадающие по потенциалам с экстремальными величинами эффективных энергий активации суммарного анодного процесса. Обосновано, что в области потенциалов первого максимума  $V_t$  (2.3-2.6 В) образование озона на диоксиде свинца протекает через



разряд молекул воды, с участием адсорбированных радикалов  $\bullet\text{O}$  и  $\bullet\text{OH}$ ; в области потенциалов второго максимума эффективности образования озона последний образуется также при участии адсорбированных анионных радикалов кислоты, например для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\bullet\text{HSO}_4$  и  $\bullet\text{SO}_4$ .

Показано, что действие добавок анионов  $\text{F}^-$  зависит от предварительной поляризации анода  $\beta\text{-PbO}_2$  и обусловлено состоянием и степенью окисленности поверхности электрода. Так, на свежесозданном  $\text{PbO}_2$  наличие анионов  $\text{F}^-$  в растворе приводит к уменьшению поляризации при мало изменяющемся наклоне. Фторид-анион в данном случае выступает как промотор анодного процесса. В то же время на поляризованных электродах присутствие  $\text{F}^-$ -анионов увеличивает поляризацию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mazza B., Pedeferra P., Re G. Evolution of ozone with using of rotated platinum electrode // *Electrochim. Acta.* - 1978. - V.23. - P.87.
2. M.Miles, E.Claus, B.Gunn, J.Loscer, W.Serafin. Oxygen formation on metals of platinum group // *Electrochim Acta.* - 1978. - V.23. - P.521.
3. Потапова Г.Ф., Касаткин Э.В., Раков А.А., Веселовский В.И. Некоторые закономерности синтеза озона электролизом водных растворов кислот и их солей // *ЖПХ.* - 1982. - №6. - С.1314-1319.
4. Foller P.S., Tobias Ch.W. The anodic Evolution of Ozone // *J. Electrochem. Soc.* - 1982. - V.129. - №3. - P.506-515.
5. Foller P.C., Tobias C.W. The Mechanism of the Disintegration of Lead Dioxide Anodes under Conditions of Ozone Evolution in Strong Acid Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* - 1982. - V.129. - №3. - P.567-570.
6. Заявка 1321771, СССР. МКИ С 25 В 1/00. Способ электролитического получения озона. Любушкин В.И., Любушкина Е.Т., Смирнов В.А., Новочерк. политехн. ин-т. №3907690/31-26; Заявл.10.06.85. Оpubл. в Бюл.№25 // *Открытия и изобретения.* - 1987, - №25. - С.120.
7. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. Влияние поляризации и фторид-ионов на кинетику процесса озонотделения в сильноокислых и нейтральных электролитах на электроде из диоксида свинца // *Электрохимия.* - 1997. - Т.33. - №3. - С. 284-288.
8. Черник А.А., Жарский И.М. Коррозионная устойчивость анодов из диоксида свинца в условиях образования озона и электрохимической очистки синтетических алмазов от продуктов синтеза //

- Порошковая металлургия. Респ. Межведомственный сборник научн. трудов. Вып. 21. 1998.
9. Черник А.А., Жарский И.М. О возможности электрохимической очистки синтетических алмазных микропорошков от углеродсодержащих примесей // Журн. прикладной химии. 1997. Т.70. №4. - С.597-601.
  10. Черник А.А., Жарский И.М. Схема процесса образования озона на электродах из диоксида свинца в растворе серной кислоты в области потенциалов 2-3 В // Электрохимия. 2000. Т.36. №4. - С.387-392.
  11. Справочник по электрохимии/ Под ред. А.М. Сухотина. Л.:Химия, 1981.
  12. Агуф И.А., Расина О.З. Некоторые особенности анодного поведения диоксида свинца //Электрохимия. -1986. - Т.22. - №8. - С.1102-1105.
  13. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Фиошин М.Я. О причинах влияния поляризации на адсорбцию анионов на двуокиси свинца //Электрохимия. - 1983. - Т.19. - №2. -С.196-199.
  14. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия. - 1977.
  15. Тюрикова О.Г., Касаткин Э.В., Миллер Н.Б., Тимакина А.Е., Кантор Ж.Н. О различиях реакционной способности  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{HPO}_4^{2-}$  в условиях образования пероксодифосфата калия и кислорода на платиновом электроде // Электрохимия. - 1987. - Т.23. - №2. - С.199-207.
  16. J.Seader, C.W.Tobias. Using  $\text{Pt}/\text{H}_2\text{SO}_4$  refrigerated system for electrochemical production of ozone. // Ind. Eng. Chem. - 1952. - V.44. - №9. - P.2207-2211.
  17. Любушкин В.И., Любушкина Е.Т., Смирнов В.И. Электролитическое получение озона// ЖПХ. - 1988. - №12. - С.2630-2633.
  18. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. Исследование процесса электролитического получения озона с использованием пленочных беспористых диоксид свинцовых анодов //Тез. докл. Междунар. науч. конф. "Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства". 3-4 октября 1995г., Витебск. - С.80.
  19. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. Электрохимическое получение озono-воздушных смесей в растворах серной кислоты для обеззараживания экологически вредных компонентов // Тез. докл. II научно-технич. конф. "Ресурсосберегающие и эколого-



- гически чистые технологии", 8-9 октября 1996 г., Гродно. - С.107-108.
20. Тюрин Ю.М., Четырбок Л.И., Володин Г.Ф., Батталова Ю.В. Энергетический спектр и взаимосвязь различных кислородных слоев на платиновом аноде при высоких положительных потенциалах //Электрохимия. -1994. -№11. -С.1325-1331.
  21. Данилов Ф.И., Величенко А.Б., Нищеракова Л.Н. Влияние ионов группы железа на коррозионно-электрохимическое поведение свинцовых анодов //Электрохимия. - 1992. - Т.28. -№1. - С.27-31.
  22. Hammond, J.; Winograd, N. //J. Electroanal Chem. - 1977. - V.78. - P.55-69.
  23. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Капустин Ю.И., Секки А.,Кодинцев И.М., Курзина Л.Н. Анодно-катодные реакции оксидов металлов в растворах электролитов //Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И.Менделеева. - 1983. - Вып.131. - С.113-125.
  24. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. Выделение озона в растворах серной и хлорной кислот на электродах из диоксида свинца //Электрохимия. - 1997. - Т.33. - №3. - С. 289-292.
  25. Кокарев Г.А., Колесников В.А., Горохова Л.Т., Фиошин М.Я., Казаринов В.Е. Исследование адсорбции анионов на двуокиси свинца// Электрохимия. - 1984. - №9. - С.1155-1162.
  26. Chernik A.A., Jarskiy I.M., Kopylovich M.N. Catalytic Oxidation of  $H_2O$  to  $O_3$  on the  $PbO_2$  – anodes //15<sup>th</sup> Meeting of the North American Catalysis Society. May 18-22, 1997, Chicago, Illinois. - P.231.
  27. Черник А.А, Жарский И.М. Получение озона высокой концентрации электрохимическим способом //Матер. Международ. науч.-техн. конф. «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе», 27-28 октября 1997г., Минск. - С.209-211.
  28. Черник А.А, Жарский И.М. Электрохимический синтез озона высокой концентрации в растворах хлорной кислоты //Матер. Международ. науч.-техн. конф. «Ресурсо-и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности», 27-28 октября 1998г.Минск. - С.90-92.
  29. Черник А.А, Жарский И.М. Электрохимический синтез озона высокой концентрации и перспективы его применения для решения экологических проблем //Тез.докл. 16 Менд. съезда по общей и прикл. химии. М.: ВИНТИ НПИО ИОХ РАН. 1998. Т.3. - С.269.
  30. Черник А.А, Жарский И.М. Анодное образование озона в растворах фосфорной кислоты и фосфатного буфера на  $PbO_2$  электроде

- // Матер. Международ. науч.-техн. конф. «Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности», Минск 20-22 октября 1999 г.-Минск, БГТУ. - С.301-303.
31. Пospelова Н.В., Раков А.А., Веселовский В.И. Изучение состояния поверхности платинового и родиевого электродов в серной кислоте при высоких анодных потенциалах методом радиоактивных индикаторов // Электрохимия. - 1969. - Т.5. - №11. - С.1318-1320.
32. Семченко Д.П., Любушкина Е.Т., Любушкин В.В. К вопросу электролитического получения озона // Электрохимия. - 1973. - Т.9. - №11. - С. 1746.
33. Герович М.А., Каганович Р.И., Мазитов Ю.А., Горохов А.Н. О механизме образования озона при электролизе концентрированных растворов хлорной кислоты // ДАН СССР. - 1961. - Т. 137. - №3. - С. 634- 637.
34. Потапова Г.Ф., Раков А.А. Электрохимический синтез озона в растворе хлорнокислого натрия на платиновом аноде при низкой температуре // Электрохимия. - 1971. - Т.7. - №4. - С.537-539.

УДК 546

А. И. Волков, доцент;  
 О. Н. Комшилова, доцент;  
 А. А. Черник, ассистент;  
 И. М. Жарский, профессор

### СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВЫСШЕГО ОКСИДА МЕДИ – $\text{Cu}_2\text{O}_3$

The copper oxide (III) was synthesized. Its thermal decomposition is investigated. The value of  $\Delta H^\circ_T$  of reaction of oxygen evolution are determined.

Изучение физико-химических свойств оксидов меди с различной степенью окисления (+1, +2, +3) представляет интерес в связи с возможностью исследовать еще одно звено в ряду свойств высокотемпературных сверхпроводников. Теоретически важным является изучение химизма вещества нового класса высокотемпературных сверхпроводников, структура и свойства которых во многом обусловлены разновалентностью атомов меди. С другой стороны, практически важным является изучение оксидов меди, в том числе  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ , которые являются исходными материалами при твердофазном синтезе