

10. Innovation statt Konvention // Ummeltmagazin, 1994. V.23. № 9. P. 106-108.
11. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. 356 с.
12. Исследование экологической и санитарно-гигиенической характеристик технологических процессов и разработка мероприятий по их совершенствованию: Отчет о НИР (заключит.) / Белорусский государственный технологический университет. Рук. В.Н. Марцуль. – № ГР 01910021486. – Минск, 1995. 35 с.
13. Hans- son Bengt, Goransson Jonas. Hydrolys och recirculation av komponenter ur avloppslam som ny disponeringsmetod // Vatten., 1994. V.50. № 1. P. 56 - 63.
14. Разработка перспективных методов удаления вредных веществ и извлечение ценных компонентов из жидких промышленных отходов на основе синтезированных коагулянтов и сорбционных материалов: Отчет о НИР (заключит.) / Белорусский государственный технологический университет. Рук. В.Н. Марцуль. – № ГР 1995800. – Минск, 1997. 124 с.

УДК 541.13

Н.П.Матвейко, доцент

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА И ДИСИЛИЦИДА НИОБИЯ

Investigated of the electrochemical properties of the structure materials of the base of graphite and niobium disilicide.

Исследованы процессы катодного выделения водорода, анодного получения иодата калия и анодного выделения хлора на электродах из смеси графита из дисилицида ниобия различного состава в зависимости от концентрации и температуры раствора электролита. Рассчитаны основные параметры исследованных процессов, порядки реакций и значения эффективной энергии активации.

Исследована коррозионная стойкость электродов в анодных процессах. Показана возможность использования электродов системы графит- дисилицид ниобия при электролизе водных растворов электролитов.

Возможность использования дисилицида ниобия для изготовления электродов с целью проведения электрохимических процессов в водных растворах практически не исследована.

Поскольку, как можно предположить, при анодной поляризации дисилицида ниобия в водных растворах электролитов на его поверхности будет возникать, подобно случаю с чистым кремнием [3], пленка неэлектропроводного оксида кремния, то использование его в чистом виде ограничено лишь катодными процессами. Анодные процессы будут протекать в том случае, если пассивной пленке на поверхности электрода придать электронную проводимость. С этой целью в поверхностный слой электрода можно ввести различного рода электропроводные добавки, одной из которых является углерод.

Несомненно, большой практический и теоретический интерес представляло исследовать электрохимические свойства электродов из композиций дисилицида ниобия и графита различного состава.

Все электроды представляли собой диски диаметром 12 и толщиной 3-4 мм. Изготавливали их методом прессования смеси порошков дисилицида ниобия и графита при давлении 500 МПа с последующим спеканием в атмосфере аргона при температуре 1200 К в течение 5 часов.

Были исследованы электроды, содержащие NbSi_2 и графит (мас. %): 1) 100-0; 2) 95-05; 3) 90-10; 4) 80-20; 5) 60-4; 6) 40-60; 7) 20-80; 8) 0-100.

Методом взвешивания образцов на воздухе и в воде была определена объемная пористость всех электродов [4]. Она оказалась практически не зависящей от состава электрода (колеблется в интервале от 16,1 до 24,3 %).

Измерение удельного электрического сопротивления образцов с помощью моста постоянного тока марки МО-01 показало его монотонное уменьшение с увеличением содержания графита. Для электрода из чистого NbSi_2 оно составляет 0,139 Ом·м. С добавлением 5 мас. % графита удельное электрическое сопротивление падает до 0,017 Ом·м. При содержании графита более 50 вес. % оно снижается до $0,2-0,3 \cdot 10^{-3}$ Ом·м.

Все электрохимические исследования проводили в растворах электролитов, приготовленных на дистиллированной воде из реактивов марки «х.ч». Поляризационные кривые снимали на потенциостате марки П-5848 при изменении потенциала электрода со скоростью 0,8 мВ/с при постоянном перемешивании раствора электролита магнитной

мешалкой. Перед снятием кривых для получения воспроизводимых результатов электрод выдерживали в электролите при плотности тока 120 мА/см^2 в течение 5 минут. Температуру поддерживали постоянной с помощью ультратермостата марки УТ-15. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

Для электродов всех составов были сняты поляризационные кривые катодного выделения водорода, анодного окисления хлорид-ионов и анодного окисления щелочного раствора иодида калия в интервале температур от 20 до 80°С .

Анализ этих кривых показал, что наибольшая скорость процесса катодного выделения водорода при 20°С характерна для электрода с 40 мас. % NbSi_2 . С уменьшением и увеличением содержания NbSi_2 в электроде скорость выделения водорода несколько падает. В первом случае это может быть связано с тем, что процесс происходит уже на участках из малоактивного чистого графита, а во втором - с увеличением толщины поверхностной оксидной пленки, что требует дополнительной поляризации электрода [3].

Процесс анодного окисления хлорид-ионов с образованием хлора с наименьшей поляризацией протекает на электроде, содержащем 20 мас.% графита. С уменьшением содержания графита в электроде поляризация существенно возрастает, и на электроде из NbSi_2 данный процесс происходит. При этом до потенциала, равного 3,5 В, ток через электрод не протекает. Следует отметить, что электроды, содержащие 20 и 40 мас. % графита, более активны при анодном выделении хлора, чем чистый графит.

Рассматривая анодное окисление иодид-ионов, можно отметить, что на электроде с 95 мас.% NbSi_2 этот процесс протекает с достаточно большой поляризацией. Добавление в электрод 10 и более мас.% графита снижает поляризацию более чем на 100 мВ. Минимальная поляризация в данном процессе наблюдается для электрода, содержащего 60 мас.% графита. Следует отметить при этом более высокую активность в процессе анодного окисления иодид-ионов до иодата электродов, содержащих 20-90 мас.% NbSi_2 по сравнению с чистым графитом. На электроде из чистого NbSi_2 процесс анодного окисления иодид-ионов, как и хлорид-ионов, не происходит.

В тафелевских координатах поляризационные кривые процесса катодного выделения водорода и анодного выделения хлора состоят из трех участков. Не прямолинейного при очень малой плотности тока (до 1 мА/см^2), когда проявляется влияние обратной реакции [5].

И двух прямолинейных участков с наклонами, отличающимися между собой в два раза, что объясняется пористостью электродов [6,7].

Поляризационные кривые анодного окисления иодид-ионов имеют тафелевскую зависимость лишь в области плотностей тока от 1 до 60 мА/см². В данном процессе пористость не сказывается на форме поляризационных кривых, т.к. образующийся иодат калия забивает поры и процесс протекает преимущественно на поверхности электрода.

Из нижнего прямолинейного участка тафелевских кривых для всех случаев были рассчитаны основные параметры электрохимических процессов, которые приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что значение коэффициента «*b*» для процесса катодного выделения водорода постепенно уменьшается с увеличением содержания графита в электроде, при этом в случае чистого графита оно приближается к величине, характерной для процессов с замедленной стадией разряда с участием одного электрода [5]. Более высокие значения коэффициента «*b*» для других электродов связаны, вероятно, с их пористостью, а также с присутствием на поверхности пленки оксидов, что особенно характерно для обогащенных NbSi₂ электродов [9].

Для процесса анодного окисления хлорид-ионов значение коэффициента «*b*» также больше величины, равной 0,118 В, которая характерна для процессов с замедленной стадией разряда. Как и при выделении водорода, это может связано и с пористостью электродов [6,7], и с присутствием на поверхности оксидной пленки. В пользу последнего свидетельствует тот факт, что наибольшее значение коэффициента «*b*» характерно для электрода с минимальным количеством графита (см. таблицу 1).

При анодном получении иодата калия, как видно из таблицы 1, для электрода, содержащего 95 мас.% NbSi₂, образующаяся пленка оксидов также приводит к более высокому значению коэффициента «*b*», по сравнению с другими электродами системы NbSi₂ - графит, а также платиной и стеклоуглеродом [10].

С целью расчета порядков реакций и значений эффективной энергии активации были проведены исследования влияния концентрации и температуры раствора на скорость электрохимических процессов на электродах системы NbSi₂ - графит. Основные результаты приведены в таблице 2. Из таблицы видно, что порядки реакций анодного получения хлора и катодного выделения водорода для всех электродов практически одинаковы и близки к единице. В случае анодного окис-

ления иодида калия порядок реакции больше единицы и несколько возрастает с увеличением содержания графита в электроде.

Значения эффективной энергии активации для процессов анодного выделения хлора и катодного выделения водорода постепенно увеличиваются с уменьшением поляризации электродов (см. табл. 2). При поляризации, равной нулю, они оказываются наибольшими и соответствуют величинам, характерным для процессов с лимитирующей химической стадией [11].

Для процесса анодного окисления иодид-ионов значения эффективной энергии активации, как это было отмечено ранее и для ряда других электродных материалов, невелики и практически не зависят от поляризации электродов.

Анализируя всю совокупность полученных результатов, можно сказать, что на электродах системы $NbSi_2$ - графит процесс катодного выделения водорода лимитируется стадией с участием одного электрона. Это может быть либо стадия разряда ионов гидроксония, либо стадия электрохимической десорбции, как это отмечалось для кремния [3].

Для процесса анодного выделения хлора лимитирующей стадией является, вероятнее всего, стадия разряда хлорид-иона [12, 13].

В случае анодного окисления иодида калия полученные нами результаты для электродов системы $NbSi_2$ -графит указывают на диффузный режим протекания этого процесса, что было отмечено ранее и для других электродных материалов [14].

Испытание исследованных электродов на коррозионную устойчивость при получении хлора и иодата калия проводили весовым методом и по анализу растворов электролита на содержание ниобия [15]. Результаты представлены в таблице 3. Как видно из таблицы, расход анодов как при получении хлора, так и при получении иодата калия несколько возрастает с увеличением содержания графита на электроде, при этом для всех электродов разрушение выше в случае получения хлора. Это может быть связано с тем, что одновременно с хлором происходит выделение кислорода, который окисляет входящий в состав электрода графит.

Следует также отметить, что в процессе анодного получения иодата калия наблюдается большее растворение ниобия, чем в процессе получения хлора (см. таблицу 3). Это, вероятно, связано с тем, что образующаяся поверхностная пленка оксидов кремния и ниобия в щелочных растворах менее стойка, чем в нейтральных и кислых [3, 16].

Таблица 1
Основные параметры электрохимических процессов на электродах системы NbSi₂ — графит при 20°C

Состав электрода, мас. %		Катодное выделение водорода (1,6 M H ₂ SO ₄)		Анодное выделение хлора (4 M NaCl, pH 2,1)		Анодное получение KJO ₃ (1,2 M. KI, pH 13,8)				
NbSi ₂	графит	« a »	« b »	« a »	« b »	« a »	« b »			
		<i>i</i> •10 ⁷ A/cm ²		<i>i</i> •10 ⁴ A/cm ²		<i>i</i> •10 ⁷ A/cm ²				
95	5	0,75	0,18	5,62	0,48	0,19	2,03	0,430	0,110	2,42
90	10	0,70	0,16	14,7	0,46	0,18	2,89	0,300	0,065	242
80	20	0,63	0,15	56,2	0,41	0,16	7,01	0,310	0,065	170
60	40	0,59	0,14	121	0,42	0,15	5,88	0,295	0,065	289
40	60	0,56	0,13	215	0,44	0,14	4,12	0,276	0,065	567
20	80	0,68	0,13	21,5	0,45	0,13	3,46	0,288	0,065	370
0	100	0,73	0,12	8,25	0,43	0,13	4,92	0,330	0,062	83,7

При расчете плотности тока обмена для каждого процесса использовали наименьшее из приведенных в таблице значений коэффициента « b ».

Таблица 3
 Результаты коррозионных испытаний электродов системы NbSi₂ — графит при плотности тока 100 мА/см² и температуре 60°С

Состав электрода, мас. %		Анодное получение K ₂ O ₃		Анодное выделение хлора	
NbSi ₂	графит	Весовой метод, г/1000 А·ч	По анализу раствора на содержание металла, г/1000 А·ч	Весовой метод, г/1000 А·ч	По анализу раствора на содержание металла, г/1000 А·ч
95	5	0,1	0,05	0,5	нет
90	10	0,2	0,07	0,7	нет
80	20	0,6	0,07	0,9	0,002
60	40	0,8	0,06	1,1	0,003
40	60	1,1	0,05	1,7	0,003
20	80	1,6	0,04	2,8	0,004
0	100	1,8	—	3,2	—

Таким образом, результаты исследования показали, что электроды из смеси NbSi_2 и графита обладают достаточно высокой активностью и коррозионной стойкостью в электрохимических процессах получения водорода, хлора и иодата калия и могут быть перспективными для практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киффер Ф. Твердые сплавы. - М.: Metallurgizdat, 1957. - 535 с.
2. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь В.М. Силициды. - М.: Metallurgiya, 1979. - 271 с.
3. Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. Электрохимия германия и кремния. - М.: Госхимиздат, 1963. - 180 с.
4. Баранов А.П., Штейнберг Г.В. Исследование пористых электродов // Электрохимия. - 1971. - Т.7, №3. - С. 387-390.
5. Антронов Л.И. Теоретическая электрохимия. - М.: Высшая школа, 1965. - 359 с.
6. Ксенжек О.С., Стендер В.В. Распределение тока в пористом электроде // Докл. АН СССР. - 1956. - Т.107, №2. - С.280-283.
7. Стендер В.В., Ксенжек О.С. Графитовые аноды при электролизе водных растворов хлористых солей // Ж. приклад. химии. - 1959. - Т.32, №1. - С.110-121.
8. Асташко В.И., Дроздович В.Б., Новиков Г.И. Коррозионная стойкость анодных материалов при электролизе щелочного раствора иодида калия // Изв. АН БССР, сер. физ-энер. наук. - 1981. - №3. - С.41-45.
9. Мямлин В.А., Плесков Ю.В. Электрохимия полупроводников. - М.: Наука, 1965. - 338 с.
10. Матвейко Н.П., Слепнев Г.Е., Писарчик Н.М. Электрохимическое окисление иодида калия в щелочных водных растворах. Деп. в НИИТЭХИ. - 1984. № 276.
11. Эренбург Р.Г., Кришталлик Л.И. Исследование кинетики анодного выделения хлора на беспористом графите // Электрохимия. - 1968. - Т.4, №8. - С.923-929.
12. Кришталлик Л.И., Ретенбург В.А. Исследование перенапряжения анодного выделения хлора на графите. I. Влияние pH раствора // Ж. физич. химии. - 1965. - Т.39, № 2. - С.328-334.
13. Кришталлик Л.И., Ретенбург В.А. Исследование перенапряжения анодного выделения хлора на графите. II. Кинетические зависимости в различных областях потенциалов // Ж. физич. химии. - 1965. - Т.39, № 4. - С.907-912.

14. Асташко В.Н., Дроздович В.В., Новиков Г.И. Кинетика анодного окисления иодида в щелочных растворах. //Хим. и хим. технология. Известия вузов. – 1982. - №9. - С.45-48.
15. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. - М.:Мир, 1971. - 501 с.
16. Шаталов А.Я., Бондарева Т.П. Кинетика анодного окисления ниобия в некоторых электролитах.//Ж. физич. химии. - 1963. - Т.37, №4. - С. 868-874.

УДК 541.13

Н.П.Матвейко, доцент;
В.В.Поплавский, доцент;
И.М.Жарский, профессор;

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНИЕМ И УГЛЕРОДОМ

Investigated of the electrochemical nickel properties of the nickel electrodes modeficated by silicon and carbon

Наиболее важной в прикладной электрохимии является проблема создания коррозионно-устойчивых, высокоактивных анодов для осуществления электрохимических процессов в водных растворах.

При этом следует рассматривать две альтернативы: первая - открытие нового материала, который является хорошим проводником, не подвергается анодному растворению и может быть катализатором одной или более электродных реакций; вторая - поиск материала, стойкого к анодному растворению и проводящего электроны, хотя и не обладающего каталитической активностью, которую можно создать введением добавок других материалов, в том числе и благородных металлов. Однако открытие подобных материалов является, по нашему мнению, лишь далекой перспективой. В настоящее время интерес вызывают такие классы соединений, как карбиды, нитриды и силициды. Применение богатых кремнием металлических фаз, которые обладают высокой коррозионной стойкостью [1, 2], если индуцировать в защищающей их кремнистой фазе проводимость, является наиболее перспективным. Для придания свойств проводимости можно использовать добавки металлов, их оксидов, а также углерода. В литературе имеются отдельные сообщения, показывающие возможность создания перспективных анодов из вентильных металлов типа титана при фор-