

коррозионной стойкости цинковых покрытий и в импульсном режиме электролиза. Как отмечается в работе [5], незначительное присутствие Лимеды НБЦ-К в цинковом покрытии способствует образованию при последующем хроматировании покрытий хроморганических соединений, которые ингибируют коррозионные процессы.

Таким образом, использование импульсного электролиза с плотностью тока 50-100 А/дм<sup>2</sup>, при времени импульса 0,2-0,5 мс и времени паузы 5 мс при осаждении цинковых покрытий из цинкатного электролита с добавкой Лимеда НБЦ позволяет получать коррозионностойкие блестящие покрытия. Это дает возможность уменьшить толщину покрытия при осаждении покрытий толщиной 9 и более мкм и сэкономить 7,14 г цинка с 1 м<sup>2</sup> покрытия при уменьшении его толщины на 1 мкм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев: Наук. думка, 1989.
2. Grenwald E., Juchos Cs., Dumitru C. *Galvanotechnik*. – 1991. – № 4. – P.1203.
3. Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. Методы испытаний электролитических покрытий. Л.: Машиностроение, 1977. – 88с.
4. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В. Новые методы исследования коррозии металлов. М.: Наука, 1973. – С.103.
5. Окулов В.В. Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – № 4. – С.19.

УДК 541.135.2

А.А. Черник, С.М.Барабаш, Н.Л.Смоляг, И.М. Жарский  
(БГТУ, г.Минск)

#### КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ХЛОРКИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ДИОКСИДЕ СВИНЦА

Применяемые в настоящее время для производства растворов гипохлорита натрия промышленные аппараты обеспечивают получение растворов с 6-8%-ным содержанием «активного хлора» и исходной концентрации хлорида натрия 100-120 г/л. При этом степень использования NaCl не превышает 9-11% [1], что является причиной безвозвратной потери хлорида натрия. Это обуславливает необходимость разработки новых электродных материалов, обладающих высокой селективностью, каталитической активностью и стабильностью для реакции образования гипохлорита натрия из менее концентрированных растворов NaCl. Т.к. побочными при электроли-

зе разбавленных растворов хлорида натрия являются процессы образования кислорода и хлората натрия, наиболее подходящим электродным материалом является диоксид свинца. В связи с этим особый интерес представляют исследования, посвященные как чисто синтетическим особенностям, так и исследования, связанные с кинетикой и механизмом процессов, протекающих при электролизе разбавленных растворов хлоридов, состоянием поверхности электрода в условиях генерации сильного окислителя — хлорноватистой кислоты и иона гипохлорита на электродах из диоксида свинца.

В качестве рабочих применялись растворы NaCl с концентрацией 25-100 г/л. Электроды PbO<sub>2</sub> готовились в соответствии с методикой [2]. Исследования проводили методом измерения циклических вольт-амперных (ЦВА) кривых при различной скорости развертки с использованием потенциостатического комплекса ПИ-50-1.1+ПР-8.

На основании данных ЦВА показано, что анодная ветвь поляризационной кривой характеризуется двумя областями потенциалов 1.3-1.55 В (I) и 1.55-1.9 В (II), связанных соответственно с процессами хемосорбции, образования кислорода, хлора и процессом одновременного образования кислородных соединений хлора, хлора и кислорода. Увеличение скорости развертки потенциала приводит к возрастанию токов в указанных областях и смещает потенциал пика (II) в более положительную сторону, что позволило идентифицировать исследуемый процесс как необратимый с замедленной стадией переноса заряда через ДЭС. На основании полученных данных в соответствии с уравнениями Рэндлса-Шевчика

$$E_p - E_{p/2} = 1.857 \frac{RT}{\alpha n_a F},$$

$$E_p = -1.14 \frac{RT}{\alpha n_a F} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{k_{th}}{D_{ox}^{1/2}} - \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \alpha n_a V,$$

$$i_p = 0.28nFAC_{ox}^0 \sqrt{\pi D_{ox} b},$$

где  $b = \frac{\alpha n_a FV}{RT}$ ,

и принимая во внимание, что коэффициент диффузии восстановителя к электроду  $D_{red} = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, были определены значения кинетических параметров  $\alpha n_a$  и гетерогенной константы скорости процесса  $k_{th}^0$ .

Проведенные исследования при различных температурах показали, что плотность тока в области потенциалов как первого так и второго максимумов возрастает с увеличением температуры. Причем второй пик смещается в область более отрицательных значений потенциалов, что указывает на уменьшение перенапряжения суммарного анодного процесса в этой области.

Зависимость энергии активации от потенциала электрода имеет

сложный вид с двумя максимумами при 1.5 и 1.8 В, что свидетельствует о различных процессах, протекающих на аноде при этих потенциалах. Кроме того, как показано в работе [3], при потенциалах 1.6-1.65 В адсорбция кислорода на поверхности диоксида свинца достигает максимальных значений, что приводит к уменьшению кинетических параметров суммарного электрохимического процесса. При этом хлоркислородные соединения могут образовываться непосредственно на поверхности электрода путем захвата адсорбированными ионами и атомами хлора адсорбированных радикалов  $\bullet\text{O}$  с образованием хлоркислородных соединений.

Увеличение концентрации анионов  $\text{Cl}^-$  в растворе оказывает различное влияние на ход потенциодинамических  $i, E$ -кривых в области максимумов I и II. В области потенциалов до 1.55 В это влияние незначительно. Причем увеличение концентрации хлорид-анионов с 25 до 75 г/л приводит к некоторому уменьшению тока пика I. А в случае потенциалов 1.3-1.4 В  $\text{Cl}^-$  анионы вообще не оказывали влияния на анодный процесс. Это может быть связано с тем, что в этой области потенциалов скорость процесса лимитируется переносом электронов, а поверхностная адсорбция  $\text{Cl}^-$  достигала своего предельного значения в связи с началом процесса адсорбции кислорода на поверхности электрода.

Возрастание содержания  $\text{Cl}^-$  в растворе при потенциалах второго пика приводит к увеличению скорости анодного процесса. Наблюдается уменьшение углового наклона кинетического участка 1.54-1.76 В и увеличение тока пика с 14  $\text{mA}/\text{cm}^2$  при 25 г/л до 28.5  $\text{mA}/\text{cm}^2$  при 75 г/л. Перенапряжение анодного процесса также уменьшается, о чем свидетельствует смещение анодного пика в сторону более отрицательных значений потенциалов. Это свидетельствует об активации суммарного анодного процесса и непосредственном участии анионов  $\text{Cl}^-$  в электродном превращении.

Можно предположить, что на этом участке поляризационной кривой наблюдается достаточно высокая концентрация кислородных частиц на поверхности диоксида свинца, а подходящие и адсорбирующиеся хлорид анионы быстро взаимодействуют с последними, образуя быстроотводимые от поверхности электрода хлоркислородные соединения.

Расчет формальных порядков реакции показал, что порядок анодного процесса по ионам хлора в изученной области потенциалов приближается к 1, что находится в соответствии с литературными данными.

В работе [4] было показано, что небольшие добавки в структуре диоксида свинца ионов фтора и хлора значительно увеличивают скорость окисления на этих электродах. Это происходит за счет изменения структуры  $\text{PbO}_2$  (ее искажения) путем внедрения этих ионов в кристаллическую решетку. В результате этого быстрее происходит перенос адсорбированного кислорода к адсорбированным окисляемым частицам. Было показано,

что такое допирование ионами фтора промотирует процесс образования высших кислородных соединений (в том числе озона) [4]. Однако полученные нами данные свидетельствуют, что допирование  $PbO_2$  ионами  $Cl^-$ , а тем более  $F^-$ , тормозит процесс синтеза хлоркислородных соединений с увеличением перенапряжения этого процесса. Показано, что в области потенциалов максимума I влияние вида электрода почти не наблюдается, тогда как максимум II смещается в электроположительную сторону в ряду  $PbO_2 - PbO_2/Cl^- - PbO_2/F^-$ . Можно предположить, что внедренные ионы хлора и фтора, изменяя структуру кристаллической решетки, приводят к возрастанию адсорбции кислорода на поверхности. Последний вытесняет ионы хлора с поверхности, что приводит к торможению процесса синтеза хлоркислородных соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. Л.: Химия, 1981.
2. Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М. // Электрохимия. 1997. Т.33. №3. С. 284.
3. Изидинов С.О., Веселовский В.И. // Электрохимия. 1970. Т.4. №11. С. 1621.
4. Yeo I.H., Johnson D.C. // J. Electrochem. Soc. 1987. V.135. P.134.

УДК 546

А.И.Волков, О.Н.Комшилова, А.А.Черник, И.М.Жарский  
(БГТУ, г.Минск)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ

Достижение высоких температур ( $T_c$ ) высокотемпературных сверхпроводников взаимосвязано прежде всего с содержанием кислорода в керамических образцах. Впервые использованный для изучения оксидной керамики тензиметрический метод позволяет получить термодинамические характеристики процесса абсорбции-десорбции кислорода керамических сверхпроводников.

Термодинамическое изучение оксидных сверхпроводников выполнено нами для  $YBaSrCu_3O_x$  ( $x = 7-8$ ). Для керамики данного состава была обнаружена температура перехода в сверхпроводящее состояние при 65 К.

В зависимости от давления кислорода, при котором мы осуществляли обжиг керамики, изменялось и содержание кислорода в ней ( $\frac{dP}{dx} = 0.7 \div 1$  МПа/мольный %). Максимальное содержание кислорода в синтезированной нами керамике отвечало составу  $YBaSrCu_3O_{6.86}$ .