

А.К. БОЛВАКО, А.А. ЧЕРНИК, канд. хим. наук,
И.М. ЖАРСКИЙ, канд. хим. наук, БГТУ, Республика Беларусь

АНОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ

Изучены анодные материалы на основе композиции PbO_2/SnO_2 применительно к процессам электрохимического синтеза озона. Электрохимическая активность металл-оксидных анодов изучалась методами вольтамперометрии, сканирующей электронной микроскопии, другими инструментальными методами. Оценены кинетические характеристики допированных электродных материалов применительно к процессу электрохимического синтеза озона. Показано, что допированные аноды на основе оксидов Sn (IV) и Pb (IV) имеют высокую каталитическую активность и значительную коррозионную стойкость в процессах электрохимического синтеза окислителей.

The electrochemical activity PbO_2/SnO_2 composition was established. Electrochemical properties of lead and tin dioxide anodes was investigated using cyclic voltamperometry, scanning electronic microscopy, etc. Kinetic characteristics for ozone synthesys process has been calculated. It is shown, that lead-tin dioxide anodes with grate catalytic activity and height corrosion stability can be obtained.

В настоящее время широкое применение находят такие экологически чистые окислители, как озон, пероксобораты, пероксокарбонаты щелочных металлов. Эти вещества востребованы при отбеливании и окраске тканей, производстве моющих средств, в органическом синтезе, для дезинфекции и обеззараживания сточных вод.

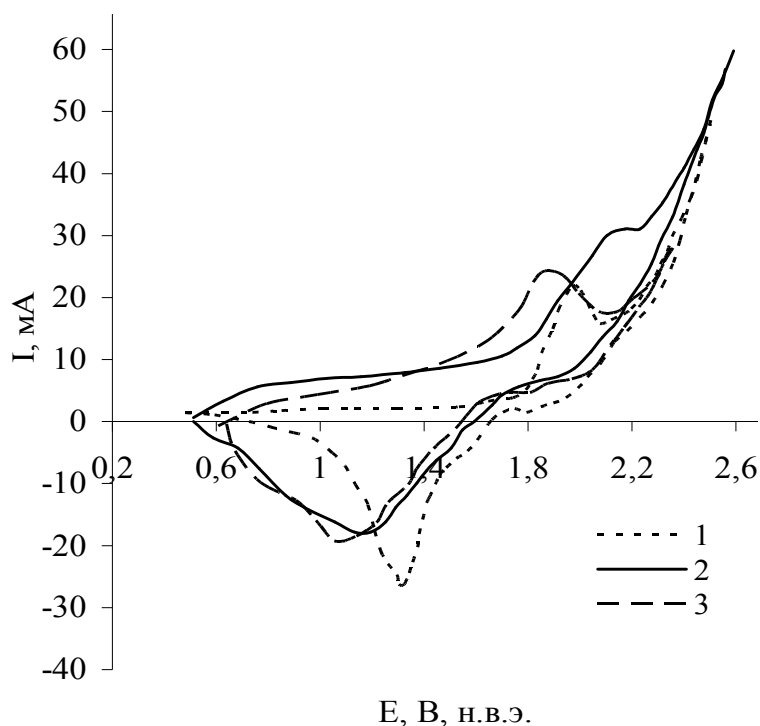
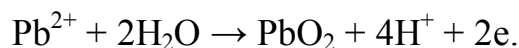
Одним из наиболее перспективных анодных материалов для электрохимического синтеза кислородсодержащих окислителей является оксид свинца (IV). Модификация поверхности PbO_2 путем объемного электрохимического допирования различными компонентами позволяет значительно увеличить эффективность анодного электрохимического синтеза окислителей и, в частности, озона [1 – 3]. Формирование на поверхности электрода большего количества дефектов будет способствовать возрастанию количества образующегося при электролизе активного кислорода. Поэтому с целью увеличения дефектных мест на поверхности анода целесообразно вводить в электролит частицы, которые будут включаться в структуру покрытия и способствовать росту количества активных центров в реакции переноса кислорода. Одним из вариантов электрохимического допирования оксида свинца (IV) является совместное анодное осаждение PbO_2 и SnO_2 .

Методика эксперимента. Совместное осаждение PbO_2 и SnO_2 проводи-

лось в соответствии с [4] при добавлении в электролит $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$. Допирование поверхности электрода ионами Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} проводилось в процессе анодного осаждения покрытия при введении в электролит этих ионов в количестве $0,05 \text{ моль/дм}^3$ в виде нитратов.

Результаты и обсуждение. Для определения возможности осаждения активного покрытия на основе PbO_2 совместно с SnO_2 проведены потенциодинамические исследования в электролитах с различным содержанием $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ (рис. 1).

Как следует из поляризационных кривых, активный процесс на графите в электролите без добавления $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ наблюдается при потенциалах положительнее $1,6 \text{ В}$ и характеризуется анодным пиком при потенциале 2 В . Это обусловлено образованием на поверхности графита диоксида свинца по реакции:



Добавление в электролит $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ приводит к смещению начала активного анодного процесса и пика тока в сторону более электроотрицательных значений потенциалов. Увеличение концентрации ионов Sn^{2+} приводит к более интенсивному смещению поляризационной кривой в электроотрицательную сторону. Это свидетельствует о возможном совместном осаждении PbO_2 и SnO_2 .

Электрохимическое допирование активного покрытия ионами Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} проводилось в электро-

Рис. 1. Потенциодинамические кривые для графитового электрода в электролитах осаждения активного покрытия при массовой концентрации $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ в электролите, г/дм^3 :
1 – 0; 2 – 18,4; 3 – 36,8

литах, представленных в таблице. Поляризационные кривые графитового

электрода в электролитах с допирующими ионами представлены на рис. 2. Присутствие в электролите ионов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} приводит к смещению поляризационных кривых в электроотрицательную сторону и, по всей видимости, способствует соосаждению SnO_2 с PbO_2 .

Таблица 1

Основные компоненты электролитов для осаждения активного покрытия

Массовая концентрация, г/дм ³	Допирующие ионы, моль/дм ³			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 - 130$ $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2 - 36,8$	–	0,05 моль/дм ³ Fe^{2+}	0,05 моль/дм ³ Co^{2+}	0,05 моль/дм ³ Ni^{2+}

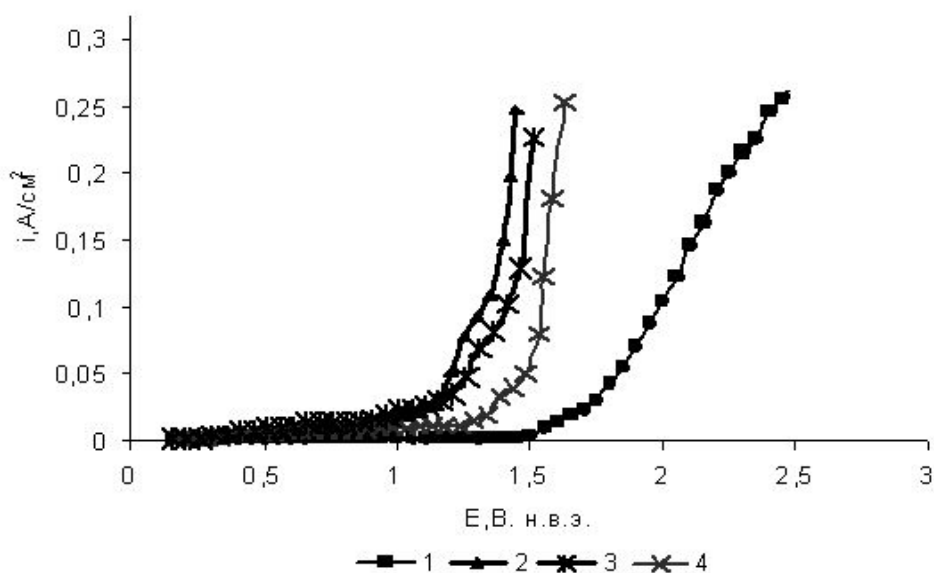


Рис. 2. Поляризационные кривые графитового электрода в стандартном электролите получения активного покрытия (1) и в электролитах с добавкой ионов Fe^{2+} (2); Co^{2+} (3) и Ni^{2+} (4)

Анодные покрытия, полученные из электролитов, представленных в таблице, получались достаточно гладкими, хорошо сцепленным с основой, с множеством пор, образовавшихся вследствие активного выделения O_2 в процессе осаждения. Микрофотографии поверхности полученных покрытий представлены на рис. 3.

Данные, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 свидетельствуют, что допирующие элементы включаются в состав анодного покрытия. При отсутствии допирующих ионов Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} наблюдалось включение в состав покрытия олова в количестве 1 масс. %. При добавлении ионов допирующих элементов содержание Sn увеличивалось до 1,5 масс. % в

присутствии Fe^{2+} и до 3 масс. % в присутствии Co^{2+} . Ионы Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} включались в анодное покрытие в количестве до 0,5 ат. %.

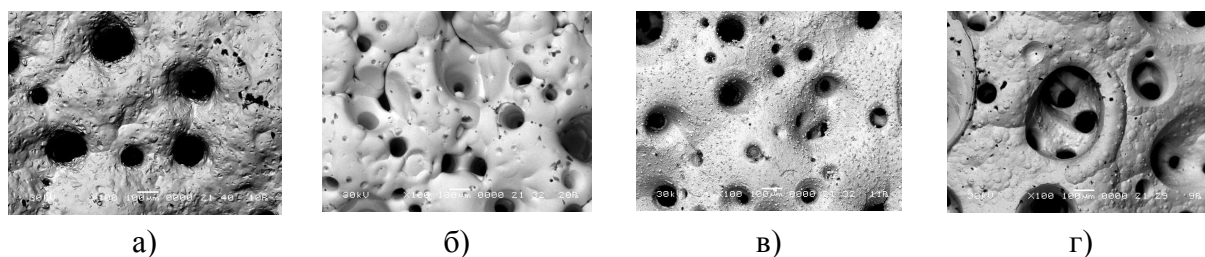


Рис. 3. Микрофотографии образцов при увеличении $\times 100$:
а) $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$; б) $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Fe}$; в) $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Co}$; г) $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Ni}$

Таким образом, установлено, что возможно осаждение активного анодного покрытия, модифицированного металлами подгруппы железа, из электролитов, содержащих ионы Pb^{2+} и Sn^{2+} . На синтезированных таким образом анодных материалах исследовалась возможность электрохимического получения озона в растворах серной кислоты.

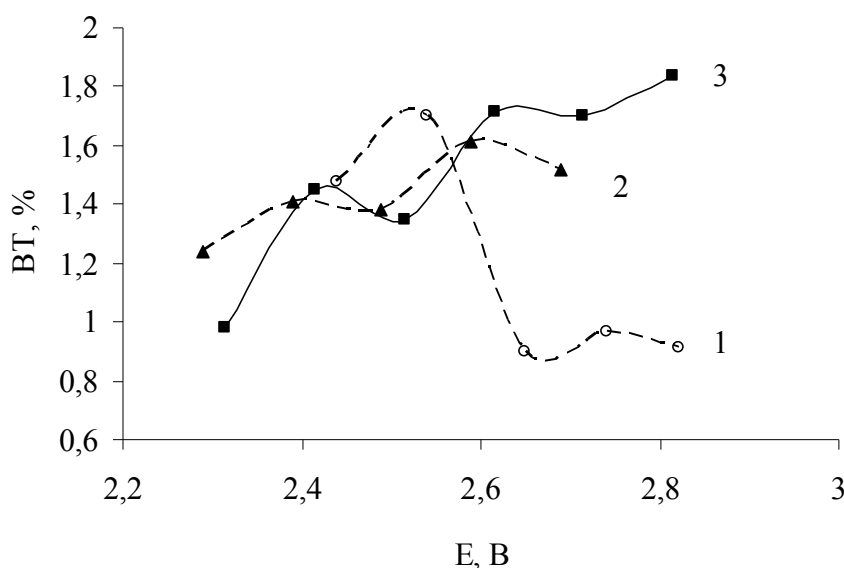


Рис. 4. Зависимость выхода по току (VT) озона от анодного потенциала в растворах серной кислоты с концентрацией, моль/дм³:
1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 2,0

Выход по току озона на электроде с активным покрытием $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ составляет 1 – 2 % (рис. 4), что значительно ниже, чем на PbO_2 -электроде [4], однако общая закономерность протекания анодного процесса сохраняется. На зависимостях VT-потенциал можно наблюдать две области потенциалов с максимальным VT O_3 : 2,4 – 2,5 В и положительнее 2,8 В. Данные

области потенциалов обусловлены [5] различным механизмом образования озона. Предполагается, что в области потенциалов 2,4 – 2,5 В озон образуется при разряде молекул воды, а в области более электроположительных потенциалов в образовании озона также принимают участие адсорбированные ра-

дикалы $\bullet\text{SO}_4$ и $\bullet\text{HSO}_4$.

В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что при потенциале первого максимума (2,4 – 2,5 В) ВТ O_3 возрастает с уменьшением концентрации H_2SO_4 , а максимум ВТ сдвигается в сторону менее положительных потенциалов. Кроме того, в области потенциалов второго максимума эффективность образования озона возрастает с ростом концентрации H_2SO_4 в растворе. Повышение объемной концентрации анионов приводит к возрастанию их содержания на поверхности.

Список літератури: 1. *In-Hyeong Yeo, Johnson D.C.* // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 134. – P. 1973 – 1977. 2. *Mohd Y., Pletcher D.* // J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol. 152. – P. D97 – D102. 3. *Pavlov D., Monahov B.* // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143. – P. 3616 – 3629. 4. *Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М.* // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 3. – С. 289 – 292. 5. *Черник А.А., Жарский И.М.* // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 387 – 392.

Поступила в редколлегию 13.10.08.