

ВЫВОДЫ

1. Получены золи диоксида титана с использованием производных титана различной природы. Размер частиц золь находится в интервале 10—20 нм, концентрация TiO_2 в растворе — до 40 мас. % в случае тетрабутоксид титана с промежуточной сушкой золя при температуре 20—25 °С и 1,5—5,8 мас. % при использовании хлоридов титана в качестве прекурсоров.

2. По технико-экономическим показателям наиболее перспективным является получение золя диоксида титана пептизацией осадка, полученного из три- или тетрахлорида титана при низких значениях рН осаждения. В данном случае можно получать наиболее чистые золи в течение 4—5 сут., в то время как продолжительность процесса в случае органических производных больше в два раза.

3. Скорость пептизации осадков растет с увеличением количества вводимой кислоты, причем стабильность золя уменьшается.

4. Агрегативную устойчивость золя можно повысить введением на этапе пептизации осадка TiO_2 ионов циркония.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлова-Веревкина О. Б., Политова Е. Д., Назаров В. В. // Коллоидн. журн. 1999. Т. 61, № 3. С. 389—392.
2. Шарыгин Л. М., Малых Т. Г., Логунцев Е. Н., Штин А. П. // Журн. прикл. химии. 1980. № 6. С. 1277—1281.
3. Мальченко С. Н., Есмаиел Е., Ивановская М. И. и др. // Неорган. матер. 1991. Т. 37, № 11. С. 2327—2331.
4. Павлова-Веревкина О. Б., Рогинская Ю. Е., Лопухина Г. В., Перцов А. В. // Коллоидн. журн. 1996. Т. 58, № 6. С. 801—811.
5. Локин Э. П., Седнева Т. А. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 8. С. 1238—1241.
6. Jing-yu Wang, Jun-xia Yu, Zhi-hong Li et al. // Semicond. Sci. Technol. 2005. Vol. 20. P. 36—39.

УДК 541.135

А. К. БОЛВАКО, А. А. ЧЕРНИК,
И. М. ЖАРСКИЙ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ В СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Широкое распространение анодных электродных материалов на основе PbO_2 обуславливает интерес к возможности повышения их электрокаталитической активности [1]. Свойства $\beta\text{-PbO}_2$ как анодного материала в значительной степени зависят от структуры, морфологии и фазового состава активного покрытия, а также наличия допирующих добавок различной природы [2]. Использование допирования позволяет существенно увеличить электроката-

литическую активность PbO_2 в процессах окисления Mn^{2+} [3], Cr(III) [4], диметилсульфоксида, толуола, фенола [5], этилендиаминтетрауксусной кислоты [6], электрохимического синтеза озона [7], которые обусловлены процессом переноса кислорода, высоким перенапряжением кислорода на PbO_2 , образованием активных радикалов $\cdot\text{OH}$ на поверхности электрода.

Электрохимический синтез PbO_2 , как правило, проводят из разбавленных растворов Pb^{2+} в среде хлорной [3] либо азотной [5, 7, 8] кислот. При этом в качестве подложки используются благородные металлы или платинированный титан. В работах [9—11] было показано, что коррозионно-стойкие, обладающие высокой каталитической активностью аноды возможно синтезировать из борфтористоводородных электролитов на графитовой основе.

В работе [12] было показано, что в присутствии соединений олова в диоксиде свинца изменяется стехиометрическое соотношение $\text{Pb} : \text{O}$ в кристаллической решетке PbO_2 , что оказывает существенное влияние на электрохимические свойства PbO_2 -анодов.

Многие реакции переноса кислорода, в частности процессы окисления органических веществ, протекают с большей скоростью, если в качестве фонового электролита используется серная кислота [13]. Поэтому было изучено электрохимическое поведение синтезированных $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ анодов в растворах H_2SO_4 с целью определения их электрокаталитической активности в анодном процессе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ электрохимически осаждались на подложке из графита марки МПГ-6 с видимой площадью поверхности 1—4 см^2 при постоянном перемешивании электролита согласно [14, 15]. В качестве катодов использовались свинцовые пластины. Наиболее прочно сцепленные с основой, гладкие и беспористые покрытия, с дефектной структурой, образованной обогащенными оловом кристаллитами размером до 10 $\mu\text{м}$, были получены из раствора, содержащего 0,1 моль/ дм^3 Sn^{2+} . Максимальный выход по току анодной композиции при толщине покрытия до 1 мм составлял 94—96 %, что обусловлено протеканием парциальной реакции выделения кислорода.

Для проведения поляризационных измерений использовали потенциостат IPC Pro-M с установкой вращающегося дискового электрода ВЭД-06. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке. Термостатирование осуществляли с помощью термостата UTU-2/77 с точностью 0,2 °C. Рабочий электрод — углесталловый с видимой площадью поверхности 0,06 см^2 . В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода.

Анализ морфологии синтезированных покрытий и элементный анализ выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201; исследование кристаллографической структуры образцов осуществляли с использованием рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 в излучении CuK_α .

Определение гетерогенной константы скорости (k , см/с) и эффективного числа электронов электродного процесса (n) осуществляли по уравнению Кутецакого — Левича [13]:

$$\frac{1}{I/SC} = \frac{1}{nkF} + \left(\frac{1}{0,62nD^{2/3}\nu^{-1/6}} \right) \left(\frac{1}{\omega^{1/2}} \right),$$

где I — ток, А; S — площадь поверхности диска, см²; C — объемная концентрация реагента, моль/см³; F — постоянная Фарадея, 96 480 Кл/моль·экв; ω — скорость вращения, рад/с; D — эффективный коэффициент диффузии реагента, см²/с; ν — кинематическая вязкость раствора, см²/с. Значения D и ν были приняты на основании данных [13].

Энергию активации (E_a) при различных температурах (T) определяли согласно уравнению Аррениуса аналогично [2] из соотношения:

$$\lg i = - \frac{E_a}{2,303RT} + const,$$

где i — плотность тока, R — универсальная газовая постоянная.

Для приготовления всех растворов использовались реактивы квалификации «х. ч.» и «ч. д. а.» и бидистиллированная вода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение влияния концентрации H_2SO_4 на электрохимическое поведение PbO_2/SnO_2 осуществляли с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА). На рис. 1 представлены ЦВА кривые в электролите с различной концентрацией H_2SO_4 .

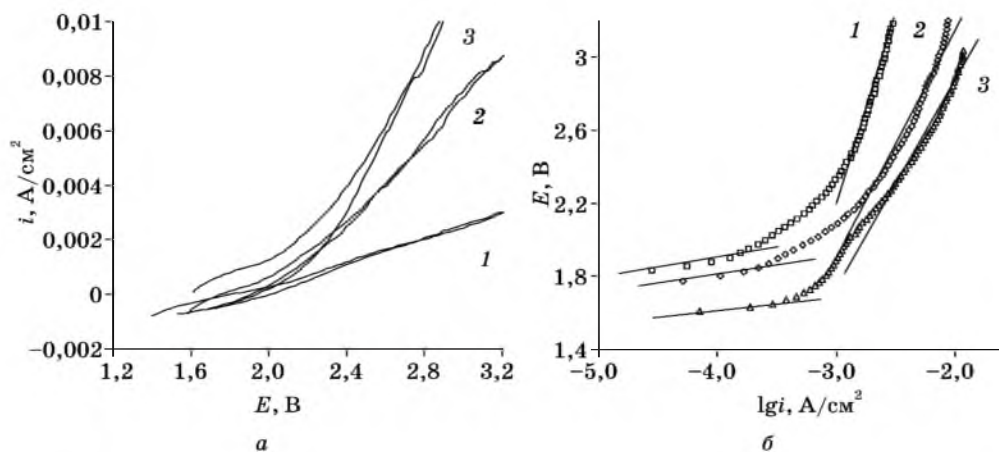
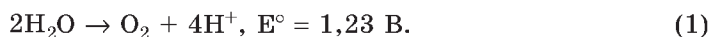


Рис. 1. Циклические вольтамперометрические кривые для PbO_2/SnO_2 -электрода, полученные при скорости развертки 100 мВ/с, прямой и обратный ход (а) и поляризационные кривые в тафелевских координатах (б) в растворах H_2SO_4 с концентрацией: 1 (1); 2 (2); 5 моль/дм³ (3)

Заметный анодный процесс наблюдается при потенциале около 2 В в 1 М растворе H₂SO₄. При этом процесс протекает со значительным перенапряжением. С ростом концентрации кислоты начало электродного процесса сдвигается в катодную сторону на 100—300 мВ.

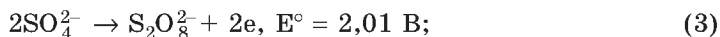
Как следует из рис. 1, при изменении концентрации серной кислоты в значительной степени изменяется скорость анодного процесса. До потенциалов 2,0—2,2 В наблюдаются незначительные токи, что может быть обусловлено началом адсорбции кислородсодержащих частиц на поверхности и началом образования кислорода по реакции:



Значительное смещение потенциала начала интенсивного анодного процесса в электроположительную сторону обусловлено высоким значением перенапряжения выделения кислорода на PbO₂. Как следует из рис. 1, б, поляризационные кривые в тафелевских координатах имеют излом в области 2,1—2,3 В, что может свидетельствовать об изменении механизма суммарного процесса. Увеличение скорости анодного процесса наблюдается при потенциалах более 2,2 В. При этом может происходить адсорбция на поверхности серосодержащих радикалов ·HSO₄ и ·SO₄, а также возможно начало образования озона по реакции:



Изменение скорости анодной реакции в зависимости от концентрации серной кислоты (рис. 1) может быть обусловлено участием в анодном процессе сульфат-анионов [9]:



При увеличении концентрации H₂SO₄ от 1 до 5 моль/дм³ скорость анодного процесса возрастает приблизительно в 3 раза при потенциале 2,5 В.

Для определения эффективной энергии активации анодного процесса в 2 М растворе серной кислоты были получены квазистационарные поляризационные кривые при температурах 16—45 °С (рис. 2).

Как следует из рис. 2, с ростом температуры на 30 °С поляризация анодного процесса снижается на 200—300 мВ, что хорошо согласуется с данными [2] для PbO₂, допированного фтором.

Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса в 2 М растворе H₂SO₄ от потенциала приведена на рис. 3. Как следует из приведенных данных, зависимость энергии активации от потенциала имеет экстремальный вид и при потенциалах 2,2—2,4 В кривая выходит на плато на уровне 20—30 кДж/моль. Численное значение энергии активации для PbO₂/SnO₂ больше соответствующей энергии активации для чистого PbO₂, синтезированного из нитратного электролита [2], но сопоставимо со значениями энергии активации анодного процесса на PbO₂, синтезированном из борфтористоводородного электролита [10].

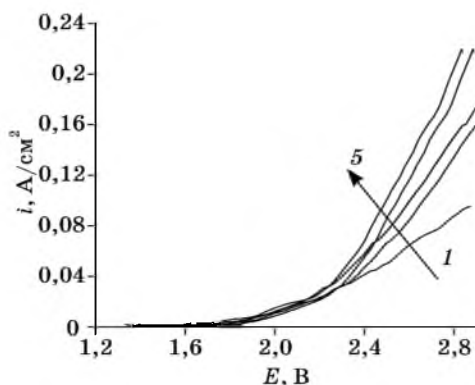


Рис. 2. Поляризационные кривые для $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в 2 М растворе H_2SO_4 при температурах, °C: 1 — 16; 2 — 30; 3 — 35; 4 — 40; 5 — 45

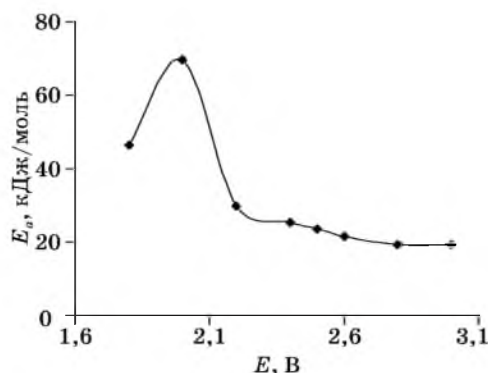


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса от потенциала в 2 М растворе H_2SO_4 для $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$

Для выявления влияния диффузионных ограничений на анодный процесс были проведены исследования с помощью вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Композиция $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ анодно осаждалась на ВДЭ при плотности тока 1 A/дм^2 в течение 30 мин. Как следует из рис. 4, увеличение скорости вращения ВДЭ интенсифицирует анодный процесс при потенциалах более 2 В, что может свидетельствовать о влиянии диффузионной составляющей.

Как следует из рис. 5, графики Коутецкого — Левича для суммарного анодного процесса на $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в 2 М растворе H_2SO_4 удовлетворительно линейризируются, что позволяет оценить величину константы скорости анодной реакции. При этом, как следует из рис. 5, происходит значительное измене-

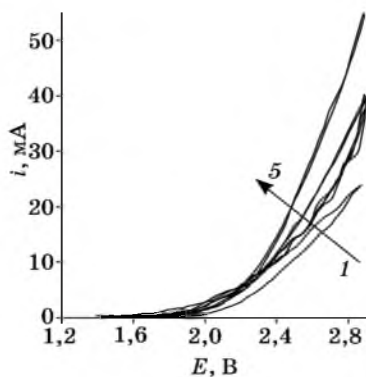


Рис. 4. Циклические вольтамперометрические кривые для $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -электрода, полученные при скорости развертки 100 мВ/с в 2 М растворе H_2SO_4 при скоростях вращения, об/мин: 1 — 1000; 2 — 2000; 3 — 3000; 4 — 4000; 5 — 6000

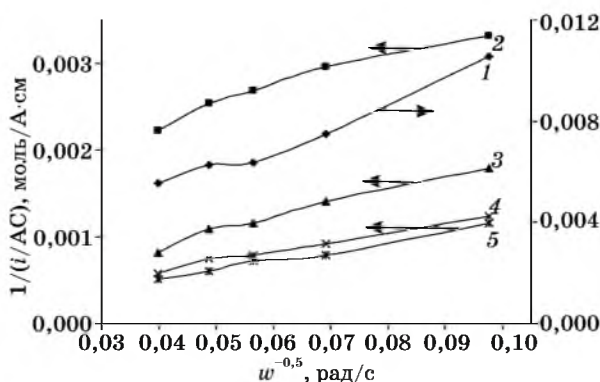


Рис. 5. Графики Коутецкого — Левича для анодного процесса в 2 М растворе H_2SO_4 в случае электрода $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$. Анодный потенциал, В: 1 — 2,2; 2 — 2,4; 3 — 2,7; 4 — 2,9; 5 — 3,1

ние углов наклона зависимостей при увеличении анодного потенциала от 2,2—2,4 В до 2,9—3,1 В. Малый угол наклона графика при потенциалах 2,2—2,4 В может быть обусловлен тем, что процесс адсорбции и начало образования O_2 (реакция 2) подвержен влиянию диффузии в незначительной степени. В этой области потенциалов происходит пассивация поверхности электрода электроактивными частицами. При потенциалах, превышающих 2,4 В, возможна адсорбция и увеличение влияния серосодержащих радикалов на анодный процесс (реакции 3, 4). Как следует из рис. 5, гидродинамические условия оказывают значительное влияние на анодный процесс при 2,4—3,1 В, а также значительно увеличивается общая скорость электродного процесса. Можно предположить, что интенсификация подвода сульфат-анионов к поверхности электрода вызывает увеличение их поверхностной концентрации, и, как следствие, возрастают парциальные токи образования пероксосоединений (реакции 3 и 4), может также ускоряться процесс образования озона.

Данные, полученные с помощью ВДЭ, хорошо согласуются с зависимостью энергии активации от потенциала. При потенциалах 2,2—2,6 В суммарный анодный процесс протекает в кинетической области и характеризуется меньшими значениями констант скорости реакции (табл.) по сравнению с областью потенциалов 2,7—3,1 В.

Изменение энергии активации в зависимости от потенциала и влияние гидродинамических условий на анодный процесс подтверждается данными о величине выхода по току (ВТ) озона от анодного потенциала.

Как следует из рис. 6, зависимость ВТ озона от анодного потенциала для $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в 2 М растворе имеет экстремальный вид. При потенциалах

Зависимость константы скорости анодной реакции от потенциала

Потенциал, В	$n \cdot k$, см/с
2,2	$5,46 \cdot 10^{-3}$
2,4	$6,48 \cdot 10^{-3}$
2,7	$3,45 \cdot 10^{-2}$
2,9	$1,04 \cdot 10^{-1}$
3,1	$1,04 \cdot 10^{-1}$

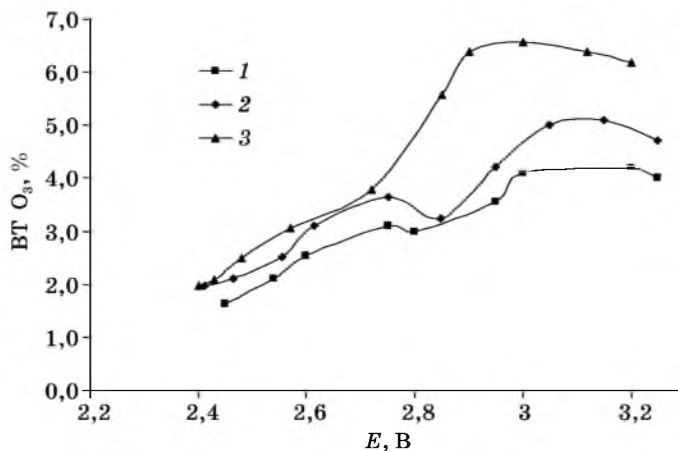
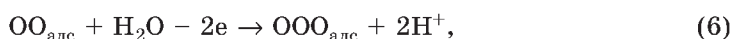
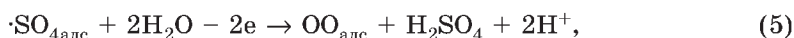


Рис. 6. Зависимость выхода по току озона от анодного потенциала для $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в растворе H_2SO_4 , моль/дм³:
1 — 1; 2 — 2; 3 — 5

2,4—2,7 В не наблюдается значительного влияния концентрации кислоты на величину ВТ O_3 , но при потенциалах, более электроположительных, чем 2,8 В, увеличение концентрации H_2SO_4 приводит к возрастанию выхода по току озона. Анализируя данные таблицы, можно видеть, что значительное увеличение скорости суммарного анодного процесса происходит при потенциалах 2,9—3,1 В, и на зависимостях ВТ — E при данных значениях потенциалов фиксируются максимальные значения ВТ озона. Следовательно, увеличение скорости суммарного анодного процесса обусловлено в том числе и возрастанием парциальных токов образования озона.

Влияние концентрации H_2SO_4 на ВТ озона может быть связано с увеличением поверхностной концентрации сульфат-анионов при увеличении их объемной концентрации в растворе электролита и участием адсорбированных серосодержащих частиц SO_4^{2-} и HSO_4^- в реакции переноса кислорода по схеме [11]:



Как следует из рис. 3, при потенциалах 2,8—3,1 В суммарный анодный процесс лимитируется диффузионными ограничениями доставки частиц к поверхности электрода, и наибольшее влияние на процесс разряда-ионизации будут оказывать гидродинамические условия (что подтверждается данными, приведенными на рис. 4) и концентрация серной кислоты (рис. 1, 6).

Помимо того, что серосодержащие частицы SO_4^{2-} и HSO_4^- могут принимать участие в образовании озона, они, вероятно, могут оказывать стабилизирующее действие на кислородные соединения типа $-O-O-$, ингибируя реакцию их разрушения по схеме [11]:



Для оценки стабильности синтезированных анодных материалов при анодной поляризации в сернокислых растворах были проведены коррозионные испытания покрытий. Как следует из микрофотографий, представленных на рис. 7, после 50 ч поляризации в 2 М растворе H_2SO_4 морфология поверхности значительно изменяется. Вероятно, в первую очередь происходит разрушение поверхностных кристаллических образований (рис. 7, а).

На основании данных элементного анализа, при анодной поляризации происходит изменение состава поверхности. При незначительном изменении содержания Pb (40,9 и 37,27 ат. % до и после коррозионных испытаний соответственно) возрастает содержание в поверхностном слое кислорода (с 31,94 до 46,35 ат. %) и поверхность значительно обедняется оловом (3,5 и 0,06 ат. % до и после испытаний) и фтором (1,86 и 0,17 ат. % соответ-

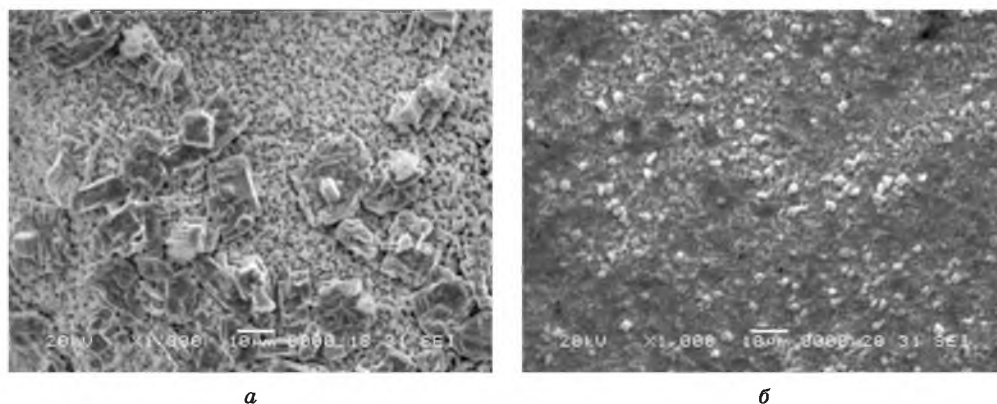


Рис. 7. Микрофотографии $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ до поляризации (а) и после 50 ч поляризации в 2 М растворе H_2SO_4 (б)

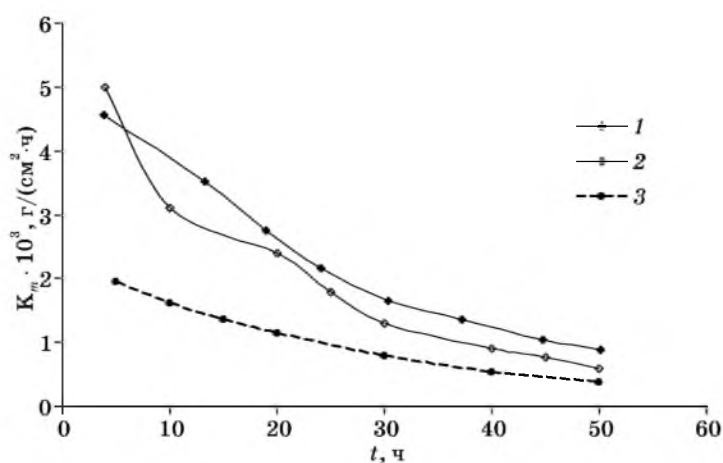


Рис. 8. Зависимость массового показателя коррозии от времени при различной токовой нагрузке в 2 М растворе H_2SO_4 :
1 — PbO_2 (500 mA/cm^2) [9]; 2 — $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ (500 mA/cm^2);
3 — $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ (200 mA/cm^2)

ственно). Это свидетельствует о том, что преимущественно происходит переход в раствор катионов олова с одновременным насыщением поверхностного слоя PbO_2 кислородом. Соотношение $\text{Pb} : \text{O}$ в неполяризованном образце и образце после анодной поляризации в течение 50 ч увеличивается в 1,3–1,5 раза. На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что основной кристаллографической формой активного покрытия остается $\beta\text{-PbO}_2$.

На рис. 8 приведена зависимость массового показателя коррозии от продолжительности электролиза в 2 М растворе H_2SO_4 . Как следует из рис. 8,

PbO₂/SnO₂ анод обладает повышенной коррозионной устойчивостью по сравнению с PbO₂ [9]; при токовой нагрузке 200 мА/см² величина K_m составляет около $2 \cdot 10^{-3}$ г/см²ч в течение первых 10 ч электролиза и в дальнейшем снижается.

ВЫВОДЫ

1. На основании данных о зависимости эффективной энергии активации от анодного потенциала и анализа влияния гидродинамических условий на суммарный анодный процесс установлено, что образование озона на электроде PbO₂/SnO₂ может протекать с участием сульфат-анионов. При этом в области потенциалов до 2,4—2,6 В наблюдается область пассивации, а при потенциалах, более электроположительных, чем 2,7 В, процесс протекает в диффузионной области.

2. Синтезированные покрытия обладают повышенной коррозионной устойчивостью в растворах серной кислоты и могут найти применение в электрохимических производствах в качестве электродного материала с высокой электрокаталитической активностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н. В., Касаткин Э. В. // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 4. С. 448—460.
2. Shaoping T., Tieming Z., Chun'an M. A. // Chinese J. Chem. Engn. 2008. Vol. 16. P. 885—889.
3. Mohd Y., Pletcher D. // J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152. P. D97—D102.
4. Devilliers D., Dinh Thi M. T., Mahe E., Le Xuan Q. // Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48. P. 4301—4309.
5. Andrade L. S., Rocha-Filho R. C., Bocchi N. et al. // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 153. P. 252—260.
6. In-Hyeong Yeo, Yoon Sun Lee, Sun-II Mho, Johnson D. C. // J. Electrochem. Soc. 1992. Vol. 139. P. L49—L50.
7. Xiang Li, Wang J., Guo L., Luo X. // App. Surf. Sc. 2008. Vol. 254. P. 6666—6670.
8. Velichenko A. B., Amadelli R., Zucchini G. L. et al. // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 4341—4350.
9. Черник А. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М. // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 3. С. 284—288.
10. Черник А. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М. // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 3. С. 289—292.
11. Черник А. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М. // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 4. С. 436—441.
12. Delmastro A., Maja M. // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131. P. 2756—2760.
13. Feng J., Johnson D. // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138. P. 3328—3337.
14. Болвако А. К., Черник А. А., Жарский И. М. // Вестн. Нац. техн. ун-та Украины «Харьковский политехнический институт». 2008. № 39. С. 18—22.
15. Болвако А. К., Черник А. А., Жарский И. М. // Свиридовские чтения: Сб. статей. 2008. Вып. 4. С. 199—204.