

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОЗОНА В РАСТВОРАХ HClO₄ НА PbO₂/SnO₂-АНОДЕ

© 2009 А. К. Болвако, А. А. Черник, И. М. Жарский*

Исследован процесс электрохимического синтеза озона на PbO₂/SnO₂-анодах в растворах HClO₄ применительно к процессам образования озона. Температурно-кинетическим методом определены значения энергии активации анодного процесса, предложена схема процесса образования озона. Определены показатели коррозии PbO₂/SnO₂ при анодной поляризации в условиях электрохимического синтеза озона.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: оксид свинца (IV), оксид олова (IV), анод, озон, выход по току.

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимический метод позволяет получать озон с концентрацией больше 10%, что значительно выше концентрации, которая может быть достигнута при использовании газоразрядного метода. Процессы анодного электрохимического синтеза озона как правило могут быть реализованы только при использовании электродов, имеющих высокую коррозионную устойчивость при поляризации и обладающих высокой электрокаталитической активностью в реакции переноса кислорода. Одним из наиболее эффективных анодных материалов для процессов электросинтеза озона является PbO₂. Увеличение электрокаталитической активности и коррозионной устойчивости PbO₂ возможно при его объемном электрохимическом допировании [1-3]. В работе [4] установлено, что модификация PbO₂ соединениями олова (IV) интенсифицирует процесс образования озона в растворах H₂SO₄. Целью данной работы является исследование электрохимических свойств PbO₂/SnO₂ в растворах хлорной кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анодный электрохимический синтез PbO₂/SnO₂ осуществлялся согласно методике [4], толщина покрытия – до 1 мм. Все растворы готовились с использованием реактивов квалификации «ч.д.а.» и «х.ч.» и бидистиллированной воды.

Поляризационные измерения проводились с помощью потенциостата IPC Pro-M с комплектом программного обеспечения и установки вращающегося дискового электрода ВЭД-06. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Термостатирование осуществлялось с помощью термостата UTU-2/77 с точностью 0,2°C. Температура электролитов HClO₄ составляла 16°C.

Эффективная энергия активации анодного процесса $A_{эфф}$ при различных потенциалах анода рассчитывалась по уравнению Аррениуса для электрохимических систем

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

где i – плотность тока, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

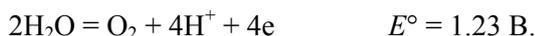
Анализ морфологии синтезированных покрытий и элементный анализ выполнялся с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены анодные поляризационные кривые на PbO₂/SnO₂-электроде в растворах хлорной кислоты различной концентрации. Заметный анодный процесс наблюдается при потенциалах положительнее 1.6 В, а процесс активного газовыделения – положительнее

* Белорусский государственный технологический университет, Беларусь, 220 050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел. (+37517) 226 02 82

2.1 В. В области потенциалов до 2.1 В основной реакцией является процесс образования кислорода по реакции



Кроме того, в этой области потенциалов происходит насыщение поверхности электрода кислородом с увеличением стехиометрического соотношения $\text{Pb}:\text{O}$ по следующей схеме:



При потенциалах 2.3-2.5 В на поляризационной кривой наблюдается излом, который может быть связан с началом процесса образования озона:



Поляризационные кривые имеют монотонный характер, при этом с увеличением концентрации HClO_4 от 0.5 моль/дм³ до 2.0 моль/дм³ при 2.3-2.4 В скорость анодного процесса возрастает приблизительно в 3 раза.

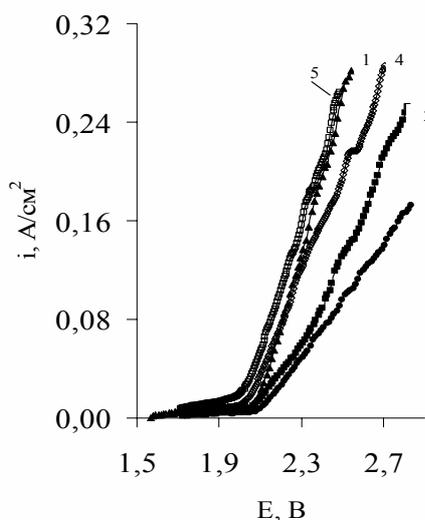


Рис. 1. Поляризационные кривые $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в растворах HClO_4 с концентрацией, моль/дм³: 1 – 2; 2, 4, 5 – 1; 3 – 0.5. Температура, °С: 1, 2, 3 – 20; 4 – 35; 5 – 50.

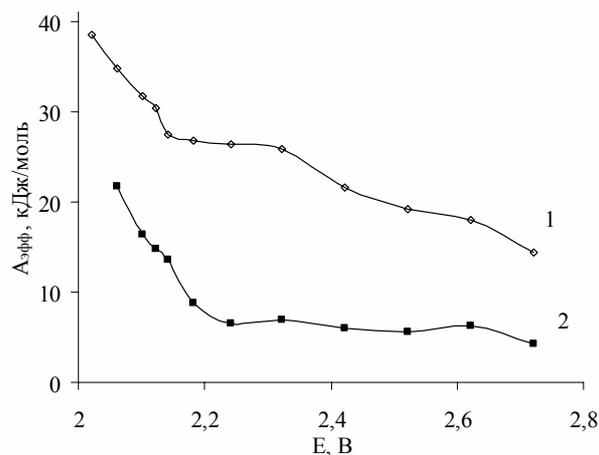


Рис. 2. Зависимость эффективной энергии активации суммарного процесса от анодного потенциала для растворов HClO_4 с концентрацией, моль/дм³: 1 – 1; 2 – 2.

Как следует из рис. 1, с ростом температуры наблюдается снижение общего перенапряжения суммарной реакции.

Расчет энергии активации показал, что в области потенциалов до 2.1-2.2 В (рис. 2) анодный процесс протекает в кинетической области и лимитируется стадией переноса заряда. Область потенциалов электроположительнее 2.2 В характеризуется дальнейшим снижением энергии активации и меньшим наклоном зависимости, что свидетельствует об увеличении диффузионной составляющей в электродном перенапряжении. Следует отметить, что энергия активации снижается с ростом концентрации HClO_4 , что указывает на облегчение протекания анодного процесса при увеличении содержания HClO_4 в растворе. Перегиб на зависимости энергии активации от анодного потенциала при 2.4 В может быть связан с изменением механизма анодного процесса и возможным образованием на электроде новых поверхностных соединений, в том числе и озона.

Установлено, что с ростом частоты вращения дискового электрода скорость анодного процесса в области потенциалов 1.9-2.4 В изменяется незначительно, что хорошо согласуется с предположением об увеличении вклада диффузионной составляющей суммарного анодного процесса.

На рис. 3 представлены суммарные и парциальные поляризационные кривые для анодного процесса на $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ в растворах 1 и 2 моль/дм³ хлорной кислоты. Зависимость выхода по току (**ВТ**) от анодного потенциала приведена на рис. 4. Как следует из рис. 3 и рис. 4, образование озона в растворе 2 моль/дм³ HClO_4 начинается на 150-200 мВ раньше по сравнению раствором HClO_4 меньшей концентрации.

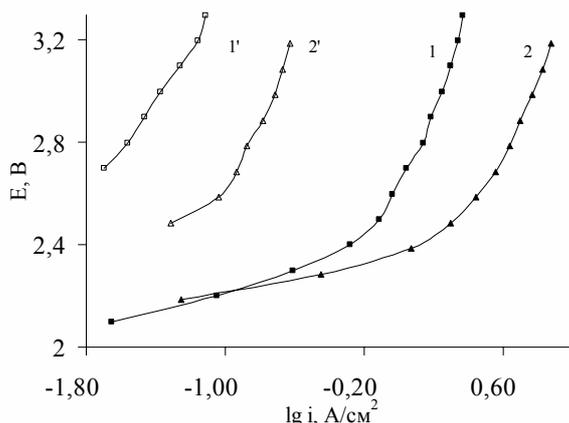


Рис. 3. Полные и парциальные поляризационные кривые в растворах 1 моль/дм³ (1, 1') и 2 моль/дм³ (2, 2') HClO₄ на PbO₂/SnO₂ при 18°C.

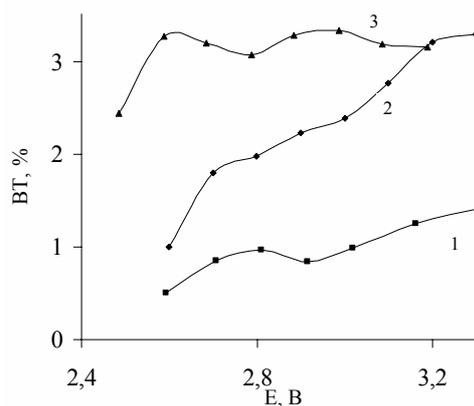
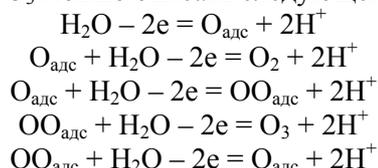


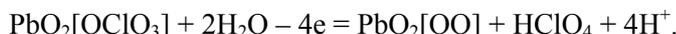
Рис. 4. Зависимость VT озона от анодного потенциала на PbO₂/SnO₂ при 18°C в растворе HClO₄ с концентрацией, моль/дм³: 1 – 0.5; 2 – 1; 3 – 2.

На суммарных анодных поляризационных кривых (ПК) в тафелевских координатах можно выделить несколько линейных участков: в области потенциалов до 2.4-2.5 В и в области потенциалов, более электроположительных, чем 2.5 В. Изменение хода ПК при 2.5 В может быть обусловлено изменением механизма анодного процесса и началом образования озона. Это подтверждается парциальными ПК образования озона (рис. 3, кривые 1', 2'). Перегибы на ПК в области потенциалов положительнее 2.9 В могут быть обусловлены включением новых промежуточных частиц в анодный процесс.

При этом следует отметить, что с ростом концентрации HClO₄ VT озона увеличивается, а максимум смещается в сторону более отрицательных значений потенциалов. Можно предположить, что в данной области потенциалов адсорбированные ионы ClO₄⁻ оказывают стабилизирующее действие на промежуточные кислородсодержащие соединения. При этом, учитывая данные работ [5, 6], образование O₃ можно описать следующей схемой:



При потенциалах положительнее 2.8 В на зависимости VT-E наблюдается новый рост VT O₃, что может быть обусловлено включением в анодный процесс частиц продуктов разряда ClO₄⁻-радикалов ·ClO₄. Данные частицы, хемосорбированные на поверхности электрода, могут принимать участие в образовании на аноде кислородсодержащих соединений в соответствии со схемой:



Кроме того, ·ClO₄ может поставлять третий атом кислорода в адсорбированный радикал ·OO. При этом увеличение концентрации HClO₄ в электролите будет способствовать увеличению концентрации ClO₄⁻ и ·ClO₄ на поверхности электрода и соответственно, увеличивать VT озона. Данная зависимость наблюдается на рис. 4. В области потенциалов положительнее 3.1 В выход по току озона в 2 моль/дм³ и 1 моль/дм³ HClO₄ выравнивается, что может свидетельствовать об оптимальном заполнении поверхности электрода частицами ·ClO₄ в электролите с концентрацией более 1 моль/дм³.

Для оценки стабильности синтезированных покрытий при анодной поляризации были проведены коррозионные исследования в 2 моль/дм³ HClO₄ при 500 мА/см². Массовый показатель коррозии PbO₂/SnO₂ с течением времени снижается, и его зависимость имеет вид, аналогичный PbO₂ [6]. При этом PbO₂/SnO₂ характеризуется повышенной коррозионной устойчивостью при анодной поляризации. После 50 ч поляризации величина массового показателя коррозии стабилизируется на уровне 4.8·10⁻⁴ г/см²·ч и продолжает снижаться.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. E. Hwang, K. Cho, Ho Il Kim, H. Kim. Mechanistic studies on the formation of soluble intermediate during the electrochemical nucleation of lead dioxide // Bull. Korean Chem. Soc. 1994. Vol. 15. № 12. P. 1054-1058.
2. L.S. Andrade, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi et al. Degradation of phenol using Co-and Co,F-doped PbO_2 anodes in electrochemical filter-press cells // Journ. Hazard. Mat. 2008. Vol. 153. P. 252-260.
3. Y. Mohd, D. Pletcher. The Influence of Deposition Conditions and Dopant Ions on the Structure, Activity and Stability of Lead Dioxide Anode Coatings // Journ. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152. № 6. P. D97-D102.
4. А.К. Болвако, А.А. Черник, И.М. Жарский. Получение $\text{PbO}_2\text{-SnO}_2$ анодов и их применение для электрохимического синтеза озона // Свиридовские чтения. Сборник статей. 2008. Вып. 4. С. 199-204.
5. А.А. Черник, И.М. Жарский. Электрохимический синтез озона. // Труды БГТУ. 2000. Серия III. Вып. VIII. С. 44-63.
6. А.А. Черник, В.Б. Дроздович, И.М. Жарский. Влияние поляризации и фторид-ионов на кинетику процесса озонирования в сильноокислых и нейтральных электролитах на электроде из диоксида свинца // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 3. С. 284-288.

Поступила в редакцию 11 июня 2009 г.

А. К. Болвако, А. А. Черник, И. М. Жарський. Електрохімічний синтез озону у розчинах HClO_4 на $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -аноді.

Досліджено процес електрохімічного синтезу озону на $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -анодах у розчинах HClO_4 , стосовно до процесів утворення озону. Температурно-кінетичним методом встановлені значення енергії активації анодного процесу, запропонована схема процесу утворення озону. Визначені показники корозії $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ при анодній поляризації в умовах електрохімічного синтезу озону.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: оксид Плюмбуму (IV), оксид Стануму (IV), анод, озон, вихід за струмом.

A. K. Bolvako, A. A. Chernik, I. M. Zharsky. Electrochemical ozone synthesis in solutions of HClO_4 on $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -anode.

Electrochemical ozone synthesis on $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ -anodes in solutions of HClO_4 has been examined. The effective activation energy of anodic process has been calculated and ozone formation scheme was suggested. The corrosion characteristics of $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ was determined for electrochemical ozone synthesis.

KEY WORDS: lead (IV) oxide, tin (IV) oxide, anode, ozone, current efficiency.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).