

## ВЫВОДЫ

1. Обнаружена высокая степень различия состава водно-ацетоновых смесей в фазах внешнего раствора и ионита. Варьирование мольной доли ацетона во внешнем растворе в пределах 0,2—0,8 вызывает изменение мольной доли ацетона в ионите в интервале 0,05—0,3.

2. С увеличением радиуса противоиона степень обогащения водой в фазе ионита (в сравнении с внешним раствором) снижается. При этом состав поглощенного ионитом растворителя находится в области минимума теплот смешения, что соответствует разупорядоченной структуре бинарной смеси. Наблюдаемый эффект находит свое отражение в величинах угловых коэффициентов градуировочных графиков для накопительно-индикаторных систем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лук В. // Вода в полимерах. М., 1984. С. 50—80.
2. Лагодзинская Г. В., Юнда Н. Г., Манелис Г. Б. // Изв. АН. Сер. хим. наук. 2006. № 4. С. 577—601.
3. Залкин В. М. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 70, № 9. С. 1638—1642.
4. Дисслер Г. И., Кобзарева С. А. // Поверхностные силы в тонких пленках. М., 1973. С. 71—75.
5. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. М., 1998. 184 с.
6. Рязанов М. А. // Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 1. С. 37—40.
7. Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М., Мечковский С. А. и др. // Докл. НАН Беларуси. 2001. Т. 45, № 6. С. 68—70.
8. Мечковский С. А. // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 3. С. 387—390.
9. Мечковский С. А. // Ж. физ. химии. 1978. Т. 52, № 4. С. 1084—1085.
10. Давыдов А. Т., Радушинская Р. Б. // Химия и хим. технология. 1976. Т. 19, № 9. С. 1408—1412.
11. Сенявин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М., 1980. 272 с.
12. Багровская Н. А., Корнилова Г. П., Лилин С. А. // Специфика сольватационных процессов в растворах. Иваново, 1991. С. 92—97.
13. Сумская Н. Р., Холин Ю. В., Зайцев В. Н. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 75, № 5. С. 905—910.

УДК 544.6

Н. М. БАРБИН

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЩЕЛОЧИ

Расплавленные щелочи используются для получения и очистки щелочных металлов (натрия и калия), рафинирования легкоплавких металлов (свинца, висмута, кадмия, индия, сурьмы и др.), травления черных и цветных металлов, очистки от пригара керамики, чугунных и стальных заготовок и т. д. Технологические процессы, протекающие в расплавленных щелочах, характеризуются

ются высокой скоростью, позволяют осуществлять качественную и избирательную объемную или поверхностную очистку металлов от различных загрязнений. Эти процессы позволяют экономить металл, утилизировать отходы производства, способствуют уменьшению загрязнения окружающей среды [1].

При электролизе индивидуальных щелочей на катоде происходит разряд ионов щелочных металлов, а на аноде разряжаются гидроксид-ионы. Основные реакции осложняются рядом побочных. В расплавленной щелочи могут присутствовать различные кислородсодержащие ионы и вода. Подробный анализ равновесий содержится в работах [2, 3], а также в монографии и обзорах О. Г. Зарубицкого [1, 4, 5]. Электродные процессы в гидроксидных расплавах изучались, главным образом, французскими и немецкими исследователями [6—9]. Объектами их изучения в основном были расплав NaOH и расплавленная смесь NaOH—KOH.

Несмотря на проведенные исследования, некоторые вопросы, относящиеся к свойствам щелочных расплавов, окончательно не ясны.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по изучению электрохимических свойств проводили в четырехэлектродной ячейке (рис. 1), через которую непрерывно в ходе опыта пропускали поток гелия. В качестве рабочего применялся *L*-образный надменисковый платиновый электрод. Электродом (квазиэлектродом) сравнения служил платиновый электрод, не нагруженный током. Двумя вспомогательными элект-

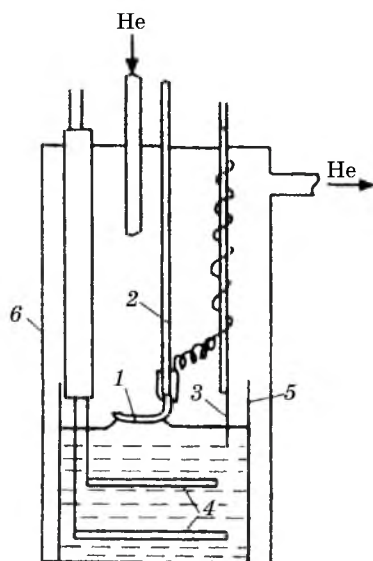


Рис. 1. Ячейка для исследований:  
1 — надменисковый электрод;  
2 — волновод; 3 — электрод  
сравнения; 4 — вспомогательные  
электроды; 5 — алуноводный тигель;  
6 — кварцевая пробирка

тродами (по переменному и постоянному току) служили платиновые пластинки, для которых площадь их контакта с электролитом значительно превышала площадь рабочего электрода. В качестве контейнера для расплава использовали алуноводный тигель.

Исследуемыми расплавами были: смесь NaOH (48 мол. %) + KOH (48 мол. %) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 мол. %) + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 мол. %) (расплав 1) и NaOH (98 мол. %) + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 мол. %) (расплав 2). Небольшую добавку карбонатов вводили для нивелирования случайных колебаний в концентрации примесей этих веществ, обычно образующихся при хранении щелочи. Для приготовления расплава использовали реактивы квалификации «хч». Удаление воды из расплава проводили перед опытами путем нагрева до 773 К и электролиза при напряжении разложения воды до прекращения газовой выделения.

В опытах графически регистрировали вольтамперные характеристики (ВАХ) в потенциодинамическом циклическом режиме и одновременно зависимости модуля и фазы *g*-эстанса от потенциала. Эстанс представляет

собой производную  $d\gamma/dg$ , где  $\gamma$  — поверхностное натяжение твердого тела на границе с электролитом,  $g$  — заряд поверхности, имеющий размерность энергии (вольты). Термин « $g$ -этанс» означает режим изменения этого натяжения с наложением гармоника переменного тока заданной постоянной амплитуды на ток поляризации. Изменение знака этанса фиксировали по изменению фазы колебаний  $d\gamma$  относительно  $dg$  с помощью измерителя размерности фаз Ф2-16. Места, где меняется знак, называют нулями этанса (на рис. 2 они помечены волнистыми вертикальными линиями). В этих точках функциональная зависимость поверхностного натяжения от потенциала имеет экстремум. Вид графика зависимости этанс — потенциал (рельеф) отображает влияние электрохимических процессов, протекающих на твердой поверхности и в межфазном слое, на поверхностную энергию. Это позволяет определять, какие именно процессы имеют место во время поляризации электрода постоянным током. Теория и практика метода приводится в монографии [10].

Скорости развертки потенциала, задаваемого потенциостатом ПИ-50-1, выбирали достаточно малыми, но такими, чтобы на ВАХ обнаруживались характерные максимумы и горизонтальные линии предельных токов.

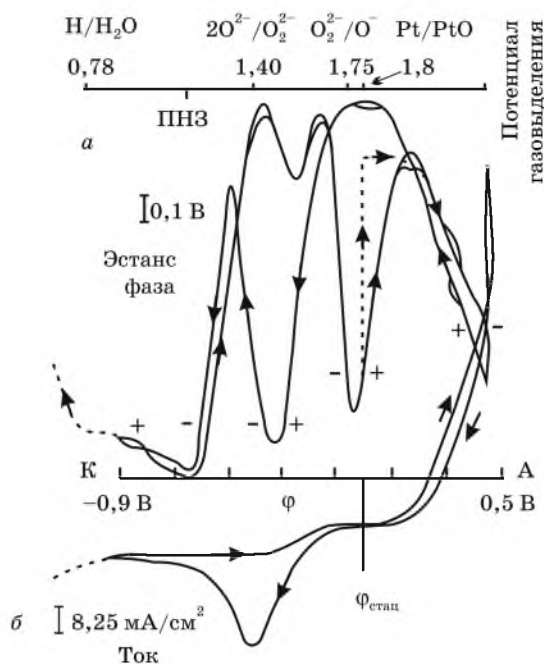
Крайние значения катодной поляризации ограничивали началом заметных отклонений катодного тока от предельных величин в большую сторону. Проверкой было установлено, что превышение этих значений приводит к накоплению катодных продуктов электролиза, в результате чего на ходе развертки от катодных потенциалов к анодным ( $K \rightarrow A$ ) появляются дополнительные анодные пики, исчезающие по мере приближения к стационарному потенциалу.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опытные данные для зависимости тока и этанса от потенциала Pt-электрода в расплаве 1 приведены на рис. 2. На циклических вольтамперограммах при достаточном смещении потенциала от стационарного в анодном направлении наблюдается выделение кислорода. При потенциалах, отрицательнее стационарного, наблюдается катодная волна, которая переходит в предельный ток. Высота предельного тока уменьшается при обезвоживании расплава. Повышение температуры ведет к активации электродного процесса.

На зависимости этанса от потенциала самый катодный нуль соответствует потенциалу нулевого заряда (ПНЗ) платины, при котором двойной слой отсутствует, поверхность не заряжена, а энергия межфазного слоя максимальна. Этанс слева и справа от него имеет соответственно знаки плюс и минус.

На прямом ходе развертки (рост потенциала от  $K \rightarrow A$ ) область отрицательных значений этанса распространяется на широкий диапазон потенциала от ПНЗ почти до стационарного потенциала ( $\phi_{ст}$ ), вблизи которого наблюдается второй нуль этанса. После этого нуля этанс вновь становится положительным. Его рост сопровождается быстрым увеличением анодного тока и продолжается вплоть до потенциалов, близких к анодному газовыделению, которому на ВАХ соответствует резкий скачок анодного тока. Фаза этанса (вероятно, его знак) еще раз резко меняется при потенциале на 30—50 мВ отрицательнее данного скачка. Поскольку это происходит очень близко к потенциалу газовыделения, когда поверхность электрода накапливает продукты реакции, то связывать уверенно изменения фазы с изменени-



$T = 523 \text{ K}$ , скорость развертки потенциала  
20 мВ/с, этанс на частоте 3,75 кГц

Рис. 2. Зависимость этанс-потенциал (а)  
и вольтамперограмма (б) электродного процесса

ем знака этанса, а не с изолирующим действием газообразных продуктов в данном случае несколько затруднительно.

На обратном ходе развертки потенциала (А→К) рельеф этанса отличается тем, что расширяется область его положительных значений и сужается диапазон потенциалов, где он отрицателен. Изменение фазы (знака этанса) при этом по-прежнему происходит точно так же три раза, несмотря на значительный гистерезис. Чтобы разобраться в происходящих явлениях, в верхней части рис. 2 приведен ряд окислительно-восстановительных (ОВ) потенциалов, взятых из [1] и отнесенных к потенциалу электрохимической системы  $Na/Na^+$ . За реперную точку при наложении этого ряда на нашу ось потенциалов принят потенциал  $1,8 \pm 0,1 \text{ V}$  для системы  $Pt/PtO$ , который самопроизвольно устанавливается в расплавленной щелочи на платине в отсутствие токовых нагрузок. Сравнивая положение по потенциалу нулей этанса с этим рядом и с токовыми кривыми, можно сделать некоторые заключения.

Прежде всего отметим, что гистерезис этанса при непрерывной циклической записи кривых сравнительно невелик по краям выбранной для измерений интервала поляризации, но он весьма заметен внутри этого интервала, где обратимо происходит переход от окисленного состояния системы  $Pt$ /расплав к восстановленному и наоборот. Кривые воспроизводятся и идут след в след при повторении любого числа раз.

Если поляризовать электрод катодно до потенциалов, превышающих  $-0,9$  В, то катодный ток начинает отклоняться от предельного, а эстанс быстро расти, обнаруживая вслед за тем гистерезис на ходе развертки потенциала от катодной к анодной. Это было проверено опытным путем и показано на рис. 2 штриховой линией. В указанном выше ряду потенциалов рост тока и эстанса в этом случае соответствует отрицательным смещениям от потенциала ОВ системы Н/Н<sub>2</sub>О, т. е. началу разложения щелочи и сдвигу химического равновесия ( $2\text{MeOH} = \text{Me}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ) в сторону увеличения концентрации Me<sub>2</sub>O и уменьшения активности воды.

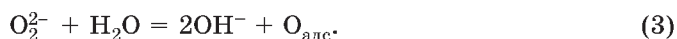
Ход эстанса на развертке К→А после ПНЗ при постепенном возрастании положительного заряда на электроде характеризуется следующими фактами. Линейное нарастание эстанса на участке, где основная роль принадлежит электростатической адсорбции, нарушается сразу же после превышения потенциала  $1,4 \pm 0,05$  В, отвечающего ОВ равновесию  $2\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{2-}$ . Здесь вместо одного максимума появляется сразу два с минимумом между ними без смены знака эстанса. По теории [10] это означает, что снижение энергии межфазного слоя остается монотонным, но на зависимости энергии от потенциала возникает точка перегиба. Связь этой аномалии с указанным потенциалом  $1,4$  В, а также с тем фактом, что именно при  $\varphi > 1,4$  В катодный ток становится ниже предельного, свидетельствует об усилении влияния ионов  $\text{O}_2^{2-}$  на энергетическое состояние межфазного слоя. Поступающая в приэлектродный слой путем диффузии избыточная вода уже способна заметно влиять на равновесие между  $2\text{O}^{2-}$  и  $\text{O}_2^{2-}$ , взаимодействуя с ионом  $\text{O}^{2-}$  по реакции



вследствие чего идет процесс



или, что равнозначно, вода влияет своим присутствием на равновесие:



Вместо воды может быть другой окислитель. В любом случае термодинамически важно лишь то, что при  $\varphi > 1,4$  В возрастает активность менее восстановленных форм кислорода, способных приводить к его химической адсорбции на электроде. Результатом такой адсорбции является быстрый спад эстанса в области очень малых катодных токов и появление в этой же области второго, так называемого кислородного, нуля эстанса, совпадающего с потенциалом ОВ системы  $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^{2-}$  и равного  $1,75 \pm 0,05$  В. В точке этого нуля снижение энергии межфазного слоя прекращается (отрицательный эстанс) и начинается ее рост (эстанс далее положителен), несмотря на продолжающееся увеличение плотности положительного заряда на платине. Если прекратить ход развертки потенциала от катодной к анодной вблизи этой точки и остановить ее при стационарном потенциале ( $\varphi_{\text{ст}} = 1,8 \pm 0,1$  В), то эстанс с постепенным замедлением меняется до уровня, которого он достигает в максимуме при потенциале, равном  $2,0$  В на нормальных циклических развертках

и который он имел перед началом (пуском) разверток. На рис. 2 это показано штриховой линией со стрелками. Отсюда ясно, что одна и та же величина эстанса (состояние межфазного слоя) может быть достигнута за счет потенциала или времени выдержки. Зависимость эстанса не только от потенциала, но и от времени свидетельствует о том, что на электроде самопроизвольно протекают медленные процессы перестройки в межфазном слое, относящиеся, по-видимому, к начальным стадиям процессов коррозии, так как ток от внешнего источника здесь отсутствует. Данное явление соответствует якобы более сильной адсорбции кислорода, чем это требуется по равновесию в стационарных условиях, без химического взаимодействия и коррозии.

Подобные факты уже известны из литературы [11—13]. Они объясняются образованием химических связей между твердым адсорбентом (электродом) и адсорбатом (галоген, кислород). Отметим, что хемосорбированные слои на твердой поверхности создают отрицательный заряд, в то время как электрод поляризуется положительно. Интересно, что это наблюдается уже при малых и средних заполнениях поверхности (в нашем случае еще в катодной области), а в области достаточно больших и предельных заполнений может формироваться еще один (анодный) максимум [12] межфазной энергии. В нашем случае, как упоминалось, тоже наблюдается изменение фазы (знака эстанса) при 2,2 В вблизи потенциала газовой выделению.

Интересен факт, что после окисления платины эстанс на обратном ходе развертки потенциала (А→К) остается положительным вплоть до потенциала ОВ системы  $2O^{2-}/O_2^{2-}$ , где начиналась хемосорбция кислорода на очищенной от него поверхности, а рассмотренная выше аномалия в рельефе эстанса при этом отсутствует. С тем же потенциалом (1,40 В) совпадает максимум катодного тока на ВАХ, после которого он уменьшается до предельного. Можно предположить, что анодный процесс  $2OH^- - 2e = H_2O + 1/2O_2$  создает избыток воды, легко и быстро поглощаемой расплавом, а катодное удаление воды и кислорода на обратной развертке потенциала наиболее успешно протекает по реакциям



лишь при достаточно больших активностях ионов  $O^{2-}$ , которые достигаются при  $\varphi < 1,40$  В. Более того, хемосорбированный кислород окончательно исчезает, по-видимому, лишь после исчезновения ионов  $O_2^-$  в приэлектродном слое электролита, т. е. при потенциале 1,40 В. К этой точке сдвигается и кислородный нуль эстанса. После потенциала 1,40 В на ходе развертки потенциала от анодной к катодной эстанс быстро выходит к интервалу потенциалов, где в межфазном слое основную роль играет электростатическая адсорбция, причем небольшой гистерезис здесь существует постольку, поскольку есть и гистерезис тока.

## ВЫВОДЫ

Рассмотренные экспериментальные данные позволяют сделать следующее заключение. Окислительно-восстановительные процессы на платиновом электроде в щелочном расплаве управляются всего двумя свойствами заря-



женных поверхностей раздела — электростатической адсорбцией и хемосорбцией кислорода. Последняя играет чрезвычайно важную роль в анодном процессе газовой выделения.

Точка нулевого заряда платины находится примерно посередине интервала напряжения разложения щелочи при потенциале 1,15 В относительно Na/Na<sup>+</sup> электрода. Вблизи нее хемосорбция отсутствует.

Смещение потенциала от этой точки более чем на 0,25 В в анодную сторону приводит к хемосорбции кислорода. В процессе хемосорбции может происходить изменение заряда электродной поверхности с положительного на отрицательный. Дальнейший рост потенциала, по-видимому, приводит к повторной смене заряда поверхности на положительный, что способствует интенсивному газовой выделению, которому до этого препятствовал отрицательный заряд хемосорбированного слоя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зарубицкий О. Г. Очистка металлов в расплавах щелочей. М. : Металлургия, 1981. 124 с.
2. Антропов Л. И., Ткаленко Д. А. // Электрохимия. 1970. Т. 6, № 4. С. 595—596.
3. Антропов Л. И., Ткаленко Д. А. // Электрохимия. 1970. Т. 6, № 6. С. 1557—1560.
4. Делимарский Ю. К., Зарубицкий О. Г., Будник В. Г. // ЖПХ. 1968. № 4. С. 741—745.
5. Зарубицкий О. Г. // Успехи химии. 1980. № 6. С. 1014—1038.
6. Kriiger H. J., Rahmel A. // Electrochim. Acta. 1968. № 3. P. 625—643.
7. Goret J., Tremillon B. // Bull. Soc. Chim. France. 1966. № 1. P. 67—73.
8. Lux H., Kuhn R. // Z. anorg. und allg. Chem. 1959. № 5. P. 285—301.
9. Goret J. // Bull. Soc. Chim. France. 1964. № 5. P. 1074—1081.
10. Гохштейн А. Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М. : Наука, 1976. 400 с.
11. Степанов В. П., Беляев В. С. // Расплавы. 1993. № 4. С. 42—49.
12. Степанов В. П., Беляев В. С. // Электрохимия. 1994. № 9. С. 1115—1122.
13. Беляев В. С., Бабушкина Л. М., Якшевич И. В. и др. // Коллоидный журн. 1995. № 4. С. 469—475.

УДК 621.30

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

## ПОЛУЧЕНИЕ PbO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>-АНОДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОЗОНА

Разработка высокоактивных анодных материалов с заданными свойствами является одним из приоритетных направлений современной науки. Для получения веществ, обладающих значительной окислительной способностью, необходимы особые электродные материалы. Так, при потенциалах электрохимического синтеза озона и других окислителей большинство ме-