

УДК 544.654.076.324.2:(546.21+546.227*171.1)

А.В.Куций, Ф.Д.Манілевич, Л.Х.Козін

ПОРІВНЯЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АНОДНИХ ПРОЦЕСІВ НА ТИТАНОВИХ З РОДІЄВИМ ПОКРИТТЯМ, РОДІЄВИХ І ПЛАТИНОВИХ ЕЛЕКТРОДАХ У СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ

Розроблено титанові електроди з електролітичним родієвим покриттям для використання в якості анодів при синтезі персульфатів шляхом електролізу сірчаноокислих розчинів. Одержано родієве покриття з мікро- і наноструктурованою поверхнею. Виконано порівняльні дослідження закономірностей анодних процесів на розроблених електродах та на гладких родієвих і платинових електродах у 20 %-му розчині сірчаної кислоти при кількох температурах і в широкому діапазоні густин струму і потенціалів. Встановлено, що перенапряга виділення кисню (η_a) при густині струму 100 мА/см² і температурі 55 °С на титанових електродах з родієвим покриттям на 597 мВ більша, ніж на гладкому родії, і на 849 мВ — ніж на платині. Високі значення η_a необхідні для одержання персульфатів з високим виходом за струмом. Встановлено вплив на вихід персульфату за струмом інших умов електролізу (густина струму, присутності в електроліті добавки роданіду амонію, тривалості електролізу).

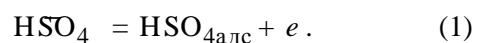
ВСТУП. Одержання водню електролізом водних розчинів не знайшло широкого застосування, оскільки для його здійснення необхідні значні затрати електроенергії. При електрохімічному розкладанні води 2/3 загальних витрат електроенергії складають затрати на анодне виділення кисню, який зазвичай не використовується і викидається в атмосферу [1]. Якщо виділення кисню замінити іншим процесом, продукт якого є комерційно привабливим, то енергетичні та інші затрати на проведення електролізу будуть окуплені і такий процес одержання водню стане економічно ефективним.

В якості анодних процесів, альтернативних виділенню кисню, можуть розглядатися процеси синтезу пероксидів, персульфатів, перборатів, перманганатів та інших пероксидних сполук [1], а також анодне окислення спиртів [2–5] або діоксиду сірки [6]. В даній роботі виконані дослідження, направлені на розробку процесів анодного синтезу персульфатів та пероксодисірчаної кислоти, які могли б здійснюватись одночасно з катодним виділенням водню.

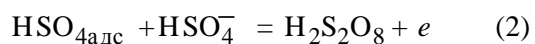
Пероксодисірчана кислота H₂S₂O₈ (надсірчана) та її солі мають сильні окислювальні властивості. Практично всю пероксодисірчану кислоту та більшу частину її солей — персульфатів, синтезованих електролізом сірчаної кислоти

або сульфатів, застосовують для одержання пероксиду водню, який потрібен багатьом галузям промисловості, сільському господарству, медицині, ракетній техніці, для захисту навколишнього середовища. Персульфати використовуються в аналітичній хімії, при відбілюванні жирів та мила, в фотографії, в якості ініціаторів процесів полімеризації, персульфат калію — при одержанні вибухових речовин та деяких пестицидів.

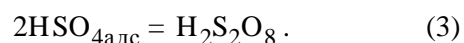
Теоретичні й технологічні основи одержання пероксодисірчаної кислоти та її солей електролізом сірчаної кислоти і сульфатів викладені в ряді монографій [7–9], наукових статей [10–13] та патентів [14, 15]. Більшість дослідників вважають, що анодне окислення сульфат-іонів до персульфат-іонів є стадійним і відбувається через електрохімічну стадію утворення адсорбованих радикалів HSO_{4адс} за наступним рівнянням:



Далі в залежності від величини анодного потенціалу радикали HSO_{4адс} перетворюються в H₂S₂O₈ за реакціями електрохімічної десорбції



або гетерогенної рекомбінації



Наведений вище механізм анодного синтезу пероксодисірчаної кислоти підтверджено при застосуванні методу ізотопних індикаторів [12, 13].

Однак, окрім реакцій, що приводять до утворення $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ і персульфатів, на поверхні аноду та в об'ємі електроліту проходять й інші реакції, які знижують вихід цільового продукту. Відомо, що при електролізі сірчаноокислих розчинів на анодах в області низьких густин струму виділяється тільки кисень за реакцією:



При збільшенні швидкості процесу паралельно з виділенням кисню починається окислення сульфат-іонів до персульфат-іонів, а подальше підвищення густини струму приводить до анодного синтезу озону [8–10].

Дослідження закономірностей анодного синтезу надсірчаної кислоти та персульфатів, результати яких опубліковані в науковій літературі, виконані, головним чином, на платинових електродах. Однак для широкого впровадження цього процесу в промисловість потрібні недорогі і водночас достатньо ефективні і корозійно стійкі аноди. В даній роботі розроблені титанові електроди з тонким родієвим покриттям і виконані порівняльні дослідження закономірностей анодних процесів на розроблених електродах з родієвим покриттям та на гладких пластинчатих родієвих та платинових електродах у 20 %-му розчині сірчаної кислоти.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Для модифікування поверхні пластинчатих титанових (Вт1-0) електродів застосували сірчаноокислий електроліт родіювання з вмістом родію 5 г/л (рН 1.1). Підготовка титанових електродів включала механічну поліровку робочої поверхні, обезжирювання в етиловому спирті і травлення в суміші азотної (50 % об.) і фтористоводневої (25 % об.) кислот протягом 23 хв за кімнатної температури. Після травлення електроди ретельно промивали двічі дистильованою водою. Неробочу поверхню катодів ізолювали поліетиленом і епоксидним лаком. Електроліт перемішували магнітною мішалкою. В якості анода використовували платинову пластину.

Морфологію поверхні титанових електродів до і після осадження родієвого покриття досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа Jeol JCM-5000 (NeoScope).

Поляризаційні вимірювання виконували за допомогою потенціостата-гальваностата IPC-Pro M, з'єданого з комп'ютером. На досліджених електродах одержували повільні потенціодинамічні (2 мВ/с) поляризаційні криві. Геометрична площа робочої поверхні електродів складала 1 см^2 , за виключенням гладкого родієвого електрода з геометричною площею робочої поверхні 0.5 см^2 . Неробочу поверхню електродів ізолювали поліетиленом та епоксидним лаком. Перед вимірюваннями робочу поверхню платинового і родієвого електродів обезжирювали етиловим спиртом. Електроди з родієвим покриттям перед поляризаційними вимірюваннями додатковій обробці не піддавали.

Електрохімічні вимірювання здійснювали в стандартній скляній електрохімічній комірці з термостатуєм кожухом, катодна та анодна камери якої були розділені крупнопористим скляним фільтром. Потенціал робочого електрода визначали відносно насиченого хлоридсрібного електрода (х.с.е.) порівняння, з'єданого зі скляним капіляром через електролітичний місток, заповнений насиченим розчином хлориду калію. Допоміжним електродом служила платинова фольга площею біля 6 см^2 . Для приготування розчинів кислоти використали H_2SO_4 кваліфікації ч.д.а. та воду, двічі перегнану в кварцевому апараті. Необхідну температуру розчину електроліту ($25\text{--}55^\circ\text{C}$) підтримували за допомогою термостата U-4, розчин деаерували високочистим аргоном.

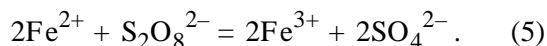
Для розробки процесу анодного синтезу персульфатів із застосуванням титанових електродів з родієвим покриттям та родієвих і платинових гладких електродів виконували електроліз у розчині наступного складу: 300 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 20 г/л H_2SO_4 та 0.25 г/л роданіду амонію. Розчин електроліту готували, використовуючи сульфат амонію, сірчану кислоту, роданід амонію кваліфікації ч.д.а. та воду, двічі перегнану в кварцевому апараті.

Електрохімічний синтез проводили в скляній електрохімічній комірці, катодна та анодна камери якої були розділені крупнопористим скляним фільтром. Об'єми католіту і аноліту складала по 15 мл. Тривалість електролізу була різною: від 10 хв до 1 год. Температуру розчину електроліту підтримували в діапазоні $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Катодом служила платинова пластинка, пло-

ща робочої поверхні якої складала біля 6 см^2 . Анодами були пластинчаті родієвий та платиновий електроди з площею робочої поверхні 0.25 см^2 або титановий електрод з родієвим покриттям з геометричною площею робочої поверхні $0.25\text{--}1.0 \text{ см}^2$. Струм задавали за допомогою джерела живлення постійного струму Б5-49, його величину контролювали на вольтамперметрі М253.

Вміст персульфату амонію в пробі аноліту після електролізу визначали методом зворотного титрування надлишку титрованого розчину солі Мора 0.1 н . розчином перманганату калію. При додаванні цієї солі до проби, що містила персульфат, відбувалась наступна реакція:



Для виконання аналізу спочатку титрували приготований підкислений розчин солі Мора з концентрацією приблизно 0.1 н . Для цього у конічну колбу ємністю 100 мл відібрали 20 мл розчину солі Мора та титрували його 0.1 н . розчином KMnO_4 . На титрування йшло $V_0 \text{ мл}$ KMnO_4 . Потім титрували пробу, що містила 2 мл досліджуваного аноліту та 20 мл солі Мора. Через окислення частини закисного заліза іонами $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ на титрування в цьому випадку йшов менший об'єм KMnO_4 , а саме, $V_1 \text{ мл}$.

Результати описаного титрометричного аналізу використали для розрахунку виходу персульфату амонію за струмом протягом певного проміжку часу за формулою:

$$V_c = \frac{(V_0 - V_1)VN \cdot 26.8}{V_n I \tau \cdot 10}, \quad (6)$$

де V_0 і V_1 — середньоарифметичні результати титрування, мл ; V — загальний об'єм електроліту, мл ; N — нормальність KMnO_4 ; 26.8 — число Фарадея, $\text{А} \cdot \text{год}$; V_n — об'єм електроліту в пробі, мл ; I — сила струму, А ; τ — тривалість електролізу, год .

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У ході електрохімічного нанесення родієвого покриття на титанові електроди встановили, що морфологія поверхні покриття залежить від густини струму і тривалості його осадження. Збільшення густини струму і тривалості осадження призводить до утворення покриттів з розвиненішою поверхнею, проте більш напружених і крихких. Родієве покриття потрібної якості на титанових електро-

дах утворюється впродовж 20 хв при густині струму осадження 30 мА/см^2 і температурі електроліту 20°С . За таких умов виходи родію за струмом знаходились у діапазоні від 20 до 30% .

На рис. 1 приведені мікрофотографії поверхонь протравленого титанового електрода та родієвого покриття, нанесеного на такий титановий електрод. Як видно з рис. 1, *а*, після травлен-

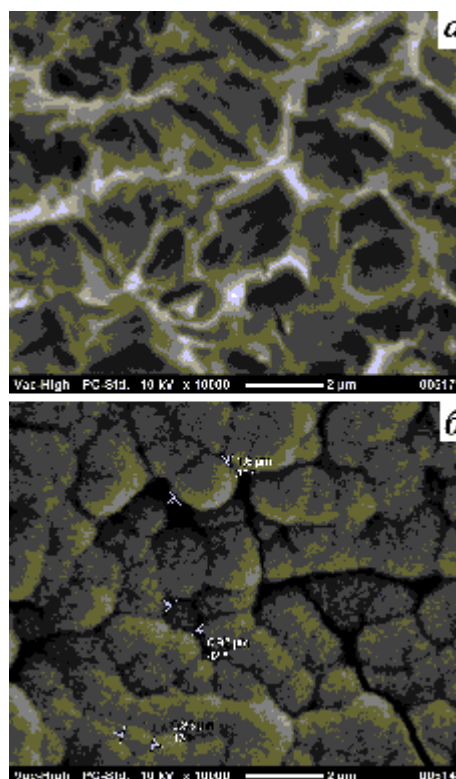


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні титану після травлення в суміші HNO_3 і HF (*а*) та поверхні родієвого покриття, нанесеного на титан (*б*) ($\times 10000$).

ня поверхня титану не є гладкою, на ній можна розглядити краї кристалографічних площин. Поверхня електролітичного родієвого покриття сильно розвинена (рис. 1, *б*). Розміри окремих утворень на ній, помітних при збільшенні в 10000 разів, складають $0.83\text{--}0.92 \text{ мкм}$, причому їх поверхня також є розвиненою, що дозволяє говорити про мікро- та наноструктурованість поверхні родієвого покриття.

Для порівняльного вивчення кінетики анодного процесу на підготовлених титанових електродах з родієвим покриттям та на платинових

і родієвих електродах у 20 %-му розчині H_2SO_4 виконали поляризаційні вимірювання на таких електродах при кількох температурах розчину. На рис. 2 співсталені експериментальні залежності густини анодного струму від перенапруги, одержані на досліджених електродах при температурі сірчанокислого розчину $55^\circ C$. У представленому діапазоні густини струму на елект-

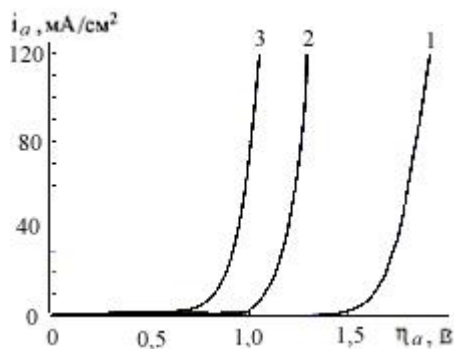


Рис. 2. Анодні поляризаційні криві, одержані в 20 %-му розчині H_2SO_4 на титановому електроді з родієвим покриттям (1) та на родієвому (2) і платиновому (3) електродах при температурі розчину $55^\circ C$.

родах відбувається лише анодне виділення кисню за реакцією (4). Видно, що перенапруга виділення кисню на титані, поверхнево модифікованому родієм, при густині струму 100 mA/cm^2 і температурі електроліту $55^\circ C$ на 597 mV більша, ніж на гладкому родії, та на 849 mV більша, ніж на платині. Для синтезу пероксодисірчаної кислоти та персульфатів з високими виходами за струмом необхідні електроди, що мають високу перенапругу виділення кисню. В цьому відношенні підготовлені нами титанові електроди з родієвим покриттям вигідно відрізняються від гладких платинових та родієвих електродів.

З метою визначення кінетичних характеристик анодного виділення кисню на досліджених електродах одержані поляризаційні криві побудували в тафельних координатах $\eta_a - \lg i_a$ (рис. 3). Як видно з рисунку, при збільшенні температури розчину швидкість електродного процесу на родієвих і титанових електродах зростає, а на титанових електродах з родієвим покриттям зменшується. Очевидно, при зростанні температури відбуваються суттєві зміни поверхні родієвого покриття, які приводять до значної його дезактивації в процесі анодного виділення кисню. Змен-

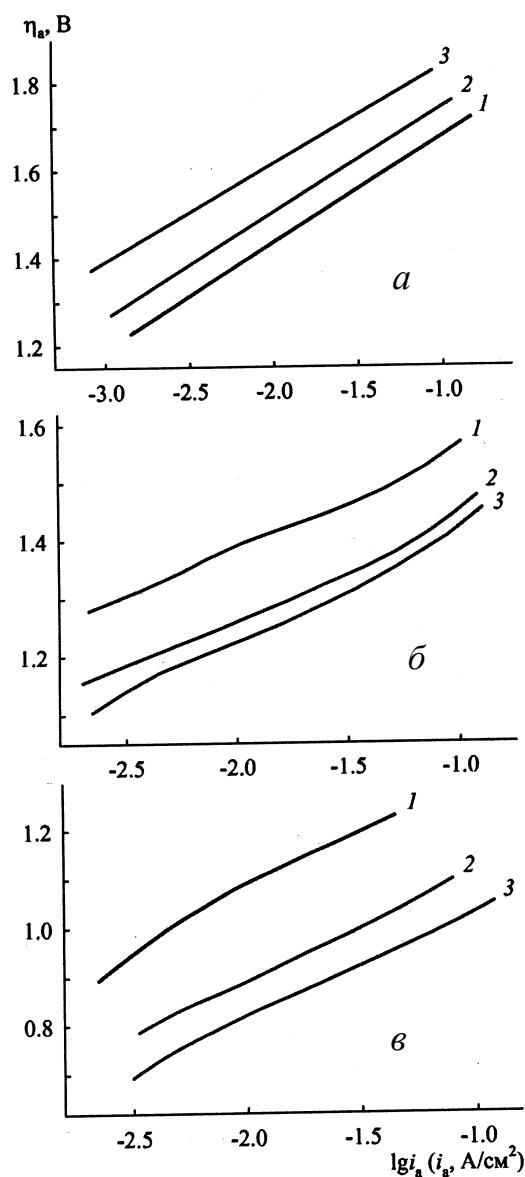


Рис. 3. Тафельні залежності, одержані на титановому електроді з родієвим покриттям (а) та на родієвому (б) і платиновому (в) електродах у 20 %-му розчині H_2SO_4 при температурах: 1 – $25^\circ C$, 2 – $45^\circ C$, 3 – $55^\circ C$.

шення швидкості виділення кисню на титанових електродах з родієвим покриттям має позитивно вплинути на вихід $H_2S_2O_8$ та персульфатів на них.

Кутові тафельні коефіцієнти b_a поляризаційних кривих, одержаних на титанових анодах з родієвим покриттям, змінюються від 210 mV при $25^\circ C$ до 213 mV при $55^\circ C$ (рис. 3,а), тоді як значення b_a кривих, одержаних на родієвих та пла-

тинових електродах, зростають при такому ж підвищенні температури відповідно від 159 до 197 мВ (рис. 3,б) та від 116 до 118 мВ (рис. 3,в). Велика різниця в значеннях b_a при виділенні кисню на титанових електродах з родієвим покриттям та на платинових електродах свідчить, що електродний процес на них відбувається за різними механізмами. Коефіцієнти b_a при виділенні кисню на гладких родієвих анодах мають проміжні значення між їх значеннями при виділенні кисню на двох інших досліджених електродах. Вочевидь, кисень на родієвих анодах виділяється одночасно за двома або кількома механізмами. Значна різниця між значеннями b_a при виділенні кисню на гладких родієвих анодах і на титанових електродах з родієвим покриттям може бути обумовлена як впливом титанової основи на електрохімічні властивості родієвого покриття, так і великою відмінністю у морфології поверхні цих електродів та різною природою активних центрів.

Для оптимізації процесу анодного синтезу персульфатів із застосуванням досліджених електродів вивчали вплив умов електролізу на вихід персульфату за струмом. На рис. 4 приведена одержана залежність виходу персульфату амонію за струмом від густини струму на родієвому аноді в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (300 г/л) + H_2SO_4 (20 г/л) + NH_4SCN (0.25 г/л).

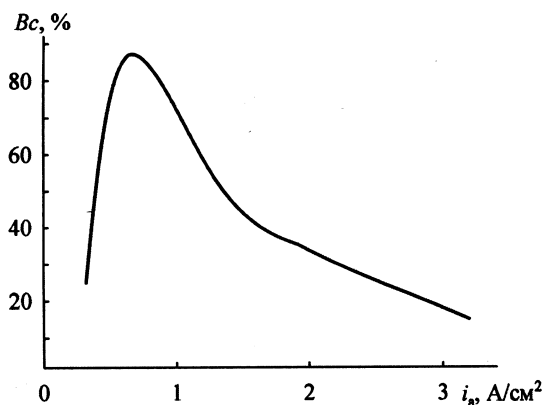


Рис. 4. Залежність виходу персульфату амонію за струмом від густини струму на родієвому аноді в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (300 г/л) + H_2SO_4 (20 г/л) + NH_4SCN (0.25 г/л).

жана залежність виходу персульфату амонію за струмом на родієвому пластинчатому електроді в підкисленому розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ з додавкою роданіду амонію при температурі розчину 20°C і тривалості електролізу 1 год. Видно, що в такому розчині при вказаних умовах максимальний вихід персульфату амонію за струмом, який складає 87 %, досягається при густині струму

0.64 A/cm^2 . Отже, проведення електролізу вказаного розчину дає можливість одержувати персульфат амонію на родієвому електроді з високим виходом за струмом.

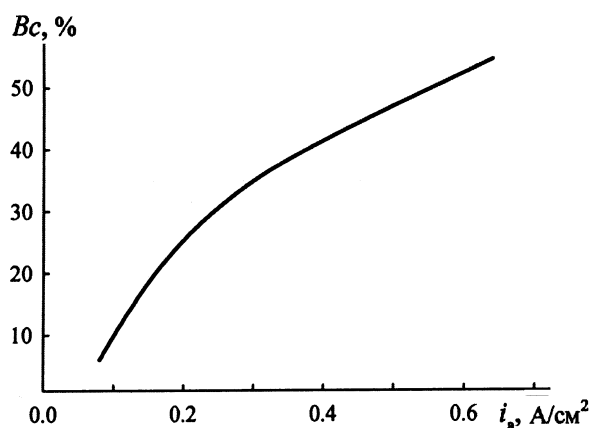


Рис. 5. Залежність виходу персульфату амонію за струмом від густини струму на платиновому аноді в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (250 г/л) + H_2SO_4 (120 г/л) при температурі розчину 20°C і тривалості електролізу 1 год.

Наявність добавки роданіду амонію в електроліті є важливою для анодного синтезу персульфату з високим виходом за струмом. На рис. 5 приведена одержана нами залежність виходу персульфату амонію за струмом на платиновому аноді в підкисленому розчині сульфату амонію без добавки NH_4SCN . Видно, що навіть на платиновому аноді при тій же густині струму (0.64 A/cm^2) у розчині без добавки роданіду амонію не досягається таке ж високе значення виходу персульфату за струмом, як на родієвому електроді в розчині з додавкою роданіду. Ймовірно, аніони роданіду адсорбуються на поверхні електрода і сприяють швидкій десорбції радикалів $\text{HSO}_{4\text{адс}}$.

На значення виходу персульфату за струмом значною мірою впливає також тривалість електролізу. На рис. 6 приведена залежність виходу персульфату амонію за струмом від тривалості електролізу, одержана на титановому аноді з родієвим покриттям при густині струму 0.3 A/cm^2 . Суттєве зниження виходу персульфату за струмом при тривалому електролізі обумовлене, можливо, протіканням побічних та супутніх реакцій, які прискорюються при накопиченні персульфату в розчині електроліту. Для зменшення розкладання одержаного персульфату в практиці елект-

рохімічного синтезу персульфатів застосовують каскадне розташування електролізерів [8].

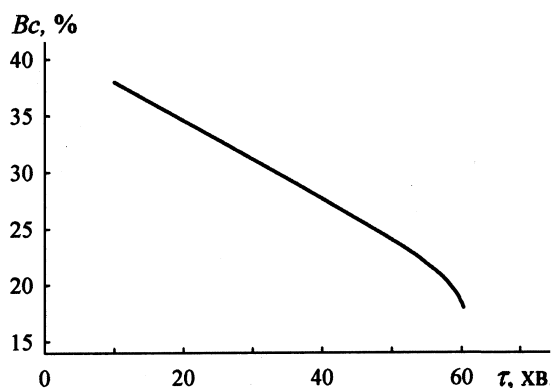


Рис. 6. Залежність виходу персульфату амонію за струмом на титановому електроді з родієвим покриттям від тривалості електролізу в розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (300 г/л) + H_2SO_4 (20 г/л) + NH_4SCN (0.25 г/л) при температурі розчину 20°C і густині струму 0.3 A/cm^2 .

Таким чином, вихід персульфату амонію за струмом при електролізі підкисленого розчину сульфату амонію залежить не тільки від матеріалу електрода, але й від густини струму, наявності в електроліті добавки поверхнево-активного роданиду амонію та тривалості електролізу. Використання титанових електродів з родієвим покриттям дозволяє анодно синтезувати персульфат амонію з високим виходом за струмом при дотриманні оптимальних умов електролізу. Такі аноди вигідно відрізняються від гладких родієвих електродів тим, що їх вартість набагато нижча.

ВИСНОВКИ. Для підвищення економічної рентабельності одержання водню шляхом низькотемпературного електролізу водних розчинів одночасно з катодним виділенням водню варто здійснювати анодний синтез комерційно вигідних продуктів — персульфатів або надсірчаної кислоти. При цьому в якості ефективних, надійних і достатньо недорогих анодів можуть бути використані титанові електроди з електролітичним родієвим покриттям.

Родієве покриття потрібної якості на титанових електродах утворюється в сірчанокислому електроліті родіювання з вмістом родію 5 г/л (рН 1.1) впродовж 20 хв при густині струму осадження 30 mA/cm^2 і температурі електроліту 20°C . Воно має розвинену мікро- та наноструктуровану поверхню.

Перенапряга анодного виділення кисню з

розчину сірчаної кислоти на титанових електродах з родієвим покриттям вища, ніж на родії і платині, що є перевагою покритих родієм титанових електродів при анодному синтезі на них надсірчаної кислоти і персульфатів.

Вихід персульфату амонію за струмом при електролізі підкисленого розчину сульфату амонію залежить не тільки від матеріалу електрода, але й від густини струму, наявності в електроліті поверхнево-активної добавки та тривалості електролізу.

РЕЗЮМЕ. Разработаны титановые электроды с электролитическим родиевым покрытием для использования в качестве анодов при синтезе персульфатов путем электролиза сернокислых растворов. Получено родиевое покрытие с микро- и наноструктурированной поверхностью. Выполнены сравнительные исследования закономерностей анодных процессов на разработанных электродах и на гладких родиевых и платиновых электродах в 20 %-м растворе серной кислоты при нескольких температурах и в широком диапазоне плотностей тока и потенциалов. Установлено, что перенапряжение выделения кислорода (η_a) при плотности тока 100 mA/cm^2 и температуре 55°C на титановых электродах с родиевым покрытием на 597 мВ выше, чем на родии, и на 849 мВ — чем на платине. Высокие значения η_a необходимы для получения персульфатов с высоким выходом по току. Установлено влияние на выход персульфата по току других условий электролиза — его продолжительности, плотности тока, наличия в растворе добавки роданида аммония.

SUMMARY. Titanium electrodes with an electrolytic rhodium coating have been developed for use as anodes for the synthesis of persulfates by the electrolysis of sulfate solutions. A rhodium coating with micro- and nanostructured surface has been obtained. Comparative studies of the regularities of anodic processes at the developed electrodes and at smooth rhodium and platinum electrodes in a 20 % sulfuric acid solution at several temperatures and over a wide range of current densities and potentials have been carried out. It was found that the oxygen evolution overvoltage (η_a) at a current density of 100 mA/cm^2 and a temperature of 55°C at titanium electrodes coated with rhodium is 597 mV greater than at rhodium, and 849 mV greater than at platinum. High η_a values are needed to obtain persulfates with high current efficiency. It has been shown that in the electrolysis of acidic solution of ammonium sulfate, the current yield of persulfate depends also on the current density, the presence of ammonium rhodanide additive in the solution and the duration of electrolysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы. -Киев: Наук. думка, 2006.
2. Baranton S., Coutanceau C. // Appl. Catal. B: Environmental. -2013. -**136–137**. -P. 1—8.
3. Sasikumar G., Muthumeenal A., Pethaiah S.S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. -2008. -**33**, № 21. -P. 5905—5910.
4. Caravaca A., Sapountzi F.M., de Lucas-Consuegra A. et al. // Ibid. -2012. -**37**, № 12. -P. 9504—9513.
5. Kongjao S., Damronglerd S., Hunsom M. // J. Appl. Electrochem. -2011.- **41**, № 2. -P. 215—222.
6. Байрачный Б.И., Тульская А.Г., Гомозов В.П., Дерубо С.Г. // Тези доп. XIX Укр. конф. з неорганічної хімії за участю закордонних учених. -Одеса, 2014. -С. 250.
7. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. -Л.: Химия, 1981.
8. Якименко Л.М., Серьшев Г.А. Электрохимический синтез неорганических соединений. -М.: Химия, 1984.
9. Горбачов А.К. Технічна електрохімія. Ч. I. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів. -Харків: ВАТ Вид-во “Прапор”, 2002.
10. Раков А.А., Веселовский В.И., Носова К.И. и др. // Журн. физ. химии. -1958. -**32**, № 12. -С. 2702—2710.
11. Тульский Г.Г., Байрачный В.Б., Муратова Е.Н., Смирнов А.А. // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 7.-С. 38—41.
12. Казарновский И.А., Литухин Н.П., Тихомиров М.В. // Журн. физ. химии. -1956. -**30**, № 6. -С. 1429—1430.
13. Бродский А.И., Франчук И.Ф., Луненок-Бурмакина В.А. // Докл. АН СССР. -1957. -**115**, № 5. -С. 934—937.
14. А.с. СССР 1326628, С25В 1/28. -Опубл. 30.07.87; Бюл. № 28.
15. Pat. US 6,214,197, С25В 1/28. -Publ. 10.04.2001.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 12.12.2014