

УДК 541.135/135.5

АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ

Федоренко А.А., Першина Е.Д., Федоренко А.М.

*Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Россия
E-mail: fedoram37@gmail.com*

Выполнены систематические исследования по выявлению перспективных материалов электродов, предназначенных для проведения электролиза в растворах с $\text{pH} < 7,0$. Лучшими показателями оценки материалов для катода являются: перенапряжение выделения водорода на сплавах из металлов, образующих гидриды; удельное электрическое сопротивление металлов, у которых nd -орбитали заполнены электронами на 50–90% и имеющие самые низкие значения перенапряжения выделения водорода; ток обмена со значениями $(10^{-9} - 10^{-8}) \text{ A/cm}^2$.

Ключевые слова: материалы электродов, электролиз, перенапряжение, ток обмена, рекомбинация, конвективная диффузия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей статье рассмотрены проблемные вопросы технической электрохимии, касающиеся решения ряда практических задач в производстве пигментного диоксида титана сернокислотным способом. К одному из проблемных направлений следует отнести замену «химического» способа восстановления ионов железа(III) до железа(II) и титана(IV) до титана(III) в технологических растворах на электрохимическое восстановление. Необходимость этой замены вызвана тем, что при химическом восстановлении используется металлолом железа и порошкообразный алюминий. Применение металлолома способствует загрязнению технологического раствора хромофорами (ионами Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Pb, S и др.), что негативно сказывается на качестве пигмента [1–3]. Однако, при внедрении электрохимического восстановления технологических растворов ранее предложенными способами имеются серьезные проблемы. Во-первых, следует обратить внимание на использование электродов, которые обладают высокой токсичностью (Pb, Hg) и максимальным перенапряжением выделения водорода [4–6]. Во-вторых, электроды подвержены повышенной растворимости в растворах серной кислоты. В других способах при восстановлении титана(IV) используются платиновые электроды [7].

Следовательно, применение электрохимического способа восстановления ионов металлов в технологических растворах, как альтернативного, также нуждается в дополнительных исследованиях с целью повышения выхода по току, снижения затрат электроэнергии и повышения безопасности электролиза. В данном случае необходимо было провести исследования по выявлению материалов для электродов, устойчивых в

растворах с $pH < 7,0$ и исследование механизма процесса электролиза, протекающего в двойном электрическом слое (ДЭС) [8, 9].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

С целью выявления перспективных материалов электродов для осуществления электрохимического восстановления технологических растворов производства TiO_2 (пигментного) сернокислотным способом были подвергнуты исследованию следующие материалы: тефлон/углерод (8,0%) – анод; углеродная ткань – анод; стеклоуглерод – (катод, анод); (08X18H10 (AISI-304, сетка) – MnO_2 (n-типа) – анод; титан BT1-00, пластина; свинец (ССу2, пластина) – (катод и анод); нержавеющая сталь 12X18H10T (сетка № 1) – катод; нержавеющая сталь (AISI-304, сетка № 2) – катод; латунь (Л63, сетка) – катод; ОРТА (сетка) – (катод, анод); ниобий (НБР-0, пластина) – катод. Из перечисленных материалов для изготовления катодов и анодов оказались приемлемы нержавеющая сталь (AISI-304, сетка № 2) катод; (08X18H10 (AISI-304, сетка) – MnO_2 (n-типа), анод; ниобий (НБР-0, пластина) катод; титан. Их эффективность установлена при определении перенапряжения выделения водорода (η) при температурах 15 и 50 °С, максимальной плотности тока при постоянном напряжении, токе обмена (i_0), растворимости в 30% серной кислоте (s, %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение перенапряжения выделения водорода является важной непосредственной мерой необратимости электрохимической реакции выделения водорода (1): $\eta = E_j - E_H$ [10–12]. Водород на катоде выделяется при потенциале E_j , который является более негативным, чем обратный потенциал E_H , что соответствует pH и составу данного раствора (1):

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = - b_0 pH \quad (1)$$

При отклонении от равновесного потенциала, линейная связь переходит в полулогарифмическую (2):

$$\eta = a + b \lg j \quad (2)$$

Здесь величина a учитывает влияние материалов электрода на η , однако причина такой зависимости, на наш взгляд, объяснена недостаточно. В монографии А.И. Левина [13] представлена зависимость величины перенапряжения выделения водорода (η , В) от атомного радиуса металла катода, которая также не учитывает энергию взаимодействия иона водорода с участием электрона.

В данном случае следует учесть зависимость удельного электрического сопротивления металла (ρ , Ом · см) от степени заполнения электронами d- и p-орбиталей атомов. Установлено, что увеличение проводимости металлов зависит от увеличения количества электронов на nd-подуровнях с наличием максимума при 80–90%. Сопоставление результатов ρ со значениями перенапряжения выделения водорода приводит к хорошему согласованию, которое получено при

математическом определении функциональных зависимостей: по (ρ) $F = 62,844 - 12,568 * x + 0,656 * x^2$ и по (η) $F = 1,418 - 0,236 * x + 0,016 * x^2$. Отличия в значениях коэффициентов функции по (η) объясняются тем, что при восстановлении водорода на катоде, его часть адсорбируется и поглощается в виде гидрида с образованием координационной связи М–Н. Для d-подуровня характерно активное заполнение орбиталей до половины подуровня или его полного завершения, чем объясняются «провалы» электронов. Присоединение гидрида на d-орбитали увеличивает количество электронов, тем самым металлы переходят в более токопроводящее состояние. большей частью металлы с водородом образуют гидриды с металлической или переходной связями, обеспечиваемые подвижными электронами, чем определяется их высокая тепло- и электропроводность образованных соединений. Поэтому, как результат описания перенапряжения выделения водорода, на графике наблюдается кривая с большим отрицательным угловым коэффициентом. Подтверждением такого объяснения является поведение ниобия при различных степенях наводораживания, а именно чем больше его наводораживание, тем меньше потенциал перенапряжения выделения водорода [11, 12]. Более подробная информация о поведении ниобия представлена в табл. 2.

Результаты исследований для анализа перенапряжения выделения водорода на металлах в растворах с $pH < 7$ представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Значения оценки поведения материалов при определении перенапряжения выделения водорода

Параметры	Титан, пластина		Нержавеющая сталь (сетка) № 2		Латунь (сетка)	
	15	50	15	50	15	50
t °С	15	50	15	50	15	50
a	-0,376	-0,21	-0,98	-0,87	-1,07	-1,02
b	-0,14	-0,133	-0,12	-0,121	-0,12	-0,123
α	0,41	0,48	0,48	0,53	0,48	0,52
i_0	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$5,1 \cdot 10^{-9}$

Информация о кинетических параметрах выделения водорода на ниобии выделена в табл. 2. особо, из-за его специфических свойств по отношению к наводораживанию. Это можно объяснить тем, что металлический Nb по отношению к другим материалам активно взаимодействует с атомарным водородом с образованием гидрида ниобия (NbH) [11].

Таблица 2
Кинетические параметры выделения водорода на ниобии при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Параметры	Ниобий	Насыщенный водородом ниобий	Ниобий, насыщенный водородом непосредственно перед исследованием
a	-1,48	-1,23	-1,07
b	-0,10	-0,10	-0,12
α	0,59	0,59	0,49
i_0	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$

При обобщении результатов исследований, представленных в табл. 1 и 2 мы обнаружили возможность выявления эффективного материала для использования его при восстановлении растворов с пониженным перенапряжением по водороду. Это подтверждается коэффициентом a уравнения Тафеля (2), значения, которого изменяются от -1,48 (Nb) до -0,376 (Ti). У металла со значением $a = -1,48$ (Nb) обнаруживается, что материал не наводорожен. Поэтому, в таком состоянии он является менее перспективным, но при наводороживании его до $i_0 = -1,07$ становится эффективным, материал с $a = -0,21$ и $-0,376$ (Ti) активно растворяется в растворах H_2SO_4 , смотреть табл. 3.

Таблица 3
Ток обмена для разряда ионов H^+ и $\text{H}^+ - \text{OH}_2$ на различных электродах в водных растворах H_2SO_4 [8–12]

Электрод	$i_0, \text{A}/\text{cm}^2$	Электрод	$i_0, \text{A}/\text{cm}^2$
Nb	$1,6 \cdot 10^{-15}$	Сталь AISI 304, $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$
Hg	$7,0 \cdot 10^{-13}$	Ag	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Nb _(наводорожен за 20 сут. до измерения)	$2,5 \cdot 10^{-13}$	Латунь, $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	$5,1 \cdot 10^{-9}$
In	$8,0 \cdot 10^{-12}$	Cu	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Zn	$5,0 \cdot 10^{-11}$	Au	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Bi	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Fe	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Ga _(ж)	$3,0 \cdot 10^{-10}$	Ti, $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,002
Nb _(наводорожен за 5 мин. до измерения)	$1,2 \cdot 10^{-9}$	Ti, $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,026
Латунь, $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$	Pt	$\geq 0,1$
Сталь AISI 304, $t = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$	$6,8 \cdot 10^{-9}$		

При анализе табл. 1–3 обращено внимание на показатели тока обмена, которые активно меняются от 10^{-15} до $\geq 0,1 \text{ A}/\text{cm}^2$. Экспериментально установлено, что при учете рекомбинации водорода с заменой молекулярной на конвективную диффузию (с использованием силы Лоренца, NdFeB), лучший выход по току достигается при

$i_0 = (10^{-9} - 10^{-8}) \text{ А/см}^2$ с заполнением элементов электронами nd- и (n+1)p-орбиталей (больших периодов) в пределах 50–90%. Насыщенный водородом ниобий (как сплав) активно понижает перенапряжение выделения водорода из-за образования координационной связи с водородом 4d-орбиталей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что лучшими материалами для катодов являются сплавы из металлов, образующих гидриды и имеющие степень заполнения электронами nd-орбиталей в пределах 50–90%.
2. Выявлено, что перспективным способом определения материалов для катодов в растворах с $\text{pH} < 7,0$ является ток обмена со значениями $(10^{-9} - 10^{-8}) \text{ А/см}^2$.
3. Выявлена функциональная зависимость перенапряжения выделения водорода в растворах с $\text{pH} < 7$ от степени заполнения nd-подуровня электронами (удельного электрического сопротивления металлов), что также объясняет степень влияния координации гидридов металлов с nd-орбиталями.
4. Ниобий, насыщаемый водородом на поверхности катода и в его глубине, пополнил 4d⁴-орбитали электронами за счет координации H⁻ (NbH), что повлияло на степень заполнения электронами орбиталей от 40, как минимум, до 60%.

Список литературы

1. Химия и технология редких и рассеянных элементов: Учеб. пособие для вузов 2-е изд., ч. II, перераб. и доп. / И.В. Шахно, З.Н. Шевцова, П.И. Федоров, С.С. Коровин; Под ред. К.А. Большакова – М.: Высш. Школа, 1976. – 360 с.
2. Скомороха В.М. Производство двуокиси титана сульфатным способом. / Скомороха В.М., Заречный В.Г., Воробьева И.П., Вакал С.В. – Сумы.: АТЗТ «Арсенал пресс», 2002. – 204 с.
3. Совместное восстановление ионов Fe (III), Ni (II), Co (II) в растворах при их контакте с алюминием / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков, О.А. Ларина [и др.] Вестник Казанского технологического университета. – 2007. – № 3–4. – 18 – 27.: ISAN 1998-7072.
4. Электрохимическое восстановление железа и титана в растворах сульфата титана / Руковод. научного отчета: Я. Г. Горощенко, Д. П. Зосимович, М. Е. Гиллер. – К.: ИОНХ АН УССР. – 1969. – 37 с.
5. Горощенко Я.Г. Химия титана / Горощенко Я.Г. – К.: Наукова думка, 1970. – 334 с.
6. А.с. 905199 СССР МКИ³ С 01. G 23/00. Способ получения раствора сульфата трехвалентного титана / В.А.Иоффе, В.А.Тюсуин, С.Я. Корниловских, С.И.Лукшина, Р.И.Садиков (СССР) - № 2895960/23-26; заявл. 20.03.80; опубл. 15.02.82, Бюл. № 6.
7. Руководство по неорганическому синтезу / [Ред. Р. Брауэр]. Т. 4. – М.: Мир, 1985. – 1504 с.
8. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. / Якименко Л.М. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
9. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія./ Антропов Л.І. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
10. Дамаскин Б.Б. Электрохимия. / Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. – М.: Химия, Колос, 2006. – 672 с.
11. Федоренко А.А. Дискриминация материалов катодов и анодов для электрохимического синтеза сульфата титана(III) / А.А. Федоренко // Ученые записки ТНУ. – Симферополь: ТНУ. – 2012. – Т. 25(64), №3 – С.316-325.
12. Федоренко А.А. Актуальные вопросы электрохимического восстановления ионов металлов в растворах серной кислоты / А.А. Федоренко // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – С. 168 – 175.
13. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. / Левин А.И. – М.: Металлургия, 1972.– 544 с.

ANALYSIS ELECTRODE MATERIALS SULFURIC ACID SOLUTIONS

Fedorenko A. A., Pershina K.D., Fedorenko A. M.

*Taurida V.I. Vernadsky National University, Simferopol, Russia
E-mail: fedoram37@gmail.com*

Performed a systematic study to identify promising electrode materials intended for electrolysis in solutions with $\text{pH} < 7.0$. The best indicators of assessment materials for the cathode is the overvoltage of hydrogen evolution (η , V) alloys of metals (forming hydrides) with atomic. The stated reason in the literature depending on the radius of the metal atoms explained enough, it does not account for the interaction energy of hydrogen ion with an electron. No less important information is the dependence of the electrical resistance of the metal (ρ Ohms/cm) from the degree of filling of d- and p-orbitals of atoms. It was found that an increase in the electrical conductivity of metals depends on the filling of electrons on nd-sublevels with the appearance of a maximum at 80-90%. Comparison of results (ρ) with values (η) leads to a good agreement, obtained in the mathematical definition of functional dependencies by: (ρ) $F = 62,844 - 12,568 * x + 0,656 * x^2$ и по (η) $F = 1,418 - 0,236 * x + 0,016 * x^2$. Differences in values of the coefficients for the function (η) due to the fact that the reduction at the cathode hydrogen is absorbed and a part thereof is absorbed in the form of a hydride to form a coordination bond M-H. Confirmation of this explanation is the behavior of niobium at different degrees of hydrogenation, namely, the more it hydrogenation, the less potential overvoltage of hydrogen evolution.

From experience we know that the current exchange rates (i_0 , A/cm^2) actively varies from 10^{-15} to $\geq 0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$. We have experimentally found that taking into account the recombination of hydrogen with molecular replacement for convective diffusion (using the Lorentz force, NdFeB), the best current output is achieved at $i_0 = (10^{-9} - 10^{-8}) \text{ A}/\text{cm}^2$ with filling elements electrons nd- and $(n + 1)p$ -orbitals (longer periods) in the range of 50 - 90%.

Keywords: materials of electrodes, electrolysis voltage, current exchange, recombination, convective diffusion.

Reference

1. Shakhno I.V., Shevtsova Z.N., Fedorov P.I., Korovin S.S., Bolshakov K.A., *Chemistry and technology of rare and dispersed elements*, 2 ed., 360 p. (Vishaya Shkola, Moscow, 1976). (in Russ.)
2. Skomorokha V.M., Zarechnyi V.G., Vorobyev I.P., Vakal S.V., *Production of titanium dioxide sulphate process*, 204 p. (ATZT Arsenal press, 2002). (in Russ.)
3. Dresvyannikov A.F., Kolkakov M.E., Larina O.A., Joint recovery ions Fe (III), Ni (II), Co (II) in the solutions after contact with aluminum, *Vestnik Kazanskogo Universiteta*, 3-4, 18-27p. (2007).
4. Goroshchenko Y.G., Zosimovich D.P., Giller M. E., *Electrochemical reduction of iron and titanium in the titanium sulphate solution*, 334 p. (Naukova Dumka, Kiev, 1970). (in Russ.)
5. Goroshchenko Y.G. *Chemistry of titanium*, 334 p. (Naukova Dumka, Kiev, 1970). (in Russ.)
6. AS 905199 USSR MKI3 From 01. G 23/00. A method of producing a solution of ferric sulfate titanium / V.A.Ioffe, V.A.Tyusuin, SJ Kornilov, S.I.Lukshina, R.I.Sadikov (USSR) - № 2895960 / 23-26; appl. 03/20/80; publ. 02.15.82, Bul. Number 6.
7. Brower R. *Guidelines for inorganic synthesis*, 1504 p. (Mir, Moscow, 1985). (in Russ.)

8. Yakimenko L.M., *Electrode materials in applied electrochemistry*, 264 p. (Himia, Moscow, 1977). (in Russ.)
9. Antropov L.I. *Theoretical electrochemistry*, 544 p. (Lybyd, Kiev, 1993). (in Russ.)
10. Damaskin B.B, Petriy O.I., Tsirlina G.A. *Electrochemistry*, 672 p. (Himia, Moscow, 2006). (in Russ.)
11. Fedorenko A.A. Discrimination cathode and anode materials for electrochemical synthesis titanium sulfate (III), *Scientific notes of TNU*, 25 (64) 316 (2012).
12. Fedorenko AA Topical issues of the electrochemical reduction of metal ions in solutions of sulfuric acid *Vistnik NTU*, 64 (1037) 168 (2013).
13. Levin A.I. *Theoretical foundations of electrochemistry*, 544 p. (Metallurgia, Moscow, 1972). (in Russ.)

Поступила в редакцию 10.11.2014 г.