

Г. В. ШТЕЙНБЕРГ и В. С. БАГОЦКИЙ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМОВОЙ КИСЛОТЫ НА УГОЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 11 II 1957)

При катодной поляризации угольного или другого инертного электрода в растворах хромовой кислоты часто наблюдаются явления внезапного торможения реакции восстановления аниона хромовой кислоты $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + 14 \text{H}^+ + 6e \rightarrow 2\text{Cr}^{+++} + 7\text{H}_2\text{O}$, сопровождающиеся скачкообразным сдвигом потенциала электрода в отрицательную сторону.

Катодная поляризация большими плотностями тока приводит к резкому сдвигу потенциала примерно на 1 в в отрицательную сторону, после чего начинается реакция выделения водорода («полная пассивация» электрода). Наряду с этим явлением в некоторых случаях при меньших плотностях тока наблюдаются сдвиги потенциала на несколько десятых вольт, причем потенциал выделения водорода при этом не достигается. Это явление будет в дальнейшем названо «частичной пассивацией» электрода. Полная и частичная пассивация наблюдаются как при постепенном увеличении плотности тока при снятии поляризационных кривых, так и во времени при длительной поляризации электрода постоянной плотностью тока.

Полная пассивация инертных электродов в растворах хромовой кислоты являлась предметом исследований многочисленных авторов. Мюллером ⁽¹⁾ было выдвинуто получившее широкое распространение представление об образовании в ходе катодного восстановления на поверхности электрода диафрагмы из труднорастворимых соединений трех- и шестивалентного хрома (так называемой хромихроматной пленки), не пропускающей ионы хромовой кислоты к катоду и приводящей, таким образом, к торможению или прекращению данной электрохимической реакции. Частичная пассивация инертных электродов изучалась в значительно меньшей степени. Отдельные наблюдения на инертных металлических электродах, относящиеся к области частичной пассивации (т. е. к потенциалам более положительным, чем потенциал выделения водорода), истолковывались Либрейхом ⁽²⁾ также на основе предположения об образовании на электроде пленки из труднорастворимых соединений трехвалентного хрома. Подробно частичная пассивация угольного электрода в растворах хромовой кислоты не изучалась, хотя это явление имеет большое значение для химических источников тока с хромовой кислотой (элементы типа Гренэ), так как приводит к ступенчатой форме разрядной кривой ⁽³⁾.

В настоящей работе исследовалось влияние ряда факторов (состава раствора, перемешивания и обработки катода) на частичную пассивацию угольного электрода. Снимались кривые зависимости потенциала от времени при разных плотностях тока на вращающемся электроде из «спектрального» непрокаленного угля. На рис. 1 показано влияние концентрации бихромат-ионов, на рис. 2—концентрации водородных ионов и на рис. 3—концентрации солей на частичную пассивацию угольного электрода. Из рисунков видно, что потенциал верхнего и нижнего уровня кривой, соответствующих активному и частично пассивированному состоянию элект-

рода, а также длительность активного состояния зависят от состава раствора; влияние одних и тех же компонентов раствора на потенциал активного и потенциал частично пассивированного электрода различно. Особенно заме-

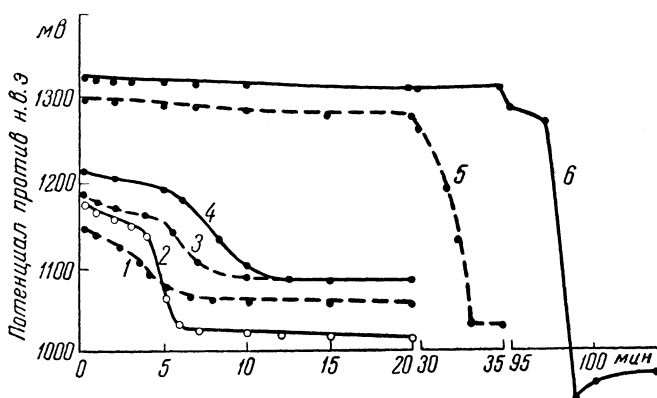


Рис. 1. Влияние концентрации бихромат-ионов: 1 — Cr_2O_3 — 0,5 мол/л, H_2SO_4 — 0,5 мол/л, $[\text{H}^+] = 1,5$ г-экв/л; 2 — CrO_3 — 1,5 мол/л, H_2SO_4 отсутств., $[\text{H}^+] = 1,5$ г-экв/л; 3 — CrO_3 — 1,0 мол/л, H_2SO_4 — 0,5 мол/л, $[\text{H}^+] = 2$ г-экв/л; 4 — CrO_3 — 3,0 мол/л, H_2SO_4 отсутств., $[\text{H}^+] = 2$ г-экв/л; 5 — CrO_3 — 3,0 мол/л, H_2SO_4 — 0,5 мол/л, $[\text{H}^+] = 8$ г-экв/л; 6 — CrO_3 — 7,0 мол/л, H_2SO_4 — 0,5 мол/л, $[\text{H}^+] = 8$ г-экв/л; $i = 20$ ма/см², $t = 25^\circ$, $\omega = 550$ об/мин

тен эффект добавления в раствор большой концентрации индифферентной соли, которая резко смещает в отрицательную сторону потенциал частично пассивированного электрода и почти не влияет на потенциал активного электрода.

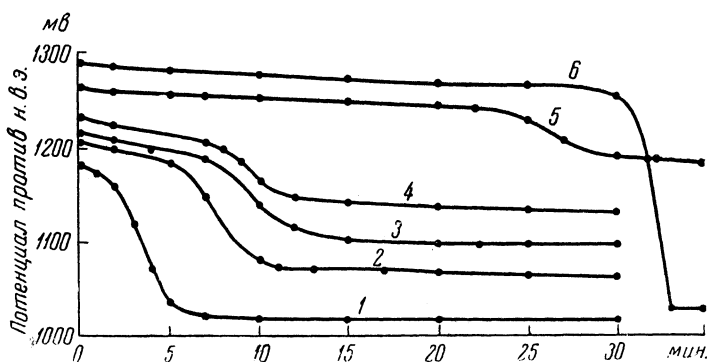


Рис. 2. Влияние концентрации H^+ -ионов: 1 — 1 г-экв/л, 2 — 2 г-экв/л, 3 — 3 г-экв/л, 4 — 4 г-экв/л; 5 — 6 г-экв/л, 6 — 8 г-экв/л; $[\text{CrO}_3]$ везде 3 мол/л; $i = 20$ ма/см², $t = 25^\circ$, $\omega = 550$ об/мин

Введение в раствор продукта восстановления хромовой кислоты — трехвалентного хрома — в концентрации, превышающей в несколько раз его стационарную концентрацию у поверхности вращающегося электрода, практически не влияет на частичную пассивацию. Такой результат получается независимо от того, добавляется ли трехвалентный хром в виде соли (сульфата хрома) или в виде предварительно электролитически восстановленного раствора хромовой кислоты (в последнем случае наряду с образованием трехвалентного хрома имеет место изменение кислотности раствора, аналогичное тому, которое происходит в приэлектродном слое раствора во время поляризации электрода). В растворах с добавлением очень больших концентраций сульфата хрома наблюдается резкое смещение потенциала

частично пассивированного электрода, однако этот эффект, по-видимому, связан не с присутствием трехвалентного хрома, а с увеличением общей концентрации электролита, так как такое же смещение кривой происходит и при добавлении в раствор эквивалентной концентрации сульфата или перхлората натрия (рис. 3). Резкое смещение потенциала частично пассивированного электрода наблюдается также в растворах с высокой концентрацией серной или хромовой кислот (рис. 1, кривые 5 и 6, рис. 2, кривая 6). Изменение числа оборотов вращающегося электрода, которое также приводит к изменению стационарной концентрации компонентов реакции, (в ча-

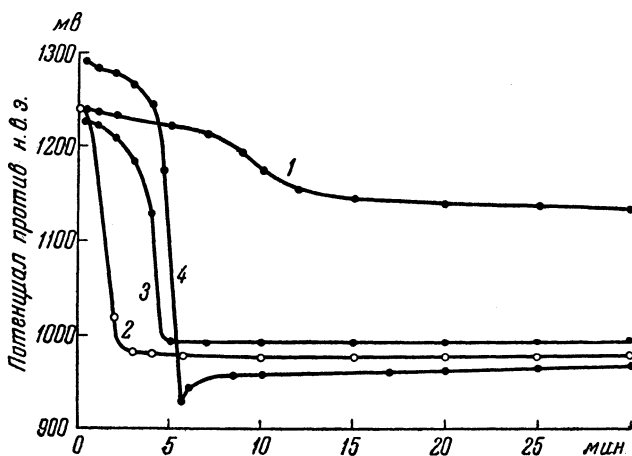


Рис. 3. Влияние концентрации солей: 1— CrO_3 —3 мол/л, H_2SO_4 0,5 мол/л; 2—то же, что 1 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ —4,5 г-экв/л; 3—то же, что 1 и Na_2SO_4 —4,0 г-экв/л; 4—то же, что 1 и NaClO_4 —4,0 г-экв/л; $i = 20$ ма/см², $t = 25^\circ$, $\omega = 550$ об/мин

стности трехвалентного хрома) в приэлектродном слое раствора, практически не оказывает влияния на потенциалы верхнего и нижнего участка поляризационной кривой и на длительность активного состояния электрода.

Описанные явления следует рассматривать как торможение электрохимической реакции, а не как изменение ее природы, так как при потенциалах как верхнего, так и нижнего уровня кривой по термодинамическим причинам единственной стационарной электродной реакцией в данных условиях является реакция восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного.

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, противоречат предположению о том, что причиной торможения реакции является образование у катода диафрагмы из труднорастворимых соединений трехвалентного хрома. Это вытекает из независимости явления частичной пассивации от добавок трехвалентного хрома в раствор и от скорости перемешивания.

Представляется вероятным, что явление частичной пассивации связано с изменением состояния окисных слоев на поверхности электрода, происходящим одновременно с протеканием реакции восстановления хромовой кислоты. Это вытекает, в частности, из экспериментальных данных, согласно которым все факторы, смещающие потенциал активного электрода в положительную сторону, одновременно приводят и к увеличению длительности активного состояния электрода. В пользу такого представления говорят также и опыты по изучению влияния предварительной обработки электрода. Предварительная катодная поляризация электрода в растворе хромовой кислоты приводит к исчезновению активного участка кривой или, во всяком случае, к резкому сокращению его при повторной поляризации после кратковременного перерыва тока. При длительном перерыве электрод «отдыхает» и при повторном включении поляризации показывает нормальной формы

кривую с «активным» и «полупассивированным» участками. Депассивация электрода не ускоряется, если во время перерыва сменить раствор электролита. Однако при воздействии слабой анодной поляризации электрод очень быстро (за 1—1,5 мин.) достигает своего нормального активного состояния. Немного по-другому ведет себя электрод при предварительной сильной анодной поляризации как в растворе хромовой кислоты, так и, например, в растворе серной кислоты. В этом случае при последующей катодной поляризации электрода в растворе хромовой кислоты верхний участок кривой полностью исчезает и электрод работает только в частично пассивированном состоянии. Изменение состояния электрода необратимо — электрод не «отдыхает» и не возвращается в активное состояние.

При рассмотрении изложенных выше данных по влиянию большой концентрации растворенных веществ необходимо учесть, что при высоких ионных концентрациях возможна агрегация ионов хромовой кислоты в ионы полихромовых кислот $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^-$ и $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^-$. Изменение потенциала восстановления хромовой кислоты в таких растворах естественно поэтому объяснить изменением природы частиц, содержащих шестивалентный хром. Интересно отметить, что в активном состоянии электрода такого действия природы частиц на скорость восстановления не наблюдается.

Изложенные выше данные говорят в пользу того, что активному состоянию электрода соответствуют некоторые формы поверхностных окислов, постепенно исчезающие в ходе катодной поляризации и вновь образующиеся при мягкой анодной поляризации угля. Эти окислы либо сами участвуют в процессе, либо способствуют возникновению активных участков на поверхности электрода, на которых процесс восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ идет легче, чем на остальной поверхности. Ускорение процесса восстановления на этих участках, возможно, связано с тем, что на них восстановление идет через образование промежуточных поверхностных соединений, в то время как на неактивной поверхности происходит непосредственное восстановление ионов хромовой кислоты. При достаточной энергии адсорбции промежуточных соединений, значительная часть активных участков может быть заполнена независимо от того, в какой форме шестивалентный хром находится в растворе. Этим, в частности, можно было бы объяснить, почему природа ионов хромовой кислоты сказывается только на потенциале восстановления на частично пассивированном электроде, на котором промежуточные поверхностные соединения не образуются.

Явление частичной пассивации угольного электрода можно, таким образом, рассматривать как изменение электрохимического механизма реакции восстановления ионов шестивалентного хрома в трехвалентный хром, наступающее вследствие изменения состояния окисных слоев на поверхности электрода.

Качественно аналогичные явления наблюдаются на инертных электродах из платины и золота.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы при обсуждении результатов этой работы.

Государственный союзный
научно-исследовательский
элементно-электроугольный институт

Поступило
5 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Müller, Zs. Elektrochem., **32**, 400 (1926). ² E. Libreich, Zs. Elektrochem., **27**, 94, 453 (1921); **40**, 73 (1934). ³ H. A. Barbiand, McNulty, Trans. Electrochem. Soc., **91**, 387 (1947).