

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ГИПОФОСФИТА НАТРИЯ НА Pd МЕМБРАНЕ

Н.А. Медведева, И.В. Петухов, М.Г. Щербань

Исследован процесс анодного окисления NaH_2PO_2 на Pd мембране в растворах с различной концентрацией восстановителя. Проведенные исследования показали, что анодное окисление H_2PO_2^- на Pd-мембране может быть описано механизмом диссоциативной хемосорбции. Токвые зависимости, регистрируемые на контактной и диффузионной сторонах мембраны, будут определяться внешней анодной поляризацией и степенью заполнения поверхности контактной стороны мембраны электрохимически активными частицами ($\text{H}_{\text{адс}}$ и HPO_2^-).

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на широкое распространение химического никелирования, механизм его изучен недостаточно глубоко. Целью исследования было изучение парциальной анодной реакции окисления гипохлорита натрия – восстановителя, наиболее часто применяемого при химическом никелировании. Выбор материала электрода обусловлен тем, что Pd является катализатором процесса и в отличие от Co и Ni, также обладающих каталитической активностью по отношению к окислению NaH_2PO_2 , процесс анодного окисления на Pd можно изучать в достаточно широком диапазоне потенциалов. При этом весьма эффективно использование палладиевой мембраны [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембраной служила Pd-фольга толщиной 200 мкм. Электрохимические измерения проводили в растворах следующего состава, М: CH_3COONa 0,12, NaH_2PO_2 0,005÷0,1 при 343 К. Растворы готовили на бидистилляте из дважды перекристаллизованных реактивов марки “х.ч.” и “ч.д.а.”, pH=4,5 устанавливалось добавлением HCl (“о.с.ч.”).

Ячейка для измерения водопроницаемости состояла из двух отделений: контактного и диффузионного. Предварительная подготовка перед измерением выходной, или диффузионной стороны мембраны заключалась в следующем: диффузионное отделение заполнялось 0,1 М КОН, затем при потенциале 0,140 В достигались установления минимального остаточного тока ($I_{\text{ост}}$). После достижения $I_{\text{ост}}$ заполняли входное отделение ячейки исследуемым раствором гипохлорита натрия. Проникающий через мембрану водород полностью окислялся на выходной (диффузионной) стороне мембраны. Стационарное состояние на обеих сторонах мем-

браны устанавливалось через ~30 мин. Вспомогательными электродами в обоих отделениях служили платиновые электроды, в качестве электродов сравнения в контактном отделении использовался хлорид-серебряный электрод, а в диффузионном – ртутно-оксидный электрод. Все потенциалы приведены в стандартной водородной шкале. Истинную поверхность Pd-мембраны оценивали по адсорбции кислорода [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление NaH_2PO_2 на Pd-мембране в соответствии с механизмом диссоциативной хемосорбции [4], происходит следующим образом:

На первой стадии происходит хемосорбция гипохлорит-иона с отщеплением атома водорода (это лимитирующая стадия процесса):



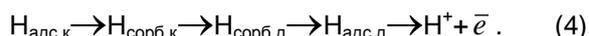
после чего следует электрохимическое окисление образовавшейся частицы:



и окисление атомов водорода:



При адсорбции на контактной стороне мембраны водород сорбируется мембраной и диффундирует к ее диффузионной стороне, окисляясь на ней:



При потенциалах, близких к потенциалу разомкнутой цепи, вместо реакции (3) возможна адсорбция водорода в соответствии с уравнением:



Несомненно, данная схема является упрощенной, так нельзя исключать того, что стадии хемосорбции предшествует обратимая адсорбция гипохлорит-ионов.

В соответствие с механизмом диссоциативной хемосорбции токи, регистрируемые на контактной и диффузионной сторонах мембраны, будут определяться потенциалом и степенью заполнения поверхности контактной стороны мембраны хемосорбированными гипофосфит-ионами и атомами водорода. Образовавшийся по реакции (1) адсорбированный водород может окисляться, как на контактной, так и на диффузионной сторонах мембраны.

При высоких степенях заполнения поверхности и окислении всего адсорбированного водорода на диффузионной стороне мембраны, что реализуется при малой поляризации контактной стороны и достаточно высокой концентрации восстановителя:

$$i_k = i_o = F \cdot \frac{k_2}{k_4} \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} E\right), \quad (6)$$

где i_k и i_o - токи на контактной (входной) и диффузионной (выходной) сторонах мембраны, k_2 и k_4 - константы скоростей реакций (2) и (4), α_2 - коэффициент переноса реакции (2). В полулогарифмических координатах при 343К, тафелев наклон на поляризационных кривых, соответствующий данному случаю, должен быть равен $(0,069/\alpha_2)$ В, а величина $\gamma \sim 1$ ($\gamma = i_o/i_k$ - эффективный коэффициент проникновения). Токи на контактной и диффузионной сторонах должны быть равны, и независимы от концентрации восстановителя.

Для средних заполнений поверхности контактной стороны мембраны, которые достигаются при определенной поляризации, ток на контактной стороне должен быть равен току на диффузионной стороне:

$$i_k = i_o = F(k_1 k_2 \bar{k}_4 \cdot c_{H_2PO_3^-})^{1/3} \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{3RT} E\right), \quad (7)$$

где k_1 - константа скорости реакции (1), \bar{k}_4 - константа скорости реакции (4) при средних заполнениях поверхности контактной стороны. В полулогарифмических координатах тафелевы наклоны поляризационных кривых контактной и диффузионной сторон мембраны должны быть равны $(0,207/\alpha_2)$ В.

Если адсорбированный водород окисляется на контактной стороне мембраны, то токи на контактной и диффузионной сторонах мембраны в зависимости от степени заполнения контактной стороны будут равны:

при высоких заполнениях

$$i_k = F \cdot k_2 \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} E\right), \quad (8)$$

$$i_o = \bar{k}_4 F \frac{k_2}{k_3} \exp\left(\frac{F(\alpha_2 - \alpha_3)}{RT} E\right), \quad (9)$$

при средних заполнениях

$$i_k = F(k_1 k_2 k_3 c)^{1/3} \exp\left(\frac{F(\alpha_2 + \alpha_3)}{3RT} E\right), \quad (10)$$

$$i_o = \bar{k}_4 F \left(\frac{k_1 k_2}{k_3} c_{H_2PO_3^-}\right)^{1/3} \exp\left(\frac{F(\alpha_2 - 2\alpha_3)}{3RT} E\right), \quad (11)$$

где k_3 - константа скорости реакции (3).

Следовательно, зависимость тока контактной стороны мембраны от концентрации восстановителя при средних заполнениях должна быть линейна в координатах $i - c^{1/3}$ и не должна зависеть от концентрации в случае высоких заполнений.

При высоких заполнениях контактной стороны, ток на диффузионной стороне должен быть практически постоянным (при условии $\alpha_2 \approx \alpha_3$). При средних заполнениях контактной стороны ток на диффузионной стороне мембраны должен спадать с наклоном в $\sim 0,42$ В.

При небольшой поляризации контактной стороны и окислении всего $H_{адс}$ на диффузионной стороне мембраны, можно получить значения $\gamma > 1$, что обусловлено вкладом реакции (5) в суммарные токи на контактной и диффузионной сторонах мембраны. Вклад реакции (5) устранялся и исправленные токовые значения использовались при определении тафелевых наклонов на поляризационных кривых обеих сторон мембраны.

Для проверки полученных выше теоретических зависимостей были проведены поляризационные измерения в интервале потенциалов 0,14 ÷ -0,16В с шагом 0,02В (выбор такого шага обусловлен небольшой протяженностью линейных участков в полулогарифмических координатах) при концентрации гипофосфита натрия, изменяющейся в пределах 0,005 ÷ 0,1М. Интервал потенциалов определялся тем, что с ростом анодной поляризации возможно дальнейшее окисление образующегося иона $H_2PO_3^-$.

На рисунке 1 приведена зависимость тока контактной стороны в координатах $i_k - c^{1/3}$ при различных потенциалах. Она линейна для $E = 0,10; 0,12$ и $0,14$ В, что соответствует средним заполнениям поверхности. Наклоны кривых увеличиваются с ростом поляризации и составляют соответственно $\sim 148, 214$ и 286 А/м²·моль^{1/3}. Их зависимость от потенциала удовлетворительно описывается уравнением (10). При потенциале $\sim -0,08$ В ток практически не зависит от концентрации NaH_2PO_2 (рисунок 1), что соответствует высоким заполнениям поверхности (уравнение 6).

В области потенциалов 0,02 ÷ -0,02 В линейность зависимости $i_k - c^{1/3}$ нарушается. Примерно при этих же потенциалах практи-

чески для всех исследованных концентраций на E,lg*i*-кривых контактной стороны мембраны происходило изменение угла наклона (рисунок 2). Область потенциалов 0,02 ÷ -0,02 В можно рассматривать как переходную между средними и высокими заполнениями поверхности контактной стороны мембраны.

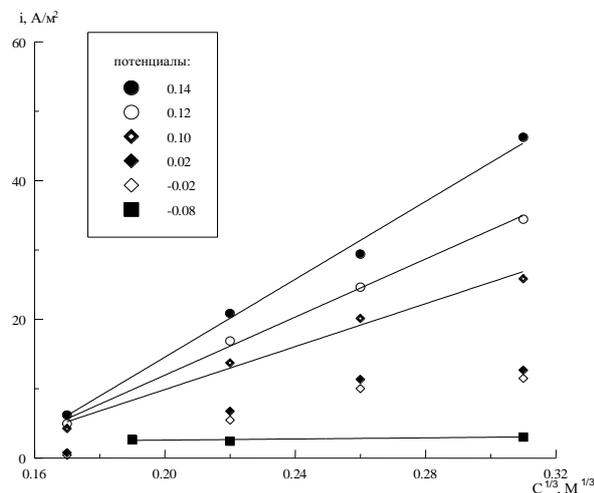


Рисунок 1. Зависимость i_k от концентрации гипофосфита натрия

В таблице 1 приведены значения тафелевых наклонов E, lg*i*-кривых контактной стороны мембраны. Значения b_{a1} , соответствующие первому линейному участку, изменяются в пределах 0,15-0,19 В и соответствуют высоким степеням заполнения поверхности хемосорбированными гипофосфит-ионами и адсорбированным водородом. В случае концентрации 0,005 М не удалось выявить линейных участков. Первый участок с наклоном в 0,25В в случае концентрации 0,007 М, вероятно, уже соответствует средним заполнениям поверхности.

Второй линейный участок со значениями b_{a2} в интервале 0,23-0,27 В (таблица 1) соответствует средним заполнениям поверхности мембраны, следовательно, с ростом поляризации значения b_a увеличиваются в 1,5 раза. В соответствие с уравнением (6) для первого линейного участка значения b_{a1} должны быть равны $(0,069/\alpha_2)В$ (высокие заполнения, окисление адсорбированного водорода на диффузионной стороне мембраны), при переходе к средним заполнениям значения b_{a2} увеличиваются в 1,5 раза (при условии окисления водорода на контактной стороне) согласно уравнению (10). Некоторое отклонение экспериментальных значений b_a от рассчитанных значений, возможно, вызвано тем, что коэффициенты переноса α_2 и α_3 не равны 0,5.

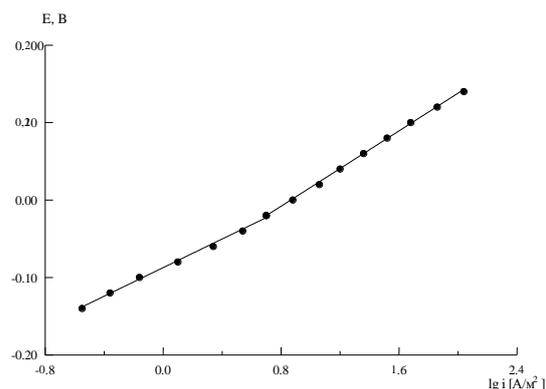


Рисунок 2. Поляризационная кривая контактной стороны. Концентрация NaH_2PO_2 0,01М

Таблица 1
Электрохимические характеристики контактной стороны мембраны

Концентрация NaH_2PO_2 , М	b_{a1} , В	b_{a2} , В
0,005	-	-
0,007	0,25	-
0,01	0,18	0,27
0,03	0,19	0,27
0,10	0,15-0,17	0,23-0,27

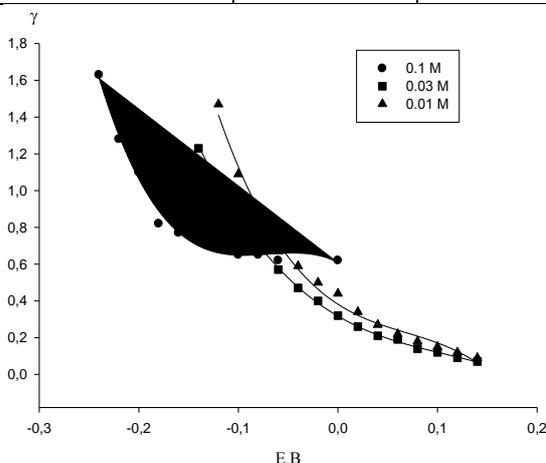


Рисунок 3. Зависимость γ от потенциала контактной стороны мембраны

Первый линейный участок находится в непосредственной близости от потенциала разомкнутой цепи Pd-мембраны в гипофосфитном растворе. В этой области потенциалов возможно протекание параллельной катодной реакции (5), о чем свидетельствуют достаточно высокие значения $\gamma \geq 1$ (рисунок 3). Этот процесс не учитывался при выводе кинетических уравнений. Не учитывалось и накопление фосфора на поверхности мембраны при потенциалах близких к потенциалу разомкнутой цепи.

Поляризационные кривые, регистрируемые на диффузионной стороне, отличаются меньшей воспроизводимостью и имеют более сложный характер. При концентрациях восстановителя 0,0175 и 0,03 М ток на диффузионной стороне при смещении от потенциала разомкнутой цепи растёт, затем наблюдается участок протяженностью в 0,1-0,15 В, где ток слабо зависит от потенциала. После этого ток начинает спадать при меньшей концентрации NaH_2PO_2 и расти при концентрации 0,03 М.

При концентрации 0,01 М ток на диффузионной стороне при смещении от потенциала разомкнутой цепи спадает, а затем начиная с потенциала 0,02 В слабо изменяется с ростом поляризации. При самых малых исследованных концентрациях с ростом анодной поляризации наблюдался только спад тока.

Для диффузионной стороны мембраны также отмечалась линейная зависимость в координатах $i_d - c^{1/3}$, что в соответствии с уравнением (11) имеет место для средних степеней заполнения поверхности и окисления водорода на контактной стороне.

Таким образом, на диффузионной стороне мембраны токовые зависимости имеют достаточно сложный характер, поскольку ток на диффузионной стороне является откликом на процессы, происходящие на контактной стороне. Эти сложные процессы не могут быть точно описаны, полученными выше уравнениями, выведенными при целом ряде допущений. Однако, теоретически предсказанные, участки со слабой зависимостью тока от потенциала контактной стороны действительно наблюдались в эксперименте. Также наблюдался спад тока на диффузионной стороне в области потенциалов второго линейного участка контактной стороны мембраны (уравнение 11).

Для высоких и средних заполнений контактной стороны мембраны и окисления водорода на контактной стороне (при малых γ), с ростом поляризации должна наблюдаться линейная зависимость в координатах $\lg \gamma - E$ с угловым коэффициентом $-\alpha_2 F/2,3RT$, равным $-7,4 \text{ В}^{-1}$.

Экспериментальные зависимости $\lg \gamma - E$ при достаточно высоких поляризациях контактной стороны для концентраций NaH_2PO_2 0,005-0,0175 М (значения γ при этом изменялись в пределах от 0,007÷0,25) были линейны

и имели угловые коэффициенты для данных интервалов в пределах от -10 до -14 В^{-1} , что несколько превышало расчетные значения. Полученные линейные участки были непротяженными, но характеризовались достаточно высокими коэффициентами корреляции $\sim 0,990 \div 0,999$.

Большой наклон кривых вызван тем, что окисление $\text{H}_{\text{адс}}$ происходит частично и на диффузионной стороне мембраны, а не только на контактной. При концентрациях 0,03-0,1 М значения i были достаточно высоки во всем интервале исследованных потенциалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования анодного окисления гипофосфита натрия в интервале концентраций последнего от 0,005 до 0,1 М показали достаточно сложную природу данного процесса. Несомненно, окисление NaH_2PO_2 на Pd-мембране происходит по механизму диссоциативной хемосорбции, однако для более полного соответствия теоретических и экспериментальных зависимостей необходимо учитывать параллельно протекающие процессы, особенно вблизи потенциала разомкнутой цепи мембраны. Кроме того, теоретические зависимости были получены при ряде допущений: или для случая, когда водород окисляется только на диффузионной стороне или только на контактной стороне. В эксперименте же в достаточно широкой области потенциалов окисление водорода происходит на обеих сторонах мембраны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Халдеев Г.В., Петухов И.В., Щербань М.Г. Электроокисление H_2PO_2^- на Pd электроде // Электрохимия. 2000. Т.36. – С.1062-1069.
2. Щербань М.Г. Анодное окисление гипофосфита натрия и механизм действия стабилизирующих добавок. Дисс. ... кан. хим. наук. Пермь, 2000. 203 с.
3. Breiter M.B. Dissolution and adsorption of hydrogen at smooth Pd wires at potential of alpha phase in sulfuric acid solution // J. Electroanal. Chem. 1977. V.81. P. 275-284.
4. Коровин Н.В. О сорбции водорода металлами при анодных процессах // Электрохимия. 1972. Т.8. №2. – С. 172-179.