

- Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V., Romyantseva K.E. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 8. P. 47-50 (in Russian).
6. Бахчисарайцян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия. 1990. 304 с.;
Bakhchisarayatsyan N.G., Borisoglebskiy Yu.V., Burkat G.K. Practicum on applied electrochemistry. L: Khimiya. 1990. 304 p. (in Russian).
7. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 416 с.;
Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Corrosion and protection from corrosion. M.: FIZMATLIT. 2010. 416 p. (in Russian).

УДК 541.138

А.В. Колесников

КАТОДНЫЕ И АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

(Челябинский государственный университет)
[e-mail:avkzinc-gu@yandex.ru](mailto:avkzinc-gu@yandex.ru)

Исследованы катодные и анодные процессы в растворах сульфата цинка в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и фоновых растворов сульфата натрия в широкой области потенциалов. Показано, что анионные ПАВ увеличивают анодный ток, а катионные уменьшают. Дано объяснение величины анодного тока в присутствии анионоактивных ПАВ и снижению в присутствии катионоактивных ПАВ. Экспериментальными данными и термодинамическими расчетами показано, что причина отсутствия влияния ПАВ на величины катодного тока для электролитов с фоновым раствором сульфата натрия, вероятно, связана с процессами восстановления сульфатов.

Ключевые слова: катодные и анодные процессы, сульфат цинка, ПАВ, катодный ток

ВВЕДЕНИЕ

Исследованиям электроосаждения цинка из сульфатных растворов посвящены многочисленные работы [1-7]. В [1] изучено влияние поверхностно-активных высокомолекулярных флокулянтов, имеющих различную величину и плотность заряда, на процесс электровосстановления цинка с использованием хронопотенциометрических данных и поляризационных кривых. В работе [2] проведен расчет токов обмена по результатам катодной поляризации при снятии хронопотенциометрических кривых. Изучено влияние на электрохимические процессы добавки анионного поверхностно-активного вещества (АПАВ) лигносульфоната. Показана возможность эффективного использования лигносульфоната в смеси с костным клеем в процессе электролиза цинка.

В монографии [8] указывается, что для уменьшения объемного сопротивления раствора и уменьшения емкостного тока следует проводить электрохимические исследования при концентрации

фоновых растворов не менее 0,5 моль/л. Галус З. отмечает [9], что для исключения возможности миграционного переноса в исследуемый раствор вводится основной электролит в концентрации, превышающей, по крайней мере, на два порядка концентрацию деполяризатора.

В литературе к настоящему времени недостаточно освещен вопрос влияния катионо- и анионоактивных ПАВ, используемых на электролитных заводах для улучшения показателей электролиза и отстаивания пульпы, на катодные и анодные процессы. Отсутствуют данные влияния при этом фоновых растворов, используемых для исключения миграционного переноса в электродном процессе.

Целью настоящей работы было изучение катодных и анодных процессов в растворах сульфата цинка в присутствии ПАВ и фоновых растворов сульфата натрия в области потенциалов от -400 до -1400 мВ по стандартному водородному электроду.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Изучение катодных и анодных процессов проводили в растворах сульфата цинка 0,25 моль/л и на сульфатном электролите, содержащем 0,005-0,025 ZnSO₄ и 0,5 моль/л Na₂SO₄. Хронопотенциометрические, потенциостатические и гальваностатические измерения, снятие поляризационных кривых в динамическом режиме проводили без перемешивания электролита при комнатной температуре (~25 °С) на потенциостате-гальваностате IRC-Pro с использованием трехэлектродной ячейки. Рабочий электрод выполнен из цинка с площадью контакта с раствором 0,35 см², вспомогательный (анод) – из платиновой пластинки, электрод сравнения – хлоридсеребряный. Электроды перед работой шлифовали на плотной фильтровальной бумаге, обезжировали этиловым спиртом, промывали водой. Вспомогательный электрод протравливали в растворе азотной кислоты (1:2 = кислота:вода) в течение 5 с и интенсивно промывали дистиллированной водой. Данные потенциалов представлены в шкале стандартного водородного электрода (СВЭ) и в шкале по хлоридсеребряному электроду сравнения (Ag/AgCl).

В качестве АПАВ использовали лигносульфонат (ТУ 13-0281036-15), который является водорастворимым производным природного полимера лигнина, а также флокулянт бесфлок К4034, производное акриламида. В лигносульфонате реакционноспособными группами является сульфогруппы, а в флокулянте – карбоновые группы, заряд которых нейтрализуется ионом натрия. В качестве катионоактивного вещества (КПАВ) использовали флокулянт бесфлок К6645 – продукт сополимеризации акриламида с производными метилхлорида, в котором аминогруппа нейтрализуется ионом хлора [1-3]. Используемые ПАВ являлись порошкообразными сыпучими материалами, хорошо растворимыми в воде. Приготовленные водные растворы с концентрацией 2,5 г/л (для флокулянтов) и 20 г/л (для лигносульфоната) дозировали в электролиты при проведении электрохимических исследований в количестве 50-80 мг/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены поляризационные кривые, полученные в динамическом режиме в области потенциалов с -400 до -1400 мВ (СВЭ). На рис. 2 и 3 – величины катодной и анодной плотности тока, полученные при потенциалах -1400 и -400 мВ на электролитах, содержащих добавки анионо- и катионоактивных ПАВ. В обоих случаях использовали электролит, содержащий 0,25 моль/л сульфата цинка.

При проведении электрохимических измерений на нейтральном электролите (рН 6,8–6,9) состава: 0,005–0,025 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄ было определено отрицательное влияние сульфата натрия на величину разряда цинка. Из поляризационных кривых в области потенциалов от -1000 до -1400 мВ (СВЭ) видно (рис. 4), что ток разряда катионов цинка вплоть до потенциала -1170 до -1180 мВ заторможен. При дальнейшем повышении потенциала в отрицательную сторону ток возрастает за счет разряда на катоде как цинка, так и сульфатов.

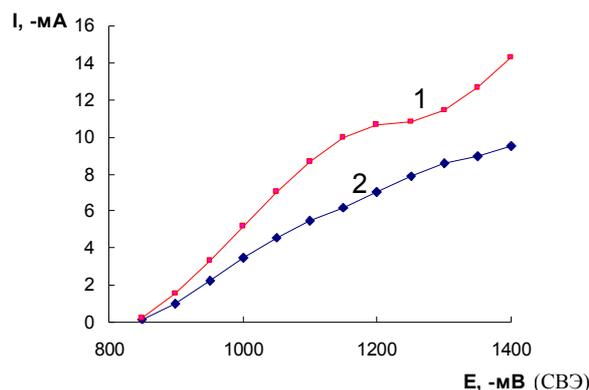


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Электролиты – 0,25 моль/л раствор сульфата цинка: 1 – раствор с добавкой анионного флокулянта 50 мг/л бесфлок К4034, 2 – раствор с добавкой катионного флокулянта 50 мг/л бесфлок К6645

Fig. 1. Polarization curves taken at a rate of potential sweep of 5 mV/s. Electrolytes - 0.25 mol/l of zinc sulphate solution: 1 – the solution with addition of 50 mg/l of flocculant of besfloc K4034, 2 – the solution with addition of 50 mg/l of flocculant of besfloc K6645

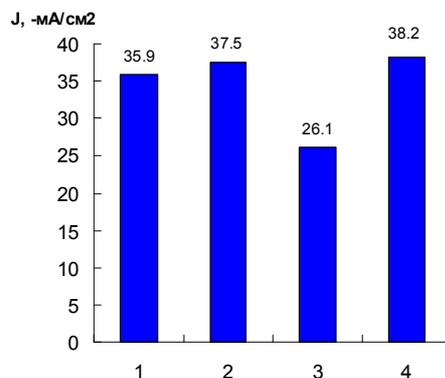


Рис. 2. Плотность катодного тока при потенциале -1400 мВ (СВЭ) для электролитов: 1 - 0,25 моль/л исходного раствора сульфата цинка, 2 - раствор с добавкой 50 мг/л флокулянта бесфлок К4034, 3 - добавка 50 мг/л флокулянта бесфлок К6645, 4 - добавка 80 мг/л лигносульфоната

Fig. 2. The cathodic current density at a potential of -1400 mV (SHE) for the electrolytes: 1 – 0.25 mol/l stock solution of zinc sulfate, 2 - the solution with addition of 50 mg/l of flocculant of besfloc K4034, 3 - the addition of 50 mg/l of flocculant of besfloc K6645, 4 - the addition of 80 mg/l of lignosulphonate

О восстановлении сульфатов на катоде свидетельствуют данные поляризационной кривой раствора сульфата натрия (0,5 моль/л) в дистилли-

рованной воде (табл. 1). Показано, что плотность катодного тока в присутствии дистиллированной воды от 20 до 100 раз ниже, чем в случае водного раствора сульфата натрия в исследуемой области потенциалов -1050-1250 мВ (СВЭ).

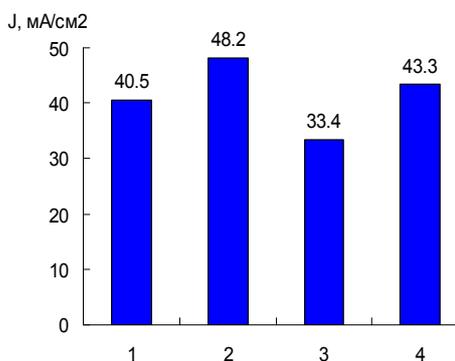


Рис. 3. Плотность анодного тока при потенциале -400 мВ (СВЭ) для электролитов: 1 - 0,25 моль/л исходного раствора сульфата цинка, 2 - раствор с добавкой 50 мг/л флокулянта бесфлок K4034, 3 - добавка 50 мг/л флокулянта бесфлок K6645, 4 - добавка 80 мг/л лигносульфоната

Fig. 3. The anode current density at a potential of -400 mV (SHE) for the electrolytes: 1 - 0.25 mol/l of stock solution of zinc sulfate, 2 - the solution with addition of 50 mg/l of flocculant of besfloc K4034, 3 - the addition of 50 mg/l of flocculant of besfloc K6645, 4 - the addition of 80 mg/l of lignosulphonate

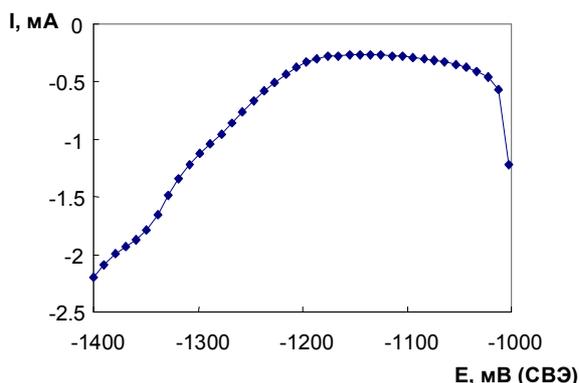


Рис. 4. Поляризационная кривая для раствора 0,025 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄ при скорости развертки 5 мВ/с
Fig. 4. The polarization curve for a solution of 0.025 mol/l of ZnSO₄ + 0.5 mol/l of Na₂SO₄ at a scan rate of 5 mV/s

Таким образом, при потенциалах выше равновесного стандартного электродного потенциала для цинка ($E_0 = -763$ мВ) в водных растворах сульфата натрия, как видно из данных табл. 1, может возникать катодный ток, возрастающий до -8 мА/см² при приближении к потенциалу -1400 мВ. С большой вероятностью возрастание тока связано с процессами восстановления сульфатов. В соответствии с данными для электродных процессов [10] в водных нейтральных средах возможно протекание реакции восстановления сульфатов до сульфитов (1). Стандартный электродный потенциал реакции (1) составляет ($E_{0,1} = -0,93$ В).

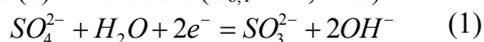


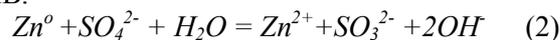
Таблица 1

Результаты катодной поляризации 0,5 моль/л водного раствора сульфата натрия и дистиллированной воды

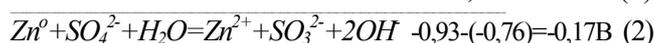
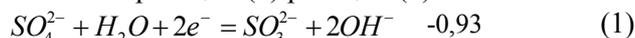
Table 1. Results of cathodic polarization of 0.5 mol/l sodium sulfate aqueous solution and distilled water

E, - мВ (СВЭ)	Плотность тока, - мА/см ²	
	0,5 моль/л Na ₂ SO ₄	Дистиллированная вода
1000	0	0
1050	0,220	0,002
1100	0,227	0,003
1150	0,304	0,006
1200	0,474	0,016
1250	1,566	0,078
1300	3,517	-
1350	6,131	-
1380	7,982	-

В то же время при катодном разряде цинка в фоновом растворе сульфата натрия нельзя исключать реакцию (2), которая протекает при более положительных потенциалах. При этом сульфатная группа может реагировать со свежесаженым цинком, уменьшая токи разряда, что показано на рис.4 в области потенциалов от -1000 до -1180 мВ.



Ниже приведен термодинамический расчет электродного потенциала реакции (2) по справочным данным стандартных потенциалов для реакций $Zn^{2+} + 2e^- = Zn^0$ (3) $E_{0,3} = -0,76$ В и реакции (1). Для расчета потенциала реакции (2) проводим вычитание из реакции (1) реакции (3).



Расчет константы равновесия реакции (2) по известным термодинамическим формулам ($\Delta G = -nFE_{0,2}$ и $\ln K_p = -\Delta G/RT$) дает $K_p = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Несмотря на полученные невысокие значения константы равновесия восстановления сульфатов металлическим цинком при соотношениях в растворах электролитах количеств сульфатной группы и ионов цинка (20–100 к 1), протекание реакции (2) возможно, о чем свидетельствуют экспериментальные данные.

Полученные поляризационные кривые в динамическом режиме для электролитов с фоновым раствором сульфата натрия при скорости развертки 5; 20 и 50 мВ/с в области потенциалов от -1000 до -1400 мВ (Ag/AgCl) и значения катодного тока, снятые в потенциостатическом режиме, дали следующие результаты (табл. 2,3). Суммарный катодный ток (табл. 3) рассчитывали при пяти по-

тенциалах через каждые 50 мВ в области от -1100 до -1300 мВ (Ag/AgCl) в течение 30 с, а затем их усредняли.

Таблица 2

Средние данные катодного тока (при -1400 мВ) и анодного тока (при -1000 мВ) для трех скоростей разверток потенциала 5; 20; 50 мВ/с, полученные на растворе 0,0125 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄
Table 2. Average cathodic current data (at -1400 mV) and the anode current (at -1000 mV) for three potential sweep velocity - 5; 20; 50 mV/s, obtained using a solution of 0.0125 mol/l of ZnSO₄ + 0.5 mol/l of Na₂SO₄

Электролит	Плотность катодного тока, мА/см ²	Плотность анодного тока, мА/см ²
Без ПАВ	-1,16	6,79
50 мг/л бесфлок К4034	-1,16	6,92
50 мг/л бесфлок К6645	-1,13	4,78

Таблица 3

Суммарные результаты катодного тока, снятые в потенциостатическом режиме в области потенциалов от -1000 до -1300 мВ (Ag/AgCl) во временном интервале 30 с, полученные на растворе 0,0125 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄

Table 3. Total results of the cathode current which were obtained in potentiostatic mode in the potential range from 1000 to -1300 mV (Ag/AgCl) in a time interval of 30 s obtained in solution of 0.0125 mol/l of ZnSO₄ + 0.5 mol/l of Na₂SO₄

Электролит	Плотность катодного тока, мА/см ²
Без ПАВ	-0,58
50 мг/л бесфлок К4034	-0,64
50 мг/л бесфлок К6645	-0,54

Из приведенных в табл. 2,3 данных видно, что для электролита сульфата цинка с фоновым раствором сульфата натрия при высоком катодном потенциале -1400 мВ (Ag/AgCl) практически отсутствует разница в плотностях тока для трех электролитов. В то же время при потенциалах ближе к равновесному стандартному потенциалу цинка наблюдается положительное влияние анионоактивной добавки и отрицательное катионоактивной, как и для электролитов сульфата цинка без фонового раствора Na₂SO₄.

Согласно электрохимической теории [11], катионный поверхностно активный флокулянт бесфлок К6645 при наличии специфической адсорбции должен увеличивать катодную поляризацию разряда цинка в связи с возрастанием диффузионного потенциала ϕ_1 :

$$-\Delta\varphi = \text{const} + \phi_1 + \frac{2RT}{F} \ln i_K,$$

что согласуется с полученными нами экспериментальными данными. Анионоактивный бесфлок К4034 в свою очередь должен уменьшать катодную поляризацию и тем самым увеличивать плотность катодного тока.

Таким образом, изучение катодного осаждения цинка с фоновым раствором сульфата натрия ограничено областью потенциалов, связанной с восстановлением сульфатной группы, содержание которой в мольных единицах для исключения миграционных токов должно быть выше содержания цинка в более чем 100 раз.

В области анодных потенциалов сульфаты не участвуют в электродных процессах. В этом случае картина влияния поверхностно-активных веществ с разным зарядом для электролитов двух составов: 0,25 моль/л раствора сульфата цинка и 0,0125 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄ незначительно отличается.

Возрастание анодного тока в присутствии органической анионной поверхностно-активной добавки можно связать с процессом взаимодействия карбоновых и сульфатных групп ПАВ с ионами цинка с образованием комплексов R – (Zn²⁺)_n, обладающих дипольным моментом (R – органическая часть ПАВ, включая реакционные сульфогруппы или карбоновые группы). В электрическом поле эти комплексы направляются к рабочему электроду (катоду), уменьшая концентрацию цинка в анодной области, что ведет к возрастанию анодного тока. В свою очередь, влияние катионоактивного флокулянта бесфлок К6645 в анодном процессе можно связать с блокировкой поверхности (эффект Лошкарева) [12], что замедляет растворение металла на цинковом аноде.

ВЫВОДЫ

1. Проведено изучение катодных и анодных процессов в растворах сульфата цинка в присутствии ПАВ и фонового раствора сульфата натрия в широкой области потенциалов от -400 до -1400 мВ.

2. При проведении электрохимических исследований на двух составах растворов: 0,25 моль/л ZnSO₄ и 0,005–0,025 моль/л ZnSO₄ + 0,5 моль/л Na₂SO₄ показано, что анионоактивные ПАВ увеличивают анодный ток, а катионоактивные уменьшают.

3. Отмечено, что увеличение величины анодного тока в присутствии анионоактивных ПАВ связано с возможным образованием с ионами цинка комплексов, уменьшая при этом концентрацию цинка в анодной области. Снижение анодного тока в присутствии катионоактивных ПАВ можно связать с блокировкой поверхности (эффект Лошкарева).

4. Экспериментальными данными и термодинамическими расчетами показано, что причина отсутствия влияния ПАВ при высоких отрицательных потенциалах на величины катодного тока для электролитов с фоновым раствором сульфата натрия связана с возможными процессами восстановления сульфатов на осажденном металлическом цинке и на катоде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников А.В. // Вестн. СГТУ. 2014. Т. 3. № 76. С. 47-52; Kolesnikov A.V. // Bestn. SGTU. 2014. V. 3. N 76. P. 47-52 (in Russian).
2. Колесников А.В. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 40. № 12. С. 110-116; Kolesnikov A.V. // Butlerov Soobshcheniya. 2014. V. 40. N 12. P. 110-116 (in Russian).
3. Колесников А.В., Казанбаев Л.А., Козлов П.А. // Цвет. металлы. 2006. № 8. С. 24-28; Kolesnikov A.V., Kazanbaev L.A., Kozlov P.A. // Tsvetnye metally. 2006. N 8. P. 24 – 28 (in Russian).
4. Минин И.В., Соловьева Н.Д. // Вестн. СГТУ. 2013. Т. 1. № 69. С. 57-62; Minin I.V., Solovyova N.D. // Bestn. SGTU. 2013. V. 1. N 69. P. 57-62 (in Russian).
5. Медведев Г.И., Янчева Е.А. // Электрохимия. 1991. № 10. С. 1231-1235; Medvedev G.I., Yancheva E.A. // Elektrokimiya. 1991. N 10. P. 1231-1235 (in Russian).
6. Медведев Г.И., Макрушин Н.А., Хамуньела В. // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 8. С. 1276-1281; Medvedev G.I., Makrushin N.A., Hamunela V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2007. V. 80. N 8. P. 1276-1281 (in Russian).
7. Титова В.Н., Казаков В.А., Явич А.А. // Электрохимия. 1996. № 5. С. 562-569; Titova V.N., Kazakov V.A., Yavich A.A. // Elektrokimiya. 1996. N 5. P. 562-569 (in Russian).
8. Гороховская И.И., Гороховский В.М. Практикум по электрохимическим методам анализа. М.: Высш. шк. 1983. 192 с.; Gorokhovskaya I.I., Gorokhovskiy V.M. Workshop on electrochemical methods of analysis. M.: Vyssh. Shkola. 1983. 192 p. (in Russian).
9. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир. 1974. 552 с.; Galyus Z. Theoretical foundations of electrochemical analysis. M.: MIR. 1974. 552 p. (in Russian).
10. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. М.: Высш. шк. 1968. 359 с.; Kudryavtsev A.A. Preparation of chemical equations. M.: Vyssh. Shkola. 1968. 359 p. (in Russian).
11. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия. 1974. 567 с.; Skorchelletti V.V. Theoretical electrochemistry. L.: Khimiya. 1974. 567 p. (in Russian).
12. Осипова Е.А., Зайцев Н.К., Федулов Д.М., Дедов А.Г. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. Т. 45. № 6. С. 405-409; Osipova E.A., Zaitsev N.K., Fedulov D.M., Dedov A.G. // Vestn. Mosk. Univ. Ser.2. Khimiya. 2004. V. 45. N 6. P. 405-409 (in Russian).

УДК 541.138.2

В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин

АНОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА СИЛИЦИДАХ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

(Пермский государственный национальный исследовательский университет)
e-mail: ashein@psu.ru

Методами поляризационных и импедансных измерений исследованы кинетические закономерности реакции выделения кислорода на моносилицидах железа, кобальта и никеля в растворах (0,1-5,0) М NaOH. Определены величины $dE/dlgi$, $dlgi/dpH$, dE/dpH . Установлено, что выделение кислорода на FeSi-, CoSi- и NiSi-электродах в щелочном электролите имеет закономерности, характерные для Fe-, Co- и Ni-электродов соответственно.

Ключевые слова: реакция выделения кислорода, силицид железа FeSi, силицид кобальта CoSi, силицид никеля NiSi, щелочной электролит, импеданс

Анодное образование кислорода имеет большое теоретическое и практическое значение [1]. Исследованию механизма и кинетических закономерностей реакции выделения кислорода

(р.в.к.) на разных металлах посвящено значительное количество работ [2-4]. Широко изученными в этом отношении материалами являются металлы группы железа [5-10].