

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕДОКС-ПРОЦЕССОВ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ольга КОВАЛЕВА

Научно-исследовательский центр прикладной и экологической химии

Sunt prezentate cercetările de polarizare, efectuate în condiții de reînnoire mecanică a suprafeței Pt-ei și microelectrodului de grafit pe calea tăierii stratului de lipire a lor, nemijlocit în soluțiile cercetate. Cercetările de polarizare într-un interval larg de potențiale au permis stabilirea diapazonului de potențial la care au loc reacțiile electrodeice $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$, $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0$ и $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$. S-a demonstrat că prima dintre aceste reacții, care asigură regenerarea electroliților de depunere a fierului, are loc în intervalul valorilor medii de potențial, egal ~ 1 V cu randamentul de curent de aproape 100%. Aceasta face posibilă preîntâmpinarea deversărilor electroliților uzați de depunere a fierului pe calea regenerării lor electrochimice și stabilizării regimului lor de lucru pentru obținerea depunerilor de fier calitative.

The results are presented of polarization studies conducted in the conditions of mechanical renovation of Pt and graphite microelectrodes' surface by cutting the thin layer directly in the studied solutions. The research carried out in the broad potentials area made it possible to establish the potentials corresponding to the running of electrode reactions $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$, $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0$ and $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$. It was shown that the first of these reactions which ensures the iron-coating electrolytes regeneration, proceeds within the potential range of about ~ 1 V, with the current yield close to 100 %. This enables to prevent the discharges of used iron electrolytes, providing instead the electrochemical regeneration of their composition and stable operation conditions, in order to obtain the good quality iron coatings.

Введение

При практическом применении железосодержащие электролиты на основе двухвалентного железа подвержены быстрому окислению вследствие накопления в них ионов Fe(III), протекающему в результате редокс-процессов в водных растворах за счет кислорода воздуха и анодных процессов окисления. Это ухудшает их работоспособность и сдерживает развитие этой технологии. Введение стабилизирующих добавок преимущественно органической природы недостаточно эффективно, так как продукты их деструкции, внедряющиеся в состав осаждаемых покрытий, ухудшают их качество. Вместе с тем, в литературе недостаточно описаны целевые поляризационные исследования электрохимических реакций восстановления ионов Fe(III) до Fe(II), что позволило бы разработать безреагентную технологию регенерации таких электролитов и стабилизации условий получения качественных покрытий. Это определило актуальность проблемы и необходимость постановки предпринятых нами исследований.

Электродные процессы, связанные с восстановлением металлического железа из его двухвалентного состояния, изучены достаточно хорошо [1-4]. Однако поляризационные исследования проведены, в основном, в области потенциалов от -0,5 до -0,85 В, обуславливающих получение качественных покрытий железом, и включают измерения в присутствии разнообразных добавок в растворах солей железа различной концентрации, природы и кислотности. Вместе с тем, кинетика и механизм электродных процессов, протекающих в тех же растворах в области более положительных потенциалов, практически не изучены, так как в этих условиях еще не происходит выделение металлического железа. Именно изучение этих режимов и позволит оценить возможности электрохимического восстановления работоспособности отработанных окисленных железосодержащих электролитов для предотвращения их сбросов с одновременным повышением стабильности их работы и улучшением качественных показателей покрытий железом и его сплавами с другими металлами.

Методика поляризационных исследований

Поляризационные исследования проводили с помощью устройства с механическим обновлением поверхности электрода (рис. 1), разработанного в ИХТТиМС СО РАН, основанного на срезании тонкого слоя металла непосредственно в растворе [5]. Срезание заданного слоя электродной поверхности осуществляется поворотным цилиндрическим блоком 6 с рубиновым резцом 5. Обновление поверхности электрода достигается посредством выдвигания его на 2-5 мм ниже платиновой втулки 9, при этом выступающая часть электрода срезается рубиновым резцом заподлицо с нижней поверхностью платиновой втулки.

Поворот блока с резцом обеспечивает срезание слоя металла вместе с оболочкой. Применением плотной посадки катода в платиновую втулку, имеющую острые режущие кромки, достигается точное срезание электрода с оболочкой и исключается косой срез либо срез только оболочки электрода и обнажение боковой поверхности. Все части устройства, погружаемые в исследуемые растворы, выполняются из химически стойких материалов (тефлон, платина, титан).

Плоскостность среза электрода обеспечивалась заточкой резца с задним и передним углами соответственно 5° и 20° . Визуальными признаками качественного срезания и нормальной работы узлов подачи служило образование свернутых в трубочку стружек. Воспроизводимость результатов исследования проверяли снятием 7-10 раз вольтамперметрических кривых до многократного совпадения данных. При этом применяли микроэлектроды из платины и графитового волокна диаметром 0,5 и 1,5 мм. Использование графитового электрода обусловлено применением в наших исследованиях углеродных волокнистых материалов, а применение платинового электрода – необходимостью сравнения и объяснения результатов исследований с имеющимися в литературе сведениями об изучении аналогичных процессов на инертной поверхности электродов, а также поиска путей повышения эффективности электрохимических процессов восстановления металлов из водных сред.

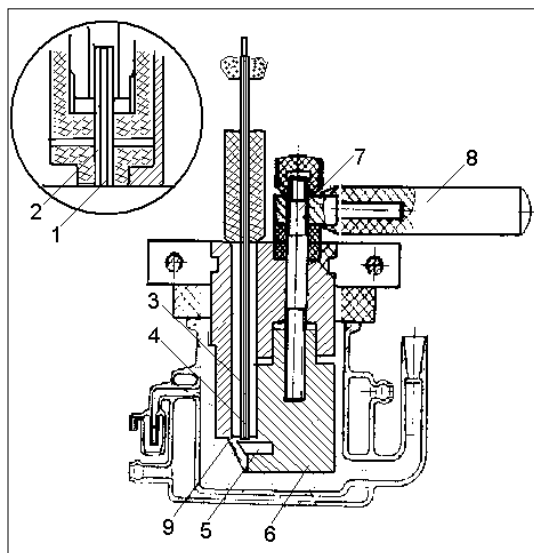


Рис.1. Схема устройства для механического обновления поверхности микроэлектрода:
1 – катод; 2 – тефлоновая оболочка; 3 –металлический стержень;
4 – тефлоновая изолирующая гайка; 5 – рубиновый резец;
6 – поворотный цилиндрический блок; 7 – микровинт; 8 – рукоятка; 9 – платиновая втулка.

Стеклянная ячейка, в которой проводились исследования, предусматривала термостатирование. Электродные пространства в ячейке не разделялись. Чтобы предотвратить влияние продуктов анодной реакции при исследовании особенностей катодного процесса, в качестве анода использовали платиновую пластину, площадь которой во много раз превышала катодную поверхность. Таким образом, анодная плотность тока составляла около $1/1000$ части катодной. Это обеспечивало практически полное отсутствие выделения кислорода и окисление электролита.

При поляризационных исследованиях применяли трехэлектродную схему подключения, при этом в качестве электрода сравнения был выбран хлорсеребряный электрод, помещаемый в объем электролита без использования капилляра Лuggина, поскольку, согласно данным (6), омическим падением напряжения в данном случае можно пренебречь, так как оно локализуется в небольшой зоне электрода, сопоставимой с его радиусом. Поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме снимали в интервале скоростей развертки потенциала $0,5-200$ мВ/с с помощью полярографа РА 2.

Выход по току реакций $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ и $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0$ определяли в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата П-5848 при температуре $293 \pm 0,1$ К на стационарном электроде. Кривые $j-\tau$ регистрировались на самописце типа КСП-4. Катодом служила сетчатая платина либо перфорированный графит, анодом – платиновая пластина. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный полуэлемент. Применяли ячейку с разделенными стеклянным фильтром анодным и катодным пространствами. Расчет производили по формуле:

$$\text{ВТ} = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V \cdot 26,8}{j \cdot \tau \cdot \mathcal{E}} \cdot 100\%,$$

где \mathcal{E} – эквивалент металла, г; 26,8 – количество электричества, пошедшего на восстановление 1 г-экв вещества (постоянная Фарадея), г·А/ч.

Общее количество электричества, прошедшего через раствор, находили гравиметрическим методом по массе бумаги, занимаемой площадью графиков j - τ , полученных в потенциостатических условиях, когда сила тока изменялась с изменением времени электролиза.

Концентрацию ионов Fe(III) определяли титрованием аскорбиновой кислотой в присутствии роданида по описанному выше методу. Для определения выхода по току металлического железа количество электроосажденного металла определяли двумя методами: по изменению массы катода, а также бихроматометрическим титрованием в присутствии дифениламина химически растворенного катодного осадка в соляной кислоте. Выход по току водорода рассчитывали как разницу от 100 % суммы выходов по току реакций $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ и $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0$.

Исследование электродных процессов в системе Fe(III)/Fe(II)/Fe⁰

Проведенные расчеты показали, что в реальных условиях электролиза как в концентрированных растворах электролитов и травильных растворах, так и в промывочных сточных водах под действием некоторых факторов протекает ряд редокс-процессов, приводящих к окислению ионов Fe(II) в растворе и накоплению в них ионов Fe(III). Наличие последних из них вносит существенные изменения в характер электродных процессов. Так, расчеты показывают, что в реальном электролите железнения с концентрациями ионов Fe(II) 2,5 моль/л, Fe(III) $1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л при pH=1,0, согласно уравнению

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0,771 + 0,059 \lg[\text{Fe(III)}/[\text{Fe(II)}],$$

равновесный потенциал составляет +0,644 В. Для реакции $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0$ его значение, рассчитанное по уравнению

$$E_{\text{Fe(II)/Fe}^0} = -0,44 + 0,059 \lg[\text{Fe(II)}/[\text{Fe}^0],$$

равно -0,313 В. Как показали расчеты, разница между потенциалами, соответствующими началу протекания реакций $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ и $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0$, составляет около 1 В. Следовательно, восстановление ионов Fe(III) до Fe(II), т.е. реакция, которая с точки зрения процесса регенерации электролитов железнения представляет наибольший интерес, протекает в достаточно широком интервале потенциалов. Помимо этих электродных процессов возможно также восстановление ионов водорода.

Из теории работы трехмерных электродов известно [7], что процесс выделения водорода отрицательно влияет на восстановление ионов металлов, прежде всего из-за блокирования пор электрода и снижения поляризуемости внутренних областей электрода. Согласно уравнению

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -2,303 \frac{RT}{F} \text{pH} = -0,06 \text{ В},$$

расчетный равновесный потенциал этой реакции расположен между равновесными потенциалами системы Fe(III)/Fe(II) и Fe(II)/Fe⁰. Очевидно, что в реальных условиях потенциалы этих реакций будут несколько смещены. Без наложения внешнего тока эту систему будет характеризовать стационарный потенциал, на который также оказывает влияние равновесие реакции $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$.

При электрохимической регенерации электролитов железнения на плоских электродах происходит не только восстановление ионов Fe(III) до Fe(II), но и осаждение металлического железа и выделение водорода. Это приводит к дополнительному расходу электроэнергии. Поэтому изучение особенностей протекания электродных реакций при такой «проработке» электролитов железнения позволяет найти оптимальные условия проведения данного процесса.

Для установления закономерностей протекания катодных процессов проводились экспериментальные исследования на твердых электродах с механически обновляемой поверхностью. Предварительно было установлено, что в используемых растворах время выдержки электрода после среза от 0 до 5 мин. незначительно (в пределах 5-10 мВ) влияет на ход поляризационных кривых, в отличие, например, от некоторых условий работы таких электродов в присутствии комплексообразующих веществ [8]. Это позволило в дальнейшем проводить измерения независимо от времени, прошедшего после среза электрода, хотя в наших экспериментах оно не превышало 0,5 мин.

Поляризационная кривая (рис.2) характеризуется участком «ab», относящимся к анодной поляризации. Потенциал в точке «b» соответствует стационарному значению E_{cm} и в указанных условиях равен +0,643 В, что хорошо совпадает с расчетным значением $E_{равн.}$ для реакции $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$. Вместе с тем, величина E_{cm} имеет нестабильный характер и изменяется в пределах от 5 до 10 мВ, что, по-видимому, может быть связано с наличием кислорода в электролите за счет попадания в него воздуха.

Участок поляризационной кривой «bc» связан, вероятно, с переходом $\text{Fe(III)} \leftrightarrow \text{Fe(II)}$ с преобладанием прямой реакции. В неравновесных условиях, когда происходит резкое смещение потенциала при быстром снятии поляризационной кривой, в области «bc» образуется пик, величина которого зависит от скорости

развертки потенциала, т.е. от степени неравновесного процесса. Участок кривой, соответствующий площадке «*cd*», может быть отнесен к предельному току восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) в растворе.

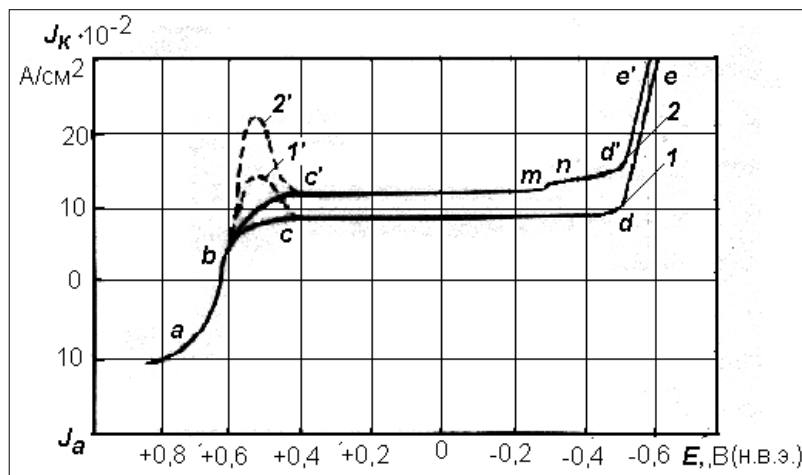


Рис.2. Общий вид потенциодинамических поляризационных кривых на графитовом (1, 1') и платиновом (2, 2') микроэлектродах.

Условия съемки: 1, 2 – стационарные; 1', 2' – при скорости развертки потенциала 5 мВ/с.
Состав электролита, моль/л: Fe(II) – 2,5; HCl – 0,1; Fe(III) – 0,02 (крив. 1, 1') и 0,03 (крив. 2, 2').

Участок поляризационной кривой «*d'e'*», начиная с потенциалов (-0,4)...(-0,45)В, относится к началу электрохимического восстановления металлического железа. Вместе с тем, независимость величины площадки предельного тока от pH раствора и изменение ее высоты с концентрацией ионов Fe(III) может свидетельствовать о том, что известная интерпретация, относимая к выделению водорода, не может быть однозначно применена в данном случае.

Необходимо отметить некоторую разницу в ходе поляризационной кривой, снятой на платиновом электроде, по отношению к графитовому (рис.2, крив. 1 и 2). При потенциалах (-0,45)-(-0,5)В на участке кривой «*mn*» наблюдается небольшой подъем, который приобретает на участке «*nd*» более плавный характер, переходя в области «*d'e'*» в более резкий подъем. Наличие такого участка на платиновом электроде может быть обусловлено специфическими особенностями его поверхности в результате выделяющегося водорода и связано с адсорбцией водорода в присутствии металлического железа, выделяющегося при этих потенциалах. Вместе с тем, на графитовом электроде такой небольшой подъем отсутствует, вплоть до начала выделения металла при потенциале $-0,6 \pm 0,05$ В.

При уменьшении концентрации ионов Fe(III) в электролите высота горизонтальной площадки на поляризационной кривой соответственно снижается (рис.3). В отсутствие ионов Fe(III) горизонтальный участок кривой совпадает с нулевым значением тока.

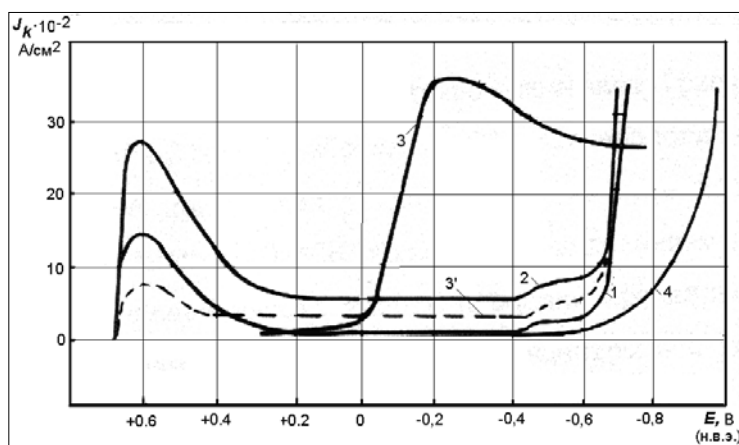


Рис.3. Поляризационные кривые на платиновом (крив. 1-3, 3') и графитовом (крив. 4) электроде в электролитах состава, моль/л:
1 – Fe(II) – 2,5; HCl – 0,1. 2 – то же + Fe(III) – 0,02;
3 – HCl – 0,1; 3' – HCl – 0,1 + Fe(III) – 0,01; 4 – HCl – 0,1.

Кривая 3 соответствует выделению водорода на платиновой поверхности в отсутствии ионов железа. Резкий подъем кривой почти совпадает с равновесным потенциалом выделения водорода на платине, что подтверждает известные данные о низком перенапряжении его выделения в этих условиях благодаря высокой склонности платины к хемосорбции водорода [9]. На графитовом электроде в этом же растворе (крив.4) перегиб кривой значительно сдвинут в отрицательную область по сравнению с аналогичным ходом кривой, полученной на платиновом электроде. Эти данные характеризуют более высокую величину перенапряжения выделения водорода на графите, составляющую $0,8 \pm 0,02$ В по отношению к платине в хлоридном электролите. При введении в раствор 0,1 моль/л ионов Fe(III) появляется площадка предельного тока, а резкий подъем тока, объясняемый выделением водорода, на кривой исчезает (рис.3, крив.3'). Отметим, что в [4, 10] аналогичный участок поляризационной кривой вплоть до резкого её перегиба при потенциалах отрицательнее 0,4 В объясняется выделением водорода.

Выходы по току и последовательность катодных реакций

Приведенные выше предварительные расчеты, а также общий вид поляризационной кривой (рис.1) свидетельствуют о возможности протекания в области потенциалов (+0,6)-(-0,5)В нескольких электродных реакций. С целью выявления этих реакций и доли тока, приходящегося на каждую из них, исследовали выход по току каждой из этих реакций.

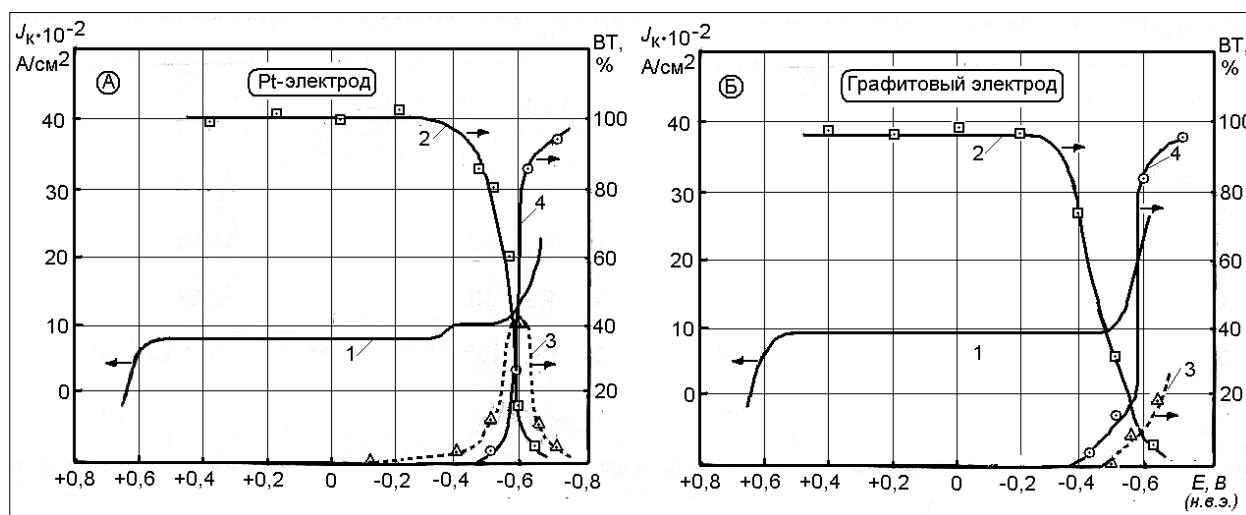


Рис.4. Изменение потенциала (1, 1') и выхода по току (ВТ) реакций:
 $Fe(III) + e \rightarrow Fe(II)$, (крив. 2,2'); $2 H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (крив.3,3'); $Fe(II) - 2e \rightarrow Fe^0$ (крив. 4,4').

Как следует из рис. 4А, выход по току реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ при использовании платинового электрода при потенциалах +0,6 до (-0,2)-(-0,3)В близок к 100%, а при дальнейшей катодной поляризации начинает снижаться. Одновременно начинается выделение водорода (при $E \approx 0$ В), количество которого возрастает. Затраты количества электричества при этом обуславливаются этими двумя конкурирующими процессами вплоть до потенциала начала выделения металла. Вместе с тем, на этом электроде отмечено некоторое количественное возрастание выхода по току реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ свыше 100 %. Возможной причиной этого являются каталитические свойства платиновой поверхности, способствующие образованию атомарного водорода, который, в свою очередь, согласно существующим представлениям [11, 12], может в адсорбированном состоянии являться восстановителем по отношению к ионам Fe(III). Однако доля этой реакции по сравнению с чисто электрохимической реакцией $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ мала и, согласно нашей оценке, находится в пределах 5-7 %.

В этих условиях кривая выхода по току на графитовом электроде (рис.4Б) снижается более резко. По-видимому, это связано с тем, что на поверхности графита не наблюдается эффекта, приводящего к восстановлению железа за счет водорода, и выход по току процесса $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ в области потенциалов до начала выделения металлического железа близок или находится несколько ниже 100 %.

С началом выделения металлического железа при потенциалах (-0,43)-(-0,45)В выход по току процесса восстановления ионов Fe(III) резко падает, оставаясь в пределах лишь нескольких процентов, когда превалирует основная реакция восстановления ионов Fe(II) до металла. Кривая выхода по току водорода в этих условиях на Pt-электроде проходит через максимум и также снижается до значений 5-10 % по мере смещения потенциалов в электроотрицательную область.

Таким образом, последовательность протекания реакций, происходящих при катодной обработке железосодержащего электролита в рассматриваемой нами области потенциалов, можно представить следующим образом. При $E \approx +0,64$ В начинается процесс перехода $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$, который от потенциала $+0,6$ В идет с выходом по току, близким к 100 %. При достижении значения $E \approx 0$ В на платиновой поверхности начинается выделение водорода, становящееся все более интенсивным вплоть до начала осаждения металлического железа. На графитовом же электроде, в отличие от платинового, выделение водорода начинается значительно позже (при потенциале более отрицательном, чем $-0,7$ В), как это следует из поляризационных исследований в растворе HCl (рис.4, крив.4). В условиях осаждения металлического железа на графите потенциал, соответствующий началу выделения водорода, смещается в более положительную область [13].

С учетом вышеизложенного, интерпретация реакций, соответствующих отдельным участкам поляризационной кривой (рис.4), является более обоснованной. Наличие широкой области потенциалов, в которой целевая реакция $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ протекает с высоким выходом по току, близким к 100 %, свидетельствует о возможности эффективного использования метода электрохимического восстановления и стабилизации процессов электролитического железнения.

Влияние материала катода на величину потенциала начала выделения металлического железа

В области отрицательных потенциалов, начиная с $(-0,4) \dots (-0,5)$ В, происходит выделение металлического железа. Обратный ход поляризационной кривой имеет некоторые особенности (рис.5). В области потенциалов на участке «cd» происходит активное растворение металла в виде ионов Fe(II) . При достижении некоторого значения потенциала на участке «de» плотность тока резко падает, что указывает на завершение процесса растворения металла. Далее на участке «ek» устанавливается постоянная плотность тока, которая не изменяется до значений потенциала $\sim (+0,5)$ В. На последующих участках «kl» и «lm» начинается, по-видимому, процесс окисления ионов Fe(II) до Fe(III) .

Высота пика растворения «cde» зависит от количества осадившегося на электроде металлического железа, которое, в свою очередь, пропорционально как величине поляризации электрода, так и времени его выдержки при определенном отрицательном потенциале. Вершина этого пика имеет тенденцию к смещению положительных потенциалов с увеличением количества осажденного железа. Площадь и высота пика растворения могут характеризовать количество осажденного металла, а смещение вершины пика связано, по-видимому, с более длительным временем растворения железа.

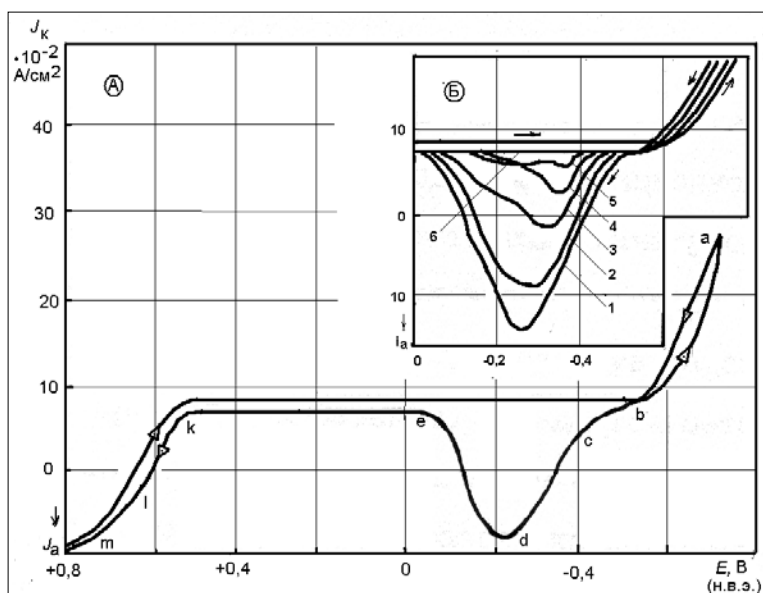


Рис.5. Общий вид циклической $j - E$ кривой (А) и изменение тока при анодной поляризации графитового электрода с железным покрытием (полученном при потенциале $E = -0,63$ В) (Б) в зависимости от времени электроосаждения железа, в с: 1 - 30; 2 - 25; 3 - 20; 4 - 15; 5 - 10; 6 - 5.

Используя особенности обратного хода поляризационной кривой, удалось оценить потенциал, соответствующий началу осаждения металлического железа (рис.6).

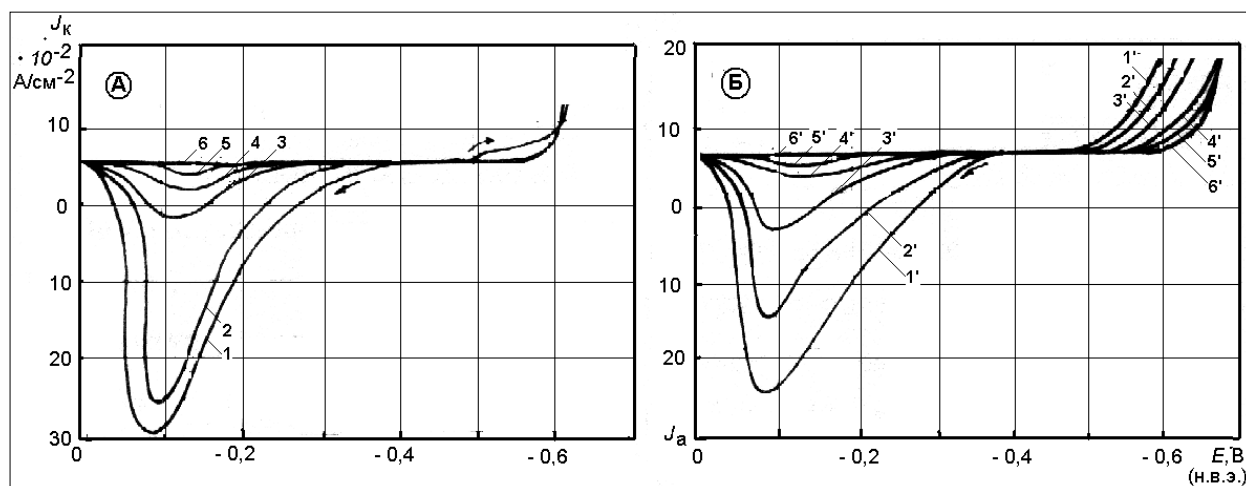


Рис.6. Изменение высоты пика растворения электроосажденного железа ($t_k = 5$ мин) при потенциалах, в В:
 - на Pt-электрoде (A): 1 – (-0,564); 2 – (-0,548); 3 – (-0,540); 4 – (-0,532);
 5 – (-0,518); 6 – (-0,500).
 - на графитовом электрoде (B): 1 – (-0,680); 2 – (-0,664); 3 – (-0,648);
 4 – (-0,632); 5 – (-0,620); 6 – (-0,580).
 Скорость развертки потенциала – 5 мВ/с, T – 295 К.

Для этого задавали развертку потенциалов в отрицательную область и, достигнув заданного значения потенциалов, при котором заведомо осаждается металлическое железо, выдерживали электрод в течение 5 минут при этом потенциале, после чего изменяли направление развертки потенциалов на противоположное, т.е. в положительную область. На поляризационной кривой появлялся пик, соответствующий растворению металлического железа. Учитывая, что величина пика пропорциональна количеству осажденного металла, а следовательно – зависит от потенциала выдержки электрода, последнюю величину уменьшали до получения минимальной высоты пика. При дальнейшем переходе потенциалов в положительную область пик не образовывался, что свидетельствовало об отсутствии осаждаемого металла.

Таким образом удалось установить, что потенциал начала осаждения железа на платиновой подложке в исследуемых условиях (рис.6А) составляет $-0,518 \pm 0,05$ В, а на графитовой подложке (рис.6Б) равен $-0,620 \pm 0,05$ В. Разница в потенциалах выделения железа на различных подложках, как и в потенциалах начала выделения водорода на них, отмеченная нами ранее, характеризует особенности протекания этих реакций на соответствующих материалах, т.е. перенапряжение выделения железа на графите больше, чем на платине.

Очевидно, на величину начала электроосаждения железа ($E_{Fe,0}$) должны оказывать влияние температура, рН раствора, концентрация и другие параметры. С увеличением температуры от 295 до 363 К $E_{Fe,0}$ смещается в электроположительную область на платине до $-0,498 \pm 0,05$ В, на графите – до $-0,597 \pm 0,05$ В. Изменение рН от 1,8 до 0,5 также приводит к смещению $E_{Fe,0}$ в положительную сторону, но это изменение не столь значительно, как при изменении температуры, составляя $-0,512 \pm 0,05$ В и $-0,611 \pm 0,05$ В соответственно. С уменьшением концентрации Fe(II) в электролите от 2,5 моль/л до 1,5 моль/л значение $E_{Fe,0}$ смещается в электроотрицательную область и составляет $-0,628 \pm 0,05$ В на графитовой подложке.

Приведенные значения потенциалов, соответствующих началу электроосаждения железа для изучаемого процесса, являются важными, так как могут характеризовать рабочую область потенциалов для электрохимической регенерации электролитов железнения без выделения твердой фазы металла. При этом в условиях проведения процесса электрохимической регенерации на постоянном токе использование графитовых электродов более предпочтительно, так как $E_{Fe,0}$ смещён в более электроотрицательную область потенциалов.

Область потенциалов, в которой происходит восстановление ионов Fe(III) до Fe(II), ограничена как процессом выделения металла, так и обратным процессом окисления ионов Fe(II). Для определения влияния анодной поляризации на процесс окисления ионов Fe(II) были сняты $j - E$ кривые в области потенциалов от +0,6 до +1,5 В (рис.7).

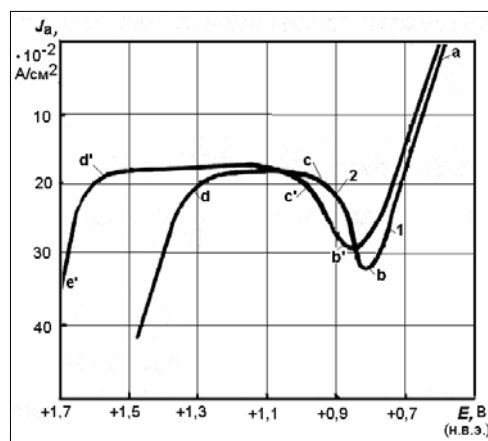


Рис.7. Анодная область поляризационных кривых на платиновом (крив.1) и графитовом (крив.2) электродах.
Условия: $[Fe(II)] - 2,5$ моль/л; $[HCl] - 0,1$ моль/л; $[Fe(III)] - 0,02$ моль/л.
Скорость развертки потенциала – 5 мВ/с.

Полученные зависимости можно интерпретировать следующим образом. Участок «*ab*» связан с неравномерностью процесса окисления избыточного количества ионов $Fe(II)$ по сравнению с первоначальной их концентрацией, накопившихся при выдержке электрода при стационарном потенциале. Участок «*bc*» характеризует нестационарность процесса вследствие снижения концентрации ионов $Fe(II)$. Площадка «*cd*» соответствует предельному току реакции $Fe(II) \xrightarrow{-e} Fe(III)$. При потенциалах $+1,3 \pm 0,05$ В начинается резкий перегиб кривой, обусловленный, по-видимому, интенсивным выделением кислорода.

Как следует из приведенных данных, на графитовом электроде пик, характеризующий неравновесность процесса, сдвинут в область положительных потенциалов по отношению к пику, полученному на платиновом электроде. Высота пика зависит от времени выдержки электрода при стационарном потенциале, как это отмечалось и для катодной поляризации.

На графитовом электроде перегиб кривой, соответствующий выделению кислорода, смещён в положительную область на $0,25-0,3$ В относительно перегиба кривой на платиновом электроде, что можно связать с различным перенапряжением выделения кислорода на этих подложках.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что перенапряжение выделения Fe^0 на графитовой поверхности выше, чем на платиновой, что увеличивает разницу между потенциалами, соответствующими началу протекания целевой и побочной реакции. А это положение свидетельствует о возможности эффективного использования электродов из углеродных волоконистых материалов для проведения целевой электрохимической реакции восстановления ионов $Fe(III)$ до $Fe(II)$ [14].

Заключение

Предпринятые поляризационные исследования с помощью устройства с механическим обновлением поверхности электрода путем среза тонкого слоя металла непосредственно в растворе позволили изучить особенности протекания в железосодержащих растворах электродных реакций $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$, $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^0$ и $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ в широкой области потенциалов. Показано, что первая из этих реакций, способствующая регенерации электролитов железнения, протекает в интервале изменения средних значений потенциалов, равном ~ 1 В. При этом установлено, что выход по току этой реакции близок к 100 %, вплоть до начала выделения металла и водорода, причем последовательность протекания последних двух процессов на платине и графите различна. Это обуславливает возможность предотвращения сбросов отработанных электролитов железнения путем их электрохимической регенерации и стабилизации их работы для осаждения качественных железных покрытий.

Литература:

1. Correlation between the Kinetics of electrolytic Dissolution and Deposition of Iron. 2.The Cathodic Deposition of Iron / F.Hilbert, Y.Miyoshi, G.Eichhorn a.o. // Journ. Of the Electrochem. Soc. – 1971.V.118. – No12. – P.1927-1935.
2. Galus Z., Adams R.N. The investigation of the moderately rapid electrode reactions rotating disc electrodes // The Journ. of Physical Chem. –1963. – V.67. – No 4. – P.866-871.
3. Бабанова Ж.И. Исследование кинетики электроосаждения из стабильных электролитов железнения // Восстановление деталей машин электрохимическим способом. – Кишинев: Штиинца, 1984, с.28-32.

4. Moore D.C.A., Gabe D.R. Operation of ferrous chloride electroforming solution // Trans. Inst. Metal. Finish. –1984. – V.62. – No1. – P.33-40.
5. Бек Р.Ю., Шураева Л.И. Транзиенты потенциала на обновляемом электроде как источник информации о поверхностной концентрации каталитически активных адатомов. // Электрохимия. – 2005. – Т.41. – №4. – С. 460-467.
6. Бек Р.Ю. Исследование электроосаждения золота, серебра и меди из тиомочевинных и цианистых электролитов на обновляемом электроде: Автореф. дисс. ... докт.хим.наук. –М.: МХТИ им.Менделеева, 1978. -32 с.
7. Бек Р.Ю. Перспективы использования электродов с развитой поверхностью в гидromеталлургии // Изв. СО АН СССР. Сер.хим.наук. – 1977. – №14. – Вып.6. – С. 11-20.
8. Лаврова Т.А. Исследование процесса электроосаждения золота из тиомочевинных растворов: Автореф. дисс. ... канд.хим.наук. – М.: МХТИ им.Менделеева, 1972. –16 с.
9. Исследование кинетики осаждения платины и выделение водорода на графитовом катоде из солянокислых растворов / С.С.Марков, Г.А.Серышев, В.Г.Фомичев и др. // Электрохимия. – 1975.-Т.11. – Вып.3. – С. 397-402.
10. Нагирный В.М. Катодное выделение железа из водных растворов без добавок // Укр.хим.журн. – 1966. – Т.32. – №9. – С. 967-970.
11. Кинетика электродных процессов / А.Н.Фрумкин, В.С.Багоцкий, З.А.Июфа и др. –М.:Изд.МГУ, 1952. – 321 с.
12. Балабан-Ирменин Ю.В., Литвинова Л.А. О влиянии ионов водорода на процесс коррозии сталей в кислых средах // Защита металлов. – 1978. – Т.4. – Вып.14. – С.475-477.
13. Исследование механизма выделения водорода на железном катоде / М.Смяловский, Б.Барановский, З.Шклярская-Смяловская и др. // Труды IV Совещания по электрохимии. – М.:Изд-во АН СССР, 1956, с.72-77.
14. Ковалева О.В., Варенцов В.К. Поляризационные исследования восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) в хлоридных электролитах // Изв. АН МССР. Сер.физ.-техн. и матем.наук. – 1988. – №3. – С. 43-47.

Prezentat la 28.04.2009