

УДК 541.138

# КАТИОННЫЙ КАТАЛИЗ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОНАТ-ИОНА НА ФОНЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДОВ

В. И. Шаповал, Х. Б. Кушхов, В. В. Соловьев

Электровосстановление карбонат-иона на фоне хлоридных расплавов, рассмотренное в работах [1—4], изучали при температуре 700°, соответствующей термическому разложению карбонатов в присутствии сильнополяризующих катионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , или в эвтектической смеси  $\text{KCl} - \text{LiCl}$  с заведомо завышенной степенью кислотности. В обоих случаях электроактивной частицей считалась уголекислота, образующаяся в результате кислотно-основной реакции, то есть катион-анионное взаимодействие сводилось лишь к разрушению  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Дальнейшее развитие наших представлений о механизме катион-анионного взаимодействия в расплавах, основанное на квантово-химических расчетах [5—7], показало, что реакция взаимодействия  $\text{CO}_3^{2-}$  с сильнополяризующими катионами может протекать по двум направлениям. Первый механизм — образование металлокомплексов вида  $[\text{Me}_n\text{CO}_3]^{mn-2}$ , второй — разрушение аниона  $\text{CO}_3^{2-}$  при температурах, ниже температур термического разложения. Поэтому в настоящей работе была предпринята попытка подтвердить механизм катион-анионного взаимодействия  $\text{CO}_3^{2-}$  с сильнополяризующими катионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , а также выяснить механизм образования электроактивных частиц и кинетики электродного процесса.

Катион-анионное взаимодействие изучали на фоне инертной низкотемпературной эвтектики  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Cs/Cl}$ . В некоторых случаях для сравнения применяли также эквимольную смесь  $\text{KCl} - \text{NaCl}$  и  $\text{K}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Cs/Cl}$ . Процесс изучали при температурах 550—580°, которые значительно ниже температуры термического разложения, и при 700—800°. Мы заранее отказались от платиновых электродов\*, так как предварительные проведенные исследования показали неиндифферентность платины по отношению и к катодным, и к анодным процессам. Этот вывод будет подтверждаться соответствующими экспериментальными данными.

Методическая часть исследования аналогична описанной в работе [8]. Особое внимание уделялось чистоте солей. Фоновый электролит готовили из хлоридов калия, натрия, рубидия и цезия марки «ос. ч.». Безводные хлориды лития, кальция и магния марки «ос. ч.» получали по известным методикам. Чистоту фона и безводных хлоридов контролировали по остаточным токам на вольтамперограммах. Применяли кварцевую электрохимическую ячейку, позволяющую вводить добавки безводных хлоридов без ее разгерметизации. В качестве катода применяли стеклоглеродный стержень ( $d=2$  мм) и платиновую иглу. Анодом и контейнером для расплава служили емкости из стеклоглерода и платины. Электрод сравнения — хлорсеребряный. В качестве основной методики исследования применяли хроновольтамперометрию. Нестационарные вольт-амперные зависимости (0,1—10,0 В/с) получали с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1. В качестве регистратора использовали осциллополярграф ПО5122М.

\* В работах [1—4] исследование проводили на платиновом катоде и аноде.

На рис. 1 представлены вольт-амперные зависимости для хлоридного расплава K, Na, Rb/Cl, содержащего карбонат натрия, с последовательным добавлением хлоридов лития (а), кальция (б) и магния (в). На фоне расплава K, Na, Rb/Cl карбонат-ион не проявляет электрохимическую активность. Повышение температуры до 700° также не способствует электровосстановлению  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Введение LiCl в количестве 500-кратного избытка относительно  $\text{CO}_3^{2-}$  не приводит к появлению волны на вольтамперограммах. С увеличением концентрации  $\text{Li}^+$  в области потенциалов 0,7—0,9 В наблю-

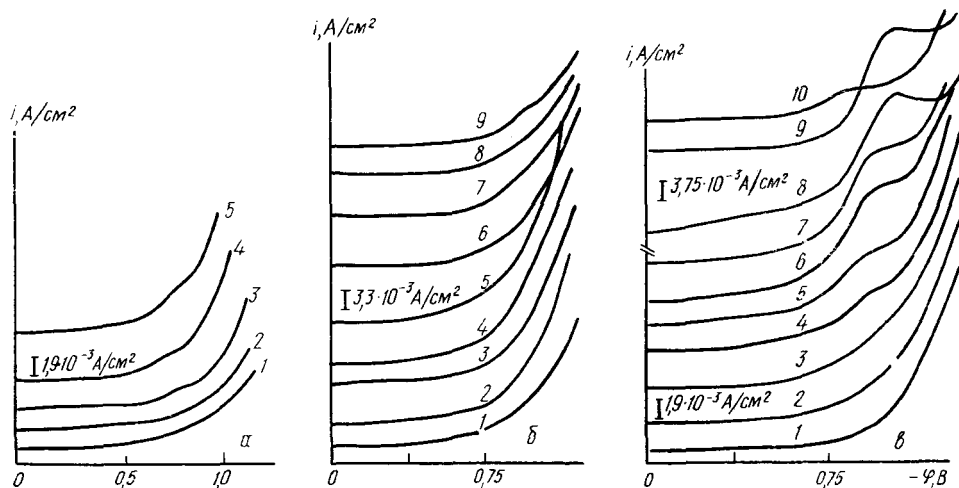


Рис. 1. Хроновольтамперограммы расплава K, Na, Rb/Cl при 580°, содержащего  $2.5 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , при последовательном добавлении LiCl (а),  $\text{CaCl}_2$  (б),  $\text{MgCl}_2$  (в); катод и анод — СУ-2000. а: 1 — 0; 2 — 11,8; 3 — 15,6; 4, 5 —  $19,1 \cdot 10^3$  моль/см<sup>3</sup>. Скорость поляризации 1 (1—4), 2 В/с (5). б: 1 — фон K, Na, Rb/Cl, 2 — 0; 3 — 0,09; 4 — 2,6; 5 — 5,4; 6 — 7,4; 7 — 8,1; 8 — 10,7; 9 —  $13,7 \cdot 10^3$  моль/см<sup>3</sup>. Скорость поляризации 1 В/с. в: 1 — 0,76; 2 — 1,7; 3 — 5,6; 4 — 11,2; 5 — 98,0; 6 — 138,0; 7 — 183,0; 8 — 308,0; 9 —  $531,0$ ; 10 —  $308,0 \cdot 10^5$  моль/см<sup>3</sup> (после вакуумирования). Скорость поляризации 1 В/с.

дается небольшая растянутая по оси потенциалов волна электровосстановления  $\text{CO}_3^{2-}$  (см. рис. 1, а). Замена стеклоуглеродного электрода платиновым приводит к более четкому проявлению волны восстановления  $\text{CO}_3^{2-}$  (рис. 2). При использовании платиновых электродов волна электровосстановления появляется при меньшей концентрации LiCl и находится в более положительной области потенциалов. Отсюда следует, что платиновый электрод не является индифферентным относительно карбонатсодержащих расплавов. При восстановлении  $\text{CO}_3^{2-}$  на платиновых электродах возможны различные каталитические и деполаризационные эффекты, например образование карбидов платины. Поэтому в отличие от всех предыдущих работ процесс электровосстановления изучался нами на стеклоуглеродных электродах.

Катион кальция оказывает более сильное воздействие на процесс электровосстановления по сравнению с катионом лития. Заметная волна электровосстановления  $\text{CO}_3^{2-}$  наблюдается уже при 200-кратном избытке  $\text{Ca}^{2+}$ . Волны электровосстановления  $\text{CO}_3^{2-}$  в присутствии  $\text{Ca}^{2+}$  также растянуты по оси потенциалов. Явной зависимости высоты волн от концентрации катиона не наблюдается.

Наиболее ярко выраженное влияние катиона наблюдается для  $\text{Mg}^{2+}$  (см. рис. 1, в). Четко выраженная волна появляется уже при 4-кратном избытке  $\text{Mg}^{2+}$ . Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к росту высоты волны, и при 100-кратном избытке  $\text{Mg}^{2+}$  она достигает максимального значения. Независимо от концентрации  $\text{Mg}^{2+}$  волна находится в одной и той же области потенциалов. Вакуумирование системы при достижении максимума высоты волны приводит к

уменьшению последней. Дальнейшее, после вакуумирования, добавление  $Mg^{2+}$  вновь приводит к росту высоты волны.

На основании приведенных экспериментальных результатов можно отметить следующие особенности электровосстановления  $CO_3^{2-}$  на фоне расплавленных электролитов. 1. На фоне расплава K, Na, Rb/Cl, содержащего слабополяризующие катионы, в интервале  $570-700^\circ$   $CO_3^{2-}$  не проявляет электрохимическую активность. Это вполне естественно и объясняется большими значениями величин активационных барьеров двух- и четырехэлектронного восстановления [5—7].

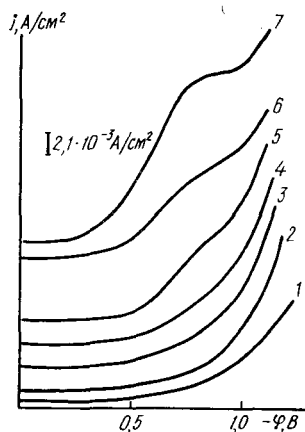


Рис. 2. Хроновольтамперограммы расплава K, Na, Rb/Cl при  $580^\circ$ , содержащего  $2,5 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>  $Na_2CO_3$ , при последовательном добавлении LiCl: 1—фон K, Na, Rb/Cl; 2—0; 3—5,0; 4—8,05; 5—11,5; 6—14,0; 7— $18,2 \cdot 10^3$  моль/см<sup>3</sup>. Скорость поляризации 1,0 В/с. Катод—СУ-2000, анод—платина.

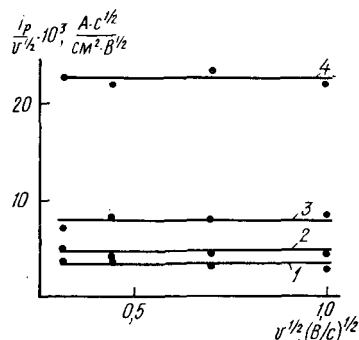


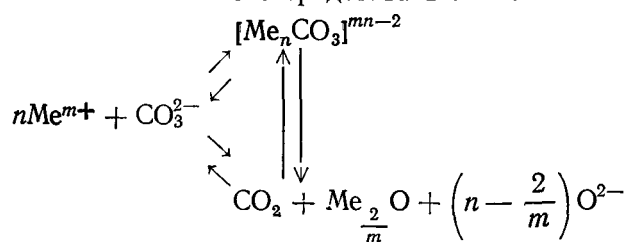
Рис. 3. Зависимость  $i_p/v^{1/2}$  от  $v^{1/2}$  при  $C_{Na_2CO_3} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{MgCl_2}$ : 1—0,1; 2—9,8; 3—13,8; 4— $30,8 \cdot 10^4$  моль/см<sup>3</sup>.

2. Введение сильнополяризующих катионов приводит к активации карбонат-иона, которая вызывается значительным избытком катионов  $Li^+$  (500-кратный избыток) и  $Ca^{2+}$  (300-кратный избыток). В случае воздействия  $Mg^{2+}$  карбонат-ион проявляет электроактивность при значительно меньших концентрациях (4-кратный избыток).

3. Процесс восстановления  $CO_3^{2-}$  независимо от поляризующей силы катиона (кислотности) на фоне расплавленных хлоридов протекает в одной и той же области потенциалов. Следовательно, в электродном процессе в расплавах различного катионного состава участвует одна и та же частица, а именно  $CO_2$ . Подтверждением этого может служить экспериментальный факт [9], что восстановление  $CO_2$  на фоне KCl—NaCl протекает при тех же потенциалах.

4. Процесс электровосстановления  $CO_3^{2-}$  при воздействии сильнополяризующих катионов протекает при температурах, значительно ниже температуры термического разложения соответствующего карбоната. Это говорит о том, что образование  $CO_2$  — не результат термического разложения, а следствие поляризующего действия катионов.

Таким образом, катион-анионное взаимодействие  $CO_3^{2-}$  с сильнополяризующими катионами можно представить схемой



Координата реакции, вдоль которой будет смещаться равновесие, согласно схеме, определяется концентрацией и поляризующей силой

катиона  $Me^{m+}$ . В любом случае катион-анионное взаимодействие протекает через стадию образования катионизированных частиц — металлокомплексов вида  $[Me_nCO_3]^{m-n-2}$ , то есть в присутствии катионов  $Li^+$  и  $Ca^{2+}$  основной формой существования  $CO_3^{2-}$  в расплаве являются металлокомплексы. Однако электрохимически обнаружить существование металлокомплексов не удалось потому, что потенциал восстановления последних соизмерим с потенциалом разложения фонового электролита.

Воздействие более сильнополяризующего катиона  $Mg^{2+}$  приводит к значительной поляризации карбонат-иона и к его разрушению с образованием  $CO_2$ . Наличие хорошо воспроизводимых волн при электровосстановлении  $CO_3^{2-}$  в присутствии  $Mg^{2+}$  позволяет оценить некоторые параметры электродного процесса. Ход зависимости  $i_p/v^{1/2} - v^{1/2}$  (рис. 3) показывает, что электродный процесс в случае воздействия избытка  $Mg^{2+}$  имеет диффузионную природу, а электродный процесс лимитируется скоростью доставки уголекислоты к поверхности электрода.

Значения  $\alpha n_\alpha$  (0,8—1,0), полученные на основании анализа полуширин пиков и зависимости  $\varphi_{p/2} - \lg v$ , свидетельствуют о необратимом характере протекания электродного процесса.

1. Шаповал В. И., Делимарский Ю. К., Грищенко В. Ф. Электрохимические процессы с быстрыми и медленными кислотноосновными реакциями в расплавленных электролитах. — Ионные расплавы, 1974, в. 1, с. 222—241.
2. Шаповал В. И., Василенко В. А. Хронопотенциометрическое исследование электровосстановления  $CO_3^{2-}$  на фоне  $KCl-LiCl$ . — В кн.: V Всесоюз. совещ. по физ. химии и электрохимии расплавленных солей оксидных расплавов и твердых электролитов: Тез. докл. Свердловск: Изд-во Урал. науч. центра АН СССР, 1973, ч. 2, с. 33—35.
3. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Василенко В. А. Значение кинетического процесса при электровосстановлении  $CO_3^{2-}$  в расплаве  $KCl-NaCl$ . — Электрохимия, 1971, 7, № 6, с. 1301—1304.
4. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И., Василенко В. А. Хронопотенциометрическое изучение стадий разряда при электровосстановлении  $CO_3^{2-}$ . — Укр. хим. журн., 1973, 39, № 6, с. 617—619.
5. Шаповал В. И., Лавриненко-Омецинская Е. Д., Стрелко В. В. О возможности металлокомплексного механизма восстановления кислородсодержащих анионов. — Теорет. эксперим. химия, 1981, 17, № 6, с. 828—833.
6. Шаповал В. И., Лавриненко-Омецинская Е. Д., Соловьев В. В. Квантово-химическое изучение влияния катионов на электронное строение и энергетические характеристики анионов  $NO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$ . — Укр. хим. журн., 1983, 49, № 7, с. 704—709.
7. Квантово-химическое изучение особенностей поляризации анионов  $NO_3^-$  и  $CO_3^{2-}$  под влиянием катионного окружения / В. И. Шаповал, В. В. Соловьев, Е. Д. Лавриненко-Омецинская, Х. Б. Кушхов. — Там же, 1980, 50, № 9, с. 917—921.
8. Шаповал В. И., Кушхов Х. Б., Соловьев В. В. Идеальный раствор для оценки кинетических параметров электровосстановлений  $NO_3^-$ . — Там же, 1984, 50, № 5, с. 494—497.
9. Кушхов Х. Б. Исследования кинетики электровосстановления в хлоридных расплавах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Киев, 1979. — 23 с.

Ин-т общ. и неорг. химии АН УССР,  
Киев

Поступила 18.05.84

УДК 541.138

## ХРОНОВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ СОСТАВА $Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$

В. С. Кублановский, В. Н. Белинский, Н. Г. Якименко,  
Е. В. Пашкова, А. Г. Белоус, Т. С. Глушак

Перспективной и интенсивно развивающейся областью электрохимических исследований является применение оксидных материалов со структурой шпинели в электрокатализе, в частности при электровосста-