

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 Li^+ , Ca^{2+} , или в эвтектической смеси $\text{KCl} - \text{LiCl}$ с заведомо повышенной степенью кислотности. В обоих случаях электроактивной частицей считалась углекислота, образующаяся в результате кислотно-основной реакции, то есть катион-анионное взаимодействие сводилось лишь к разрушению 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 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 CO_3^{2-} при температурах, ниже температур термического разложения. Поэтому в настоящей работе была предпринята попытка подтвердить механизм катион-анионного взаимодействия CO_3^{2-} с сильнополяризующими катионами Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также выяснить механизм образования электроактивных частиц и кинетики электродного процесса.

Катион-анионное взаимодействие изучали на фоне инертной низкотемпературной эвтектики $\text{K}, \text{Na}, \text{Cs}/\text{Cl}$. В некоторых случаях для сравнения применяли также эквимолярную смесь $\text{KCl} - \text{NaCl}$ и $\text{K}, \text{Na}, \text{Cs}/\text{Cl}$. Процесс изучали при температурах 550—580°, которые значительно ниже температуры термического разложения, и при 700—800°. Мы заранее отказались от платиновых электродов *, так как предварительно 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. Применили кварцевую электрохимическую ячейку, позволяющую вводить добавки безводных хлоридов без ее разгерметизации. В качестве катода применяли стеклоуглеродный стержень ($d=2$ мм) и платиновую иглу. Анодом и контейнером для расплава служили емкости из стеклоуглерода 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 осциллополярограф 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 CO_3^{2-} .

Введение $LiCl$ в количестве 500-кратного избытка относительно CO_3^{2-} не приводит к появлению волны на вольтамперограммах. С увеличением концентрации Li^+ в области потенциалов 0,7—0,9 В наблю-

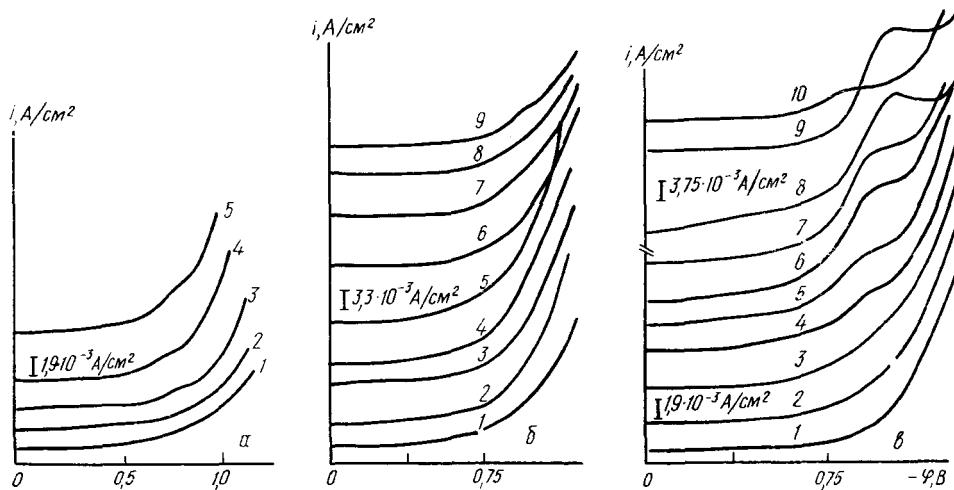


Рис. 1. Хроновольтамперограммы расплава $K, Na, Rb/Cl$ при 580°, содержащего $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ Na_2CO_3 , при последовательном добавлении $LiCl$ (а), $CaCl_2$ (б), $MgCl_2$ (в); катод и анод — СУ-2000. а: 1 — 0; 2 — 11,8; 3 — 15,6; 4, 5 — $19,1 \cdot 10^3$ моль/см³. Скорость поляризации 1 (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/см³. 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/см³ (после вакуумирования). Скорость поляризации 1 В/с.

дается небольшая растянутая по оси потенциалов волна электровосстановления CO_3^{2-} (см. рис. 1, а). Замена стеклоуглеродного анода платиновым приводит к более четкому проявлению волны восстановления 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 CO_3^{2-} на платиновых электродах возможны различные каталитические и деполяризационные 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 CO_3^{2-} наблюдается уже при 200-кратном избытке Ca^{2+} . Волны электровосстановления CO_3^{2-} в присутствии Ca^{2+} также растянуты по оси потенциалов. Явной зависимости высоты волн от концентрации катиона не наблюдается.

Наиболее ярко выраженное влияние катиона наблюдается для Mg^{2+} (см. рис. 1, в). Четко выраженная волна появляется уже при 4-кратном избытке Mg^{2+} . Дальнейшее увеличение концентрации Mg^{2+} приводит к росту высоты волны, и при 100-кратном избытке Mg^{2+} она достигает максимального значения. Независимо от концентрации 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].

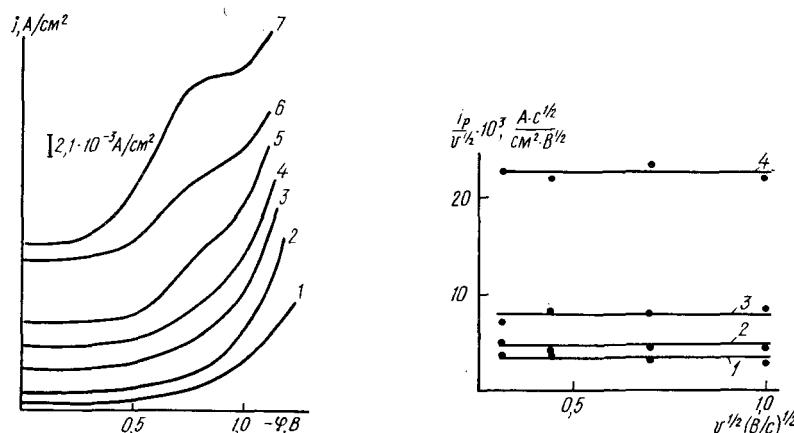


Рис. 2. Хроновольтамперограммы расплава $K, Na, Rb/Cl$ при 580° , содержащего $2.5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ Na_2CO_3 , при последовательном добавлении $LiCl$: 1 — фон $K, Na, Rb/Cl$; 2 — 0; 3 — 5,0; 4 — 8,05; 5 — 11,5; 6 — 14,0; 7 — $18,2 \cdot 10^3$ моль/см³. Скорость поляризации 1,0 В/с. Катод — СУ-2000, анод — платина.

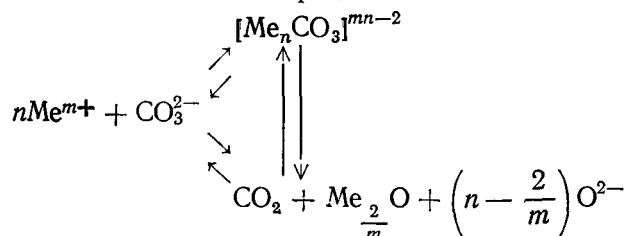
Рис. 3. Зависимость $i_p/v^{1/2}$ от $v^{1/2}$ при $C_{Na_2CO_3} = 2.5 \cdot 10^{-5}$, C_{MgCl_2} : 1 — 0,1; 2 — 9,8; 3 — 13,8; 4 — $30,8 \cdot 10^4$ моль/см³.

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 M^{m+} . В любом случае катион-анионное взаимодействие проходит через стадию образования катионизированных частиц — металлокомплексов вида $[M_nCO_3]^{mn-2}$, 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 электро-восстановлении 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 углекислоты к поверхности электрода.

Значения αn_α (0,8—1,0), полученные на основании анализа полуширин пиков и зависимости $\Phi_{p/2} - \lg v$, 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. — Ионые расплавы, 1974, в. 1, с. 222—241.
2. Шаповал В. И., Василенко В. А. Хронопотенциометрическое исследование электро-восстановления 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-Омечинская 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-Омечинская 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-Омечинская, 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 неорган. 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 электровосст-