

УДК 541.13:546.22

А. БАЕШОВ, А. К. ОМАРОВА,
А. К. МАМЫРБЕКОВА, С. А. БАЕШОВА, Л. НЕМЕТОВА

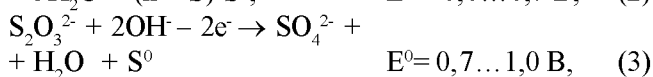
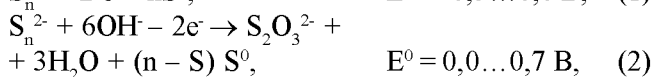
АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОГО СЕРА-ЭЛЕКТРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Впервые исследовано электрохимическое поведение компактного электропроводного сера-электрода в щелочных растворах методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Изучены механизм и кинетика электро- ных процессов сера-электрода и определено влияние различных факторов на анодное поведение серы.

Сера – диэлектрик, поэтому электрический ток не проводит. В связи с этим на первый взгляд не должно быть даже речи об электрохимическом по- ведении элементарной серы. В монографии [1] сис- тематизированы и обобщены данные об электрохи- мическом поведении кислородсодержащих и ряда других неорганических соединений серы за после- дние 50–60 лет. Об электрохимическом поведении элементарной серы имеются лишь обрывочные и противоречивые сведения. Как свидетельствуют литературные данные [1,2], элементарная сера при со- прикосновении с электродами может проявить элек- трохимическую активность.

Авторы работы [2] изучали восстановление суспензии серы и установили, что на свинцовом и цин- ковом катодах сера не подвергается восстановле- нию в кислых и щелочных растворах. Однако на графитовых катодах в нейтральных и щелочных растворах она восстанавливается до сульфид-ионов. А по данным [3] при катодной поляризации суспен- зии элементарной серы последняя с относительно вы- соким выходом по току восстанавливается с обра- зованием сероводорода.

В работе [4] исследовано анодное поведение элементарной серы, предварительно растворенной в щелочных растворах, на электродах из платины, ко- бальта, молибдена и золота. Авторы считают, что сера сначала взаимодействует с гидроксид-ионами и в зависимости от их соотношения в растворе об- разуются моно- и полисульфид-ионы, окисление ко- торых может идти по следующим реакциям:



По данным [5,6] осадившаяся на поверхности электрода сера из растворов тиомочевины и серо- водорода окисляется до сульфит- и сульфат-ионов. В работах [1,7] изучено катодное и анодное поведе- ние порошковой элементарной серы в щелочном ра- створе. В связи с тем, что сера является диэлект- риком, ее электрохимическое поведение исследова- но на твердом электроде – подложке специальной конструкции, на поверхность которой помещался по- рошок серы. На основании снятия поляризационных кривых установлено, что на катоде сера восстанав- ливается до полисульфид-ионов, а на аноде окисля- ется с образованием сульфит- и сульфат-ионов. Показано также, что механизм окисления и восста- новления элементарной серы зависит от материала электрода-подложки.

В данной работе нами исследовано электрохи- мическое поведение компактного электропроводного сера-электрода. С этой целью нами разработан спо- соб изготовления электропроводного композицион- ного сера-графитового электрода [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклические потенциодинамические поляриза- ционные кривые снимались на потенциостате марки СВА-1БМ. Основные поляризационные кривые сни- мались при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. Измерения проводились относительно хлорсеребряно- го электрода («плюс» 0,203 В). Площадь поверхности композиционного сера-графитового электрода 4 мм².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое поведение серы в щелоч- ных растворах исследовалось методом снятия ка- тодно-анодных и анодно-катодных циклических по- тенциодинамических поляризационных кривых.

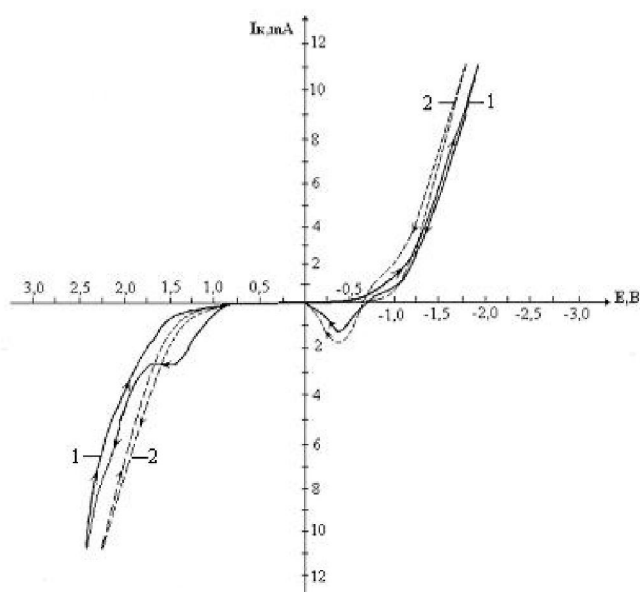
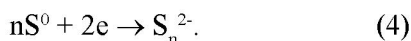
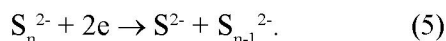


Рис. 1. Катодно-анодные (1) и анодно-катодные (2) циклические потенциодинамические поляризационные кривые электропроводного сера-электрода в 1 М КОН

Как видно из рис. 1 (кривая 1), на катодно-анодной циклической полярограмме при смещении потенциала в катодном направлении в области потенциала минус 0,5 и минус 1,5 В наблюдается ток восстановления серы с образованием полисульфид-ионов по реакции



Полисульфид-ионы далее могут восстанавливаться до моносulfида по реакции



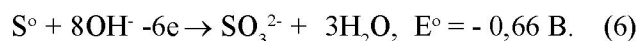
Для катодного процесса восстановления серы нет четко определенных значений стандартных потенциалов $-E^0$. Известно лишь, что эта величина колеблется между минус 0,48 В и минус 0,58 В, но в большинстве случаев это значение ближе к минус 0,48 В [1].

При катодном восстановлении серы приэлектродное пространство окрашивается в желтый цвет, что характерно для раствора, содержащего полисульфид-ионы. При смещении потенциала катода до минус 1,8 В на сера-графитовом электроде выделение газообразного водорода не наблюдается. Это свидетельствует о том, что катодный ток расходуется только на реакцию восстановления серы до полисульфид- и моносulfид-ионов.

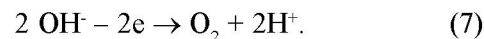
При смещении потенциала сера-графитового электрода из катодной в анодную область, при значениях потенциала минус 0,3 В на полярограмме

фиксируется анодный максимум тока окисления только что образовавшихся полисульфид-ионов по реакции (1).

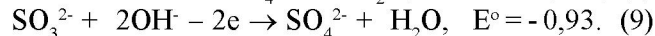
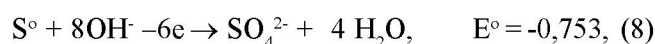
При дальнейшем смещении потенциала электрода в анодном направлении в области плюс 1,0 – плюс 1,5 В наблюдается волна окисления свежесформированной элементарной серы до сульфит-ионов по реакции



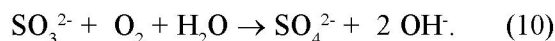
Далее при смещении потенциала электрода в анодную область фиксируется ток окисления гидроксид-ионов с образованием газообразного кислорода:



На анодной ветви полярограммы ток образования сульфат-ионов до потенциала выделения кислорода реакции не фиксируется. Хотя, как показывают результаты электролиза, при анодной поляризации сера-электрода в гальваностатических условиях в щелочных растворах сульфат-ионы образуются, по всей вероятности, по реакциям



Образовавшиеся ранее по реакции (6) сульфит-ионы затем также могут окисляться выделяющимся на аноде кислородом:



Далее нами снимались анодно-катодные циклические поляризационные кривые (см. рис. 1, кривая 2). При смещении потенциала электропроводного сера-электрода в анодном направлении до потенциала выделения кислорода ток окисления не наблюдается. Это свидетельствует о том, что плавная сера (сера-графитовый электрод готовили плавлением) обладает меньшей электрохимической активностью по сравнению со свежесформированной серой. Нами установлено, что при электролизе, т.е. при анодной поляризации серы в гальваностатических условиях, сера-графитовый электрод окисляется с образованием сульфит- и сульфат-ионов. Можно полагать, что образование указанных анионов происходит лишь при потенциале выделения кислорода.

При обратном смещении потенциала сера-электрода в катодном направлении до потенциала минус 0,5 В никаких токов восстановления не фикси-

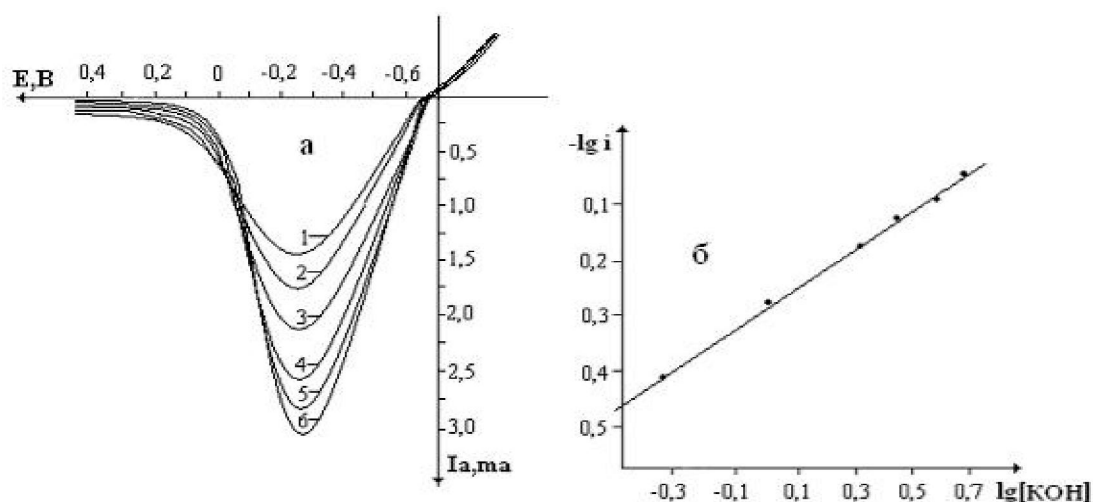


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые предварительно катодно поляризованного сера-электрода (а) и логарифмическая зависимость высоты предельного тока окисления полисульфид-ионов от логарифма концентрации KOH в растворе (б): 1 – 0,5 М; 2 – 1,0 М; 3 – 2,0 М; 4 – 3,0 М; 5 – 4,0 М; 6 – 5,0М

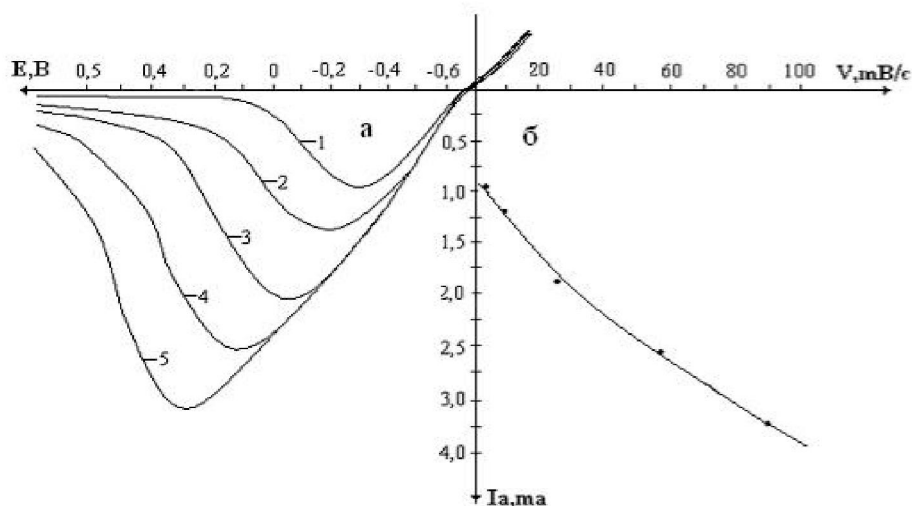


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые предварительно катодно поляризованного сера-электрода (а) и изменение максимума тока окисления полисульфид-ионов в зависимости от скорости развертки потенциала (б): 1 – 5 мВ/с; 2 – 10 мВ/с; 3 – 20 мВ/с; 4 – 50 мВ/с; 5 – 100 мВ/с

руется. При более отрицательных катодных потенциалах наблюдается лишь ток восстановления серы с образованием полисульфид-ионов по реакции (1). Это свидетельствует о том, что реакция образования сульфит- и сульфат-ионов необратима.

Далее было подробно исследовано анодное окисление полисульфид-ионов по реакции (1), предварительно образованных по реакции (4) при катодной поляризации сера-электрода при потенциале «минус» 1,75В в течение 2 мин.

Как видно из полярограммы (рис.2), на сера-электроде с повышением концентрации гидроксида калия высота максимума тока окисления поли-

сульфид-ионов линейно растет. Из линейной зависимости $\lg i - \lg [KOH]$ определен порядок реакции окисления, который соответствует значению 1,05.

На рис. 3 приведены потенциодинамические поляризационные кривые окисления предварительно катодно образованных полисульфид-ионов при различных скоростях развертки потенциала в интервале 5–100 мВ/с. Как видно из рис. 3, с увеличением скорости развертки потенциала повышается высота тока окисления, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионном режиме.

Установлено, что с повышением температуры раствора в пределах 20–70 °С высота максимума

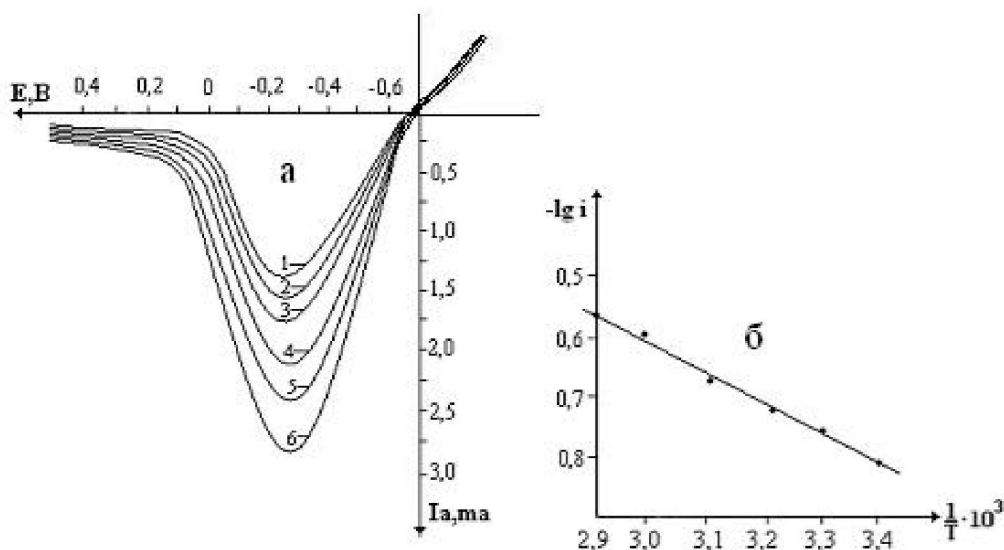


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые предварительно катодно поляризованного сера-электрода (а) и зависимость логарифма высоты тока окисления полисульфид-ионов от температуры электролита (б): $t, ^\circ\text{C}$: 1- 20, 2- 30, 3- 40, 4- 50, 5- 60, 6- 70

тока окисления полисульфид-ионов повышается (рис. 4). На основании аррениусовской зависимости $\lg i - 1/T$ рассчитана кажущаяся энергия активации реакции окисления полисульфид-ионов, которая соответствует значению 4,77 кДж/моль, что свидетельствует о протекании реакции в диффузионном режиме.

На основании обработки поляризационных кривых по методике Галюса [9] рассчитаны коэффициент переноса α_n и коэффициент диффузии полисульфид-ионов, они соответственно равны $-0,12$ и $4,1 \cdot 10^{-4}$ см/с.

Таким образом, нами впервые исследовано электрохимическое поведение компактного электропроводного сера-электрода в щелочных растворах методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Показано, что при катодной поляризации сера восстанавливается с образованием полисульфид-ионов. Установлено, что свежесформованная сера обладает высокой анодной активностью и окисляется до потенциала выделения кислорода. Плавленная сера обладает меньшей электрохимической активностью, и ее окисление происходит при потенциалах образования кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баешов А., Жданов С.И., Тулебаев и др. Электрохимия серы и ее соединений. Алматы: Ғылым, 1997. 160 с.
2. Томилон А.П., Каабак Л.В., Варшавский С.Л. Электрохимическое восстановление серы // Журн. Всесоюз. хим. общества им.Д.И.Менделеева. 1963. Т.8, №6. С.703-704.

3. Гладышев В.П., Захаров В.А., Сыроежкина Т.В. и др. А.с. СССР № 711172.

4. Михнев А.Д., Баев А.В., Власова Ю.Ю. Анодное поведение серы в щелочных растворах на платине, кобальте и молибдене. // Изв. вузов. Цв.металлургия. 1988. №2.С. 55-58.

5. Сутягина А.А., Перепелица В.А., Семенов Н.Н. Исследование процессов окисления серы на палладиевых электродах // Ж.физ.хим. 1983. №3. С. 685-688.

6. Сутягина А.А., Матеева Г.М., Семенов М.Н. Исследование процессов электрохимического окисления серы и регенерации отравленных ею иридиевых электродов // Ж.физ.хим. 1985. №3. С.730-732.

7. Баешов А., Баешова А.К., Лисова И.В., Борова Е.Н. Электрохимическое поведение дисперсной элементарной серы на твердых электродах в щелочных растворах // Комплексное использование минерального сырья. 1989. № 8. С.20-23.

8. Баешов А., Мамырбекова А., Омарова А. и др. Способ изготовления сера-графитового электрода. Предпатент РК по заявке № 2005/03.12.1 от 09.03.05.

9. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.

Резюме

Сілтілі ерітінділерде ток өткізетін күкірт электродының электрліхимиялық қасиеттері потенциалды динамикалық қисықтар түсіру арқылы алғаш рет зерттелген. Күкірттің еру үрдістерінің механизмі мен кинетикалық заңдылықтарына әртүрлі факторлардың әсері қарастырылған.

Институт органического катализа
и электрохимии им. Д.В.Сокольского,
г.Алматы

Международный Казахско-Турецкий
университет имени Х.А.Ясауи,
г.Кентау

Поступила 15.02.2006 г.