

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук»
(ИХТТМ СО РАН)

В.К. Варенцов, А.Н. Кошев, В.И. Варенцова

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА
И ЗАДАЧИ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ
В РЕАКТОРАХ С ТРЕХМЕРНЫМИ
УГЛЕРОДНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ**

Пенза 2015

УДК 66.087: 519.87 (075.8)
ББК 24.5:22.18
В18

Рецензенты: доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой «Химия» Пензенского государственного университета Ю.П. Перельгин;
доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой «Управление качеством и технологии строительного производства» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства В.И. Логанина

Варенцов В.К.

В18 Современные проблемы электролиза и задачи оптимизации процессов в реакторах с трехмерными углеродными электродами: моногр. / В.К. Варенцов, А.Н. Кошев, В.И. Варенцова. – Пенза: ПГУАС, 2015. – 288 с.

ISBN 978-5-9282-1319-0

Представлены результаты исследований авторов, содержащие новый комплексный подход к решению современных проблем электролиза в водных растворах электролитов и задач оптимизации процессов с трехмерными проточными углеродными электродами с использованием разработанных методов экспериментальных исследований и дополняющих их методов математического моделирования, численных методов и комплексов алгоритмов и программ.

Монография подготовлена на кафедре «Информационно-вычислительные системы» ПГУАС совместно с лабораторией «Электрохимия гетерогенных систем» Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН и предназначена для студентов бакалавриата и магистратуры, обучающихся по направлениям 09.03.02, 09.04.02 «Информационные системы и технологии», 08.04.01 «Строительство», а также аспирантов, обучающихся по направлениям 09.06.01 «Информатика и вычислительная техника», 04.06.01 «Химические науки» и других направлений, реализуемых в вузе, в образовательных программах которых предусмотрено изучение принципов математического моделирования, математических методов решения задач электрохимии, изучение теоретических основ электрохимических процессов, а также научных работников и специалистов, сталкивающихся с необходимостью применения математических методов моделирования при решении задач физико-химического анализа.

ISBN 978-5-9282-1319-0

- © Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2015
- © Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, 2015
- © Варенцов В.К., Кошев А.Н., Варенцова В.И., 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

В монографии представлены результаты исследований перспективных направлений, ориентированных на совершенствование теории электрохимических процессов в проточных трехмерных электродных системах (ПТЭС) с использованием методов физико-математического моделирования и экспериментальных методов. Рассмотрены вопросы, направленные на практическое использование результатов исследований в электрохимии таких углеродных материалов, как углеродные волокнистые материалы (УВМ), углеродные нановолокна (УНВ), углеродные нанотрубки (УНТ), проточные электроды сотовой (регулярной) структуры (ЭСС).

Обобщены результаты многолетних исследований авторов по электрохимической модификации проточных трехмерных углеродных материалов катодной, анодной (или их комбинацией в различных вариантах) поляризацией в индифферентных электролитах – растворах кислот, щелочей, солей и их смесей. Исследования выполнены на различных отечественных УВМ (тканых, нетканых, карбонизованных, графитированных), наноуглеродных материалах, электродах сотовой структуры.

Важным результатом исследований, имеющим практическое значение, явилось создание УВМ с непрерывно изменяющейся по толщине материала удельной электропроводностью. При этом выявлены условия электролиза и причины изменения удельной электропроводности материала, основной из которых является образование кислородных соединений углерода, обуславливающих адгезионные свойства углеродного материала (УМ).

На основании результатов этих исследований рассмотрены возможности, перспективы и преимущества электрохимической активации и функционализации углеродных материалов в индифферентных электролитах как процесса, имеющего самостоятельное значение, так и процесса, предшествующего созданию композитов и нанокомпозитов на основе этих материалов осаждением металлов, сплавов металлов и их соединений. Показано, что модификация поверхностных свойств указанных выше углеродных материалов и создание на их основе композиционных, нанокомпозиционных материалов (электродные, конструкционные материалы, суперконденсаторы, катализаторы и др.) – это два неразрывно связанных вопроса. Показана перспективность такого рода композитов для указанных целей. Установлено влияние электрохимической активации проточных трехмерных электродов (ПТЭ) из УВМ на кинетику последующего электроосаждения металла, а также на перенапряжение выделения водорода на этом материале.

Рассмотрены результаты теоретических и экспериментальных исследований динамики электроосаждения одного и двух металлов на проточные электроды из УВМ с исходной постоянной и исходной переменной удельной электропроводностью по толщине электрода. Мало изученным на-

правлением является использование нестационарных режимов электролиза с проточными трехмерными электродами, нестационарность может быть обусловлена как токовым, так и гидродинамическим режимами. Полученные при этом результаты свидетельствуют о возможности оптимизации управления процессами электролиза на проточных трехмерных электродах (ПТЭ) из углеродных материалов, используя нестационарные режимы ведения процесса.

Показана перспективность использования ПТЭ из углеродных материалов для непрямого электрохимического окисления с целью синтеза (чаще всего органических соединений) или обезвреживания органических токсичных веществ.

В связи с рассмотренными выше вопросами разработаны новые и усовершенствованы ранее созданные математические модели, позволяющие исследовать закономерности электрохимических процессов в системах с проточными трехмерными электродами из углеродных материалов в динамике с учетом изменения скорости потока раствора и электропроводности по толщине электрода, а также при нестационарных условиях ведения процесса.

Рассмотрены вопросы постановки и решения задач оптимального управления электрохимическими процессами в реакторах с проточными трехмерными электродами, по различным критериям. Показан комплексный подход к решению практических задач интенсификации и совершенствования технологических процессов в реакторах с проточными трехмерными электродами.

Разделы 1–5, 7.1, 7.2 написаны В.К. Варенцовым и В.И. Варенцовой. Разделы 6, 7.3, 8.1 и 10.1, введение, заключение написаны В.К. Варенцовым. Разд. 8.2–8.5, 10.2, 11 написаны А.Н. Кошевым. Разделы 7.2, 8.6, 9 написаны А.Н. Кошевым и В.К. Варенцовым. Электронно-микроскопические исследования выполнены М.И. Татаринцевой и И.А. Батаевым совместно с В.К. Варенцовым.

ВВЕДЕНИЕ

В 1980-х годах нами была сформулирована основная программа исследований в направлении теории и практики электролиза с проточными трехмерными электродами (ПТЭ) из углеродных волокнистых материалов. Основные подходы и пути решения этих вопросов были изложены в [26, 64]. Последующие исследования, как и изложенные ниже результаты, направлены на углубленное раскрытие этой программы.

Настоящая монография охватывает результаты исследований, которые явились продолжением цикла работ по созданию технологических электрохимических процессов и реакторов с трехмерными углеродными волокнистыми электродами. Результаты этих исследований были реализованы в технологиях, использованных при добыче благородных и цветных металлов из минерального и техногенного сырья в различных отраслях промышленности – наиболее широко в добыче золота и серебра в золотодобывающей промышленности, гальванотехнике, ювелирной и фотокопировальной промышленности [6, 16–18, 21, 23, 25, 32, 35, 36, 38, 42–44, 49, 51–57, 59, 60, 64, 65, 72, 135].

Активное развитие теоретических и прикладных исследований и их реализация в промышленности в последние десятилетия ставят новые задачи и открывают новые возможности электрохимии проточных трехмерных углеродных систем.

В настоящей монографии представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований, выполненных на проточных трехмерных электродах из углеродных волокнистых материалов (УВМ), углеродных нановолокон (УНВ), углеродных нанотрубок (УНТ), проточных электродах сотовой (регулярной) структуры (ЭСС).

Очевидно, что расширение объектов применения ПТЭС и вида таких электродных систем, использование их для обработки сложных по составу многокомпонентных промышленных растворов, а также создание различных конструкций электрохимических реакторов требует углубленной теоретической проработки вопросов, связанных с функционированием ПТЭ, в зависимости от исходных свойств системы электрод – раствор, конструктивного решения электродной системы и технологического оформления процесса в целом. Учитывая распределенный характер во времени и пространстве окислительно-восстановительных процессов в ПТЭ, необходимо теоретическое и экспериментальное изучение процессов в динамике.

Одним из перспективных научных и прикладных направлений химии и электрохимии углеродных материалов является электрохимическая модификация свойств углеродных материалов. Это одно из успешно развивающихся направлений в медицине [9, 120, 132]. В технической электрохимии

этим вопросам уделяется гораздо меньшее внимание. Результаты наших исследований, изложенных в настоящей монографии, направлены на восполнение этого пробела.

Под понятием модификации мы рассматриваем изменение состояния поверхности, например, волокон УВМ, в результате электрохимической окислительной или восстановительной обработки – активации или функционализации за счет образования поверхностных соединений, в том числе кислородосодержащих и интеркаляционных соединений, нанесения поверхностно активных веществ, металлов, их сплавов и соединений, например, оксидов металлов, на поверхность углеродных материалов. Перечисленные виды модификации, которые будут рассматриваться с позиций электрохимической обработки, могут являться как основными, так и предварительными для последующего создания, например, нанокомпозитов или композитов для различного применения: в качестве электродов для химических источников электрической энергии, для процессов электролиза, суперконденсаторов, катализаторов, ионообменников, конструкционных материалов и др.

Разд. 1–4, 6 посвящены исследованию электрохимической модификации проточных трехмерных углеродных материалов катодной, анодной (или их комбинацией в различных вариантах) поляризацией в растворах кислот, щелочей, солей и их смесей. Исследования выполнены на отечественных УВМ (тканых, нетканых, карбонизованных, графитированных, соответственно низко- и высокоэлектропроводных), наноуглеродных материалах, электродах сотовой структуры. Установлено, что исходные свойства углеродных материалов при электрохимической обработке изменяются в зависимости от условий электролиза: токового режима, вида и соотношения поляризаций (катодной, анодной), природы раствора. Влияние электрохимической модификации углеродных материалов оценивалось по изменению таких свойств, как масса материала, удельная электропроводность, размер и соотношение пор, в том числе микро- и мезопор, стационарный электродный потенциал и удельная электроемкость (разд. 1–3) [10–12, 20, 28, 29, 39, 41, 48, 50, 64, 71].

В связи с изменением свойств углеродных материалов при электрохимической поляризации исследованы: изменение химического состава поверхностных слоев углеродных материалов; образование поверхностных кислородных соединений, обуславливающих адгезионные и ионообменные свойства; состояние поверхности и морфология активированных материалов и др. [3, 14, 28, 40, 61–63, 66, 69, 70, 122]. Для этого на различных видах указанных выше углеродных материалов, на разных стадиях исследований использованы как классические химические методы, так и физико-химические методы: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и спектроскопия комбинационного рассеивания (Раман-спектроскопия),

рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), локальный электронный микроанализ, дифференциально-термический анализ (ДТА).

Приведены сравнительные результаты исследований химической и электрохимической функционализации углеродных наноматериалов, свидетельствующие о преимуществах и более высокой эффективности электрохимических методов. Показаны также преимущества свойств нанокompозитов (эпоксидноуглеродных), созданных на основе электрохимически активированных наноуглеродных материалов (разд. 6) [3, 4, 122, 123].

Отдельно рассмотрен вопрос изменения свойств трехмерных углеродных материалов по их толщине при их электрохимической обработке. Это обусловлено тем, что в проточных трехмерных углеродных системах (электроды зажатого типа, суспензионные электроды, псевдооживленные электроды) электрохимический процесс по толщине распределен неравномерно. Величина электродного потенциала, а, следовательно, поляризации и локальные плотности тока изменяются по толщине электрода.

Значительное внимание уделено, в частности, изменению удельной электропроводности УВМ при его электрохимической поляризации (катодной, анодной или их комбинации) в индифферентных растворах электролитов (разд. 2). **Нами впервые показано, что электрохимическая обработка углеродных материалов позволяет создавать неизотропные, в частности, неизоэлектропроводные по толщине углеродные материалы, например, трехмерные проточные углеродные волокнистые электроды [10, 12, 29, 41, 50].** Это позволяет расширить возможности электролиза с ПТЭ, управлять процессами и оптимизировать параметры электрохимических процессов на таких электродах.

Наряду с этим знание возможных изменений макросвойств и поверхностных свойств углеродных материалов в процессах электролиза позволяет более точно объяснять закономерности различных электрохимических процессов в трехмерных углеродных системах.

Показано, что одним из эффективных способов модификации углеродных материалов является электросорбция поверхностно-активных веществ, в том числе на предварительно электрохимически активированные материалы. Изменяются удельная электропроводность, в частности, углеродного волокнистого материала и кинетика электрохимического процесса.

На основании экспериментальных данных рассмотрены возможности и перспективы электрохимической активации и функционализации углеродных материалов в индифферентных электролитах как самостоятельного процесса, а также предшествующего созданию композитов и нанокompозитов на основе этих материалов при осаждении металлов, сплавов металлов и их соединений (разд. 5.5, 6). Показано, что это два неразрывно связанных вопроса – модификация поверхностных свойств указанных выше углеродных материалов и создание композиционных, нанокompозиционных мате-

риалов на основе этих материалов [3, 4, 15, 27, 30, 31, 33, 34, 40, 61, 62, 70, 122, 123].

Показаны возможности и перспективы получения композиционных и наноконпозиционных материалов электрохимическими методами (электроосаждением, электросорбцией) на основе различных проточных углеродных систем: углеродных волокнистых материалов, наноуглеродных материалов, углеродных материалов сотовой (регулярной) структуры (разд. 5.5 и 6). **Особенностью рассматриваемых процессов является предварительная электрохимическая обработка, активация, функционализация углеродных материалов перед нанесением на их поверхность металлов, сплавов металлов или их соединений. При этом нанесение осадков гидроксидов металлов на активированные углеродные материалы осуществлялось электросорбцией.**

Показана возможность нанесения оксидов металлов на поверхность электрохимически и термически активированных углеродных материалов. Были получены окиснорутениевые, окиснокобальтовые, окисноникелиевые окисноцинковые, окисномарганцевые и др. композиционные материалы. Приведены примеры использования некоторых из окисных электродов для решения практических задач, в частности, обезвреживания токсичных соединений растворов золотодобывающих предприятий.

Наиболее подробно рассмотрен вопрос нанесения на поверхность УВМ и наноуглеродных материалов гидроксида марганца. Гидроксид марганца наносили на **электрохимически активированные волокна УВМ электросорбцией** $MnO(OH)_2$ из его коллоидного раствора. Исследованы закономерности электросорбции гидроксида марганца в зависимости от условий электросорбции, концентрации коллоидного раствора. Показано, что такие наноуглеродные композиты перспективны для создания суперконденсаторов [27, 40, 61, 62, 70] (разд. 5.1, 5.2).

Преимущество электрохимических методов состоит в возможности управления процессом за счет параметров процесса электролиза. Например, можно осаждать металлы на УМ как в виде наноразмерных частиц, так и покрывать их поверхность сплошным слоем. Показаны возможность и перспективность влияния не только на показатели процесса электролиза, но и на морфологию осадков. Результаты экспериментальных исследований электрохимической модификации и функционализации углеродных волокнистых и наноуглеродных материалов (нановолокон и нанотрубок) в растворах кислот, щелочей и солей индифферентных электролитов, а также электроосаждением и электросорбцией металлов и их соединений открывают новые возможности создания композиционных и наноконпозиционных материалов на основе указанных углеродных материалов, представляющих собой трехмерные системы, для катализаторов, химических источников электрической энергии, суперконденсаторов и др.

Приведены примеры использования электрохимически полученных нанокомпозитов на основе УВМ в качестве катализаторов в различных процессах.

В связи с этим возникают новые задачи в математическом моделировании, в частности, нанесение металлов, их сплавов, соединений металлов на волокна УВМ, наноуглеродных материалов (например, островной структуры, тонким равномерным слоем с определенной толщиной). Эти задачи отличаются от ранее решаемых задач, связанных с добычей металлов из минерального и техногенного сырья из различных по природе промышленных растворов и обезвреживания токсичных соединений этих растворов.

Одно из перспективных направлений, развиваемых в последнее время, – не прямое электрохимическое окисление (восстановление) с целью синтеза (чаще всего органических соединений) или обезвреживания органических токсичных веществ. На примере реакции $\text{Ce}^{+3} \rightarrow \text{Ce}^{+4}$ показана возможность эффективного применения для этих целей проточных трехмерных электродов из углеродных волокнистых материалов и электродов сотовой структуры, в том числе: а) электрохимически функционализированных в индифферентном электролите и б) модифицированных электролитически осажденными наночастицами платины или серебра с заданным размером наночастиц на предварительно электрохимически активированный УМ (разд. 5.3, 5.4).

Исследованы свойства и показана перспективность проточных трехмерных углеродных систем сотовой структуры как для интенсификации окислительно-восстановительных процессов, так и для использования их для каталитических процессов (разд. 5.4).

Одним из важных вопросов теории и практики электрохимических процессов с ПТЭ является изучение закономерностей электролиза в динамике, что особенно актуально при электроосаждении металлов. При этом происходит неоднородное изменение свойств электродного материала (электропроводности, реакционной поверхности, пористости) и условий электролиза в результате изменения локальных скоростей протока раствора, поляризации, локальных плотностей парциальных токов. Наряду с обширными исследованиями, выполненными на электродах с исходной постоянной по толщине электрода удельной электропроводностью, крайне мало уделялось внимания процессам на электродах с исходной переменной удельной электропроводностью по толщине электрода.

Одной из первых экспериментальных работ по осаждению металлов на УВМ с переменной по толщине электропроводностью, видимо, следует считать нашу работу [25]. В работе показано, как при электроизвлечении золота из оксалатных растворов, применяемых в электронной промышленности, используя электроды с градиентом удельной электропроводности по толщине электрода, можно существенно влиять на показатели процесса: равномерность осаждения металла по толщине электрода, его выход по то-

ку и степень извлечения и, таким образом, совершенствовать окислительно-восстановительные процессы, в частности, электроосаждения металлов на ПТЭ.

Очевидно, что только наличие систематизированных экспериментальных и расчетных данных о динамике электроосаждения металлов на электроды с исходной постоянной и переменной по толщине удельной электропроводностью позволит более квалифицированно рассматривать вопросы оптимального управления функционирования таких электродов. При этом электроды могут быть составлены из УМ с различной исходной удельной электропроводностью, а также из электродов, для которых создан профиль удельной электропроводности предварительной электрохимической модификацией. Естественно также, что такие исследования предполагают варьирование условий электролиза (габаритной плотности тока, скорости потока раствора сквозь объем электрода, взаимного расположения векторов тока и скорости потока раствора), использование УВМ с различными исходными свойствами.

Рассмотрены результаты теоретических и экспериментальных исследований динамики электроосаждения одного и двух металлов на проточные электроды из УВМ с исходной постоянной и исходной переменной удельной электропроводностью по толщине электрода (разд. 7).

Наиболее обширные результаты экспериментальных исследований с учетом перечисленных факторов получены при электроосаждении меди, что обусловлено рядом причин, одна из которых – близкие значения величин перенапряжения выделения меди и водорода на углеродных материалах. Это обстоятельство позволило свести к минимуму влияние фактора изменения перенапряжения выделения водорода при осаждении металла во времени, что особенно важно при проведении расчетов по математическим моделям процессов электроосаждения металлов на УВМ. Вопрос влияния перенапряжения выделения водорода на осаждение металлов на проточные электроды из углеродных материалов и, особенно в связи с возможным изменением перенапряжения выделения водорода на УВМ в результате электрохимической активации, практически не изучен. Его важность показана в [14, 66] в связи с изучением динамики электроосаждения металлов и возможной «автоматической активацией» ПТЭ из УМ в процессе электролиза. Результаты теоретических и экспериментальных исследований динамики электроосаждения меди из сернокислого и сернокисло-сульфатно-аммониевого раствора и совместного электроосаждения золота и серебра из сернокислого тиомочевинного раствора приведены в разд. 7.3.

В разд. 8–10 рассматриваются вопросы постановки и решения задач оптимизации электрохимических процессов в реакторах с проточными трехмерными электродами, по различным критериям.

Показан комплексный подход к решению практических задач интенсификации и совершенствования технологических процессов в реакторах с проточными трехмерными электродами. Разработанные методики экспериментальных исследований и методы математического моделирования дополняют друг друга. Разработанные методы предварительной электрохимической модификации углеграфитовых волокнистых материалов позволяют получать электроды с заданными свойствами, в частности, с заданным профилем исходной электропроводности. Это позволило поставить и решить задачу оптимизации профиля электропроводности проточного трехмерного электрода из УВМ для достижения высокой эффективности электрохимического процесса, что в большинстве случаев подразумевает равномерное осаждение металла на реакционной поверхности с высокой скоростью.

Возможность управлять скоростью потока электролита привела к совершенствованию математической модели электрохимического процесса для учета изменения скорости в объеме электрода и экспериментального исследования влияния скорости потока электролита на процесс электроосаждения металлов на электродах с исходной постоянной и переменной по толщине электрода электропроводностью.

Малоизученным направлением является использование нестационарных режимов электролиза с ПТЭ, причем нестационарность может быть обусловлена как токовым, так и гидродинамическим режимами. Если использование реверса потока раствора сквозь объем ПТЭ рассматривалось в литературе, то публикаций, касающихся использования нестационарных режимов электролиза с ПТЭ, нами не найдено. Перспективность этого направления показана на различных примерах, имеющих важное практическое значение: 1) модификация свойств углеродных волокнистых материалов, углеродных наноматериалов и углеродных электродов сотовой структуры в индифферентных электролитах как процесса для самостоятельных целей, так и предшествующего созданию композиционных и наноконпозиционных материалов (разд. 1–6) [10, 12, 14, 29, 30, 50, 61, 62, 69, 70]; 2) электровосстановление хрома (IV) до хрома (III) в серноокислых растворах, образующихся в процессах хромирования [31]; 3) электрорегенерация электролитов железнения электровосстановлением железа (III) до железа (II) [22]; 4) совместное электроосаждение золота и серебра из серноокислых тиомочевинных растворов, их десорбции с ионообменной смолы. Полученные при этом результаты свидетельствуют о возможности оптимизации управления процессами электролиза на ПТЭ из углеродных материалов с использованием нестационарных режимов ведения процесса (разд. 10.1).

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- B_T – выход осажденного металла по току
 C_i – концентрация i -го электроактивного компонента (моль/см³)
 C_0, C_L – концентрация осаждаемого металла соответственно на входе и выходе из реактора (моль/см³)
 D – коэффициент диффузии (см²/с)
 d – отношение массы металла к массе УВМ
 E – потенциал электрического поля (В)
 E_T, E_F – потенциал на тыльной и фронтальной сторонах электрода
 ∇E – градиент потенциала электрического поля
 F – число Фарадея
 J – габаритная плотность тока (А/см²)
 j_{0k} – ток обмена k -й электрохимической реакции
 j_S – локальная суммарная плотность тока
 j_{S_k} – плотность поляризующего тока по k -му компоненту
 $j_P(x)$ – предельный диффузионный ток
 H – высота электрода (см)
 K_m – коэффициент массопереноса
 L – толщина электрода (см)
 m – масса осаждаемого металла (г)
 m_V – объемная скорость протока раствора (см³/с)
 N_i – поток заряженных частиц i -го сорта (вида, типа)
 $\nabla \bullet N_i$ – дивергенция потока N_i
 \mathbf{n} – направление нормали к границе реакционной области
 $P(x)$ – потенциал в твердой фазе
 R – степень извлечения металла
 r – радиус моноволокна (см)
 R_V – объем буферной емкости (см³)
 r – направление потока раствора
 S_m – удельная реакционная поверхность УВМ, отнесенная к массе (см²/г)
 S_V – удельная реакционная поверхность УВМ, отнесенная к объему (см²/см³)
 T – общее время электролиза (с)
 v – линейная скорость протока раствора (см/с)
 u_i – подвижность i -го электроактивного компонента
 x/L – относительная толщина электрода
 x, y, z – координаты произвольной точки электродного пространства
 z_i – заряд i -го электроактивного компонента
 α – коэффициент переноса
 α_k – коэффициент переноса k -й электрохимической реакции

ε – пористость электрода
 $\eta(x)$ – поляризация электрода
 $\varphi(x)$ – потенциал электрода в жидкой фазе
 φ_k – равновесный потенциал k -й электрохимической реакции
 κ – удельная электрическая проводимость среды (См/см)
 κ_G – удельная электропроводность жидкой фазы – электролита (См/см)
 κ_T – удельная электропроводность твердой фазы – УВМ (См/см)
 $\rho = \rho_G + \rho_T$ – удельное электрическое сопротивление среды
 ρ_G – удельное электрическое сопротивление жидкой фазы
 ρ_T – удельное электрическое сопротивление твердой фазы
 σ_d – среднеквадратическое отклонение d (отношения массы осажденного металла к массе УВМ)

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ДТА – дифференциально-термический анализ
КЭС – короткозамкнутая электрохимическая система
ПТС – проточные трехмерные системы
ПТЭ – проточный трехмерный электрод
ПТЭС – проточная трехмерная электродная система
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
Раман-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеивания
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
УВМ – углеродные волокнистые материалы
УВЭ – углеродные волокнистые электроды
УНВ – углеродные нановолокна
УНТ – углеродные нанотрубки
ЭСС – электроды сотовой (регулярной) структуры

1. МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Графит и его соединения являются объектом теоретических и прикладных исследований ученых различных областей науки и техники в силу их уникальных свойств. Углеродные материалы (УМ) находят широкое применение в научных исследованиях, в различных областях промышленности и народного хозяйства. Большое внимание уделяется углеродным материалам в теоретической и технической электрохимии, при этом основная часть работ связана с изучением их электродных и сорбционных свойств [3–7, 10–74, 77, 78, 84–91, 95, 97–110, 116–118, 125, 132–134, 136, 138, 139].

Созданные в последние десятилетия углеродные волокнистые материалы (УВМ) позволили расширить объем теоретических знаний об углеродных материалах и их соединениях, следствием чего явилось значительное расширение областей применения УМ. В настоящее время спектр применения УВМ весьма широк. Наряду с традиционным использованием в авиакосмической технике как композиционных материалов, они находят применение во многих областях человеческой деятельности: для изготовления бытовых изделий и приборов, спортивного инвентаря, в качестве сорбентов, электродных материалов, носителей катализаторов и др. [83, 94, 136, 138, 139].

В электрохимии углеродных материалов УВМ также являются одним из важных объектов исследований. Использование УВМ в технической электрохимии оказалось эффективным при добыче благородных, редких и цветных металлов из минерального и вторичного сырья (гидрометаллургия, гальванотехника, кино-фотокопирование и др.), обезвреживания токсичных соединений в растворах различных отраслей промышленности для интенсификации окислительно-восстановительных электрохимических процессов, не сопровождающихся осаждением металлов, изготовления электродных материалов для химических источников электрической энергии, суперконденсаторов [7, 15–19, 21–23, 25, 27, 28, 31–33, 35, 36, 38–44, 49–62, 64, 65, 67–72, 88, 95, 135]. Поэтому представляет интерес изучение поведения углеродных волокнистых материалов в электрохимических процессах. Необходимость такого рода исследований обусловлена как использованием УВМ в различных процессах, связанных с прохождением электрического тока, так и целенаправленным изменением свойств этих материалов.

Очевидно, что свойства углеродных волокнистых материалов при катодной и анодной поляризации должны изменяться. Об этом свидетельствуют литературные данные, а также имеющийся многолетний экспериментальный материал авторов настоящей монографии по использованию УВМ в процессах осаждения металлов и сплавов и в различных окислительно-восстановительных процессах [10-12, 14, 20, 28–30, 39–41, 48, 50, 61–63, 68–71].

Модификация свойств углеродных материалов (УМ) предполагает изменение как их макросвойств, так и локальные изменения поверхностных свойств. При этом используются различные методы обработки материалов: в растворах электролитов в присутствии различных реагентов, в газовой среде, термообработка, адсорбция поверхностно-активных веществ.

Малый диаметр волокон УВМ (6–15 микрон), наличие для ряда материалов внутренней пористой структуры обеспечивают высокую реакционную способность электродов из таких материалов в электрохимических процессах. Поэтому электрохимическая обработка УВМ должна способствовать модификации не только внешней поверхности волокон, но и изменению объемных свойств этих материалов. Изменение поверхностных и объемных свойств УВМ должно изменять их физико-химические свойства: поверхностное натяжение, кинетические характеристики электродного процесса, удельную электропроводность.

Результатами теоретических и экспериментальных исследований показано, что эффективность работы углеродных волокнистых электродов (УВЭ) во многом определяется их удельной электропроводностью [11, 14, 17, 21, 25, 36, 38, 39, 42, 43, 49–54, 58, 60, 62, 64, 67, 71, 72, 85–87, 98, 100, 103–105, 110, 118]. Поскольку электрохимические процессы в УВЭ определяются профилем электродного потенциала по толщине электрода, очевидно, что он будет зависеть от профиля удельной электропроводности электрода. При возможности задания определенного профиля электропроводности по толщине электрода и токового режима можно реализовать требуемый профиль электродного потенциала. Удельная электропроводность УВМ определяется температурой обработки и средой, в которой проводится термическая обработка исходного материала, что влияет на содержание углерода в УВМ. От содержания углерода в этих материалах зависят их физико-химические свойства [21, 29, 41, 47, 50, 64, 94, 130, 139]. Поэтому важным вопросом является разработка методов, позволяющих, не меняя существенно макросостава проточных трехмерных углеродных материалов, изменять их удельную электропроводность, создавать материалы с переменной по толщине электрода электропроводностью.

В связи с этим в настоящей монографии большое внимание уделено оценке возможности изменения удельной электропроводности УВМ, в частности, создания неизоэлектропроводных по толщине материалов, изменению физико-химических свойств углеродных материалов при их элект-

трохимической модификации и оценке влияния этих изменений на последующее использование УВМ.

В настоящей главе рассмотрены результаты электрохимической модификации различных углеродных материалов, представляющих собой трехмерные системы: углеродных волокнистых материалов, наноуглеродных (нановолокон и нанотрубок) материалов, а также композиционных углеродных материалов сотовой структуры. Уделено внимание и оценке влияния электродной активации углеродных материалов при их использовании в различных окислительно-восстановительных процессах. Выполненные нами исследования по модификации свойств проточных углеродных систем проводились в следующих основных направлениях: активация УМ в растворах индифферентных электролитов без осаждения твердой фазы, активация, предшествующая осаждению металлов или сплавов, или соединений металлов, осаждение соединений металлов, например, гидроксидов металлов, адсорбция поверхностно-активных веществ и др. В заключение рассмотрено влияние электродной обработки различных проточных трехмерных углеродных систем на катодные и анодные процессы применительно к перспективным электрохимическим технологическим процессам.

1.1. Электрохимическая модификация углеродных волокнистых материалов в растворах индифферентных электролитов

Из литературы известно, что химической обработкой УВМ в различных растворах можно модифицировать поверхность волокон, составляющих материал, а, следовательно, изменять их свойства [94, 130, 139]. Известно также, что графит, являющийся основной составляющей УВМ (до 99,99%), при химическом взаимодействии с реагентами, а также в процессах электролиза в водных растворах претерпевает изменения, связанные с образованием на его поверхности различных соединений, что должно влиять на их электропроводность. Кроме того, установлено, что перенапряжение выделения водорода и кислорода зависит от температуры получения углеродных образцов [133]. Поэтому стойкость углеродных волокнистых материалов и их поведение при анодной и катодной поляризации должны существенно отличаться.

Перспективным направлением модификации свойств трехмерных углеродных материалов является электрохимическая обработка, не нашедшая пока широкого распространения. Как было указано выше, одним из важных свойств УВМ является их удельная электропроводность. При этом изменение исходной удельной электропроводности УВМ возможно следующими способами: 1) электродной поляризацией в растворах кислот, щелочей или индифферентных солей; 2) осаждением определенного коли-

чества металла или его сплава; 3) осаждением соединений металла, например, гидроксида.

С рассмотренных позиций несомненный интерес представляет исследование поведения и изменения макросвойств УВМ при их катодной и анодной обработке в растворах кислот, щелочей и индифферентных солей.

Поскольку свойства УВМ и их химическая стойкость определяются содержанием графита, то исследования проводили на материалах, значительно отличающихся степенью графитации. В качестве таких материалов были выбраны тканые (АМТ, АУТ, трикотаж) и нетканые материалы (ВНГ-50, НТМ-100, КНМ, ВВП-66-95, ВИНН-250). ВНГ-50, ВИНН-250, относятся к графитированным материалам с высоким содержанием углерода (более 99,8 %), о чем свидетельствует их высокая удельная электропроводность; НТМ-100, КНМ, ВВП-66-95, АМТ – карбонизированные материалы с более низким содержанием графита ($\leq 85\%$) и имеющие более низкую электропроводность. Свойства УВМ, использованных в настоящей работе, приведены в [21, 29, 41, 47, 50, 64].

Изучено влияние условий электролиза на изменение свойств УВМ после электролиза в растворах кислот и щелочей, смеси кислоты и сульфата аммония, сульфата лития при катодной и анодной поляризации. Электролиз проводился при циркуляции раствора сквозь объем электрода на установке, представленной на рис. 1.1, 1.2. Электролитическая ячейка 1 (рис. 1.1) с габаритной электродной поверхностью 30 см^2 моделирует промышленный электролизер.

После электролиза электрод из УВМ промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянного веса при температуре $80\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$.

В качестве параметров, характеризующих изменения свойств УВМ при электролизе, были выбраны: изменение массы материала (Δm), стационарный электродный потенциал УВМ ($E_{\text{ст}}$), удельная электропроводность (κ). Методика и ячейка для измерения электросопротивления образцов описаны в [41, 47, 64].

На основании данных электронно-микроскопических исследований анализировали морфологию поверхности волокон, составляющих УВМ. Проведены специальные исследования изменения стационарного электродного потенциала УВМ после катодной и анодной поляризации в растворах кислоты и щелочи. Выполнены исследования с целью изучения изменения поверхностного состава волокон УВМ в результате электродной обработки. Определены качественное и количественное изменения поверхностных кислородсодержащих групп на волокнах углеродных материалов, размеры и количественное соотношение пор, включение элементов электролитов в поверхностные слои волокон УВМ. Данные исследования выполнены с использованием химических и физико-химических методов, которые более подробно будут рассмотрены далее в соответствующих разделах.

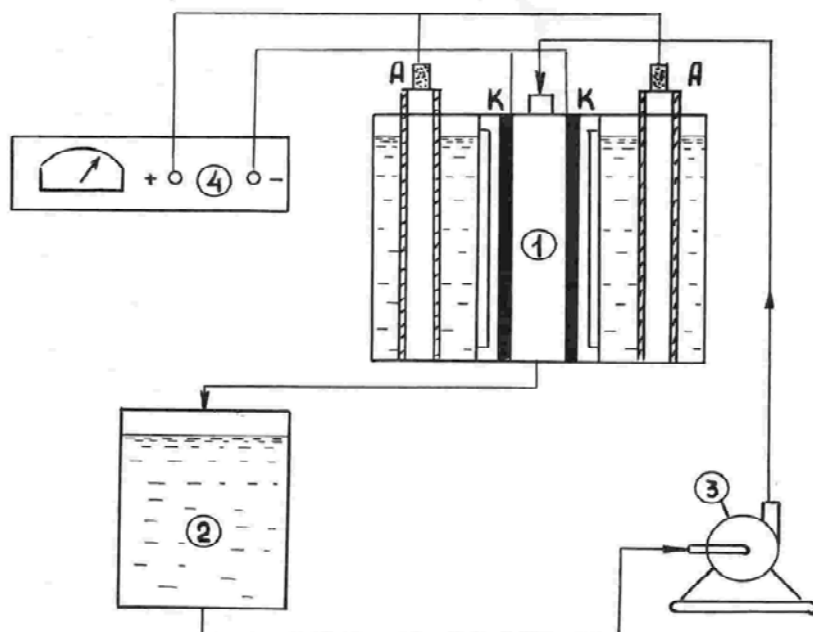


Рис. 1.1. Схема экспериментальной установки:
 1 – электрохимическая ячейка; 2 – ёмкость для электролита;
 3 – перистальтический насос; 4 – источник постоянного тока

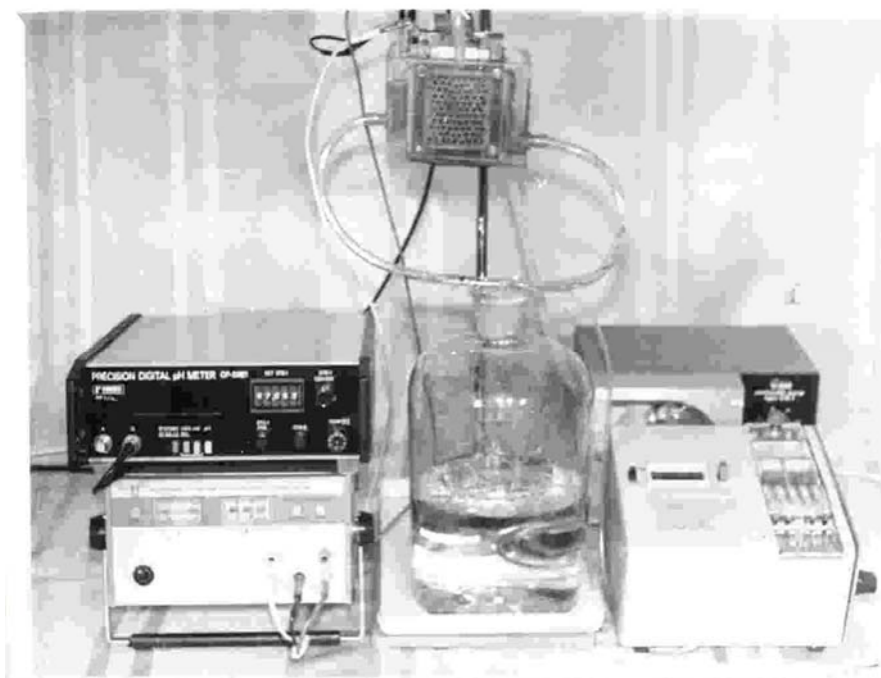


Рис. 1.2. Общий вид установки для электрохимической модификации углеродных волокнистых материалов

1.1.1. Изменение свойств УВМ при катодной поляризации в растворах кислот и щелочей

Раствор электролита (кислоты, щелочи или индифферентной соли) циркулировал между электрохимической ячейкой (1) и емкостью с раствором (2) с помощью перистальтического насоса (3), электропитание осуществляли от источника постоянного тока (4) (см. рис. 1.1). Методики определения изменения электропроводности и массы УВМ после электродной обработки приведены в работах [21, 29, 41, 47, 50, 64].

Катодной обработке в растворе серной кислоты подвергались материалы ВНГ-50, НТМ-100, АМТ, трикотаж, мтилон, углен и эвлон. Для всех материалов катодная проработка при плотности тока 500 А/см^2 в течение 60 минут практически не влияет на их удельную электропроводность (табл. 1.1). Однако при этом, как и для всех рассмотренных ниже случаев, происходит протравливание поверхности волокон, вероятно, за счет удаления продуктов неполной графитации или карбонизации (рис. 1.3). Увеличение плотности тока до 1000 А/см^2 не оказывает существенного влияния на изменение удельной электропроводности УВМ и на изменение их массы. Электролиз при плотностях тока 500 А/см^2 и 1000 А/см^2 в течение 180 минут также не приводит к значительным изменениям электропроводности и массы материалов.

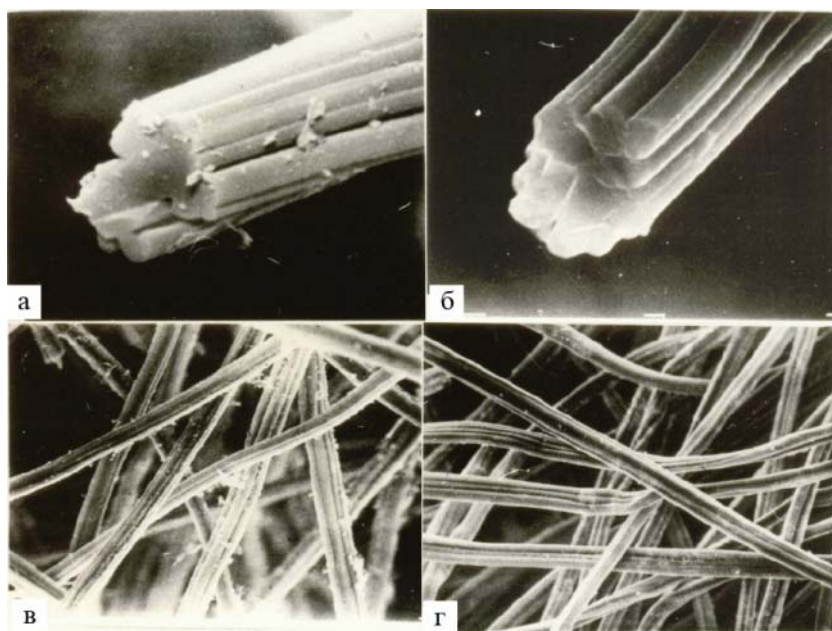


Рис. 1.3. Образцы УВМ:
а, в – исходные образцы; б, г – после катодной обработки;
а, б – ВВП-66-95 ($\times 2000$); в, г – ВИНН-250 ($\times 500$)

Следует отметить хотя и незначительное, но стабильное увеличение удельной электропроводности УВЭ. Изменение массы УВМ в сторону ее уменьшения более заметно для материалов с меньшим содержанием гра-

фита. Однако во всех изученных случаях эти изменения не превышают 2–3 % от исходного значения (табл. 1.1).

Т а б л и ц а 1 . 1

Влияние катодной обработки в растворе серной кислоты (0,25 моль/л) на свойства УВМ

| Материал | $K_{исх},$ См/см | 500 А/м ² | | | | 1000 А/м ² | | | |
|----------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | $\tau,$ 60 мин | | $\tau,$ 180 мин | | $\tau,$ 60 мин | | $\tau,$ 180 мин | |
| | | $\Delta m,$ % | $\kappa,$ См/см | $\Delta m,$ % | κ См/см | $\Delta m,$ % | $\kappa,$ См/см | $\Delta m,$ % | $\kappa,$ См/см |
| ВНГ-50 | 1,35 | 0,4 | 1,5 | 0,4 | 1,5 | 0,42 | 1,47 | 0,5 | 1,5 |
| НТМ-100 | 0,03 | 1,5 | 0,034 | 2,0 | 0,03 | 2,05 | 0,04 | 2,0 | 0,04 |
| АТМ | 0,056 | 3,0 | 0,055 | – | – | – | – | – | – |
| Трикотаж | 0,39 | 0,9 | 0,36 | – | – | – | – | – | – |

При плотности тока 1000 А/см² наблюдаются некоторые изменения в структуре волокон материалов. Это, очевидно, связано с выделением водорода и его разрушающим действием на наиболее поляризованной стороне электрода. В результате выделения газообразного водорода происходят продольное и поперечное растрескивание волокон и их частичная деструкция (рис. 1.4).

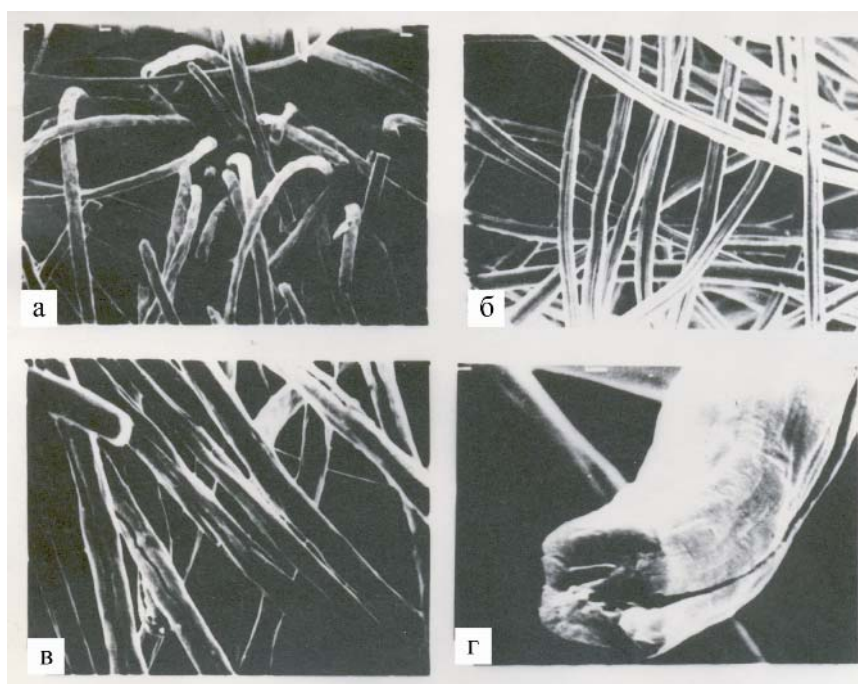


Рис. 1.4. Влияние катодной обработки в кислоте на морфологию волокон УВМ: а – ВНГ-50 (×200); б – ВВП-66-95 (×500); в – ВНГ-30 (×750); г – ВНГ-30 (×3500)

Катодная обработка углеродных волокнистых материалов в растворах щелочи приводит к более существенному изменению их удельной электропроводности в сторону ее снижения даже при электролизе в течение 30 минут и плотности тока 500 А/м^2 (табл. 1.2).

Т а б л и ц а 1 . 2

Влияние катодной обработки в растворе гидроксида натрия (0,1 моль/л) на свойства УВМ

| Материал | $K_{исх},$ См/см | 500 А/м^2 | |
|----------|---------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | $\tau - 30 \text{ мин}$ | |
| | | $\Delta m, \%$ | $\kappa, \text{ См/см}$ |
| ВНГ | 1,35 | 0,9 | 0,8 |
| НТМ-100 | 0,03 | 1,8 | 0,01 |
| Мтилон | 0,12 | +7,0 | 0,08 |
| АМТ | 0,056 | 4,3 | 0,025 |
| Трикотаж | 0,39 | 0,2 | 0,22 |

Поэтому представлялось интересным оценить изменение удельной электропроводности УВМ для уже разработанных процессов извлечения металлов из растворов в условиях, близких рекомендованным. Эксперименты проводились на УВМ, которые оказались наиболее пригодными для этих процессов в фоновых электролитах, моделирующих соответствующие промывные растворы гальванического производства. Из табл. 1.3 следует, что в реальных растворах при рН 7–11 происходит снижение удельной электропроводности как материалов с высоким содержанием графита (ВИНН-250), так и карбонизованных материалов (КНМ, НТМ-100). Причем для карбонизованных материалов эти изменения более существенны.

Т а б л и ц а 1 . 3

Влияние катодной обработки в фоновых электролитах на удельную электропроводность УВМ, 500 А/м^2 , $\tau - 60 \text{ мин}$

| УВМ | Электролит | | | Исходная удельная электропроводность, См/см |
|----------|--------------------------------------|---|-------------------------------|---|
| | цитратно-фосфатный золочения, рН – 7 | железо-синеродистый серебрения, рН – 10 | цианистый серебрения, рН – 11 | |
| ВИНН-250 | 0,1 | 0,09 | – | 0,16 |
| КНМ | 0,009 | 0,001 | – | 0,017 |
| НТМ-100 | – | 0,01 | 0,01 | 0,03 |

Очевидно, что эти результаты необходимо учитывать при разработке и эксплуатации соответствующих процессов, так как в зависимости от соотношения электропроводностей раствора и электрода может меняться эффективность извлечения металла (степень его извлечения и равномерность распределения по толщине электрода). Можно предположить, что увеличение удельного сопротивления УВМ в изученных растворах связано с образованием на их поверхности плохо проводящих ток соединений графита.

Таким образом, катодная проработка углеродных волокнистых материалов в сернокислых растворах не оказывает существенного влияния на их электропроводность. Электролиз в условиях, соответствующих выделению водорода, приводит к продольному растрескиванию волокон и их последующему разрушению.

В щелочных растворах и электролитах, моделирующих промывные растворы гальванического производства, наблюдается уменьшение удельной электропроводности УВМ в процессе электролиза. Установлено, что во всех изученных случаях при катодной обработке без выделения металла происходит протравливание поверхности волокон материалов.

1.1.2. Изменение свойств УВМ при анодной поляризации в растворах кислот и щелочей

Рассмотрим результаты, полученные при анодной обработке углеродных волокнистых материалов в растворе серной кислоты. Приведенные в табл. 1.4 данные показывают, что анодная обработка оказывает более значительное влияние на изменение удельной электропроводности и массы материалов, чем катодная. Даже при времени обработки 20–30 минут и плотности тока 500 А/м^2 для карбонизованных материалов электропроводность изменяется в 15–20 раз, изменение массы достигает 10–20 %, причем масса материала может как уменьшаться, так и увеличиваться. Материалы с высоким содержанием графита (ВНГ-50) претерпевают меньшие изменения, чем карбонизованные.

Анодная обработка УВМ в растворе щелочи показала, что в ряде случаев масса материала возрастает, аналогичная картина отмечена в растворах кислоты. Поэтому на углеграфитовом материале АУТ были изучены временные зависимости изменения его массы и удельной электропроводности. Из данных табл. 1.4 видно, что в начальный период электролиза масса материала возрастает, а затем уменьшается. По-видимому, увеличение массы УВМ связано с образованием различных окислов на поверхности волокон.

Таблица 1.4

Влияние анодной обработки в растворе серной кислоты (0,25 моль/л)
на свойства УМ

| Материал | $\kappa_{\text{исх}}$, См/см | 500 А/м ² | | | | 1000 А/м ² | |
|-----------|----------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
| | | $\tau - 20$ мин | | $\tau - 30$ мин | | $\tau - 20$ мин | |
| | | Δm , % | κ , См/см | Δm , % | κ , См/см | Δm , % | κ , См/см |
| ВНГ-50 | 1,3 | – | – | 1,8 | 0,54 | – | – |
| КНМ | 0,1 | 8,2* | $4,7 \cdot 10^{-4}$ | – | – | 7,8* | $1,7 \cdot 10^{-4}$ |
| ВВП-66-95 | 0,006 | – | – | 4,5 | $7,2 \cdot 10^{-5}$ | – | – |
| АТМ | 0,056 | 2,7* | 0,018 | – | – | – | – |
| Трикотаж | 0,39 | 19* | 0 | – | – | – | – |
| АУТ | 0,075 | 14,3* | 0,03 | – | – | – | – |

* Увеличение массы материала.

В дальнейшем происходит разрушение материала (рис. 1.5) и уменьшение его массы за счет окисления углерода.

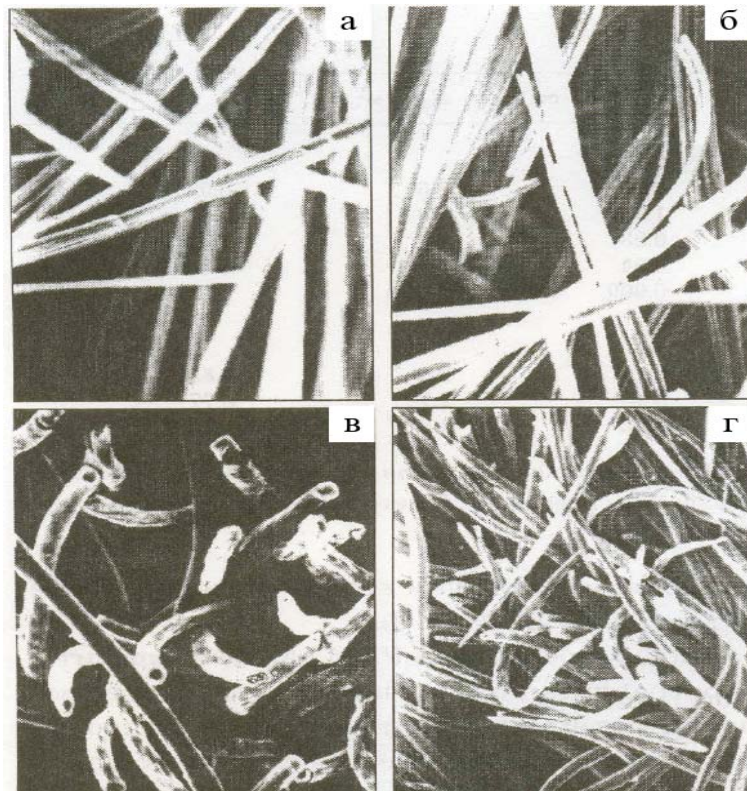


Рис. 1.5. Изменение морфологии волокон УМ при анодной обработке в растворе щелочи. Материал:
а – НТМ-100 (×500); б – НТМ-200 (×500);
в – ВНГ-30 (×200); г – ВНГ-50 (×350)

Следует отметить, что удельная электропроводность в первые 15 минут снижается больше, чем в десять раз и более медленно снижается в дальнейшем. Каких либо заметных изменений в структуре волокон при увеличении их веса заметить с помощью электронно-микроскопических исследований не удалось. Очевидно, что время, в течение которого наблюдается увеличение массы материала, будет определяться видом УВМ и токовым режимом. Анодная обработка тканых материалов может привести к спеканию составляющих его волокон, в конце электролиза углеграфитовый материал состоит из спеченных пластин (рис. 1.6).

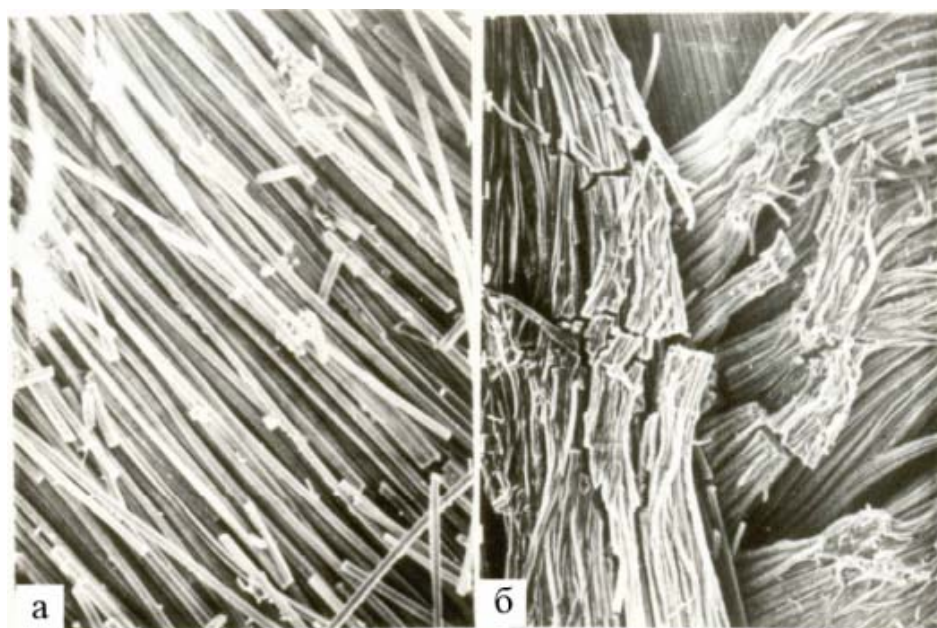


Рис. 1.6. Изменение морфологии волокон материала АУТ при анодной обработке в растворе щелочи. Время электролиза: а – 15 мин ($\times 200$); б – 30 мин ($\times 100$)

Представленные в табл. 1.2, 1.4, 1.5 данные показывают, что анодная и катодная обработка УВМ в растворе щелочи оказывают более заметное влияние на их свойства, чем в растворах кислоты. Для графитированных материалов типа ВНГ-50 эти изменения значительно меньше, чем для карбонизованных. Так, если изменения массы и электропроводности ВНГ-50 (при плотности тока 1000 А/м^2 и времени электролиза 60 мин) составляют соответственно 11,4 % и 30 %, то для НТМ-100 эти изменения будут соответственно 53,6 % и больше, чем в десять раз. Для карбонизованных материалов (КНМ) значительные изменения удельной электропроводности отмечаются при малых значениях плотности тока и времени электролиза (табл. 1.6).

Окисление УВМ сопровождается их заметным разрушением, продольным и поперечным растрескиванием волокон или их утоньшением, что хорошо видно на рис. 1.5. Это согласуется с литературными данными, в соответствии с которыми при длительном окислении реагентами происходит

расчленение УВ на отдельные составляющие в виде пучков микрофибрилл. В процессе анодного окисления УВМ в растворах щелочи происходит окрашивание раствора, наиболее интенсивное для карбонизованных материалов.

Т а б л и ц а 1 . 5

Влияние анодной обработки в растворе гидроксида натрия (0,1 моль/л) на свойства материала АУТ (плотность тока 500 А/см²)

| Параметр | Время электролиза, мин | | | |
|------------------|------------------------|--------|-------|-------|
| | 15 | 30 | 60 | 120 |
| Δm , % | 2,6* | 9,3* | 3,6 | 7,2 |
| κ , См/см | 0,0096 | 0,0044 | 0,004 | 0,002 |

* Увеличение массы материала.

Т а б л и ц а 1 . 6

Влияние плотности тока анодной обработки в растворе гидроксида натрия (0,1 моль/л) на свойства УВМ

| Материал | $\kappa_{исх}$ См/см | 250 А/см ² | | 500 А/см ² | | 1000 А/см ² | | Обработка в растворе кислот после электролиза в растворе щелочи | |
|----------|-------------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|---------------------|---|------------------------|
| | | τ – 30 мин | | τ – 60 мин | | τ – 60 мин | | 500 А/см ² | 1000 А/см ² |
| | | Δm , % | κ , См/см | Δm , % | κ , См/см | Δm , % | κ , См/см | κ , См/см | |
| ВНГ-50 | 1,35 | | | 5,9 | 1,3 | 11,4 | 1,1 | 1,33 | 1,0 |
| НТМ-100 | 0,03 | | | 30,8 | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | 53,6 | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $2,4 \cdot 10^{-3}$ |
| КНМ | 0,017 | 5,5 | $2,2 \cdot 10^{-4}$ | 7,65 | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | – | – | – | – |
| Мтилон* | 0,12 | | | 10,0 | 0,018 | – | – | – | – |
| АМТ | 0,056 | | | 3,0** | 0,02 | – | – | – | – |
| Трикотаж | 0,39 | | | 1,7** | 0,008 | – | – | – | – |

* Время электролиза для материалов мтилон, АМТ, трикотаж – 30 минут.

** Увеличение массы материала.

Можно предположить, исходя из литературных сведений, что окрашенные продукты представляют собой фульвокислоты, а также частички мелкодисперсного графита. Кратковременная анодная обработка УВМ во всех случаях приводит к протравливанию поверхности волокон без ее заметных разрушений.

Материалы ВНГ-50 и НТМ-100 после анодной обработки в растворе щелочи были обработаны в разбавленных растворах кислот (серной или азотной). Оказалось, что при этом электропроводность ВНГ-50 возрастает, причем для образцов, проработавших до этого под током 60 минут при плотности тока 500 А/м^2 , она практически сравнялась с исходной, а для образцов, подвергнутых электролизу в течение 60 минут и плотности тока 1000 А/м^2 , она не достигла электропроводности исходных образцов. Для НТМ-100 обработка в растворах кислот мало изменяет их электропроводность, которая остается значительно меньше электропроводности исходного материала. Причины такого поведения материалов следует, очевидно, искать в образовании на поверхности волокон различных плохо проводящих ток соединений, в том числе с продуктами, не прошедшими графитизацию.

Проведенные исследования показали, что анодная обработка УВМ, а также использование их в качестве анодов приводит к изменению свойств УВМ, в частности, к увеличению их удельного электрического сопротивления. В процессе электролиза в щелочных растворах происходит заметное разрушение материалов, в кислых растворах стойкость УВМ значительно выше, кроме того, показано, что во всех случаях графитированные материалы более стойкие, чем карбонизованные, т.к. их свойства и изменение массы претерпевают меньшие изменения.

Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым повышение температуры получения материала приводит к повышению перенапряжения выделения кислорода и снижению перенапряжения выделения водорода [133]. Для графитированного материала ВНГ интенсивно выделяющийся водород приводит, как видно из рис. 1.4, к растрескиванию волокон. Стойкость высокоуглеродистых материалов при анодной поляризации в щелочных растворах гораздо выше, чем карбонизованных.

Использование как катодной, так и анодной обработки УВМ позволяет модифицировать поверхность волокон материала. Очевидно, что подбором соответствующих реагентов можно заменить используемые для этого химические методы, при которых обработку материалов проводят в концентрированных растворах кислот при повышенной температуре в течение достаточно длительного времени. Например, сульфирование УВ осуществляется в концентрированной серной кислоте или олеуме при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ [94, 139].

Нами отмечены случаи улучшения работы углеродных волокнистых электродов в процессах извлечения металлов после их обработки под током (без выделения металла), а также улучшение сцепления металлического осадка с поверхностью волокон. Одной из причин этого может быть повышение смачиваемости материалов растворами. Кроме того, учитывая сведения по окислению УВ можно предположить, что уменьшается неод-

нородность поверхностных свойств УВМ. Окислительная обработка УВ без снижения их прочностных характеристик применяется с целью создания кислотных групп на поверхности УВ – известный прием, который используется для: 1) повышения сорбционной активности вследствие развития пористой структуры и увеличения общей поверхности; 2) повышения механической прочности; 3) увеличения адгезии к полимерным материалам и минеральным связующим.

В этом отношении электрохимическая обработка УВМ представляет интерес как управляемый способ изменения поверхностных свойств УВ, перспективный для практического использования.

1.2. Влияние катодной и анодной поляризации в растворах индифферентных электролитов на электрохимические характеристики УВМ

В данном разделе будет рассмотрено влияние электрохимической модификации углеродных волокнистых материалов на ряд электрохимических характеристик материала: стационарный электродный потенциал, электрохимическую емкость. Изменение удельной электропроводности УВМ после электрохимической обработки рассмотрено в предыдущем разделе.

1.2.1. Изменение стационарного электродного потенциала

Стационарный электродный потенциал УВМ измеряли в 0,5 молярном растворе Na_2SO_4 относительно хлорсеребряного электрода и пересчитывали относительно водородного электрода. Измерения проводили в специальной ячейке. Токоподвод – платиновая проволока, вводился в центральную часть материала.

Результаты электронно-микроскопических исследований, изменения массы УВМ и их электропроводности хорошо согласуются с данными по измерению стационарного электродного потенциала УВМ. В кислых растворах при катодной поляризации стационарный электродный потенциал ($E_{\text{ст}}$) УВМ от плотности тока и времени электролиза меняется мало. В щелочных растворах изменения $E_{\text{ст}}$ более существенны (рис. 1.7), что согласуется с характером изменения массы и удельной электропроводности материалов. Отрицательное смещение стационарного электродного потенциала связывают с десорбцией хемосорбированного кислорода, восстановлением поверхностных окислов графита.

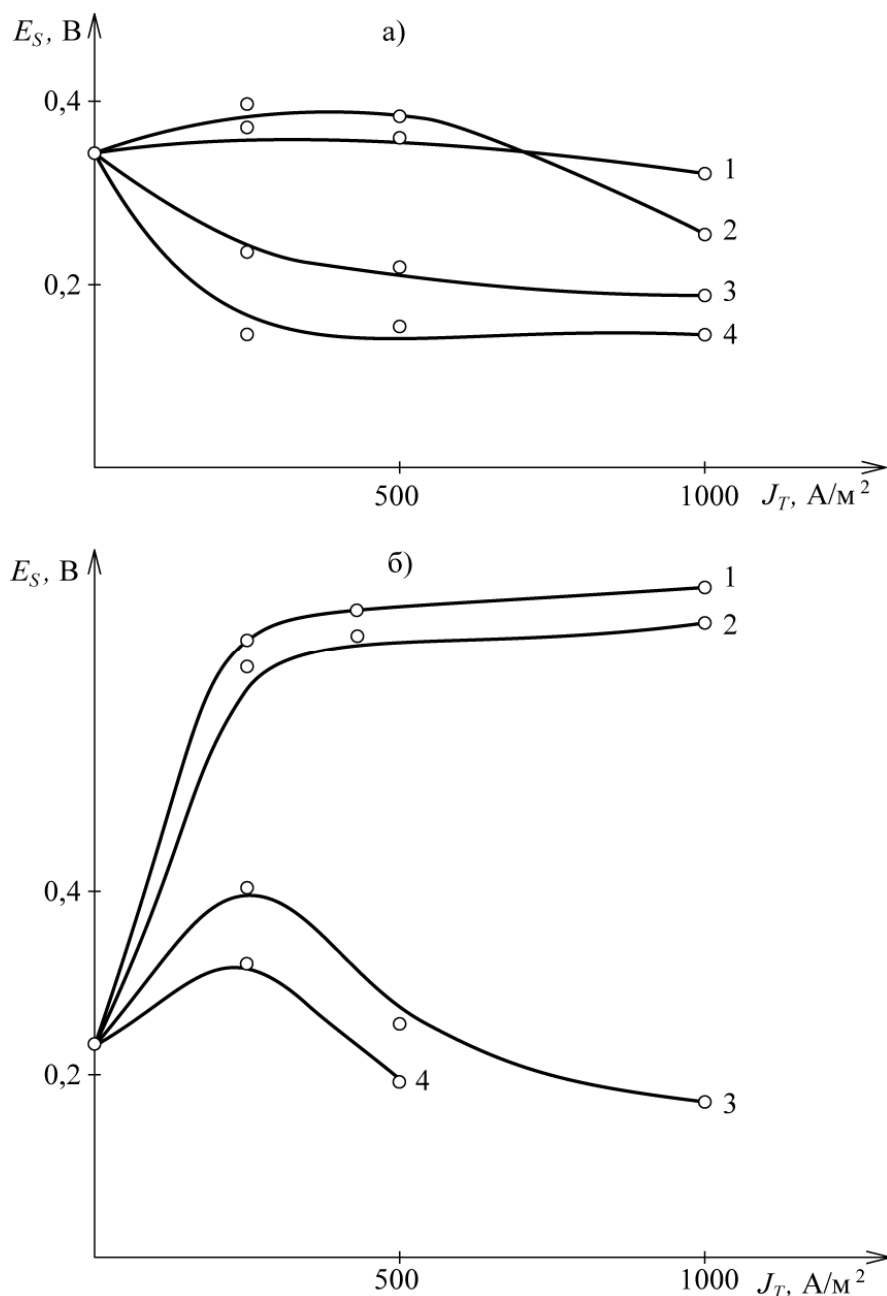


Рис. 1.7. Зависимость стационарного электродного потенциала УВМ типа НТ-1 в 0,1 М растворе Na_2SO_4 от плотности тока катодной (а) и анодной (б) поляризации в растворе: 0,25 М H_2SO_4 (1, 2) и 0,07 М KOH (3, 4). Время выдержки УВМ в растворе до начала измерения $E_{\text{ст}}$ – 0,5 ч. Время поляризации в течение 1 (2, 3) и 3 (1, 4) ч

После анодной поляризации изменения стационарного электродного потенциала УВМ более значительны, чем после катодной поляризации. Поляризация в растворе серной кислоты смещает потенциал в положительную сторону с ростом плотности тока более чем на 400 мВ. В растворе гидроксида калия с ростом плотности тока поляризации до 250 А/м² стационарный потенциал возрастает на 80–150 мВ, а затем снижается на 100–150 мВ относительно исходного значения (рис. 1.7, б).

Облагораживание поверхности УВМ после обработки в растворе серной кислоты связывают с образованием соединений внедрения и поверхностных окислов. В щелочном растворе при малой плотности тока также происходит облагораживание поверхности волокон за счет их окисления, дальнейшее увеличение плотности тока способствует, очевидно, растворению этих слоев с образованием растворимых фульвокислот.

1.2.2. Влияние электродной обработки УВМ на их электрохимическую емкость

Углеродные материалы (активированные угли, углеродные волокнистые материалы, наноуглеродные материалы и т.п.) используются для изготовления суперконденсаторов. При этом, как правило, их поверхность подвергается активации (функционализации) различными способами с целью улучшения их адгезионных свойств. Для повышения энергии адгезии поверхность волокон углеродных материалов может быть функционалирована поверхностно-активными нуклеофильными группами.

Обычно поверхность углерода содержит различные группы, обладающие различной полярностью и кислотно-основными свойствами, причем лишь небольшая часть из них способна образовать прочные адгезионные связи с молекулами воды. Поэтому без предварительной подготовки углеродные материалы плохо смачиваются в водных растворах электролитов, а электродные материалы на их основе обладают низкой удельной емкостью. Для модификации поверхностных свойств углеродных материалов, как было отмечено выше, предлагаются различные способы. На основании результатов, изложенных выше, **нами предложен и разработан электрохимический способ активирования поверхности УВМ** [10–12, 14, 20, 28–30, 39, 41, 48, 50, 62, 64, 71].

Оценка значений электрохимической емкости проводилась с помощью выражения

$$C \approx \frac{Q}{\Delta U} = \frac{I \cdot t}{v \cdot t \cdot m} = \frac{I}{v \cdot m},$$

где Q – заряд, накопленный на обкладках конденсатора при изменении напряжения на величину ΔU ;

I – среднее значение тока, протекающего через ячейку;

t – время пропускания тока;

v – скорость изменения потенциала ($v = dU/dt$);

m – масса электрода.

Для исследования электрохимических характеристик УВМ была разработана установка на основе анализатора «Экотест-ВА 4»). Установка состоит из анализатора «Экотест-ВА 4», позволяющего проводить вольтам-

перные измерения по 3-электродной схеме, электрохимической ячейки и персонального компьютера. Электрохимическая ячейка включает: рабочий электрод, хлорсеребряный электрод сравнения и вспомогательный электрод – платинированная титановая сетка. Электролитом служил раствор 3,5 М H_2SO_4 .

Анализатор «Экотест-ВА 4» имеет технические характеристики, устанавливаемые в следующих диапазонах:

- поляризационное напряжение – в пределах $[-2; 2]$ В;
- скорость развёртки потенциала – $[1; 500]$ мВ/с;
- рабочий электрод в диапазоне поляризующих напряжений должен потреблять ток $[-2; 2]$ мА.

Для измерения по 3-электродной схеме использовали пастовый электрод, который готовили следующим образом. Углеродный волокнистый материал (УВМ) или композит: диоксид марганца – углеродный волокнистый материал, – взвешивали на аналитических весах, добавляли к нему 10–15 % ацетиленовой сажи и тщательно измельчали в ступке. Затем отбирали часть порошка с определённой массой и добавляли ~ 10 % вазелинового масла. Полученную смесь тщательно перемешивали и наносили равномерным тонким слоем на торец графитового электрода с площадью сечения 1 см^2 . Массу электрода выбирали из расчёта минимально возможной для покрытия торца электрода. Полученный электрод помещали в указанную выше ячейку с электролитом – 3,5 М H_2SO_4 , подключали к прибору «Экотест-ВА 4» и проводили измерение.

Применение пастового электрода позволило изготавливать электроды массой 8–12 мг, толщина такого электрода на поверхности 1 см^2 не превышает 20–25 мкм. За счет этого электродный потенциал распределён более равномерно по объёму пастового электрода.

Представленные на рис. 1.8 циклические вольтамперные кривые показывают, что введение электропроводной добавки значительно увеличивает емкость электрода с 5,4 Ф/г (кривая 1) до 12,6 Ф/г (кривая 2).

На рис. 1.9. представлены циклические $I - E$ кривые, снятые на пастовом электроде из активированного УВМ типа АНМ. Электродную поляризацию проводили при плотности тока 1000 А/м^2 в сернокислом растворе в течение 5 мин (катодный период) и 20 мин (анодный период). УВМ высушивали при комнатной температуре.

Сравнение результатов, полученных на исходном (рис. 1.7) и активированном АНМ (рис. 1.8), показывает, что удельная ёмкость активированного УВМ выше и составляет 18 Ф/г по сравнению с величиной 12,6 Ф/г, полученной для исходного АНМ.

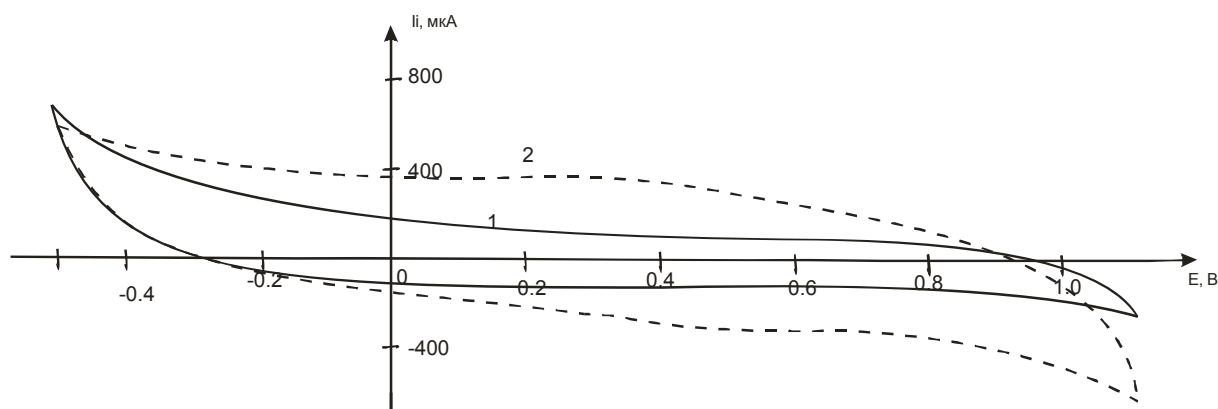


Рис. 1.8. Циклические вольтамперные кривые, снятые на пастовом электроде при скорости развёртки потенциала 5 мВ/с, для УВМ типа АНМ без добавления ацетиленовой сажи (1) и с добавлением (2).
Удельная ёмкость образцов, Ф/г: 1 – 5,4; 2 – 12,6

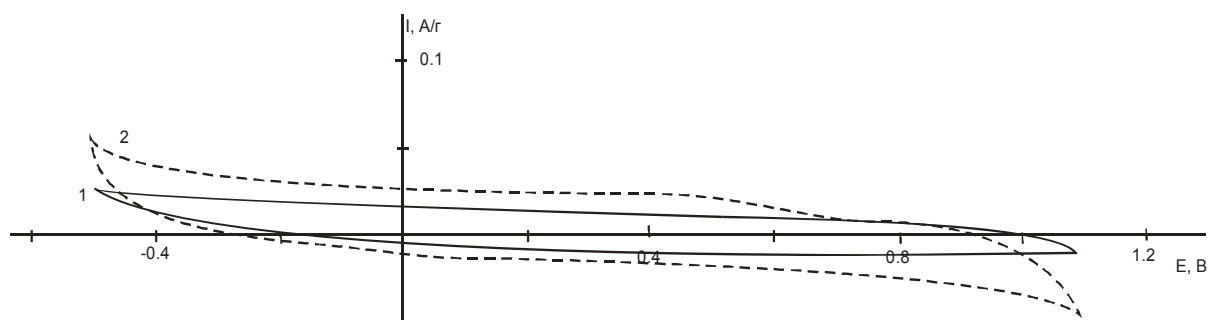


Рис. 1.9. Циклические вольтамперные кривые, снятые на пастовом электроде при скорости развёртки потенциала 5 мВ/с, для активированного УВМ типа АНМ без добавления ацетиленовой сажи (1) и с добавлением (2).
Удельная ёмкость образцов, Ф/г: 1 – 10,5; 2 – 18,0

Влияние электрохимической модификации на ёмкость изучали на различных УВМ низко- (НТ-1, АНМ, графен, КНМ) и высокоэлектропроводных (ВИНН-250, ВНГ-50, углен, карбопекталон), исходные свойства материалов приведены в [21, 41, 47, 64]. Обработка материала УВМ проводилась различными способами: анодная, катодно-анодная в различных растворах электролитов. Практически для всех изученных материалов электрохимическая обработка способствует увеличению их ёмкости. В зависимости от вида УВМ и режимов его электрохимической активации электрохимическая ёмкость может увеличиваться в полтора – два раза.

Увеличение электрохимической ёмкости изученных материалов обусловлено, видимо, следующими основными причинами:

1) изменением состояния поверхности волокон УВМ (качественным и количественным изменением соотношением пор на поверхности волокон);

2) образованием в процессе электродной поляризации УВМ оксидных поверхностных групп;

3) образованием соединений внедрения, интеркаляционных соединений, которые вносят вклад в величину ёмкости двойного электрического слоя.

Такого рода причины рассмотрены в работах, выполненных на активированных углях [128, 129].

Таким образом, электрохимическое активирование поверхности углеродных материалов катодной и анодной поляризацией или их комбинацией в растворах индифферентных электролитов является эффективным способом модификации исходных свойств УВМ, получения материалов с высокой удельной активированной поверхностью, высокой электрохимической емкостью, заданной удельной электропроводностью, стабильными характеристиками и возможностью получения интеркаляционных соединений.

2. СОЗДАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРОФИЛЕМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПО ТОЛЩИНЕ МАТЕРИАЛА ПОСРЕДСТВОМ ИХ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Основополагающее влияние удельной электропроводности материала электрода на электрохимические процессы в проточных трехмерных электродах обосновано теоретически и подтверждено экспериментально [11, 14, 17, 21, 25, 36, 38, 39, 42, 43, 49, 51–54, 58, 60, 62, 64, 67, 71, 72, 78, 98, 100, 103–105, 110, 118, 127]. Одним из перспективных направлений исследований является использование ПТЭ с профилем электропроводности по толщине электрода. Для этих целей профиль электропроводности моделируют набором материалов с различной исходной электропроводностью. Создание же УВМ с исходным профилем электропроводности представляет самостоятельную задачу. Результатов исследований в этом направлении до начала наших работ нами в литературе не найдено. Настоящий раздел посвящен изучению влияния условий электролиза, природы электролита, вида УВМ на изменение исходной электропроводности УВМ с целью создания углеродного волокнистого материала с профилем электропроводности по его толщине [10–12, 29, 50, 64].

Изучено влияние условий электролиза на изменение удельной электропроводности УВМ после электролиза в растворах кислот и щелочей, смеси кислоты и сульфата аммония, сульфата лития при катодной и (или) анодной поляризации. Катодная и анодная поляризация УВМ проводилась на установке, аналогичной приведенной на рис. 1.1, в специальной электрохимической ячейке.

Ячейка снабжена вкладышем (рис. 2.1), позволяющим изменять толщину электрода из УВМ. Поляризация проводилась от источника постоянного тока в условиях циркуляции раствора между емкостью и ячейкой сквозь объем электрода, состоящего из одного или нескольких слоев УВМ, с помощью насоса при разделении и без разделении электродных зон ионообменной мембраной.

После электролиза электрод из УВМ тщательно промывали дистиллированной водой, высушивали до постоянной массы при температуре 80–100 °С и производили измерение электросопротивления в специальной ячейке. Методики расчета и измерения электросопротивления УВМ приведены в работах [21, 41, 47, 64].

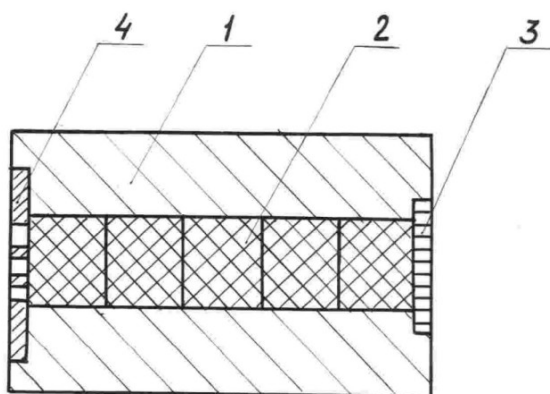


Рис. 2.1. Вкладка с углеродным волокнистым электродом:
 1 – корпус из полистирола; 2 – углеродный волокнистый материал;
 3 – токоподвод; 4 – сетка из токонепроводящего материала

2.1. Влияние катодной поляризации УВМ на распределение удельной электропроводности по толщине

Как было показано выше, электродная поляризация УВМ позволяет изменять их удельную электропроводность. Учитывая распределенный характер электрохимического процесса по толщине УВЭ, а также зависимость удельной электропроводности УВМ от плотности тока, вида материала и состава раствора, при которых производится электродная обработка материала, следует ожидать появления профиля удельной электропроводности по толщине УВМ при катодной и анодной поляризации. Действительно, приведенные ниже экспериментальные данные, полученные на многослойном электроде различной толщины, подтверждают нашу гипотезу. Правомерность моделирования монослойного УВМ многослойным, состоящим из УВМ одного вида, подтверждена результатами наших исследований и исследований других авторов при изучении закономерностей работы углеродных волокнистых материалов численными и экспериментальными методами.

Поскольку электродная обработка наиболее существенно влияет на удельную электропроводность карбонизованных материалов, ниже представлены результаты, полученные на карбонизованном низкоэлектропроводном материале НТ-1. На рис. 2.2–2.9 приведены результаты исследований изменения удельной электропроводности электрода (κ) из УВМ по толщине электрода (L). Для получения сравнимых результатов по оси ординат откладывали величину отношения удельной электропроводности НТ-1 до (κ_0) и после (κ) поляризации; буквы Т и Ф на рисунках обозначают тыльную (ближайшую к токоподводу) и фронтальную (ближайшую к аноду) стороны электрода соответственно.

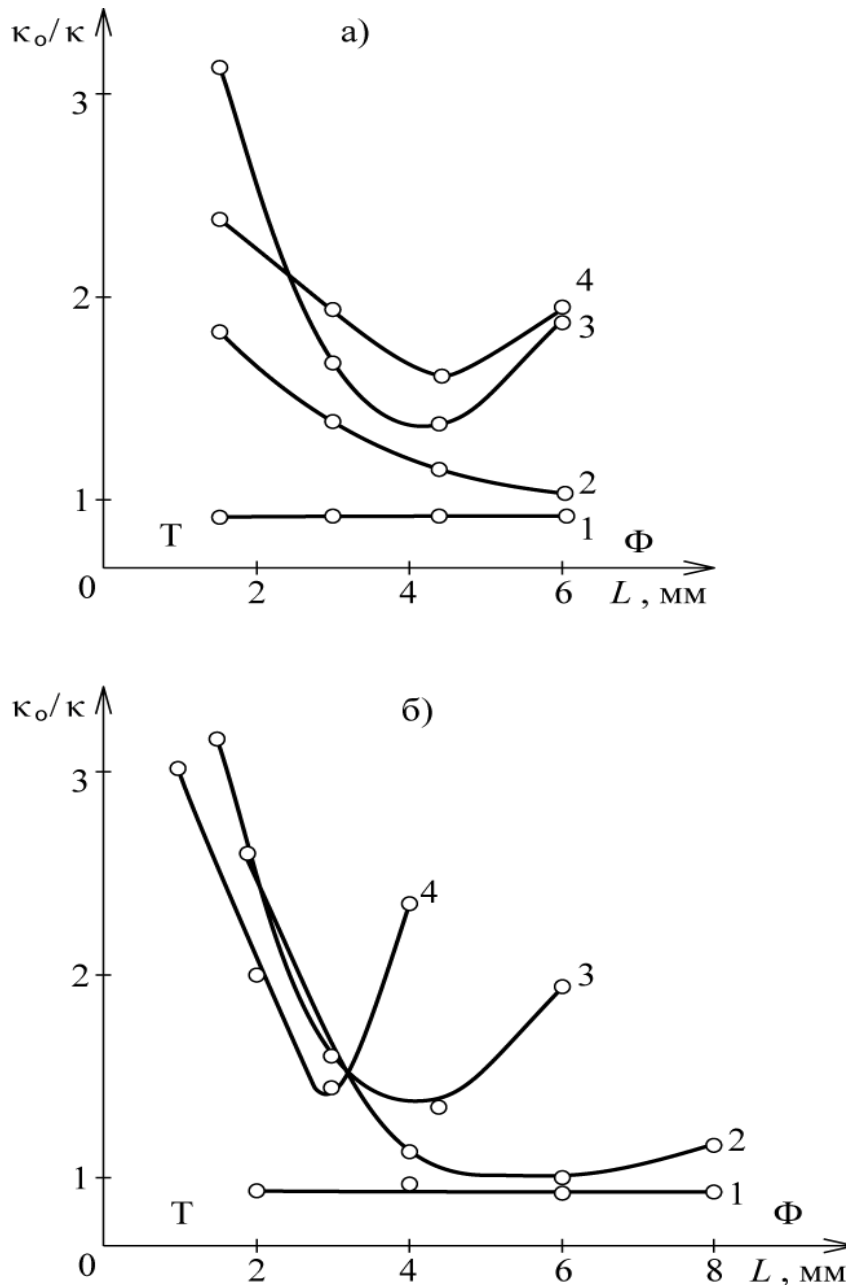


Рис. 2.2. Зависимость κ_0/κ от толщины электрода в 0,25 М растворе H_2SO_4 . Плотность тока катодной поляризации, A/m^2 : 1 – 0; 2 – 250; 3 – 1000, 4 – 2000; время поляризации, мин: 2, 3 – 15; 4 – 5 (а); при поляризации катода толщиной, мм: 1, 2 – 8; 3 – 6; 4 – 4 в течение 5 мин током, A/m^2 : 1 – 0,2; 2-4 – 2500 (б)

Анализ результатов, приведенных на рис. 2.2 для катодно поляризованного электрода из УВМ в растворе 0,25 М H_2SO_4 , показал следующее:

- 1) более низкие значения удельной электропроводности характерны для тыльной стороны электрода;
- 2) с ростом габаритной плотности тока возрастает разница между минимальным и максимальным значениями в изменении удельной электропроводности на тыльной (Т) и фронтальной (Ф) по отношению к противозлектроду сторонах электрода;

3) с ростом габаритной плотности тока профиль изменения удельной электропроводности выражен более ярко;

4) уменьшение толщины электрода способствует более значительному снижению электропроводности на фронтальной стороне электрода;

5) с уменьшением толщины электрода изменение удельной электропроводности по толщине электрода более неравномерное;

6) изменения электропроводности по толщине электрода при изученных условиях электролиза наиболее существенны на краях электрода.

Катодная поляризация УВМ в растворе гидроксида калия при низких плотностях тока мало меняет электропроводность по толщине образца. Повышение плотности тока до 1000 А/м^2 плавно уменьшает удельную электропроводность по толщине от фронтальной (Φ) к тыльной (T) по отношению к противозлектроду стороне электрода.

Интересные результаты получены при катодной поляризации УВМ в растворе азотной кислоты. Если на краях электрода электропроводность уменьшается, и более значительно на тыльной стороне (аналогично поведению УВМ в растворе серной кислоты), то в средней части УВЭ электропроводность возрастает. Это может быть связано с образованием поверхностных соединений, имеющих более высокую электропроводность, чем исходный материал.

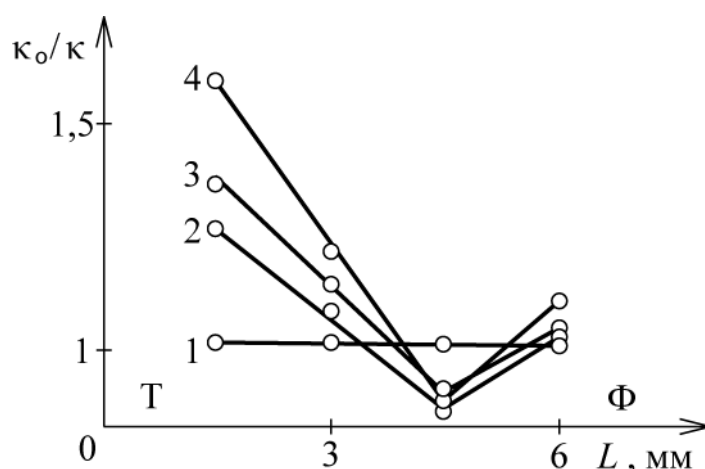


Рис. 2.3. Зависимость κ_0/κ от толщины электрода в 3,0 М растворе HNO_3 .

Плотности тока катодной поляризации, А/м^2 :

1 – 0; 2 – 1000; 3 – 2500, 4 – 5000. Время поляризации, мин: 2 – 15; 3, 4 – 5

Поскольку изменение электропроводности по толщине электрода и создание неизоэлектропроводного электрода является важным для теоретической и прикладной электрохимии, а также учитывая факт зависимости удельной электропроводности от габаритной плотности тока, представлялась важной теоретическая оценка создания того или иного профиля электропроводности по толщине электрода. Для этого были использованы результаты наших ранних исследований. Анализ изменения профилей поля-

ризации по толщине катодно поляризованного УВЭ в 0,25 М H_2SO_4 в зависимости от условий электролиза показал, что:

1) более высокие значения поляризации характерны для тыльной стороны электрода;

2) с ростом габаритной плотности тока возрастает разница между значениями поляризации на тыльной и фронтальной сторонах электрода;

3) увеличение габаритной плотности тока приводит к более выраженному профилю поляризации;

4) уменьшение толщины электрода способствует увеличению поляризации на тыльной и фронтальной сторонах электрода.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показывает их полное качественное соответствие: профили электропроводности по толщине электрода и профили поляризации, а также характер их зависимостей от толщины электрода и габаритной плотности тока аналогичны [29].

2.2. Влияние анодной поляризации УВМ на распределение удельной электропроводности по толщине

Известно, что распределение электрохимического процесса по толщине трехмерного электрода зависит от соотношения электропроводностей жидкой и твердой фаз электродной системы. Поэтому было интересно проследить изменение удельной электропроводности по толщине УВМ при различном исходном соотношении электропроводностей раствора ($\kappa_{\text{ж}}$) и УВМ ($\kappa_{\text{т}}$). Использовались растворы гидроксида калия (0,07 М) и растворы, содержащие гидроксид калия указанной концентрации и сульфат аммония (1,5 М). Электропроводность первого раствора в три раза меньше электропроводности УВМ, электропроводность второго раствора – в пять раз больше. При этом получены принципиально различные зависимости профилей электропроводности по толщине электрода.

В случае, когда $\kappa_{\text{ж}} > \kappa_{\text{т}}$, наибольшие изменения удельной электропроводности наблюдаются на тыльной стороне электрода. Увеличение плотности тока и уменьшение толщины электрода делают профиль более четко выраженным, возрастает электросопротивление УВМ не только на тыльной, но и фронтальной части электрода (рис. 2.4). Для случая, когда $\kappa_{\text{ж}} < \kappa_{\text{т}}$ существенное изменение электропроводности УВЭ наблюдается с фронтальной стороны электрода (рис. 2.5, б). Полученные результаты хорошо соответствуют характеру распределения поляризации по толщине электрода в зависимости от рассмотренных выше факторов: соотношения исходных удельных электропроводностей материала электрода и раствора, толщины электрода, габаритной плотности тока, при которой ведется процесс электролиза.

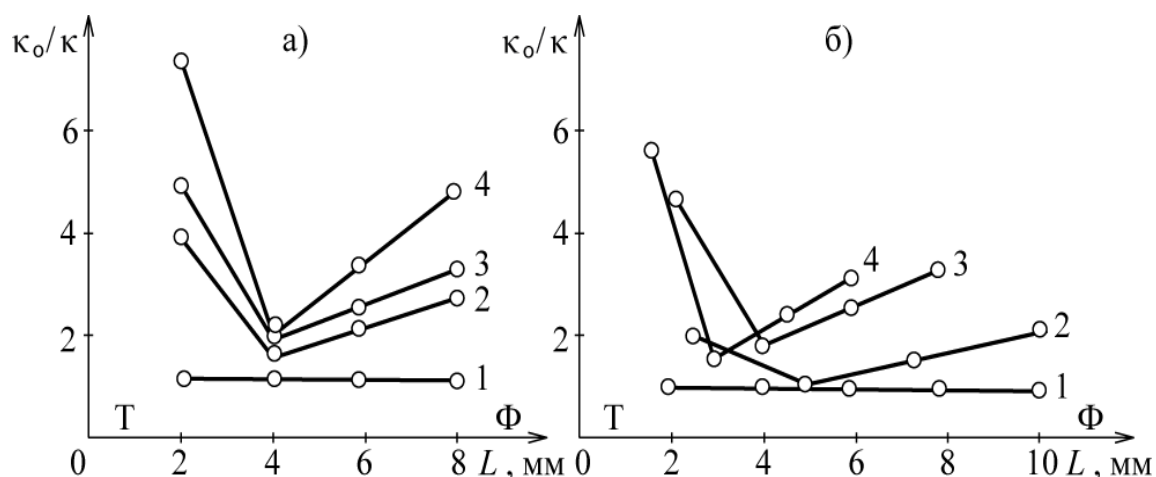


Рис. 2.4. Зависимость отношения κ_0/κ от толщины электрода при обработке в растворе $0,1 \text{ M KOH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\kappa_{\text{ж}} = 0,2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Плотность тока анодной поляризации, $\text{A}/\text{м}^2$: 1 – 0; 2 – 250; 3 – 1000; 4 – 2500; время поляризации, мин: 2, 3 – 15; 4 – 5 (а), при поляризации током, $\text{A}/\text{м}^2$: 1 – 0; 2–4 – 1000 электродов толщиной, мм: 1, 2 – 10; 3 – 8; 4 – 6 (б)

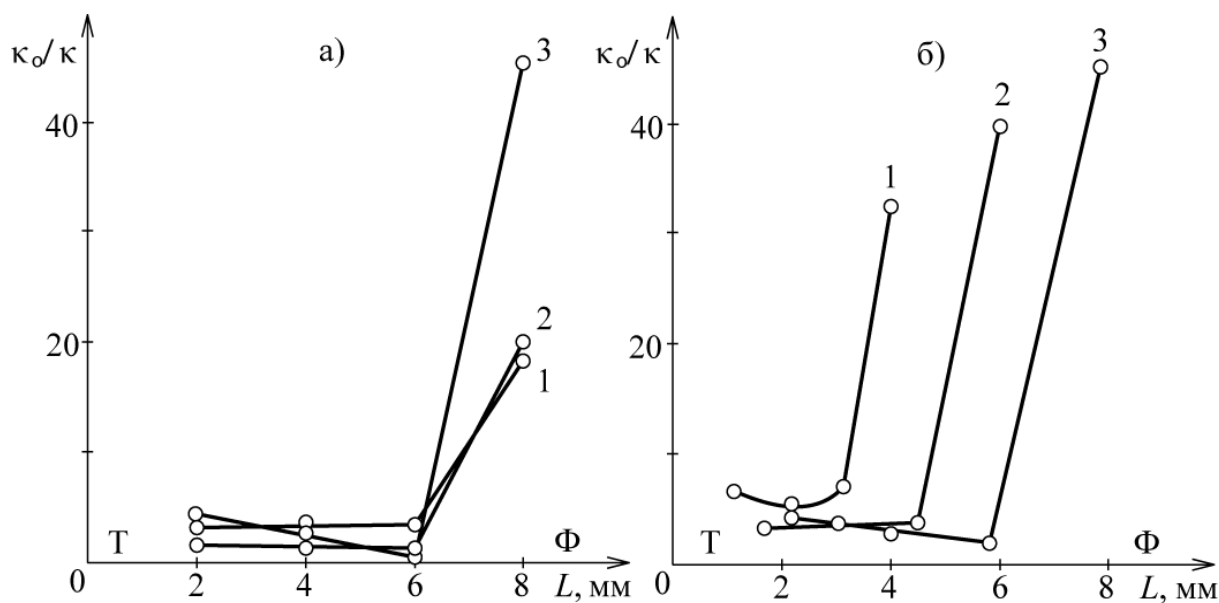


Рис. 2.5. Зависимость κ_0/κ от толщины электрода в растворе $0,07 \text{ M KOH}$ ($\kappa_{\text{ж}} = 0,015 \text{ См}/\text{см}$). Плотности тока анодной поляризации ($\text{A}/\text{м}^2$): 1 – 250; 2 – 2500; 3 – 100, время поляризации, мин: 1, 3 – 15; 2 – 5, при поляризации током $1000 \text{ A}/\text{м}^2$ электродов толщиной, мм: 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8 в течение 15 мин (б)

Анодная поляризация НТ-1 в растворах серной кислоты не вызывает столь заметных изменений электропроводности по толщине электрода. Изменения κ относительно κ_0 значительно меньше, чем при обработке УВМ в щелочных растворах. Электропроводность в средней части электрода и на краях отличается не более чем в 1,1–1,5 раз. Более существенные изменения κ_{T} наблюдаются на фронтальной стороне, в то время как, учитывая, что $\kappa_{\text{ж}} > \kappa_{\text{T}}$ ($\kappa_{\text{ж}} = 0,12 \text{ См}/\text{см}$), следовало их ожидать на тыльной сто-

роне электрода. Возможной причиной отклонения полученных зависимостей ($\kappa_0/\kappa - L$) от ожидаемых и теоретических профилей поляризации является образование соединений внедрения УВМ с серной кислотой, и их неустойчивость.

Интересные результаты получены при изучении влияния последовательной электродной поляризации УВМ в растворах щелочи и кислоты (рис. 2.6).

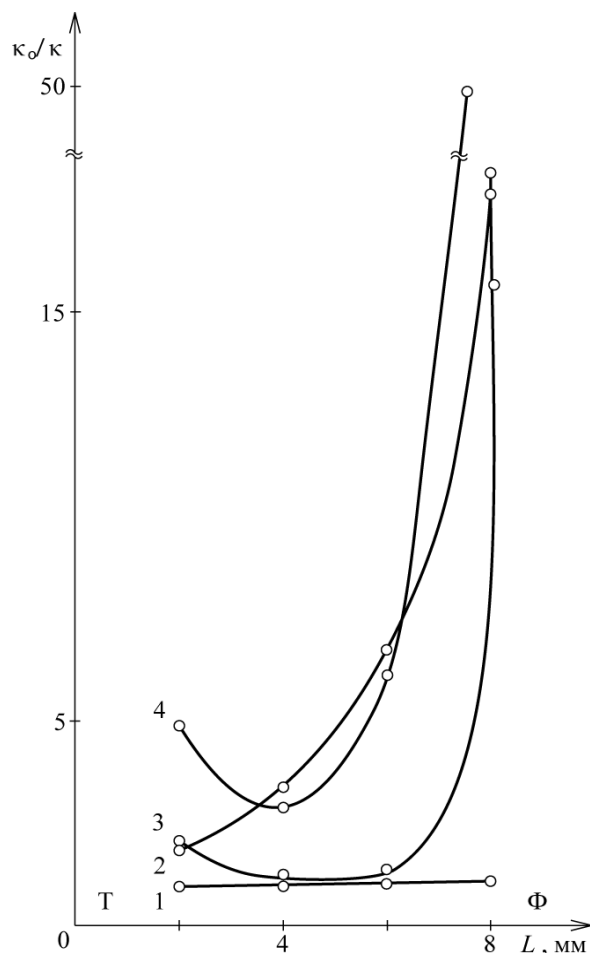


Рис. 2.6. Зависимость κ_0/κ от толщины электрода после последовательной поляризации УВМ. В растворе 0,1 М KOH и 0,25 М H₂SO₄: 1 – исходный материал, 2 – анодная поляризация в KOH, 3 – анодная поляризация в KOH, катодная – H₂SO₄, 4 – анодная поляризация в KOH, затем в H₂SO₄. Условия поляризации: плотность тока – 1000 А/м², время – 15 мин

Из рис. 2.6 следует, что катодная поляризация в растворе серной кислоты УВМ, подвергнутого перед этим анодной поляризации в растворе гидроксида калия (кривая 2), приводит к восстановлению удельной электропроводности слоев электрода из УВМ, и только удельная электропроводность фронтального слоя не изменяется. Проведение анодной поляризации УВМ последовательно в растворе гидроксида калия и серной кислоты позволяет получать наибольшее изменение электропроводности по толщине электрода. Например, получен образец, для которого удельная

электропроводность тыльной и фронтальной сторон электрода отличаются в 850 раз (кривая 4 на рис. 2.6).

Приведенные в табл. 2.1 результаты характеризуют устойчивое сохранение удельной электропроводности УВМ, полученной их электрохимической обработкой в растворе азотной кислоты.

Т а б л и ц а 2 . 1

Удельная электропроводность (κ) слоев УВМ, катодно обработанных в 3,0 М HNO_3 , в зависимости от длительности хранения. Толщина электрода – 6 мм, толщина слоев: I, II, III, IV – 1,5 мм

| Условия поляризации | | Время хранения, сутки | Удельная электропроводность слоев УВМ, См /см | | | |
|--------------------------|--------------|-----------------------|---|-------|-------|-------|
| J_T , А/м ² | τ , мин | | I | II | III | IV |
| 1000 | 15 | 3 | 0,032 | 0,038 | 0,049 | 0,042 |
| | | 20 | 0,031 | 0,035 | 0,048 | 0,035 |
| | | 40 | 0,031 | 0,036 | 0,050 | 0,035 |
| 1000 | 15 | 3 | 0,032 | 0,037 | 0,046 | 0,037 |
| | | 20 | 0,032 | 0,038 | | 0,039 |
| | | 40 | 0,031 | 0,038 | 0,046 | 0,039 |
| 2500 | 5 | 3 | 0,030 | 0,033 | 0,046 | 0,040 |
| | | 20 | 0,031 | 0,032 | 0,044 | 0,041 |
| | | 40 | 0,031 | 0,034 | 0,045 | 0,041 |
| 5000 | 5 | 3 | 0,025 | 0,035 | 0,049 | 0,037 |
| | | 20 | 0,025 | 0,035 | 0,052 | 0,035 |
| | | 40 | 0,024 | 0,035 | 0,052 | 0,036 |

2.3. Влияние электродной поляризации УВМ в растворах Li_2SO_4 на распределение электропроводности по толщине электрода

Рассмотрим результаты исследований, полученных при электродной поляризации УВМ в растворе индифферентной соли – Li_2SO_4 . Из приведенных выше результатов следует, что наиболее существенные изменения при поляризации претерпевают карбонизованные материалы. Поэтому исследования проводились на карбонизованных низкоэлектропроводных материалах типа НТ-1 и КНМ, удельная электрическая проводимость НТ-1: 0,02–0,03 См/см; КНМ – 0,009 См/см. В результате проведенных исследований выявлено образование профиля электрической проводимости по

толщине электрода, зависящее от вида поляризации, токового режима, концентрации сульфата лития, толщины электрода.

Результаты представлены на графиках распределения удельной электрической проводимости по толщине УВМ при различных условиях его поляризации в растворе сульфата лития (рис. 2.7–2.9).

Основным фактором, позволяющим управлять электрохимическими процессами, является величина тока, проходящего через электрод, поэтому изменяя ее, можно оказать существенное влияние и на профиль электрической проводимости по толщине электрода (рис. 2.7, а, б).

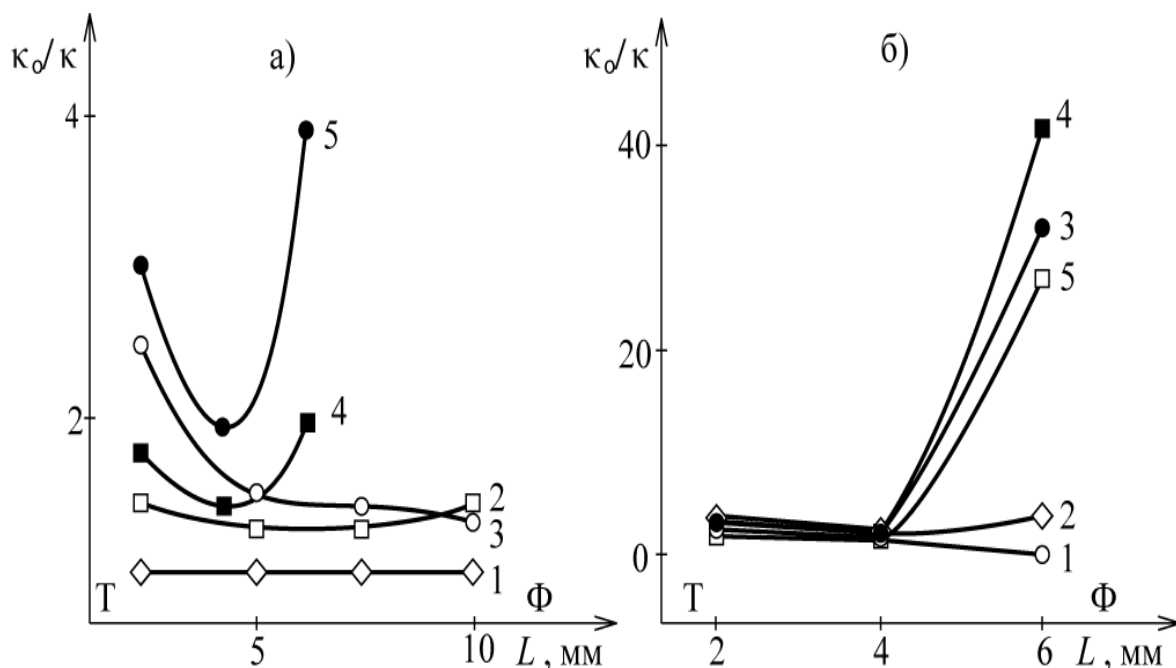


Рис. 2.7. Зависимость κ_0/κ от толщины электрода L (мм) после электродной поляризации НТ-1 в растворе 0,1 М Li_2SO_4 : а – катодная поляризация; плотность тока, А/м^2 : 0 (1), 1000 (2, 4), 2500 (3, 5), время поляризации 15 (2, 4) и 5 (3, 5) мин; б – анодная поляризация, плотность тока, А/м^2 : 0 (1), 500 (2), 1000 (3), 1750 (4), 2500 (5), время поляризации 5 (5), 10 (4) и 15 (2, 3) мин

Эксперименты показали, что природа поляризации (катодная или анодная) влияет не только на количественные характеристики значений электрической проводимости по толщине электрода, но и на локализацию участков с минимальной и максимальной удельной проводимостью. В случае катодной поляризации в 0,1 М растворе Li_2SO_4 наибольшее уменьшение электрической проводимости претерпевает тыльная сторона (рис. 2.7, а), в то время как при анодной поляризации – фронтальная сторона электрода (рис. 2.7, б). С ростом плотности тока, как правило, снижение электрической проводимости крайних слоев электрода проявляется более заметно.

Заметное влияние на профиль электропроводности оказывает толщина электрода. Уменьшение толщины электрода обеспечивает четко выражен-

ный профиль с минимумом в средней части электрода. При этом наблюдается более существенное снижение электрической проводимости УВМ (рис. 2.7, а, кривые 4, 5).

Выявлено влияние концентрации сульфата лития на профиль электрической проводимости по толщине электрода (рис. 2.8). Электрическая проводимость тыльной и фронтальной сторон электрода уменьшается. Для растворов с концентрацией Li_2SO_4 , большей или равной 0,25 М в средней части электрода при катодной поляризации электрическая проводимость материала увеличивается. Следует отметить, что аналогичное явление увеличения электропроводности в средней части электрода наблюдалось при катодной поляризации УВМ в растворе азотной кислоты (см. рис. 2.3).

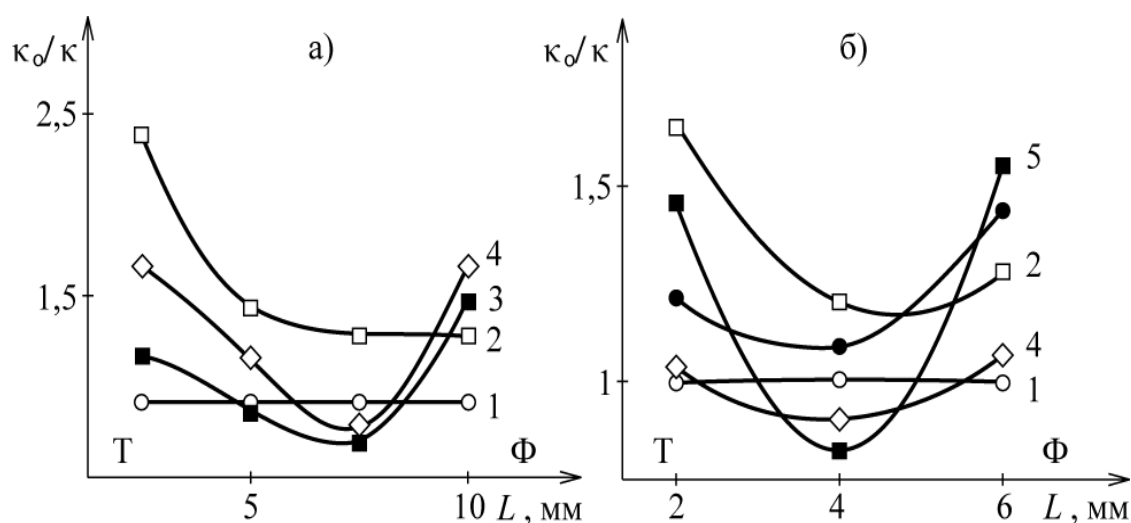


Рис. 2.8. Зависимость κ_0/κ от L (мм) после катодной поляризации НТ-1 при плотности тока 2500 А/м^2 при различных значениях концентрации раствора (а) и времени поляризации (б): а – концентрация раствора Li_2SO_4 , моль/л: 0,1 (2), 0,25 (3), 0,5 (4), время поляризации 5 мин.; б – время поляризации, мин: 0 (1), 2,5 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5), при концентрации раствора Li_2SO_4 0,1 моль/л

Увеличение электрической проводимости УВМ в средней части электрода отмечено и в случае катодной поляризации при высокой плотности тока (2500 А/м^2) в зависимости от длительности электролиза. При времени электролиза больше 10 минут в средней части электрода удельная электрическая проводимость УВМ повышается (рис. 2.8, б). Одной из возможных причин возрастания электрической проводимости УВМ является образование межслоевых соединений графита. Выяснение отмеченного характера зависимости электрической проводимости УВМ по толщине электрода требует дополнительных исследований, выходящих за рамки настоящей работы.

Интересные результаты получены при изучении влияния последовательной анодной и катодной поляризации УВМ в растворе Li_2SO_4 на κ_0/κ (рис. 2.9. а, б). Из рисунка следует, что катодная поляризация углеродных

материалов (КНМ и НТ-1), подвергнутых перед этим анодной поляризации (кривая 2), приводит к восстановлению удельной электрической проводимости слоев электрода из УВМ, и только удельная электрическая проводимость фронтального слоя восстанавливается не полностью (кривая 3). Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными при аналогичных исследованиях, выполненных в растворах серной кислоты и гидроксида калия. Можно предположить, что образующиеся в период анодной поляризации оксидные соединения на поверхности волокон УВМ восстанавливаются в период последующей катодной поляризации.

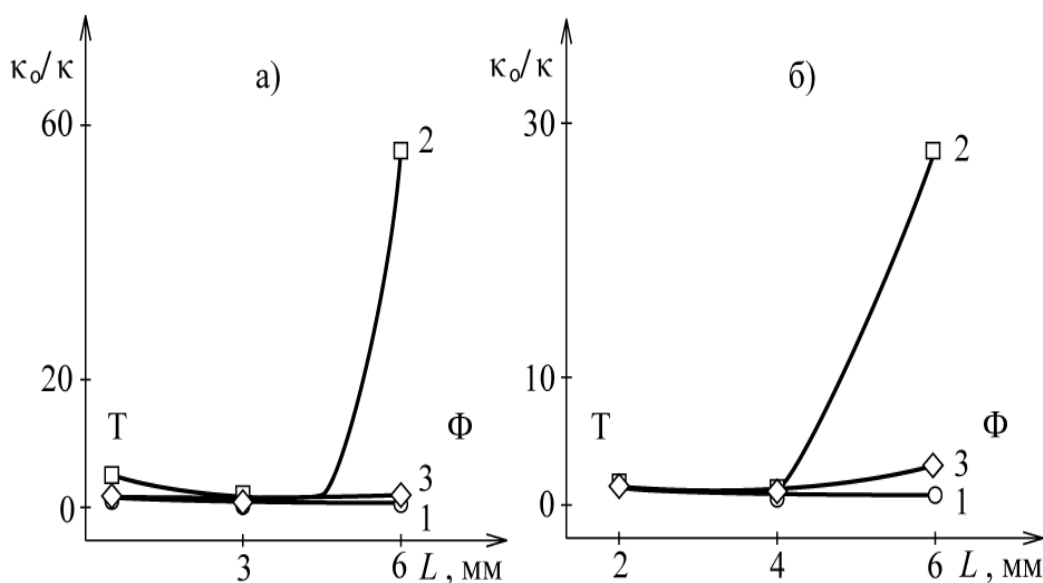


Рис. 2.9. Зависимость κ_0/κ от L (мм) после электродной обработки КНМ (а) и НТ-1 (б) в растворе 0,1 М Li_2SO_4 . Плотность тока 2500 А/м^2 , время поляризации 5 мин: 1 – исходный материал; 2 – анодная поляризация; 3 – последовательно анодная, затем катодная поляризация

Дальнейшие исследования позволили сравнить эффективность использования неизоэлектропроводных электродов в процессе восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в системе ферри – ферроцианид калия. Электрическая проводимость раствора ферри – ферроцианида калия ($\kappa_{\text{ж}} = 0,055 \text{ См/см}$) больше $\kappa_{\text{НТ-1}}$ (0,02–0,03 См/см). Наиболее выгодное распределение электрической проводимости по толщине электрода для процесса восстановления Fe^{3+} будет в том случае, когда максимальное значение проводимости УВМ будет на тыльной стороне, а минимальное – на фронтальной. Поэтому были подобраны два электрода. Первый составлен из трех слоев исходного материала, не подвергнутого предварительной электрохимической обработке. Профиль электрической проводимости такого электрода представлен на рис. 2.10 (кривая 1). Второй электрод составлен с учетом наиболее выгодного профиля удельной электрической проводимости (рис. 2.10, кривая 2) из УВМ, предварительно подвергнутого электродной обработке. Электро-

лиз вели по методике, описанной выше, в течение 30 минут при различных плотностях тока. По окончании электролиза отбирали пробу раствора и определяли концентрацию Fe^{3+} . Раствор циркулировал между емкостью с раствором и электрохимической ячейкой, с указанными катодами.

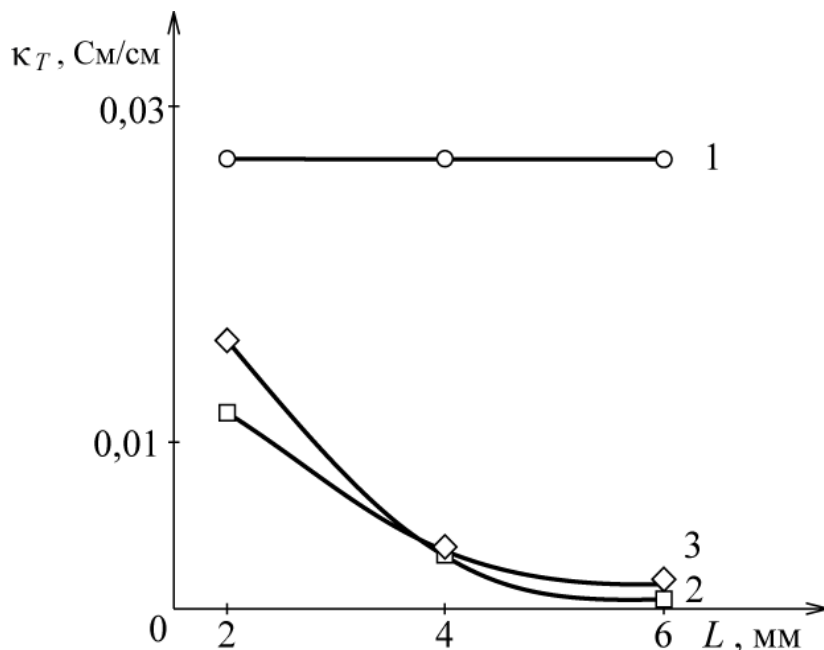


Рис. 2.10. Зависимость удельной электрической проводимости κ_T (См/см) от толщины электрода L (мм): 1 – изоэлектродный электрод из исходного НТ-1; 2 – неизоэлектродный электрод из НТ-1, подвергнутый электродной обработке в растворе Li_2SO_4 0,1 моль/л; 3 – электрод 2 после процесса восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+}

Приведенные на рис. 2.11 данные свидетельствуют о том, что с ростом плотности тока для обоих электродов отношение C_0/C_T возрастает. Причем, если при плотности тока до 500 А/м^2 существенной разницы в работе изо- и неизоэлектродного электродов не наблюдается, то увеличение плотности тока выше 500 А/м^2 обеспечивает более эффективное восстановление Fe^{3+} на неизоэлектродном электроде. Например, при $J_T = 2000 \text{ А/м}^2$ величина C_0/C_T для неизоэлектродного электрода примерно в 1,5 раза превосходит значение C_0/C_T для изоэлектродного электрода [11].

Весьма важным и интересным оказался результат, показывающий, что при протекании на электроде целевой реакции, не связанной с электролизом воды, профиль электрической проводимости УВЭ, полученный электродной обработкой УВМ в растворе Li_2SO_4 , мало изменился в процессе электролиза (рис. 2.10, кривая 3).

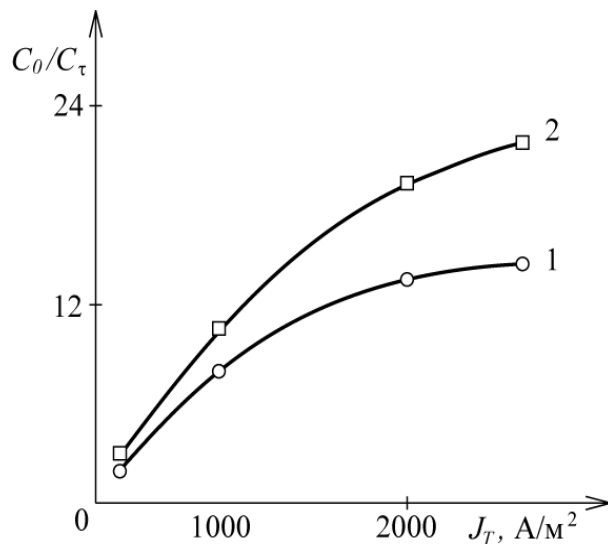


Рис. 2.11. Зависимость C_0/C_τ кратности восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} от плотности тока J_T (A/m²). Изоэлектропроводный электрод – 1 и неизоэлектропроводный электрод – 2 из материала НТ-1

Следует также отметить, что электрическая проводимость УВМ, полученная в результате катодной и анодной поляризации в растворе Li_2SO_4 , остается неизменной при его хранении в течение 5–6 месяцев (измерения для более длительного времени не проводились). Эти результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в табл. 2.1, при обработке УВМ в растворе азотной кислоты, о сохранности профиля электропроводности УВМ после электродной поляризации в растворах различных электролитов.

Результаты исследования влияния катодной и анодной поляризации на удельную электропроводность УВМ имеют важное значение, так как показывают возможность получения углеродных волокнистых электродов с изменяющейся по толщине электрода электропроводностью. *Практическое значение имеет факт неизменности полученного профиля электропроводности УВМ в течение длительного времени.* В идеальном случае это позволит создавать неизоэлектропроводные электроды с заданным профилем электропроводности по толщине электрода. Такого рода данные для электродных материалов из УВМ впервые были получены авторами настоящей монографии [10–12, 29, 50, 64, 71].

2.4. Изменение электропроводности УВМ нанесением на волокна металла или сплава металлов

Значительно влиять на удельную электропроводность УВМ можно нанесением на его поверхность определенного количества металла или сплава металла. Полученные нами многочисленные экспериментальные данные показывают, что важной является зависимость электропроводности УВМ

от количества нанесенного на его поверхность волокон металла, его морфологии и равномерности распределения на волокнах и по толщине электрода [42, 43, 59, 64]. В связи с этим были проведены специальные эксперименты с целью оценки зависимости электропроводности УВМ от массы электролитически осажденного металла. Такого рода экспериментальные данные необходимы при проведении теоретических расчетов с использованием методов математического моделирования [26, 64, 104, 105].

Удельная эффективная электропроводность металлического электрода из осевшего на УВМ металла отличается от удельной электропроводности монолитного металла. Это связано с тем, что, во-первых, структура проводника пористая и характеризуется эффективными параметрами с учетом пористости и контактных сопротивлений; во-вторых, электропроводность будет зависеть от морфологии металлического осадка. Известно, что даже для монолитного осадка электропроводность гальванически осажденного металла отличается от электропроводности металла в слитке.

Для случая осаждения металлов на высокоомные проводники или диэлектрики эффективная электропроводность металла может быть меньше истинной удельной электропроводности на 4–6 порядков [127].

Ранее нами показано, что для определенного количества металла, осевшего на УВЭ, значение удельной электропроводности этого электрода примерно на четыре порядка меньше удельной электропроводности монолитного металла.

Осаждение металла проводилось на углеродные волокнистые материалы, отличающиеся удельной электропроводностью: ВИНН-250, мтилон, КНМ, ВВП-66-95, НТМ-100, – свойства этих материалов приведены в [21, 41, 64]. Толщина УВМ изменялась в пределах 1,0–3,2 мм (для различных образцов). В качестве металлов, которые осаждались на УВЭ, были взяты золото и серебро, поскольку они не претерпевают изменений при подготовке материалов к измерениям. Предварительными исследованиями найдены условия, обеспечивающие равномерное распределение металла по толщине электрода. Контроль равномерности и динамики осаждения металла осуществляется с помощью микроскопа. На рис. 2.12 и 2.13 представлены зависимости электропроводности электрода от количества осажденного, соответственно, серебра и золота. Осаждение серебра осуществляли из цианистого раствора, золота – из цитратно-фосфатного раствора. Следует отметить, что влияние металла, в случае его осаждения в виде тонкого сплошного слоя, начинает сказываться, когда соотношение массы металла к массе углеродного волокнистого материала равно $\sim 0,2$ г/г (рис. 2.12, 2.13), при этом толщина пленки металла составляет 0,05–0,06 микрон. Если металл осаждается в виде островков, это отношение несколько больше.

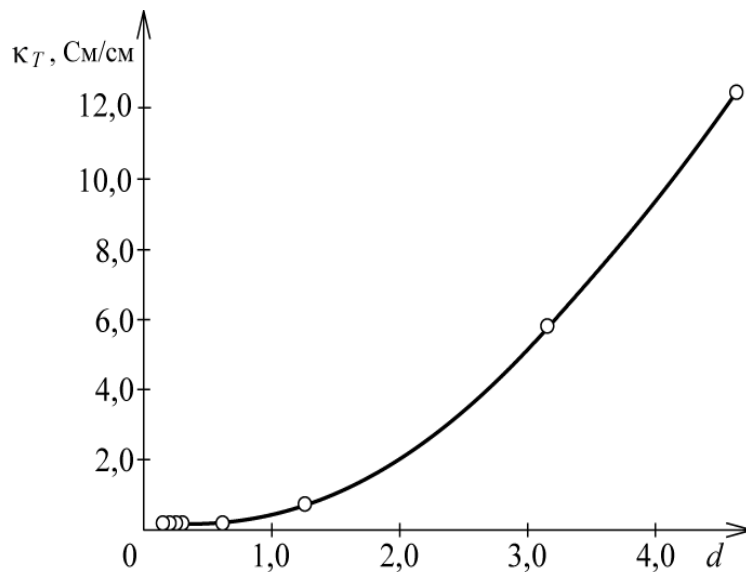


Рис. 2.12. Зависимость электропроводности УВЭ (κ_T) от отношения массы металла, осевшего на электрод, к массе электрода ($d = m_{\text{мет}}/m_{\text{УВМ}}$). Исходная концентрация золота в растворе $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

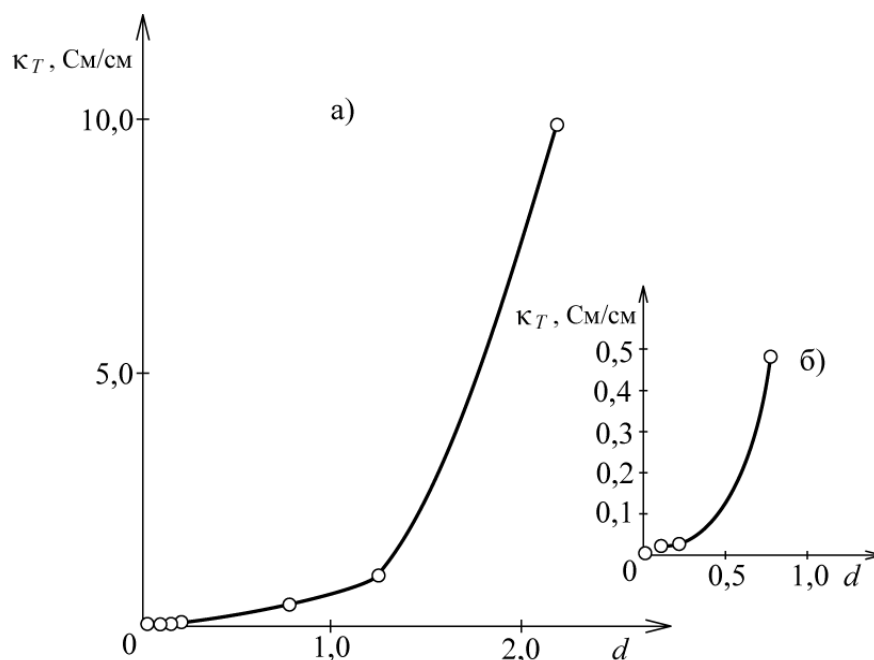


Рис. 2.13. Зависимость электропроводности УВЭ от отношения массы металла, осевшего на электрод, к массе электрода (а); б – начальный участок зависимости. Исходная концентрация серебра в растворе $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Из представленных рисунков видно, что графики зависимости электропроводности электрода от количества осевшего металла характеризуются двумя участками. На первом участке наблюдается достаточно слабое увеличение электропроводности, на втором – ее резкое возрастание от количества осевшего металла. Значение количества металла, при котором наблюдается резкий подъем электропроводности, а также угол наклона графика на втором участке определяются структурой осадка и равномер-

ностью его распределения по толщине электрода. Изменение электропроводности на первом участке определяется постепенным образованием сплошной пленки металла на поверхности волокон и будет зависеть от природы металла, свойств УВЭ, условий электролиза. Данные, полученные при осаждении золота и серебра, показывают, что резкое увеличение электропроводности УВЭ отвечает отношению массы металла к массе электрода, равном 1–3 г/г. На рис. 2.14 приведены микрофотографии осадков золота и серебра, полученные на УВЭ со средним диаметром волокон 12–13 микрон из различных электролитов с различной степенью заполнения электрода металлом и его удельной массой на грамм УВМ, а также с различной структурой осадка металла.

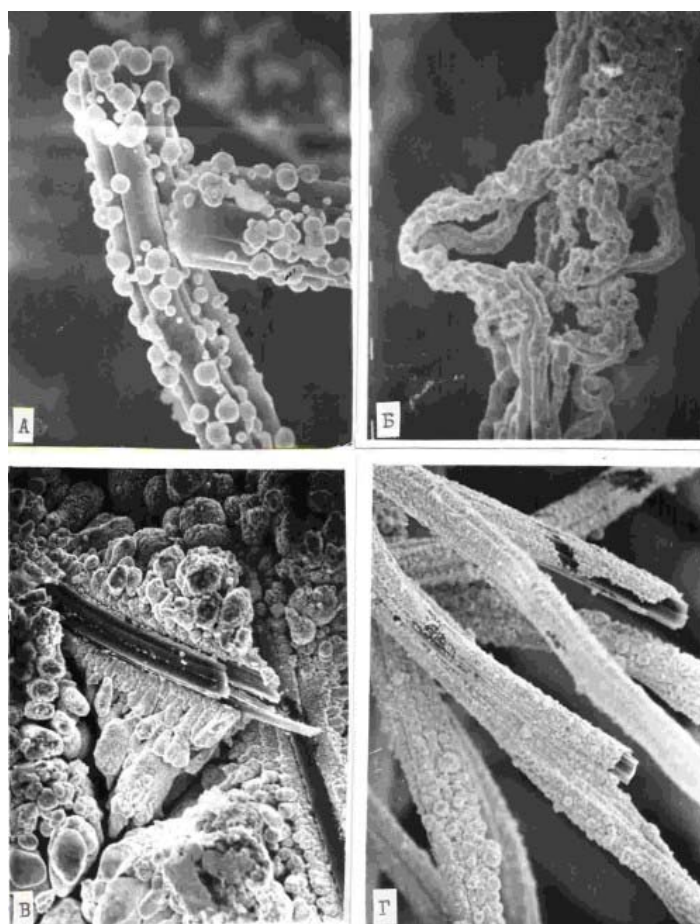


Рис. 2.14. Образцы УВМ с металлом: А, Г – золото ($\times 2000$), Б, В – серебро

В случае относительно неравномерного осаждения металла по толщине электрода (что наблюдалось при осаждении золота) электропроводность электрода возрастает медленней, и только при осаждении металла по всей поверхности волокон УВМ наблюдается значительное возрастание его электропроводности.

Приведенные в данном разделе результаты экспериментальных исследований наглядно показывают широкие возможности электролиза в растворах электролитов создавать углеродные волокнистые материалы с пере-

менной по толщине материала электропроводностью как в растворах индифферентных электролитов, так при осаждении заданного количества металла на УВМ.

Катодной или анодной поляризацией УВМ в различных растворах можно создавать профиль электропроводности по толщине электрода, что имеет самостоятельное значение как для создания неизоэлектропроводных электродов, так и для понимания закономерностей работы углеродных волокнистых электродов. Эти данные позволяют прогнозировать возможные изменения свойств УВМ в окислительно-восстановительных процессах, в том числе, связанных с электроосаждением и электрорастворением с УВЭ металлов и их сплавов; более корректно интерпретировать результаты исследований, связанных с поведением УВЭ в различных электрохимических процессах. Например, теоретически обоснованный и экспериментально подтвержденный факт образования анодных зон на катодно поляризованном УВМ [46, 61, 64, 84, 87, 90] в ряде случаев может быть связан с изменением свойств УВМ в процесс электролиза.

Как с позиций создания неизоэлектропроводного УВМ, в том числе и УВЭ, так и с позиций модификации свойств этих материалов или создания материалов с новыми свойствами, определяющее значение имеет распределение электрохимического процесса по толщине УВЭ. Поэтому достаточно хорошее согласие между профилем электропроводности по толщине УВЭ и профилем поляризации, полученных расчетным и экспериментальными методами [29], позволяет предположить возможность теоретического предсказания изменения ряда свойств УВМ, подвергнутых электродной поляризации в водных растворах. При этом возможно использовать физико-математические модели, предложенные в настоящей монографии и в работах [26, 45, 90, 91, 98, 101–104]. Применение этих моделей позволяет изучать закономерности функционирования проточных трехмерных электродов, в том числе из УВМ, с учетом возможного изменения удельной электропроводности в процессе осаждения металла или сплава металлов для многокомпонентных систем.

3. ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ УВМ, ИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПРИ КАТОДНОЙ И АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Из приведенных выше результатов следует, что предварительная электродная обработка некоторых УВМ в кислых и щелочных растворах приводит к существенному изменению морфологии углеродных волокон, свойств этих материалов: массы, удельной электрической проводимости, величины стационарного электродного потенциала УВМ, электрохимической емкости. На основании анализа литературных данных и приведенных выше результатов наших исследований следует, что изменение свойств УВМ связано с образованием в процессе анодной обработки на поверхности углеродных волокон оксидных соединений. О существовании оксидных соединений на поверхности углеродных материалов (УМ) известно давно, и их изучению уделяется большое внимание вследствие большого их влияния на каталитические, ионообменные, адсорбционные и др. свойства УМ [29, 39, 40, 50, 61, 62, 69, 81, 132, 134, 139, 151, 153, 176, 174].

Поверхностные оксидные соединения – это соединения, образующиеся при взаимодействии УМ с кислородом воздуха без образования самостоятельной фазы. Поверхностные оксиды являются стехиометрически неопределенными, но, благодаря наличию химической связи, они вступают в химические реакции, характерные для объемных соединений. Для их идентификации и изучения плодотворным оказалось отождествление поверхностных оксидных соединений с функциональными группами, известными из органической химии. Благодаря такому подходу, были идентифицированы такие поверхностные оксиды, как карбоксильные, фенольные, карбонильные, лактонные и др. Причем наиболее надежно идентифицированы карбоксильные и фенольные группы [69, 133, 153, 156, 174, 176].

Отличительной особенностью углеродных материалов является возможность в широких пределах изменять состав и соотношение поверхностных оксидов, что приводит к изменению в широких пределах свойств поверхности УМ. В зависимости от условий и способа обработки, УМ могут адсорбировать из растворов, как кислоты, так и щелочи; стационарный электродный потенциал УМ в растворах электролитов изменяется на несколько сотен мВ.

Наиболее гибким способом модификации поверхностных свойств УМ является электрохимический. Сведения об использовании электродной обработки УВМ для модификации их поверхностных свойств незначительны. Из данных, приведенных в литературе, следуют разноречивые сведения: известно, что свойства поверхности углеродных волокон, подвергнутых анодной и химической обработке, идентичны. В то же время показано, что количество участвующих в реакции этерификации фенольных групп на

поверхности волокон, окисленных анодно, существенно больше, чем на поверхности химически и термически окисленных.

В настоящем разделе приведены результаты определения состава оксидных соединений, образующихся на поверхности УВМ в результате катодной и анодной поляризации в растворе серной кислоты, и их связи с изменением ионообменных и электрохимических свойств УВМ. Для исследований выбраны карбонизованные (содержание графита ~85 масс. %) тканые (АМТ, АУТ, трикотаж) и нетканые (АНМ) углеродные волокнистые материалы. Электродную поляризацию в гальваностатическом режиме проводили от источника постоянного напряжения Б5-49 в условиях циркуляции раствора с помощью перистальтического насоса pp-304 сквозь объем электрода с габаритной поверхностью 2 см² на установке, схема которой приведена ранее (рис. 1.1). В качестве анода использовали платиновую проволоку, токоподвод – перфорированная пластина из титана или платины. После обработки электрод отмывали дистиллированной водой до постоянной величины рН и высушивали при температуре 80–100 °С. Изменение ионообменных свойств УВМ контролировали по поглощению кислоты или щелочи из растворов, электрохимических – по изменению стационарного электродного потенциала и эффективности электроосаждения меди из сернокислого раствора.

Стационарный электродный потенциал измеряли в 0,1 М растворе Na₂SO₄ без высушивания УВМ с помощью ионо-рН метра ОР-265/1 относительно насыщенного хлорсеребряного электрода и пересчитывали на водородную шкалу. Электроосаждение меди проводили из раствора состава (г/л): медь – 0,15, серная кислота – 25, – на той же установке, на которой проводили обработку УВМ. Эффективность процесса оценивали степенью электроизвлечения меди из раствора α (%) = $(C_0 - C_t) / C_0 \cdot 100$, где C_0 и C_t – начальная и конечная концентрации меди в растворе, г/л.

Количество поверхностных оксидов определяли по реакции нейтрализации. Метод отдельного определения поверхностных оксидных групп основан на различной активности поверхностных оксидов по отношению к основаниям различной силы. С помощью NaOH нейтрализуют карбоксильные и фенольные группы, с помощью NaHCO₃ – карбоксильные; количество фенольных групп определяется по их разнице [114].

Исследование поверхностных свойств углеродных волокнистых материалов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на приборе статистического типа Quantachrome Nova 1000e. Перед исследованием образцы подвергались обработке в вакууме при температуре 150 °С в течение 11 часов для дегазации и удаления физически связанной воды. Измерение кривых адсорбции – десорбции азота проводили в диапазоне парциальных давлений от 0,005 до 0,9995 P/P_0 . Полученные кривые обрабатывались по методикам: одно- и многоточечный метод БЭТ; ВН

(распределение пор по размерам); поверхность и объем микропор определялись по методу Де-Бору.

Морфологию поверхности волокон УВМ изучали с использованием микроскопа Carl Zeiss EVO 50 XVP. Микрорентгеноспектральный анализ поверхности волокон УВМ выполняли с использованием приставки Oxford Instruments xAct (выполнено совместно с Батаевым И.А.).

Электродная обработка УВМ существенно влияет как на морфологию поверхности волокон, составляющих материал, так и на качественный и количественный состав пор, характеризующих материал. Приведенные на рис. 3.1, 3.2 результаты, полученные на различных по графитации материалах, свидетельствуют о том, что размер и количество пор определенного размера зависят от вида углеродного волокнистого материала (АНМ – карбонизованный, КБН – графитированный углеродный волокнистый материал), токового режима электродной поляризации.

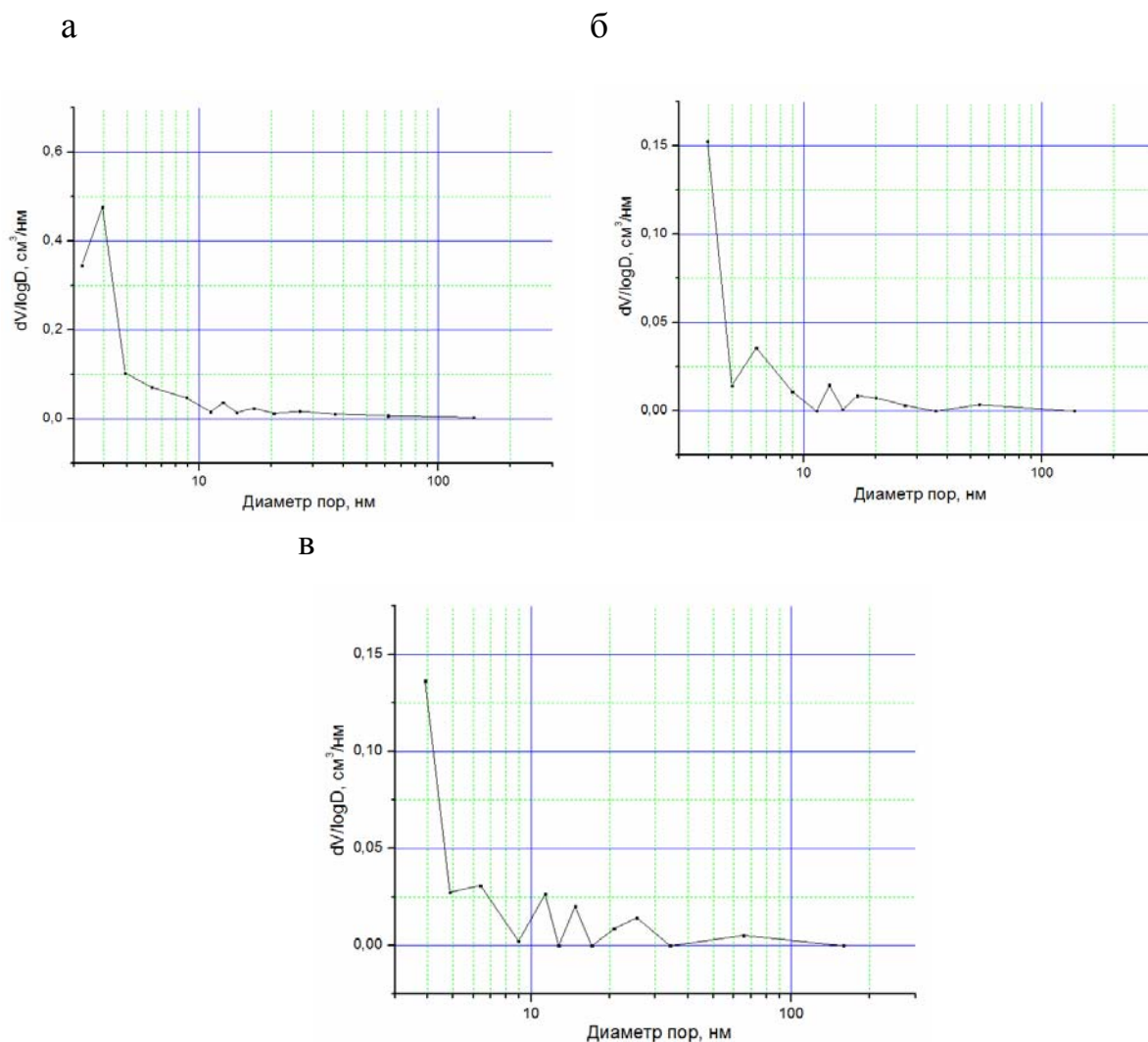
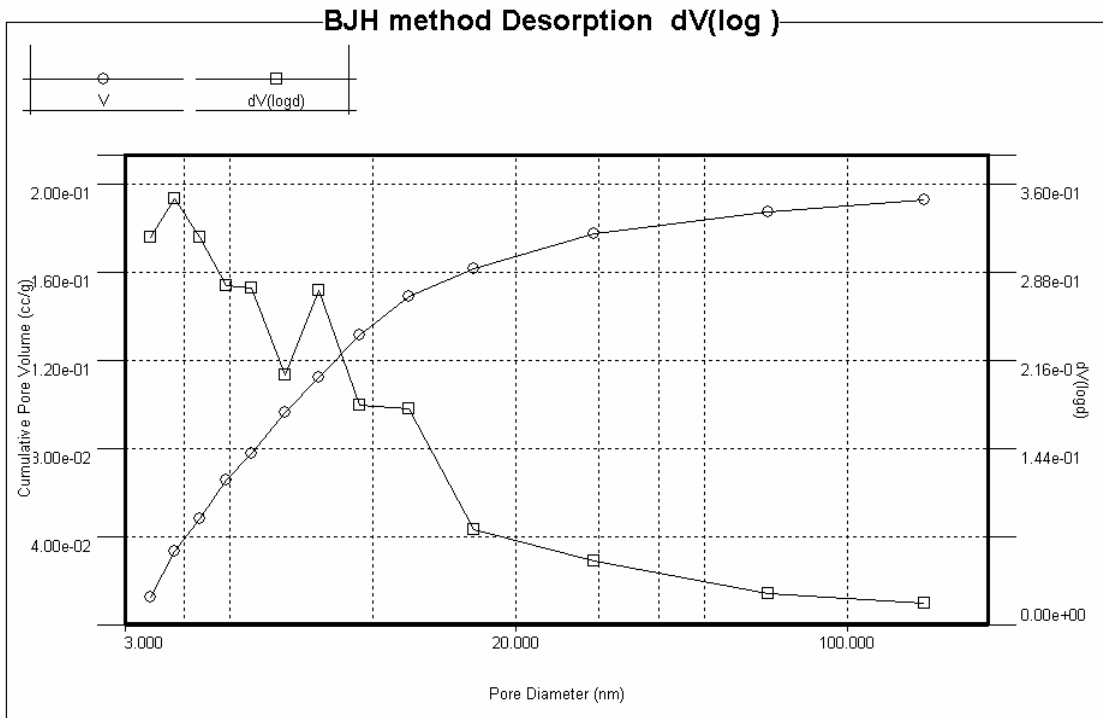


Рис. 3.1. Распределение пор по размерам. УВМ типа АНМ: а – исходный материал; б, в – после электродной поляризации в растворе серной кислоты при габаритной плотности тока: б – 350 А/м^2 ; в – 700 А/м^2

a



б

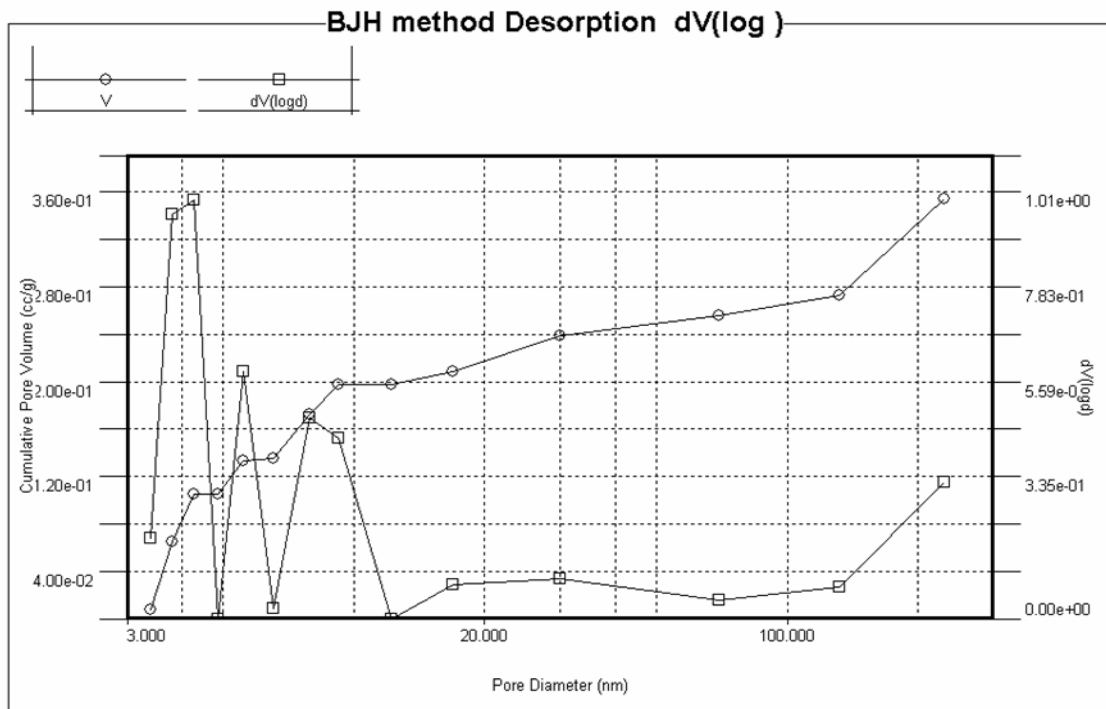


Рис. 3.2. Распределение пор по размерам в УВМ типа карбонеткалон: а – исходный материал; б – после электродной поляризации в растворе серной кислоты при габаритной плотности тока – 700 A/m^2

Особо следует обратить внимание на изменение морфологии поверхности волокон УВМ вида АНМ (рис. 3.3). Из рисунка видно, что в результате электродной обработки УВМ происходит существенное разрыхление

поверхности составляющих УВМ волокон. В некоторых случаях наблюдается «вспучивание» поверхности волокна после длительной выдержки образца в вакууме электронного микроскопа (рис. 3.3, в).

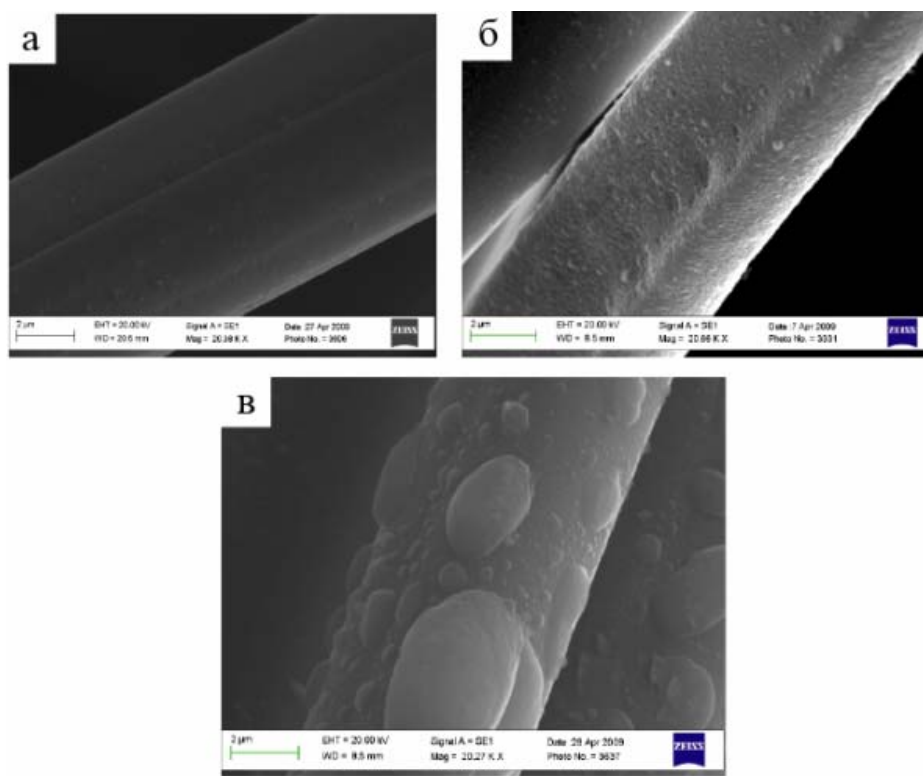


Рис. 3.3. Микрофотографии образцов УВМ вида АНМ: а – исходный материал, б, в – материал, подвергнутый электродной обработке в 0,25 М растворе H_2SO_4

Это связано с образующимися в процессе электрохимической обработки соединениями графита с серной кислотой. Подтверждением являются результаты микрорентгеноспектрального анализа исходных и подвергнутых электрохимической поляризации образцов УВМ, приведенные в табл. 3.1.

Т а б л и ц а 3 . 1

Результаты микрорентгеноспектрального анализа поверхности волокон АНМ. Условия электродной поляризации в 0,25 М H_2SO_4 :
I – 700 А/м², II – 500 А/м²

| Исходный НТ-1 | | I | | II | |
|---------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| Элемент | Весовой % | Элемент | Весовой % | Элемент | Весовой % |
| C | 86,72 | C | 87,96 | C | 76,88 |
| O | 11,33 | O | 10,28 | O | 20,69 |
| Na | 0,47 | Na | 0,26 | Na | 0,80 |
| S | 0,80 | S | 0,69 | S | 1,38 |
| Si | 0,60 | Si | 0,81 | Si | 0,25 |

Видно, что после анодной поляризации содержание серы в волокнах УВМ увеличивается с 0,8 до 1,38 весовых % относительно исходного образца, при этом общее количество кислорода увеличивается почти вдвое.

В табл. 3.2 приведены результаты измерения количества ионообменных групп на поверхности углеродных волокон после электродной поляризации УВМ при различной плотности тока J_T и длительности электролиза τ . Видим, что в зависимости от условий электродной обработки, как количество ионообменных групп, так и соотношение катионо- и анионообменных групп изменяется. В результате анодной обработки в исследованных условиях УВМ приобретают катионообменные свойства. В условиях катодной поляризации на поверхности УВМ обнаружены как катионо-, так и анионообменные группы.

Т а б л и ц а 3 . 2

Изменение количества анионо- (а/о) и катионообменных (к/о) групп (мг-экв/г) на поверхности УВМ после электродной обработки в 0,25 м H_2SO_4 , $J_T = 500 \text{ A/m}^2$, $\tau = 2 \text{ ч}$

| УВМ | Анодная поляризация | | Катодная поляризация | |
|----------|---------------------|-------|----------------------|-------|
| | а/о | к/о | а/о | к/о |
| АМТ | 0 | 0,700 | 0,264 | 0,283 |
| АУТ | 0 | 1,369 | 0,329 | 0,282 |
| Трикотаж | 0 | 1,609 | 0,210 | 0,229 |
| НТ-1 | 0 | 1,020 | 0,200 | 0,280 |

На примере АНМ было исследовано влияние условий электродной поляризации на состав и соотношение катионообменных групп (карбоксильных и фенольных) на поверхности волокон УВМ. Из табл. 3.3 следует, что, изменяя условия электродной поляризации, можно влиять не только на количество катионообменных групп, но и на соотношение карбоксильных и фенольных групп. При катодной обработке количество карбоксильных групп не меняется, а фенольных – уменьшается, их уменьшение зависит от условий катодной обработки. Изменение плотности катодного тока более эффективно, чем длительность обработки. При анодной поляризации количество фенольных групп возрастает в 1,5–2 раза, карбоксильных – более чем в 8 раз. С ростом плотности тока количество фенольных групп возрастает на ~35 %, количество карбоксильных групп от условий анодной поляризации не зависит. Соотношение фенольных и карбоксильных групп изменяется от 0,75 до 4,3 в зависимости от условий электродной обработки.

Следует отметить, что способность УВМ, подвергнутых электродной поляризации, поглощать щелочь из раствора практически не меняется, ес-

ли после сорбции NaOH образцы нейтрализовать кислотой, отмыть водой и вновь сорбировать щелочь.

Состояние поверхности волокон УВМ, как было показано выше, существенно влияет на величину стационарного электродного потенциала УВМ ($E_{ст}$) и его изменение после электродной обработки. На границе раздела углерод – водный раствор электролита в присутствии кислорода воздуха величина $E_{ст}$ должна определяться в зависимости от pH раствора электрохимическими равновесиями: $O_2 + 4H_3O^+ + 4e = 6H_2O$ (кислая среда); $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ (щелочная среда).

Однако практически этого не происходит, так как углеродные материалы не являются инертными по отношению к кислороду и подвергаются коррозии с образованием поверхностных оксидов. Оценить вклад процесса образования поверхностных оксидов в величину $E_{ст}$ можно, подвергая УВМ предварительной катодной и анодной поляризации и тем самым изменяя количество и соотношение поверхностных оксидов.

Результаты исследования изменения $E_{ст}$ АНМ в 0,1 М растворе Na_2SO_4 после катодной и анодной поляризации АНМ в 0,25 М H_2SO_4 показали, что катодная обработка мало влияет на величину $E_{ст}$, только при плотности тока обработки 1000 А/м^2 наблюдается небольшое отрицательное смещение $E_{ст}$. Аналогично приведенным выше результатам, после выдержки образца АНМ в растворе в течение 24 ч величина $E_{ст}$ возвращается к исходному значению. Отрицательное смещение $E_{ст}$ связывают с десорбцией кислорода с поверхности УВМ при катодной поляризации, а его восстановление при выдержке в растворе – с хемосорбцией кислорода. Определение количества кислотных поверхностных оксидов показало, что после катодной обработки их количество уменьшается, причем значительное уменьшение (в 2 раза) как раз наблюдается для образцов, подвергающихся катодной поляризации при плотности тока 1000 А/м^2 (табл. 3.3).

После выдержки в 0,1 М растворе Na_2SO_4 такого образца в течение 24 часов на поверхности его обнаружены кислотные оксиды в количестве 0,3 мг-экв/г, что близко к значению, характерному для исходного АНМ (табл. 3.3). После анодной обработки АНМ в сернокислом растворе $E_{ст}$ существенно смещается от установившегося в 0,1 М Na_2SO_4 значения в положительную сторону уже при небольшой плотности анодного тока. С ростом плотности тока обработки положительное смещение $E_{ст}$ возрастает, достигая 0,68 В. Предполагается, что смещение $E_{ст}$ в результате анодной поляризации АНМ является следствием образования на поверхности волокон оксидных соединений. Длительная выдержка образцов в растворе Na_2SO_4 не восстанавливает $E_{ст}$. Это связано с необратимыми изменениями поверхности волокон УВМ при анодной поляризации. Определение количества поверхностных оксидов после анодной обработки АНМ подтверждает это предположение (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Изменение количества катионообменных групп (n) на поверхности АНМ в зависимости от условий электродной обработки в 0,25 М H_2SO_4

| Катионообменные поверхностные группы | n , мг-экв/г при плотности тока, A/m^2 | | | |
|--|--|------|------|------|
| | 500 | | | 1000 |
| | за время обработки, ч | | | |
| | 0 | 1 | 2 | 1 |
| | <i>катодная поляризация</i> | | | |
| Общее количество | 0,32 | 0,31 | 0,28 | 0,15 |
| Фенольные | 0,26 | 0,25 | 0,22 | 0,09 |
| Карбоксильные | 0,06 | 0,06 | 0,06 | 0,06 |
| | <i>анодная поляризация</i> | | | |
| Общее количество | 0,32 | 0,90 | 1,02 | 1,06 |
| Фенольные | 0,26 | 0,39 | 0,50 | 0,53 |
| Карбоксильные | 0,06 | 0,51 | 0,52 | 0,53 |

Таким образом, из полученных результатов следует, что стационарный электродный потенциал, устанавливающийся на УВМ после его электродной обработки в водном растворе электролита, в значительной степени определяется присутствием на поверхности углеродных волокон поверхностных оксидов.

Как отмечалось нами ранее, в результате анодной обработки УВМ их удельная электрическая проводимость уменьшается, вследствие этого существенно ухудшаются показатели процесса извлечения металла на таких электродах. Из полученных данных видно, что причиной уменьшения удельной электрической проводимости УВМ является образование поверхностных оксидов. Это проявляется также в значительном возрастании (на 15–19%) массы образцов УВМ. Из данных табл. 3.3 можно предположить, что, применяя катодную обработку образцов, подвергнутых анодной поляризации, можно регенерировать свойства УВМ.

В табл. 3.4 представлены результаты исследования влияния последовательной анодно-катодной обработки на свойства АНМ. Плотность тока анодной и катодной поляризации $500 A/m^2$, время обработки при каждой поляризации 1 час. Из данных таблицы следует, что после катодной обработки анодно поляризованного УВМ его удельная электрическая проводимость восстанавливается, положительный прирост массы уменьшается более чем на 80%, почти вдвое уменьшается количество оксидных поверхностных групп.

Результаты исследования процесса электроизвлечения меди из сернокислого раствора на такой электрод при плотности тока $500 A/m^2$ приведе-

ны в табл. 3.5. Электролитическое извлечение меди проводили при плотности тока 500 А/м^2 в течение 20 минут, так как в этих условиях, как было показано нами ранее, вклад параллельного процесса восстановления ионов водорода наименьший.

Т а б л и ц а 3 . 4

Изменение массы (Δm), удельной электрической проводимости (κ_T) АНМ и количества поверхностных оксидов (n) после электродной поляризации в $0,25 \text{ м Н}_2\text{SO}_4$

| Электродная поляризация | Δm , % | κ_T , См/см | n , мг-экв/г |
|-------------------------|----------------|--------------------|----------------|
| Исходный образец | – | 0,041 | 0,32 |
| Анодная | +14,5 | 0,011 | 0,90 |
| Анодная – катодная | +2,5 | 0,040 | 0,50 |

Из таблицы следует, что степень электроизвлечения меди на электрод из УВМ, регенерированный катодной поляризацией в растворе серной кислоты, достигает значений, характерных для исходного УВМ. Этот результат имеет важное значение при использовании электродов из УВМ в процессах, связанных с электролитическим извлечением металлов, их последующим анодным растворением и повторным использованием углеродных волокнистых электродов.

Т а б л и ц а 3 . 5

Изменение степени электроизвлечения меди (R) из раствора в зависимости от условий предварительной электродной обработки АНМ в $0,25 \text{ М Н}_2\text{SO}_4$

| | Условия электродной обработки | | |
|--------------------|--------------------------------|----------|---------|
| | плотность тока, А/м^2 | время, ч | R , % |
| Исходный образец | – | – | 56,0 |
| Анодная | 500 | 1 | 41,7 |
| Анодная – катодная | 500 | 1 | 57,0 |

Изменение состояния поверхности УВМ может вызвать также изменение кинетики электродных процессов, в том числе, связанных с восстановлением ионов водорода. Более подробно влияние предварительной электродной поляризации на процесс электроосаждения металла на УВМ на примере электроосаждения меди будет рассмотрен в последующем разделе.

В разд. 1–3 приведены результаты исследований электрохимической активации УВМ в растворах индифферентных электролитов при катодной, анодной и последовательной катодно-анодной поляризации. Показано, что электрохимическая поляризация УВМ приводит к модификации поверхности волокон, качественному и количественному изменению пор на поверхности волокон, изменению поверхностного химического состава (причем катодная и анодная обработка приводят к различным эффектам), массы и реакционной поверхности углеродного волокнистого материала. В результате этого изменяются электрохимические характеристики УВМ: удельная электропроводность, стационарный электродный потенциал, удельная электрохимическая емкость УВМ (может увеличиваться ~ в 1,5–2,5 раза).

Полученные результаты свидетельствуют о возможности существенного влияния электрохимической обработки на свойства углеродных волокнистых материалов.

4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ УВМ НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН И ПОКАЗАТЕЛИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ СЕРНОКИСЛОГО И АММОНИЙ-СЕРНОКИСЛОГО РАСТВОРА

При проведении теоретических и технологических исследований с углеродными волокнистыми электродами (УВЭ) основное внимание уделяется изучению закономерностей их функционирования в зависимости от соотношения электропроводностей раствора и электродного материала, реакционной поверхности УВМ, условий ведения процесса (плотности тока, скорости и направления потока раствора), конструкции электродной системы. Состояние поверхности волокон, составляющих УВМ, в процессах, связанных с электроосаждением металлов, как правило, не учитывается. В работе [132] показано, что в зависимости от вида поляризации (катодная или анодная) поверхность углеродных материалов (УМ) становится более гидрофобной или гидрофильной, существенно изменяется величина стационарного электродного потенциала, что связано с наличием поверхностных оксидных групп. О существовании оксидных соединений на поверхности углеродных материалов известно давно, их изучению уделяется большое внимание [69, 133, 156, 174]. Были идентифицированы такие поверхностные оксиды как фенольные, карбоксильные, карбонильные, лактонные, наиболее надежно установлено существование фенольных и карбоксильных групп [69, 153, 156, 174, 176].

Приведенные выше результаты наших исследований свидетельствуют о том, что электродная обработка углеродных волокнистых материалов в кислых и щелочных растворах существенно влияет на их свойства. Изменяются морфология углеродных волокон, их масса, удельная электропроводность, величина стационарного электродного потенциала. Эти изменения в свойствах УВМ обусловлены наличием указанных поверхностных оксидов и изменением их соотношения в условиях электродной поляризации и должны влиять на процесс электроосаждения металла на УВМ. Были поставлены специальные эксперименты на различных УВМ. При этом показано, что предварительная катодная поляризация УВМ приводит к изменению показателей процесса электроизвлечения меди из сернокислового раствора: изменяется степень электроизвлечения меди, улучшается сцепление осадка с поверхностью волокон УВМ [14, 60].

На примере электроосаждения меди из кислого сернокислового раствора (0,15 г/л меди, 25 г/л H_2SO_4) исследовано распределение меди по толщине электрода, состоящего из двух слоев УВМ, подвергнутого предварительной поляризации в растворе 0,25 М H_2SO_4 и 0,07 М КОН. По разнице в весе УВМ до и после электролиза рассчитывали количество осажденной

меди. Долю меди на тыльной (M_T) и фронтальной (M_Φ) стороне электрода оценивали по формуле

$$M = [M_{T(\Phi)} / (M_T + M_\Phi)] \cdot 100\%.$$

Предварительную катодную поляризацию и электроосаждение меди проводили при плотности тока 500 А/м^2 в течение одного часа. Результаты приведены в табл. 4.1.

Т а б л и ц а 4 . 1

Степень извлечения и распределение меди по толщине углеродного волокнистого электрода НТ-1

| Среда предварительной поляризации | Степень извлечения меди из раствора, % | M_T | M_Φ |
|-----------------------------------|--|-------|----------|
| Без поляризации | 69,7 | 80 | 20 |
| Гидроксид калия | 89,6 | 74 | 26 |
| Серная кислота | 84,9 | 69 | 31 |

Из табл. 4.1 следует, что предварительная катодная поляризация УВМ способствует улучшению распределения меди по толщине электрода и повышению на 15–20 % степени ее извлечения. Кроме того, существенно изменяется морфология осадка меди – он становится мелкокристаллическим и блестящим. Подобные результаты были получены ранее при электролитическом осаждении золота, серебра, цинка, никеля, кадмия и др. металлов.

Изменение состояния поверхности УВМ может вызвать также изменение кинетики электродных процессов, в том числе связанных с восстановлением ионов водорода. Если этот процесс является побочным, предварительная катодная поляризация УВМ может привести к существенному изменению показателей целевого процесса. Это было экспериментально выявлено при электроосаждении меди из сернокислого раствора. Например, предварительная катодная поляризация карбонизованного материала НТ-1 привела к возрастанию скорости электроосаждения меди в 1,3–1,6 раза, в зависимости от среды предварительной обработки. Катодная поляризация графитированного углеродного материала ВНГ-50 в идентичных условиях вызвала резкое уменьшение скорости электроосаждения меди и снижение степени ее извлечения с 44 % до 36 % и 2 % соответственно при катодной поляризации в растворах KOH и H₂SO₄. Поверхность УВК, не покрытая металлом, увеличилась с изменением среды обработки со щелочной на кислую с 50 до 98–99 %. Эти данные свидетельствуют о том, что катодная поляризация графитированного УВМ способствует увеличению доли тока, идущего на выделение водорода, что может быть связано с увеличением

каталитической активности этого материала после катодной поляризации в щелочных и, особенно, кислых растворах [73].

Одним из важных вопросов электроосаждения металлов на УВМ является изучение динамики этого процесса и распределения осадка по толщине электрода в ходе электролиза, которые также должны зависеть от состояния поверхности УВМ.

Для исследований выбрали карбонизованный углеродный волокнистый материал (содержание графита ~ 85 %) типа АНМ. Радиус составляющих его волокон ~ 6,1 мкм, доступная электролизу поверхность, определенная электрохимическим методом ~ 2500 см²/г, пористость – 0,96 [21, 41, 64]. Для исследований отбирались образцы с удельной электропроводностью (κ_T) 0,008–0,016 См/см. Электродную поляризацию образца АНМ с габаритной площадью 1 см² проводили в гальваностатическом режиме при циркуляции раствора между промежуточной емкостью и электролитической ячейкой со скоростью 0,4 мл/с см² на установке, приведенной на рис. 1.1. Противоелектрод – платиновая проволока, токоподвод к УВЭ – перфорированная пластина из платины или титана. Использовали схему тыльной по отношению к противоеlectроду подачи раствора в электрод при тыльном токоподводе. Сторона электрода, прилегающая к перфорированному токоподводу – тыльная, близлежащая к противоеlectроду – фронтальная. Предварительную электродную поляризацию УВЭ проводили в растворах (г/л): № 1 – H₂SO₄ – 25; (NH₄)₂SO₄ – 80; № 2 – KOH – 5,6; (NH₄)₂SO₄ – 200; № 3 – KOH – 5,6. После электрохимической обработки катодной или анодной поляризацией образец АНМ тщательно промывали дистиллированной водой, высушивали до постоянной массы и измеряли сопротивление мостом переменного тока ВМ-509. Для электроосаждения меди составляли электрод толщиной 6 мм из 4-х слоев обработанного АНМ с одинаковой удельной электропроводностью. Электроосаждение меди осуществляли на той же установке при габаритной плотности тока 500 А/м², скорости циркуляции раствора 0,4 мл/с см² в течение одного часа из раствора объемом 250 мл состава (г/л): Cu – 0,16, H₂SO₄ – 25, (NH₄)₂SO₄ – 80. Концентрацию меди в растворе поддерживали на уровне 0,16±0,03 г/л добавлением определенного объема раствора, содержащего 2,5 г/л ионов меди. Общий объем раствора при этом оставался постоянным. Концентрацию ионов меди в растворе определяли методом прямой вольтамперометрии на обновляемом в растворе графитовом микроэлектроде [93] на полярографе РА-2. Количество осажденной на каждый слой УВЭ меди определяли по разнице массы слоя до и после электролиза. Количество поверхностных оксидов определяли по реакции нейтрализации по методике, описанной в [114].

Электронно-микроскопические исследования УВМ выполнены на микроскопе Carl Zeiss EVO 50 XVP. Микрорентгеноспектральный анализ по-

верхности волокон УВМ исходных и электрохимически обработанных образцов выполнен с использованием приставки Oxford Instruments xAct.

В табл. 4.2 представлены результаты измерения удельной электропроводности и массы образцов АНМ до и после их электродной поляризации в различных растворах.

Т а б л и ц а 4 . 2

Изменение удельной электропроводности (κ_T) и массы (Δm) материала АНМ после электродной поляризации в различных растворах при различной плотности тока (J_T) и длительности электролиза (τ)

| № п/п | № раствора | Условия поляризации | | κ_T , См/см | | Уменьшение Δm , % |
|----------------------|------------|--------------------------|------------|--------------------|----------|---------------------------|
| | | J_T , А/м ² | τ , ч | исходная | конечная | |
| Анодная поляризация | | | | | | |
| 1 | № 1 | 1000 | 0,25 | 0,0108 | 0,0055 | 1,0 |
| 2 | № 1 | 1000 | 1,0 | 0,0130 | 0,0005 | 3,5 |
| 3 | № 2 | 500 | 1,0 | 0,0160 | 0,0018 | 7,0 |
| 4 | № 3 | 500 | 1,0 | 0,0160 | 0,0040 | 40,0 |
| Катодная поляризация | | | | | | |
| 1 | № 1 | 1000 | 0,25 | 0,0080 | 0,0080 | 2,9 |
| 2 | № 1 | 1000 | 1,0 | 0,0090 | 0,0090 | 3,0 |
| 3 | № 2 | 500 | 1,0 | 0,0140 | 0,0090 | 2,0 |
| 4 | № 3 | 500 | 1,0 | 0,0130 | 0,0080 | 1,1 |

Из табл. 4.2 следует, что после анодной поляризации удельная электропроводность АНМ уменьшилась в 2–25 раз при всех условиях поляризации. Уменьшение массы образцов составило 1–3,5 % после обработки в кислом растворе и 7–40 % после анодной обработки в щелочном растворе. При этом в ходе обработки щелочной раствор окрашивается в бурый цвет вследствие окисления углерода с образованием СО и СО₂ и фульвокислот, обуславливающих бурую окраску раствора [134].

Катодная поляризация на величину удельной электропроводности АНМ существенного влияния не оказывает. Уменьшение массы УВЭ не превышает 3 % и обусловлено механическими потерями волокон.

Для электроосаждения меди катод составлен из четырех слоев АНМ, удельная электропроводность которых отличалась не более чем на 15 %. На рис. 4.1 представлены результаты исследования распределения меди по толщине электрода, составленного из таких материалов, в процессе ее осаждения из сернокислого электролита.

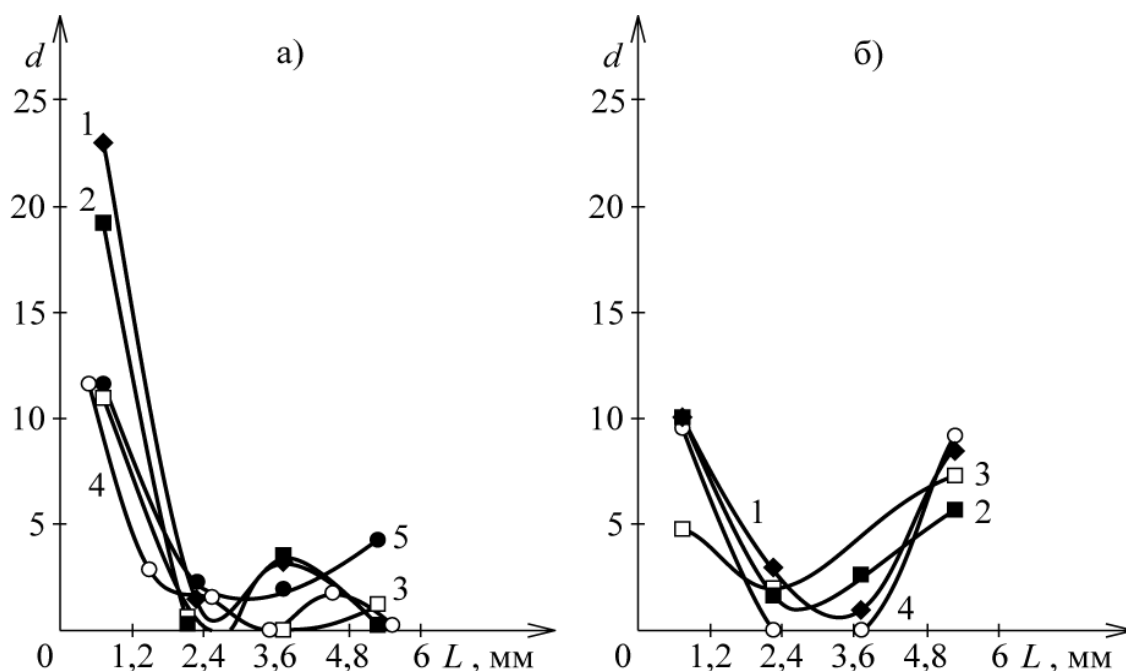


Рис. 4.1. Распределение электролитического осадка меди (m_{Cu}) по слоям электрода из АНМ (L) после его анодной (а) и катодной (б) поляризации. Т – тыльная сторона электрода – начало координат. Поляризация в растворах: № 1 (1, 2); № 2 (3); № 3 (4). Кривая 5 – электроосаждение меди на исходный АНМ

Из рис. 4.1, а следует, что характер распределения осадка меди по толщине электрода после анодной поляризации АНМ сохраняется. Однако наблюдается более выраженное смещение осадка к тыльной стороне электрода. Это особенно заметно на образцах после их анодной обработки в кислом растворе (рис. 4.1, а, кривые 1 и 2). Предварительная катодная поляризация АНМ, напротив, существенно влияет на характер распределения меди по толщине электрода (рис. 4.1, б) – осадок меди вытесняется на края электрода, причем в большинстве случаев осадок локализуется на тыльной стороне тыльного слоя и на фронтальной стороне фронтального слоя (см. рис. 4.1, б, кривые 2, 3, 4). В средней части электрода медь либо не осаждается, либо осаждается в малом количестве.

Интегральные показатели процесса электроосаждения меди – выход меди по току и скорость ее осаждения – меняются, несмотря на то, что электроосаждение меди осуществляется в одинаковых условиях (табл. 4.3).

Наибольшие и наименьшие значения выхода меди по току и скорости ее осаждения получены в серии опытов, в которых электроосаждение меди проводили на образцах, подвергнутых анодной поляризации в растворе № 1 в течение 15 минут и в растворах № 2 и № 3 – в течение часа. Значения выхода меди по току и скорости ее электроосаждения отличаются в 1,5–2 раза.

Т а б л и ц а 4.3

Влияние предварительной электродной обработки на показатели электроосаждения меди – выход по току (V_T) и скорость осаждения (V_{oc}).

Условия электролиза: $J_T = 500 \text{ А/м}^2$, $m_v = 0,4 \text{ мл/с} \cdot \text{см}^2$, $\tau = 1 \text{ ч}$

| № образца | Условия предварительной обработки | | | V_T , % | V_{oc} , мг/см ² мин |
|----------------------|-----------------------------------|--------------------------|------------|-----------|-----------------------------------|
| | № раствора | J_T , А/м ² | τ , ч | | |
| Анодная поляризация | | | | | |
| 1 | 1 | 1000 | 0,25 | 45,5 | 0,45 |
| 2 | 1 | 1000 | 1,0 | 37,1 | 0,37 |
| 3 | 2 | 500 | 1,0 | 21,0 | 0,21 |
| 4 | 3 | 500 | 1,0 | 28,7 | 0,28 |
| Катодная поляризация | | | | | |
| 1 | 1 | 1000 | 0,25 | 37,4 | 0,37 |
| 2 | 1 | 1000 | 1,0 | 33,7 | 0,33 |
| 3 | 2 | 500 | 1,0 | 31,5 | 0,31 |
| 4 | 3 | 500 | 1,0 | 28,8 | 0,29 |
| 5 | | | | 32,4 | 0,32 |

После предварительной электродной поляризации АНМ изменяется не только распределение меди по толщине электрода и показатели процесса электроосаждения, но и морфология осадка меди. На рис. 4.2 представлены результаты электронно-микроскопических исследований осадков меди на тыльной (А, В) и фронтальной (Б, Г, Д) сторонах электрода для исходного АНМ и АНМ, подвергнутого предварительной катодной поляризации в 0,1 н КОН (раствор № 3). Видим, что осадок меди на тыльной стороне исходного АНМ рыхлый, крупнокристаллический. На фронтальной стороне наблюдаются многочисленные дендриты, достигающие 40 мкм и более. На АНМ, подвергнутом электродной обработке, осадок более мелкокристаллический как на тыльной, так и на фронтальной сторонах электрода, с хорошим сцеплением.

Следует особо обратить внимание, что на электронных снимках (рис. 4.2, Г, Д) отчетливо видны отверстия в осадке меди от выделяющегося водорода. На осадках, полученных на исходных образцах, этого не обнаружено. Эти результаты подтверждают приведенные выше данные при изучении электроосаждения меди из сернокислого электролита на электроды из графитированного УВМ типа ВНГ-50. Предварительная катодная поляризация этого УВМ в растворе серной кислоты привела к уменьшению степени электроизвлечения меди с 44 % до 2 %. Было сделано предположение, что после катодной поляризации в растворе серной кислоты перенапряжение выделения водорода на нитях УВМ уменьшается. За счет увеличения доли тока на протекание процесса восстановления ионов водорода степень извлечения меди резко падает.

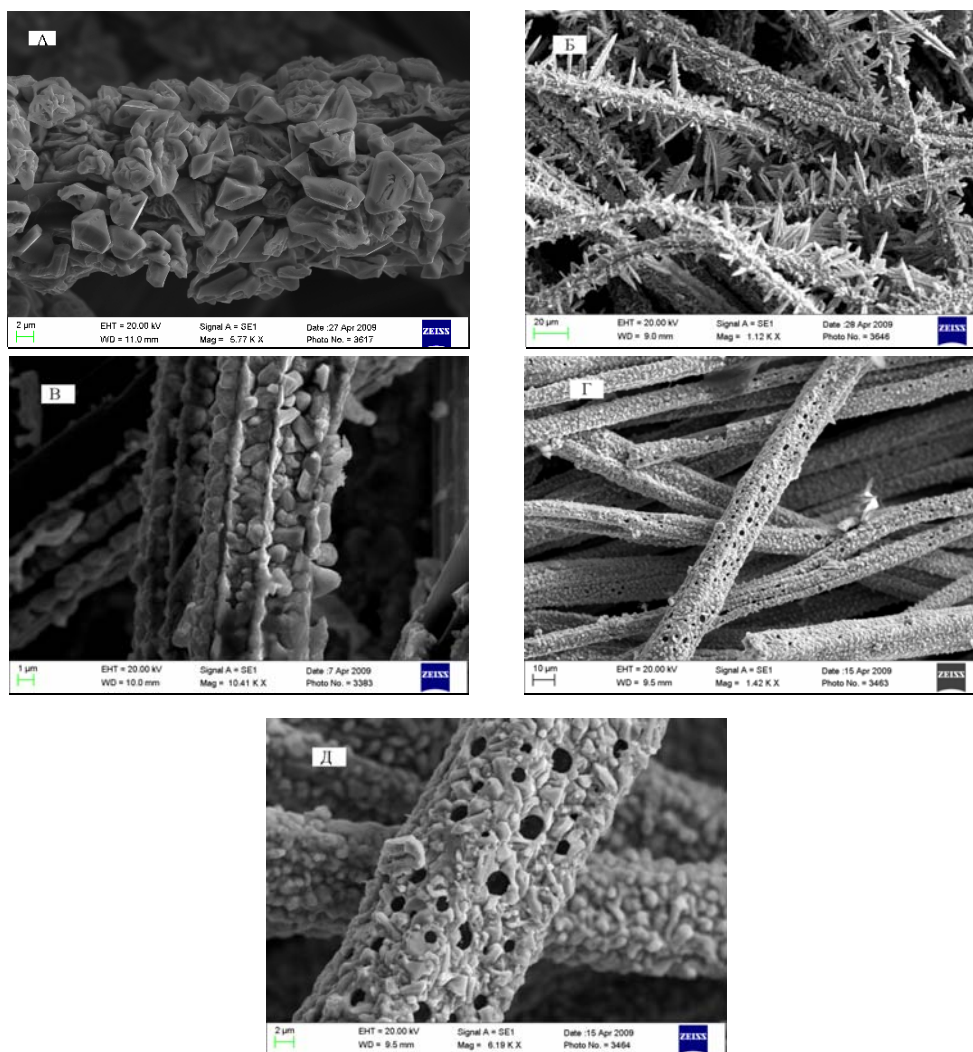


Рис. 4.2. Микрофотографии осадков меди на УВЭ. Исходный (А, Б), поляризованный в растворе № 3. А, В – тыльная; Б, Г, Д – фронтальная сторона электрода

Приведенные выше данные показывают, что и на карбонизованных УВМ после их предварительной катодной обработки в растворе щелочи в процессе последующего электроосаждения меди происходит значительное выделение водорода на фронтальной стороне электрода. По-видимому, это оказывает заметное влияние и на изменение профиля распределения осадка меди по толщине УВЭ.

Как было упомянуто выше, электродная поляризация влияет на содержание кислорода на поверхности углеродных материалов. Известно, что кислород на поверхности углеродных материалов может локализоваться в виде так называемых поверхностных оксидов. Электрохимическая модификация поверхности углеродных материалов выражается в изменении количества и состава поверхностных оксидных групп [61, 63, 69, 70, 132, 133, 151, 156, 176]. Поляризационные исследования показали, что приобретение активированными углями новых свойств связано с электрохимическими процессами окисления и восстановления поверхностных оксидов. На

поверхности углеродных материалов в процессе электродной поляризации возникают или исчезают оксидные поверхностные группы, обладающие, в зависимости от условий электродной поляризации, катионо- или анионообменными свойствами [69, 132, 151, 156, 176]. После катодной поляризации количество оксидных групп уменьшается, поверхность приобретает анионообменные свойства, резко увеличивается ее гидрофобность. В случае исходного и катодно поляризованного активированного угля краевой угол смачивания для воды меняется от 0 до 90 °С, это означает, что часть объема микропор полностью гидрофобна. Анодная поляризация углеродных материалов, напротив, приводит к возрастанию количества оксидных групп на их поверхности. Поверхность материала приобретает катионообменные свойства. Существенно возрастает гидрофильность окисленной поверхности, так как поверхностные оксидные группы становятся центрами адсорбции воды. Химический состав поверхностных оксидов определяет структуру активных центров [134]. Наиболее гидрофильны карбоксильные и фенольные группы [151].

Поэтому были проведены исследования с целью определения общего количества кислорода на поверхности волокон УВМ с использованием микрорентгеноспектрального анализа, а также количества и состава поверхностных оксидных групп химическим методом.

Данные микрорентгеноспектрального анализа показали, что количество кислорода на поверхности волокон после катодной поляризации в 0,25 М растворе H_2SO_4 уменьшается (10,28 весовых %), после анодной – заметно возрастает (20,69 весовых %) относительно исходного УВМ (11,33 весовых %), не подвергнутого электродной поляризации.

В табл. 4.4 приведены результаты определения количества и состава поверхностных оксидов на поверхности образцов АНМ после их электродной поляризации в разных растворах.

Т а б л и ц а 4 . 4

Изменение количества катионообменных групп (n) на поверхности АНМ в зависимости от условий электродной поляризации в различных растворах

| № образца | Условия поляризации | | | n , мг-экв/г | | |
|----------------------|---------------------|--------------------------|------------|----------------|-----------|---------------|
| | № раствора | J_T , А/м ² | τ , ч | общее | фенольные | карбоксильные |
| 5 | – | – | – | 0,374 | 0,265 | 0,109 |
| Анодная поляризация | | | | | | |
| 1 | 1 | 1000 | 0,25 | 0,546 | 0,297 | 0,249 |
| 3 | 2 | 500 | 1,0 | 0,371 | 0,270 | 0,101 |
| Катодная поляризация | | | | | | |
| 2 | 1 | 1000 | 1,0 | 0,270 | 0,176 | 0,094 |
| 4 | 3 | 500 | 1,0 | 0,223 | 0,183 | 0,040 |

Из данных табл. 4.4 следует, что анодная поляризация при плотности тока 1000 А/м^2 в течение 15 минут в растворе № 1 приводит к возрастанию общего количества поверхностных оксидов в 1,5 раза, а карбоксильных – более, чем в 2 раза, т.е. количество активных гидрофильных центров существенно возрастает. Кроме того, поверхность пор вследствие улучшения смачиваемости становится более доступной для электроосаждения меди. Все это способствует возрастанию скорости ее осаждения при прочих равных условиях. При анодной обработке в щелочной среде количество оксидных групп, по сравнению с исходным УВМ, не меняется. В ходе обработки происходит окисление углерода с образованием растворимых соединений, что отражается на показателях процесса. После катодной поляризации АНМ количество поверхностных оксидных групп существенно уменьшается, возрастает гидрофобность поверхности, поры становятся недоступными для электрохимического процесса, поэтому процесс электроосаждения меди вытесняется на наиболее поляризованные края электрода. Кроме того, существенно увеличивается скорость параллельного процесса выделения водорода, что также способствует вытеснению процесса электроосаждения меди на края электрода (рис. 4.1, б, кривые 2 и 4).

Таким образом, в результате электродной поляризации происходит восстановление или окисление поверхности волокон АНМ. Это выражается в изменении характера распределения и локализации катодного осадка меди по толщине электрода в ходе ее электроосаждения на таких электродах, показателей процесса и морфологии осадка меди.

Представленные выше и приведенные в работах [14, 66] результаты свидетельствуют о существенном влиянии состояния поверхности углеродного волокнистого материала типа АНМ, подвергнутого предварительной электродной поляризации в сернокислых, сернокисло-сульфатно-амониевых и щелочных растворах, на показатели процесса электроосаждения меди из сернокислого и сернокисло-сульфатно-амониевого растворов. Это влияние обусловлено изменением количественного и качественного состава поверхностных оксидов на волокнах УВМ. После анодной поляризации в сернокислом растворе увеличивается в ~ 2 раза общее содержание кислорода на поверхности волокон АНМ. Количество катионообменных оксидных групп, ответственных за гидрофильные свойства материала, возрастает в 1,5 раза. Вследствие улучшения смачиваемости поверхность волокон становится более доступной для процесса электроосаждения металла, в результате возрастают выход меди по току и скорость ее осаждения. Осадок локализуется на тыльной стороне электрода. Анодная поляризация в щелочном растворе сопровождается стравливанием поверхностных слоев с образованием растворимых соединений, количество поверхностных оксидов не изменяется. Скорость электроосаждения меди на таких электродах и выход меди по току существенно уменьшаются при прочих равных условиях. После катодной поляризации в кислых и щелоч-

ных растворах уменьшается как общее количество кислорода, так и содержание, и состав поверхностных оксидов. Возрастает гидрофобность поверхности волокон, она становится менее доступной для электроосаждения меди, осадок локализуется в поверхностных слоях наиболее поляризованных краев электрода.

Приведенные выше и полученные нами ранее результаты исследований электроосаждения металлов на УВМ, в том числе **на предварительно электрохимически активированные**, позволяют сделать вывод о влиянии этих факторов на кинетику электроосаждения металлов, морфологию осадка, равномерность его распределения по толщине электрода, адгезию осадка к волокнам, скорость осаждения металла, его выход по току. Возможность управления процессом осаждения металлов и их соединений на УВМ за счет их предварительной электрохимической модификации (активации) будет показана в следующем разделе.

5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТРЕХМЕРНЫХ ПРОТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В данном разделе будет рассмотрено влияние предварительной модификации (активации и функционализации) углеродных волокнистых материалов, а также композиционных электродных материалов сотовой структуры на окислительно-восстановительные электродные процессы. Необходимо предварительно отметить следующее – изменение исходного поверхностного состава углеродного материала может осуществляться за счет: 1) реакций окисления, 2) реакций восстановления, 3) образования интеркаляционных соединений, 4) адсорбции поверхностно-активных веществ. Эти реакции могут реализоваться в основном при прохождении тока через систему от внешнего источника, а также за счет образующихся короткозамкнутых систем УМ – раствор электролита – металл (сплав металлов или соединения металла) на поверхности углеродного материала. Последний фактор реализуется при электроосаждении (электроизвлечении) металлов на проточные углеродные электроды [37, 49, 64, 68].

Дополнительным источником воздействия на поверхность углеродного материала может служить образующийся газообразный водород или перекись водорода при катодных процессах, соответственно, восстановления ионов водорода или молекулярного кислорода, а также кислород, образующийся при анодном процессе.

5.1. Электросорбция диоксида марганца на электрохимически активированные углеродные волокнистые материалы

Углеродные материалы используются в химических источниках тока и электрохимических конденсаторах в качестве электродного материала или электропроводной добавки. В последние десятилетия для этих целей предложено использовать углеродные волокнистые материалы, которые применяются самостоятельно или в составе композиционных материалов с металлами или их соединениями, наносимыми на поверхность волокон УВМ [138, 139].

Наряду с высокой химической стойкостью в агрессивных средах они обладают высокой реакционной поверхностью. Это позволяет существенно улучшить эксплуатационные характеристики химических источников тока и конденсаторов.

Перспективным направлением в этом плане является применение оксидов металлов, образующих нестехиометрические соединения – титана, никеля, рутения, марганца и др. Среди них марганец – один из перспективных, причем в последние годы изучению возможности нанесения окси-

дов марганца на поверхность различных материалов уделяется большое внимание [27, 40, 62, 61, 70, 88, 147, 151, 165, 171, 175]. Исследуют возможность прямого получения MnO_2 восстановлением из растворов KMnO_4 графитовыми материалами (нанотрубки, ацетиленовая сажа) [150, 159], или электрохимическим осаждением оксидов марганца из различных растворов окислением Mn^{2+} (сульфаты, нитраты, хлориды, ацетаты) на различные подложки (алюминий, титан, графит, электропроводная бумага, углеграфитовая ткань) [88, 146, 153, 171, 172, 175].

Нами показана принципиальная возможность и изучены основные закономерности осаждения диоксида марганца на углеродные волокнистые материалы электросорбцией из его коллоидного раствора [27, 40, 62, 61, 70].

Важным вопросом при создании электродных и композиционных материалов на основе УМ является повышение их адгезионных свойств. Для этого используются различные методы, как правило, химические или термические, позволяющие повысить лиофильные свойства поверхности углеродных материалов. Наиболее гибким способом модификации поверхностных свойств углеродных материалов является **электрохимический** [11, 20, 28, 29, 41, 48, 50, 63, 64, 71, 132, 133, 154].

Электрохимические методы являются более экологически безопасными и управляемыми за счет подбора среды, в которой проводится модификация свойств УВМ, и режимов ведения процесса электролиза.

В настоящем разделе описаны результаты исследования влияния экспериментальных факторов на **электросорбцию** диоксида марганца на волокна УВМ исходного и **предварительно электрохимически активированного** в растворе серной кислоты катодной или (и) анодной поляризацией.

Осаждение диоксида марганца осуществляли тремя способами: 1) электросорбцией из коллоидного раствора гидрата двуокиси марганца, синтезированного по методике [92]; 2) пропиткой УВМ коллоидным раствором гидрата двуокиси марганца; 3) синтезом $\text{MnO}(\text{OH})_2$ непосредственно на образце УВМ. После нанесения диоксида марганца на УВМ указанными способами образцы высушивались при температуре 165–185 °С, при этом количество воды, входящей в состав соединения, может быть различным. Поэтому образовавшееся соединение обозначим $\text{MnO}(\text{OH})_x$.

Модификацию поверхности волокон УВМ перед нанесением диоксида марганца осуществляли электрохимической обработкой в 0,25 М растворе H_2SO_4 катодной или (и) анодной поляризацией. Схема электрохимической установки и электрохимическая ячейка, на которой проводились исследования, аналогичны приведенным выше.

Синтез $\text{MnO}(\text{OH})_2$ непосредственно на образце АНМ осуществлялся пропиткой УВМ раствором KMnO_4 . Далее по каплям добавляли раствор H_2O_2 до появления коричневой окраски раствора.

Коллоидный диоксид марганца электросорбцией наносили на УВМ на установке, аналогичной приведенной на рис 1.1, в режиме непрерывного потока заданного, постоянного для всех экспериментов объема раствора сквозь УВМ.

Морфологию поверхности волокон УВМ и морфологию осадка оксида марганца на УВМ изучали с использованием микроскопа Carl Zeiss EVO 50 XVP. Микрорентгеноспектральный анализ поверхности волокон УВМ и осадка двуокиси марганца выполняли с использованием приставки Oxford Instruments xAct.

Коллоидный диоксид марганца, который наносили на УВМ, готовили согласно реакции [92]:



Массу диоксида марганца, выделившегося на УВМ, определяли по разнице в массе образца УВМ до и после электролиза, после его высушивания при указанной выше температуре. Масса $\text{MnO}(\text{OH})_x$ в табл. 5.2 – 5.5 приведена относительно исходной массы УВМ.

Исследование проводили на следующих углеродных волокнистых материалах: АНМ, КНМ, ВИНН-250, – свойства которых приведены в табл. 5.1 [21, 41, 64].

Т а б л и ц а 5 . 1

Свойства углеродных волокнистых материалов

| Материал | r , мкм | κ_{Γ} , См/с | $S_{p,\text{э}}$, см ² /Г | $S_{\text{адс}}$, м ² /Г | ε |
|----------|--------------|-----------------------------|--|---|---------------|
| АНМ | 6,1 | 0,01 | 2200 | 800 | 0,97 |
| КНМ | 6,1 | 0,009 | 2400 | 13,2 | 0,98 |
| ВИНН-250 | 4,5 | 0,100 | 4700 | 3,6 | 0,93 |

Здесь r – радиус волокон УВМ; κ – удельная электропроводность УВМ; $S_{p,\text{э}}$ – удельная реакционная поверхность УВМ, определенная электрохимическим методом, согласно [41, 47, 64]; $S_{\text{адс}}$ – удельная поверхность УВМ, определенная адсорбционным методом; ε – пористость УВМ.

Основные исследования выполнены на материале АНМ вследствие его высокой удельной адсорбционной поверхности и высокой пористости.

Электродная обработка УВМ существенно влияет на морфологию поверхности волокон, составляющих материал. Как видно из данных, приведенных на рис. 3.3, происходит существенное «разрыхление» их поверхности. Результаты микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о значительном увеличении доли кислорода с 11,33 вес. % (исходный материал) до 20,69 вес. % (катодно-анодно обработанный), что связано с образованием поверхностных кислородных соединений, в том числе карбок-

сильных и фенольных. Эти данные качественно согласуются с приведенными в [69].

Т а б л и ц а 5.2

Результаты синтеза $MnO(OH)_2$ непосредственно на образце АНМ

| Условия предварительной электродной поляризации УВМ | | | Исходная концентрация $KMnO_4$ | Содержание $MnO(OH)_x$ |
|---|---------------|--------------|--------------------------------|------------------------|
| Поляризация | i , A/m^2 | τ , мин | C , моль/л | весовые % |
| Без электродной обработки | | | 0,05 | 23 |
| Анодная | 1000 | 15 | 0,1 | 23 |
| Катодная – анодная | 500 | 15 | 0,05 | 23 |
| | 500 | 15 | | |
| Анодная ^{*)} | 1000 | 15 | 0,25 | 23 |

* Реакция синтеза $MnO(OH)_x$ проводилась при ультразвуковой обработке образца УВМ.

Одним из показателей эффективности способов нанесения $MnO(OH)_2$ на различные подложки является масса двуокиси марганца на УМ, поскольку от нее зависят эксплуатационные характеристики электродных материалов – химических источников электрической энергии, ионисторов.

Результаты нанесения $MnO(OH)_2$ многократной пропиткой образцов УВМ коллоидным раствором $MnO(OH)_2$ и синтезом коллоидного $MnO(OH)_2$ непосредственно на образце УВМ обобщены в табл. 5.1 и 5.2.

Из данных, приведенных в табл. 5.1 и 5.2, следует, что высокого содержания $MnO(OH)_x$ этими методами достичь не удастся. Поэтому дальнейшие исследования в этом направлении не проводились.

Т а б л и ц а 5.3

Нанесение $MnO(OH)_2$ пропиткой АНМ коллоидным раствором.
12-кратная пропитка, после каждой пропитки сушка при 110 °С.

| Предварительная поляризация | Условия предварительной электродной поляризации | | Количество $MnO(OH)_x$ |
|-----------------------------|---|--------------|------------------------|
| | i , A/m^2 | τ , мин | весовые % |
| Анодная | 1000 | 15 | 38 |
| Катодная анодная | 500 | 10 | 38 |
| | 500 | 30 | |

Электросорбцию проводили из коллоидных растворов, в зависимости от условий процесса: плотности тока, скорости протока раствора, исход-

ной концентрации раствора. Результаты этих исследований обобщены в табл. 5.4–5.6.

Т а б л и ц а 5 . 4

Электросорбция $\text{MnO}(\text{OH})_2$ на электрохимически модифицированный АНМ, плотность тока 50 А/м^2 , концентрация диоксида марганца – $0,0025 \text{ моль/л}$

| Условия предварительной электродной поляризации | | | Сорбировано $\text{MnO}(\text{OH})_x$ весовые % |
|---|--------------------|---------------------|---|
| Поляризация | $i, \text{ А/м}^2$ | $\tau, \text{ мин}$ | |
| Без электродной поляризации | | | 6,7 |
| Катодная | 1000 | 15 | 12,7 |
| Анодная | 1000 | 15 | 39,8 |
| Катодная | 500 | 5 | 37,9 |
| анодная | 500 | 15 | |

Из данных табл. 5.4 следует, что на исходном или катодно поляризованном материале сорбируется наименьшее количество диоксида марганца. Лучшие результаты получены на АНМ, предварительно электрохимически поляризованном анодно или последовательно катодно-анодно.

Т а б л и ц а 5 . 5

Зависимость электросорбции $\text{MnO}(\text{OH})_2$ на электрохимически модифицированных УВМ от условий электросорбции и исходной концентрации диоксида марганца ($C_{\text{исх}}$)

| Материал | $C_{\text{исх}}, \text{ моль/л}$ | Условия электросорбции | | Сорбировано, $\text{MnO}(\text{OH})_x$, вес. % |
|----------|----------------------------------|------------------------|---------------------------------------|---|
| | | $i, \text{ А/м}^2$ | $m_v, \text{ мл/см}^2 \cdot \text{с}$ | |
| АНМ | 0,0025 | 50 | 0,035 | 39,5 |
| | 0,01 | 50 | 0,035 | 50,1 |
| | 0,01 | 100 | 0,035 | 76,1 |
| | 0,01 | 150 | 0,035 | 102,2 |
| | 0,01 | 100 | 0,024 | 113,1 |
| КНМ | 0,01 | 50 | 0,035 | 44,8 |
| | 0,01 | 100 | 0,035 | 41,1 |
| | 0,01 | 150 | 0,035 | 58,2 |
| | 0,01 | 100 | 0,038 | 54,2 |
| ВИНН-250 | 0,01 | 150 | 0,035 | 36,7 |

Из табл. 5.5 следует, что как условия электросорбции при постоянном объеме раствора, так и вид УВМ существенно влияют на количество сорбированного диоксида марганца.

Применение углеродного волокнистого материала АНМ, обладающего существенно более высокой удельной адсорбционной поверхностью, позволяет при равных условиях увеличить количество сорбированного диоксида марганца на 5–45%, в зависимости от плотности тока. Увеличение исходной концентрации коллоидного диоксида марганца также увеличивает количество сорбированного $\text{MnO}(\text{OH})_x$.

Увеличивая плотность анодного тока сорбции в три раза, можно увеличить количество сорбированного $\text{MnO}(\text{OH})_x$ в 2 раза – на АНМ и в 1,3 раза – на КНМ при прочих равных условиях. При уменьшении скорости потока раствора в 1,5 раза в условиях постоянной плотности тока на АНМ сорбируется в 1,5 раза больше диоксида марганца. В целом, на УВМ вида АНМ можно сорбировать до 102–113 вес. % диоксида марганца. Изменять массу сорбированного $\text{MnO}(\text{OH})_2$ также можно снижением концентрации коллоидного раствора и регулированием времени процесса и объема пропускаемого раствора.

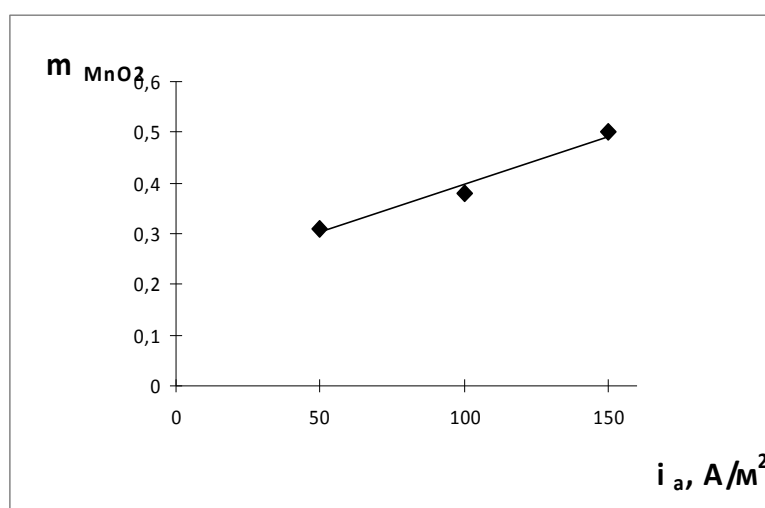


Рис. 5.1. Зависимость массовой доли MnO_2 в композите от плотности тока электросорбции

Т а б л и ц а 5 . 6

Распределение сорбированного осадка диоксида марганца по толщине образца УВМ. Концентрация диоксида марганца в растворе 0,01 моль/л

| Вид УВМ | Условия электросорбции | | Распределение осадка $\text{MnO}(\text{OH})_x$, вес % | |
|----------|------------------------|--------------------------------------|--|-------------|
| | $i, \text{A/m}^2$ | $m_v, \text{мл/см}^2 \cdot \text{с}$ | тыльная | фронтальная |
| КНМ | 50 | 0,035 | 57,7 | 42,3 |
| | 100 | 0,035 | 56,5 | 43,5 |
| | 150 | 0,035 | 50 | 50 |
| | 100 | 0,038 | 51,5 | 48,5 |
| ВИНН-250 | 150 | 0,035 | 49,8 | 50,2 |

Условия электросорбции диоксида марганца также влияют на распределение его осадка по толщине электрода (табл. 5.6). Опыты проводили на электроде, составленном из двух слоев КНМ и ВИНН-250; сторона, прилегающая к токоподводу – тыльная, ближайшая к противoelectроду – фронтальная.

Из табл. 5.6 следует, что при изученных условиях электросорбции распределение осадка $MnO(OH)_x$ по толщине электрода достаточно равномерное, при этом с ростом плотности тока распределение осадка диоксида марганца по толщине улучшается, наиболее равномерное распределение достигается при плотности тока 150 A/m^2 .

После электросорбции образцы УВМ с диоксидом марганца подвергались термической обработке при температуре $165\text{--}185 \text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что после дегидратации удельная электропроводность образцов композита возрастает в 2–7 раз (табл. 5.7).

Т а б л и ц а 5 . 7

Влияние отжига на электропроводности композита $MnO_2 \cdot H_2O$ – УВМ.
Удельная электропроводность УВМ типа АНМ – $0,0018 \text{ См/см}$

| № опыта | Условия отжига | | $\kappa_{\text{сорб}},$ См/см | $\kappa_{\text{отжиг}},$ См/см |
|---------|-----------------------------|-------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| | $t, \text{ }^\circ\text{C}$ | $\tau, \text{ ч}$ | | |
| 1 | 200 | 1 | 0,00024 | 0,00045 |
| 2 | 200 | 2 | 0,00024 | 0,0010 |
| 3 | 180 | 2 | 0,00037 | 0,0018 |
| 4 | 180 | 2,5 | 0,00040 | 0,0010 |
| 5 | 180 | 1,5 | 0,00010 | 0,0007 |

На рис. 5.2 приведена микрофотография осадка диоксида марганца на УВМ. Микрорентгеноспектральный анализ различных участков сорбированного диоксида марганца показал, что атомарное отношение кислорода к марганцу составляет 2,1–3,5.

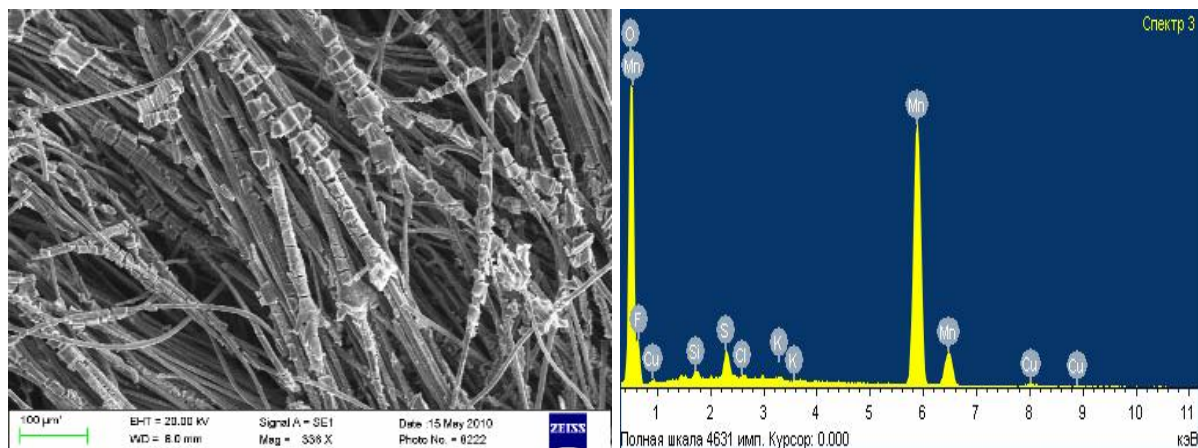


Рис. 5.2. Микрофотография УВМ с диоксидом марганца

Возможность использования композита УВМ – $MnO(OH)_x$, полученного электросорбцией двуокиси марганца, для суперконденсаторов показана в наших публикациях [40, 62, 61, 70] и будет рассмотрена далее в следующем разделе настоящей монографии.

В заключение этого раздела следует указать следующее:

1. На примере гидроксида марганца показана эффективность нанесения гидроксидов металлов на **электрохимически активированные волокна УВМ** различными методами: 1) электросорбцией $MnO(OH)_2$ из его коллоидного раствора, 2) синтезом $MnO(OH)_2$ непосредственно на образце УВМ, 3) пропиткой коллоидным раствором $MnO(OH)_2$.

2. **Данных по электросорбции гидроксидов металлов на электрохимически активированный УВМ нами в литературе не найдено. Это позволяет сделать заключение, что этот способ предложен и реализован Варенцовым В.К. и Варенцовой В.И. [40, 62, 61, 70].**

3. Предложенный и разработанный способ может быть использован для осаждения различных гидроксидов металлов *на активированные углеродные материалы электросорбцией*, в том числе на УВМ и наноуглеродные материалы.

4. Лучшие результаты получаются при электросорбции $MnO(OH)_2$ на УВМ, подвергнутом предварительной анодной или катодной – анодной электродной поляризации.

5. Количество электросорбированного диоксида марганца зависит от его исходной концентрации, плотности тока, вида используемого УВМ, вида предварительной электродной обработки УВМ.

6. Данные микрорентгеновского анализа показали, что после высушивания образца УВМ с сорбированным диоксидом марганца при температуре 165–185 °С отношение кислорода к марганцу составляет 2,1–3,5.

5.2. Оценка возможности использования композита MnO_2 – УВМ для суперконденсаторов

Согласно литературным данным, основные исследования в создании нового поколения химических источников электрической энергии, суперконденсаторов с использованием соединений металлов связаны с решением следующих основных вопросов [139]:

1. Подбор соединений металлов, обеспечивающих решение этой задачи.
2. Подбор подложки, на которую наносится соединение металла, обеспечивающего высокую емкость суперконденсатора.

3. Испытание полученных образцов с целью определения их характеристик и ресурса работы.

Ниже приведены результаты, направленные на решение этих вопросов. В качестве основы, на которую наносится соединение металла, выбран углеродный волокнистый материал. При этом использованы результаты исследований, приведенных в предыдущем разделе.

Так как образующиеся наночастицы гидроксида марганца отрицательно заряжены, то их **электросорбции на предварительно электрохимически активированном УВМ осуществляли на анодно-поляризованном электроде**, согласно описанному выше методу. Образцы композиционных материалов MnO_2 – УВМ исследовались вольтамперметрическим методом. Способ приготовления композита перед измерением описан выше и аналогичен способу, использованному для измерения емкости углеродных волокнистых материалов. Для улучшения электропроводности в композит добавляли ацетиленовую сажу.

Скорость развёртки потенциала оказывает существенное влияние на величину удельной ёмкости образцов (табл. 5.8), что согласуется с литературными данными, полученными на композициях с нанотрубками [172].

Видно, что увеличение скорости развёртки потенциала при снятии $I - E$ кривых в 10 раз приводит к уменьшению рассчитанной удельной ёмкости образцов более, чем в 6 раз.

Т а б л и ц а 5 . 8

Влияние скорости развёртки потенциала (w) на величину удельной ёмкости (C) образца композита MnO_2 – АНМ

| Условия синтеза | | w , мВ/с | Ёмкость композита, Ф/г |
|------------------------|-------------------------------|------------|------------------------|
| i , А/м ² | m_v , мл/см ² ·с | | |
| 50 | 0,035 | 1 | 110 |
| | | 2 | 80 |
| | | 5 | 35 |
| | | 10 | 17 |

На рис. 5.3–5.5 представлены циклические вольтамперные кривые, снятые на образцах композита MnO_2 – УВМ (АНМ и КНМ), синтезированных при различных условиях электросорбции. Форма вольтамперных кривых, приведенных на рис. 5.3–5.5, свидетельствует о протекании фарадеевских процессов на поверхности композита.

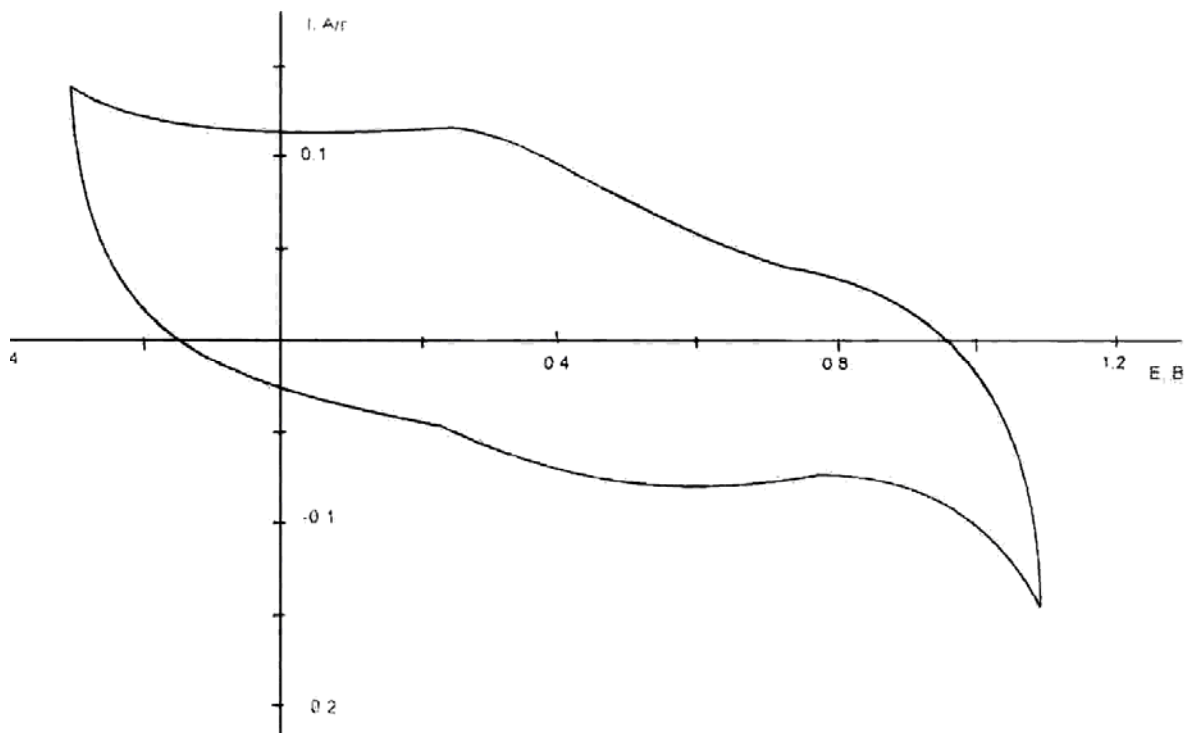


Рис. 5.3. Циклическая вольтамперная кривая, скорость развёртки потенциала 1 мВ/с, для композита состава АНМ: $\text{MnO}_2 = 0,62 : 0,38$; масса образца – 0,0077 г

В табл. 5.9 приведены величины удельной ёмкости образцов композитов, синтезированных при различных условиях.

Т а б л и ц а 5 . 9

Удельная емкость образцов, полученных при различных условиях электросорбции из 0,01 М коллоидного раствора MnO_2

| Композит УВМ – MnO_2 | № опыта | Условия электросорбции | | Массовая доля MnO_2 в компо- зите | Скорость развёртки потенциала, мВ/с | Ёмкость композита, Ф/г |
|-------------------------------------|------------|---------------------------|-----------------------------------|---|--|------------------------------|
| | | i , А/м ² | m_v , мл/см ² · с | | | |
| АНМ | 1 | 50 | 0,035 | 0,32 | 1 | 110 |
| | 2 | 100 | 0,035 | 0,37 | 1 | 180 |
| | 3 | 150 | 0,035 | 0,44 | 1 | 120 |
| | 4 | 100 | 0,024 | 0,5 | 1 | 100 |
| КНМ | 5 | 150 | 0,35 | 0,5 | 2 | 47* 46** |

*Тыльная.

** Фронтальная сторона электрода при электросорбции.

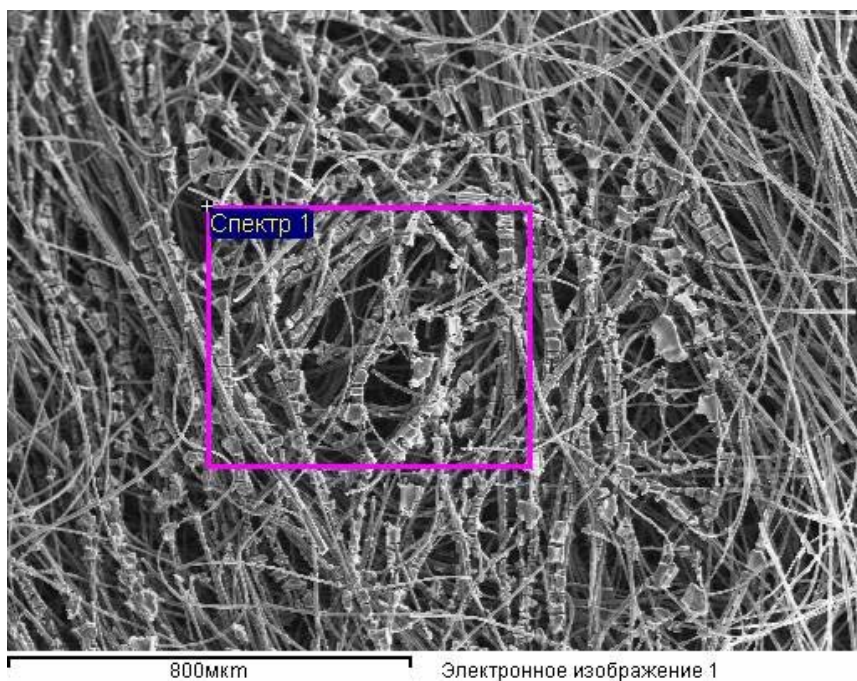
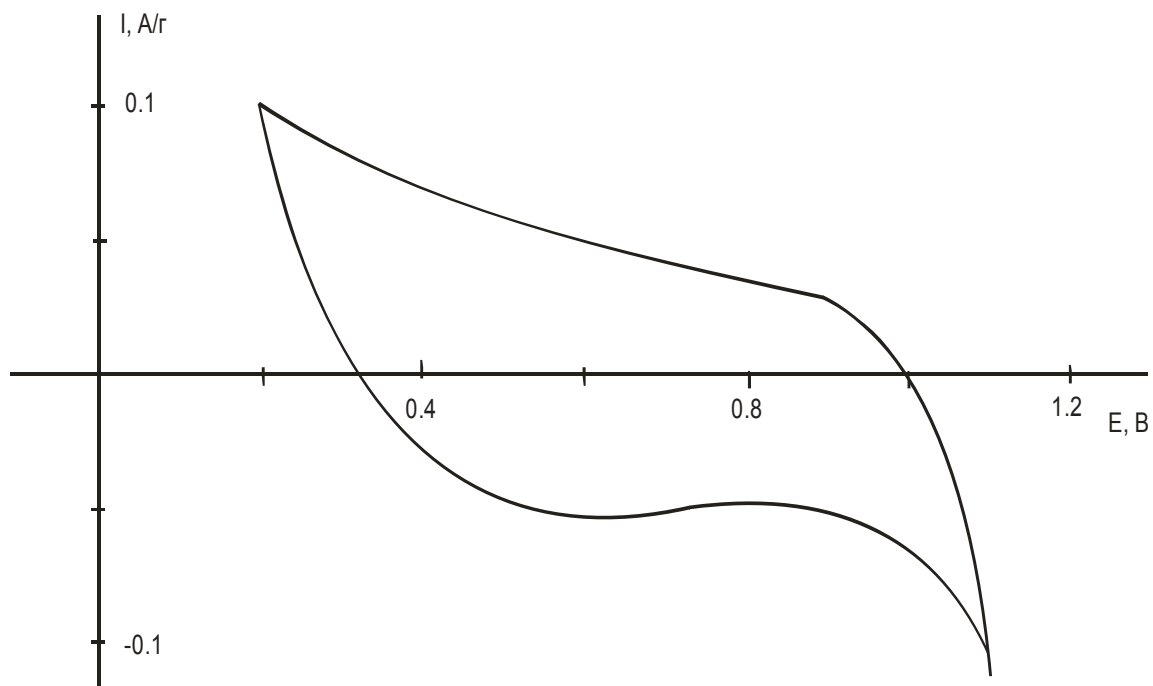


Рис. 5.4. Циклическая вольтамперная кривая и электронно-микроскопический снимок композита состава АНМ : $\text{MnO}_2 = 0,56 : 0,44$. Активная масса образца – 0,0085 г, скорость развёртки потенциала – 1 мВ/с

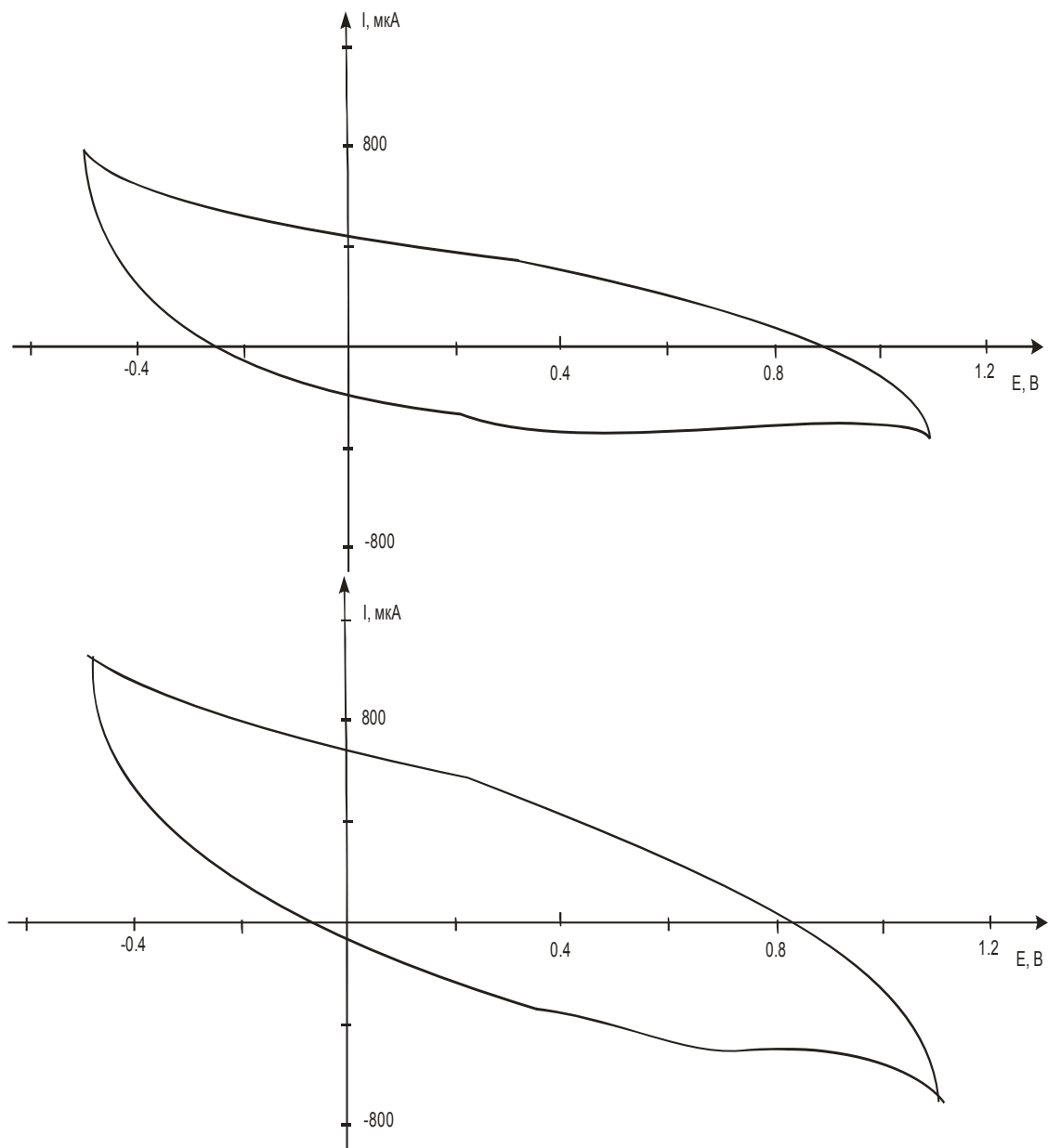


Рис. 5.5. Циклические вольтамперные кривые, при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с, для композита состава КНМ : $\text{MnO}_2 = 0,5 : 0,5$, на тыльной (вверху) и фронтальной (внизу) сторонах электрода из КНМ

Из данных рис. 5.3–5.5 и табл. 5.9 следует, что величина удельной ёмкости образцов существенно зависит от состава композита. С ростом массовой доли MnO_2 в композиционном материале величина удельной ёмкости возрастает с 110 до 180 Ф/г композита, при дальнейшем увеличении массовой доли MnO_2 величина удельной ёмкости уменьшается почти в 3 раза. Существует оптимальный состав композита, характеризующийся максимальной ёмкостью.

Эти результаты согласуются с литературными данными. Авторы [176] также наблюдали зависимости величин удельной ёмкости от состава ком-

позита $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – нанотрубки. По их данным оптимальный состав композита нанотрубки : $\text{MnO}_2 = 4:6$.

Следует особо отметить, что при электросорбции $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на углеродный волокнистый электрод типа КНМ, состоящий из 2-х слоев, удельная ёмкость композита на тыльной и фронтальной сторонах электрода одинакова (см. табл. 5.9). Формы вольтамперных кривых также близки, что свидетельствует о равномерности процесса электросорбции по всему объёму электрода из УВМ, а также аналогичном составе полученного осадка.

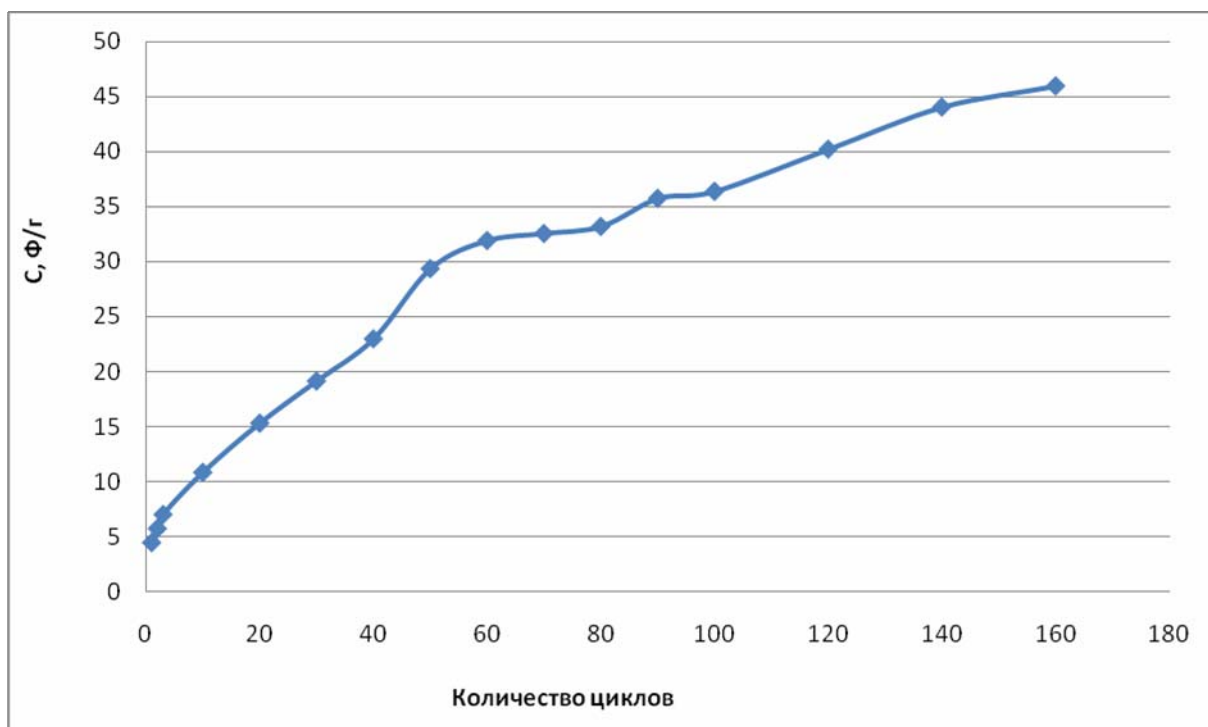


Рис. 5.6. Изменение удельной емкости образца композита АНМ : $\text{MnO}_2 = 0,61 : 0,39$ в зависимости от количества циклов разряд – заряд

Исследование работы образцов композита в условиях разряд – заряд проводилось на различных образцах композитов. Как правило, в процессе циклирования емкость несколько снижается. На одном из образцов состава АНМ : $\text{MnO}_2 = 0,61 : 0,39$ получены противоположные результаты (рис. 5.7). Циклирование проводили в растворе 3,5 М H_2SO_4 в интервале потенциалов 0–1100 мВ при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. С увеличением количества циклов разряд – заряд емкость образца в исследованном интервале циклирования возрастает более чем на порядок, при этом значительно увеличивается электропроводность композита. Одной из возможных причин такого поведения композита (как и наблюдавшееся нами уменьшение его емкости в процессе циклирования) может быть изменение валентного состояния марганца в процессе циклирования. По данным [165], окисленное состояние марганца в заряженном композите MnO_2 : нанотрубки нахо-

дится между +3 и +4, в разряженном композите – между +2 и +3 (по данным XANES spectra).

Таким образом, показано, что количество электросорбированного диоксида марганца на предварительно электрохимически активированные УВМ и равномерность его распределения по толщине электрода зависят от плотности тока, скорости протока раствора, исходной концентрации коллоидного диоксида марганца и вида углеродного волокнистого материала.

Удельная емкость композиционного материала УВМ – MnO_2 зависит от массовой доли MnO_2 , достигая максимальной величины 180 Ф/г композита при массовой доле MnO_2 , равной 0,37.

Циклические испытания в интервале потенциалов 0–1100 мВ образцов композита состава АНМ : $\text{MnO}_2 = 0,61 : 0,39$ в течение 150 циклов разряд-заряд в растворе 3,5 М H_2SO_4 привели к увеличению его удельной емкости более, чем на порядок (см. рис. 5.6).

Для ряда образцов синтезированных композитов удельная ёмкость в растворе серной кислоты составила 200–350 Ф/г.

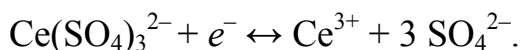
5.3. Перспективы использования углеродных волокнистых электродов для интенсификации процессов непрямого электрохимического окисления (электрогенерации Ce(IV) в сернокислых растворах Ce(III))

В последние 20–25 лет процессу непрямого электрохимического окисления органических веществ уделяется большое внимание, как для целей синтеза органических соединений, так и для целей их деструкции в отработанных промышленных растворах [95, 146, 147, 156, 166, 170, 173].

Его использование позволяет решить ряд вопросов экологии и ресурсосбережения в производстве органических соединений. Непрямое электрохимическое окисление органических веществ включает две стадии: электрохимическую генерацию окислителя и его использование в реакторах для синтеза или деструкции органических соединений в отработанных растворах. Разработаны различные схемы организации процесса. Например, авторы [156] исследовали процессы синтеза альдегидов, кетонов и хинонов из соединений ароматического ряда с использованием окислительно-восстановительной системы Ce(IV)/Ce(III) . Показано, что пространственное разделение процесса электрохимической генерации иона окислителя и химического процесса с участием органических молекул позволяет существенно повысить селективность процесса, его скорость и степень окисления, независимо оптимизировать каждую из реакций, а так-

же создать замкнутую схему генерации – регенерации окислителя, уменьшив при этом его потери и сброс в сточные воды. Процесс в смеси органической и водной фаз осуществляется в реакторах стандартного типа в течение 30–120 минут. После разделения фаз восстановленная форма окислителя направляется на регенерацию. В работе [175] авторы предлагают использовать генерированный в электролизере окислитель для деструкции фенола в промышленных стоках, процесс регенерации окислителя пока не отработан.

Предложены различные окислительно-восстановительные системы: Cr (VI) / Cr(III) (+1,33 В), Mn (III) / Mn (II) (+1,509 В), Co (III) / Co (II) (+1,808 В), Ce (IV) / Ce (III) (+1,65 В). Наибольшее применение получила система Ce (IV) / Ce (III) ввиду высокой устойчивости раствора церия при различных температурах, высокой скорости процессов с его участием и большой селективности для ряда процессов органического синтеза или деструкции органических соединений в растворах, подлежащих обезвреживанию. Окислительно-восстановительный потенциал системы Ce (IV) / Ce (III) зависит от природы аниона кислоты и составляет +1,28 В (HCl); +1,45 В (H₂SO₄); +1,61 В (HNO₃) и +1,71 В (HClO₄) [111]. Электродная реакция, характеризующая указанные потенциалы:



Кинетика ее в растворе серной кислоты на платиновом электроде рассмотрена в монографии [137]. Установлено, что катодный и анодный процессы лимитируются диффузией. Для процесса электрохимической генерации Ce(VI) важную роль играет материал анода. Предложены аноды из диоксида свинца, платино-ниобиевой сетки на платине, титана, покрытого оксидами иридия и рутения, платины, графита в виде пластин или сеток. В работах [156, 164, 170, 173] наибольший выход по току Ce(IV) установлен для анодов из платины и диоксида свинца в сернокислых и метансульфоновых растворах, наименьший – для графита. При этом не указана чистота используемого графитового электрода, т.е. содержание в нем углерода. Поскольку процессы анодного окисления Ce(III) имеют диффузионную природу, увеличение поверхности анода – важный фактор повышения эффективности процесса.

Перспективными для этих целей являются электроды из углеродных волокнистых материалов. Они достаточно устойчивы в анодных процессах в кислых средах и имеют реакционную поверхность, в десятки-сотни раз превышающую таковую для плоских и сетчатых электродов [21, 41, 64]. Наряду с эффективностью электроокисления Ce(III), важную проблему представляет устойчивость применяемых анодов в процессе электролиза.

В данном разделе исследована возможность применения электродов из УВМ для электрохимической генерации Ce(IV) из сернокислых растворов Ce(III) и их устойчивости при различных условиях ведения процесса электролиза.

Электрохимическую генерацию Ce(IV) проводили в гальваностатических условиях в ячейке проточного типа с электродными зонами, разделенными мембраной МК-40 (рис. 1.1, разд. 1.1), при циркуляции раствора между электрохимической ячейкой и промежуточной емкостью со скоростью $0,2 \text{ мл/см}^2 \cdot \text{с}$, при соотношении габаритной площади анода и объема раствора 1: 50. В качестве анодов использовали перфорированную пластину платинированного титана и УВМ с различным содержанием графита (табл. 5.10) с габаритной поверхностью 2 см^2 и толщиной 1,7–3,5 мм, катода – платиновую проволоку, токоподвода к УВМ – перфорированную пластину платинированного титана. В графитированных УВМ (ВНГ-50, ВИНН-250, КБН-24, Б-1) содержание графита составляет 90–99,9 %, в карбонизованных (НТ-1, Б-2) его содержится 80–85 %.

Использовали схему тыльной по отношению к противозлектроду подачи раствора в электрод с тыльным токоподводом. Анолит (100 мл) – 0,005–0,05 М раствора Ce(III) в растворе 0,5–1,0 М H_2SO_4 , католит (100 мл) – раствор 0,25 М H_2SO_4 . Растворы Ce(III) и Ce(IV) готовили растворением навески соответствующих сульфатов в растворе 0,5–1,0 М H_2SO_4 . Концентрацию Ce(III) определяли полярографически, Ce(IV) – титрованием раствором соли Мора с индикатором ферроином [141].

Т а б л и ц а 5 . 1 0

Свойства углеродных волокнистых материалов [41, 64, 71]

| Материал | κ , См / см | r , мкм | S_p , $\text{см}^2/\text{см}^3$ | Пористость |
|----------|-----------------------|--------------|--------------------------------------|------------|
| ВНГ-50 | 0,52 | 6,0 | 281 | 0,92 |
| ВИНН-250 | 0,11 | 4,5 | 270 | 0,94 |
| КБН-24 | 0,61 | 3,5 | 757 | 0,87 |
| НТ-1 | 0,02 | 6,1 | 200 | 0,92 |
| Б-1 | 0,55 | 3,0 | 443 | 0,93 |
| Б-2 | 0,016 | 3,0 | 641 | 0,90 |

П р и м е ч а н и е . Здесь κ – удельная электропроводность УВМ; r – радиус волокон, составляющих УВМ; S_p – доступная электролизу реакционная поверхность, определенная весовым методом.

В процессе анодного окисления Ce(III) контролировали отношение концентраций окисленной и восстановленной форм церия по величине окислительно-восстановительного потенциала ($E_{\text{Red/Ox}}$) [1]:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + 0,059 \lg(a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}),$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал системы Ce(IV)/Ce(III), В;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура;

F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль;

z – число электронов, участвующих в реакции;

a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм церия соответственно.

Ввиду использования малых концентраций Ce(IV) и Ce(III), активности приравнивали к концентрациям и для построения калибровочных графиков $E^0_{\text{Ox/Red}} - \lg(n)$ использовали отношение концентраций $n = \text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$. Концентрацию Ce(III) в момент времени τ (c_τ) рассчитывали по уравнению $c_\tau = c_0/(n + 1)$, где c_0 – начальная концентрация Ce(III) в растворе. Среднее отклонение в величине концентрации Ce(III), определенной двумя методами, составляет $\pm(5 \dots 9) \%$.

Степень электроокисления Ce(III) (α) оценивали по формуле $\alpha = (c_0 - c_\tau)/c_0$; выход церия (IV) по току (B_τ) рассчитывали по уравнению $B_\tau = (c_0 - c_\tau) VF/ItM_{\text{экв}}$; расход электроэнергии (W) – по формуле $W = IU\tau/(c_0 - c_\tau)V$, где V – объем раствора (л); I – ток (А); U – напряжение на ячейке, В; $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента металла. Поляризационные кривые снимались в потенциодинамическом режиме на платиновом микроэлектроде диаметром 0,5 мм с обновляемой в растворе поверхностью [93] от начального потенциала и +1 В со скоростью развертки 50 мВ/с на полярографе РА-2. Для изучения изменения массы и удельной электропроводности углеродного волокнистого электрода (УВЭ) электрод промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре. Электрическую проводимость УВМ измеряли на установке и по методике, приведенным в [41, 64].

Анодная полярограмма окисления Ce(III) с образованием Ce(IV) на платиновом микроэлектроде характеризуется четко выраженной площадкой предельного диффузионного тока, высота ее пропорциональна концентрации Ce(III) в растворе. Полученные данные согласуются с литературными, приведенными в [137].

На рис. 5.7 представлены зависимости степени генерации Ce(IV) от времени электролиза в серноокислом растворе на различных электродах. Видно, что электроды из УВМ способны значительно интенсифицировать процесс электроокисления Ce(III) по сравнению с плоским перфорированным анодом из платинированного титана при прочих равных условиях. На

анодах из графитированных УВМ степень окисления достигает 99 % через 10–40 мин электролиза в зависимости от типа УВМ, превышая более чем в 8–45 раз аналогичный показатель, полученный на плоском платинированном аноде. Процесс генерации Се(IV) характеризуется высокой скоростью уже в первые минуты окисления, превышая в 50–100 раз таковую для плоского платинированного электрода.

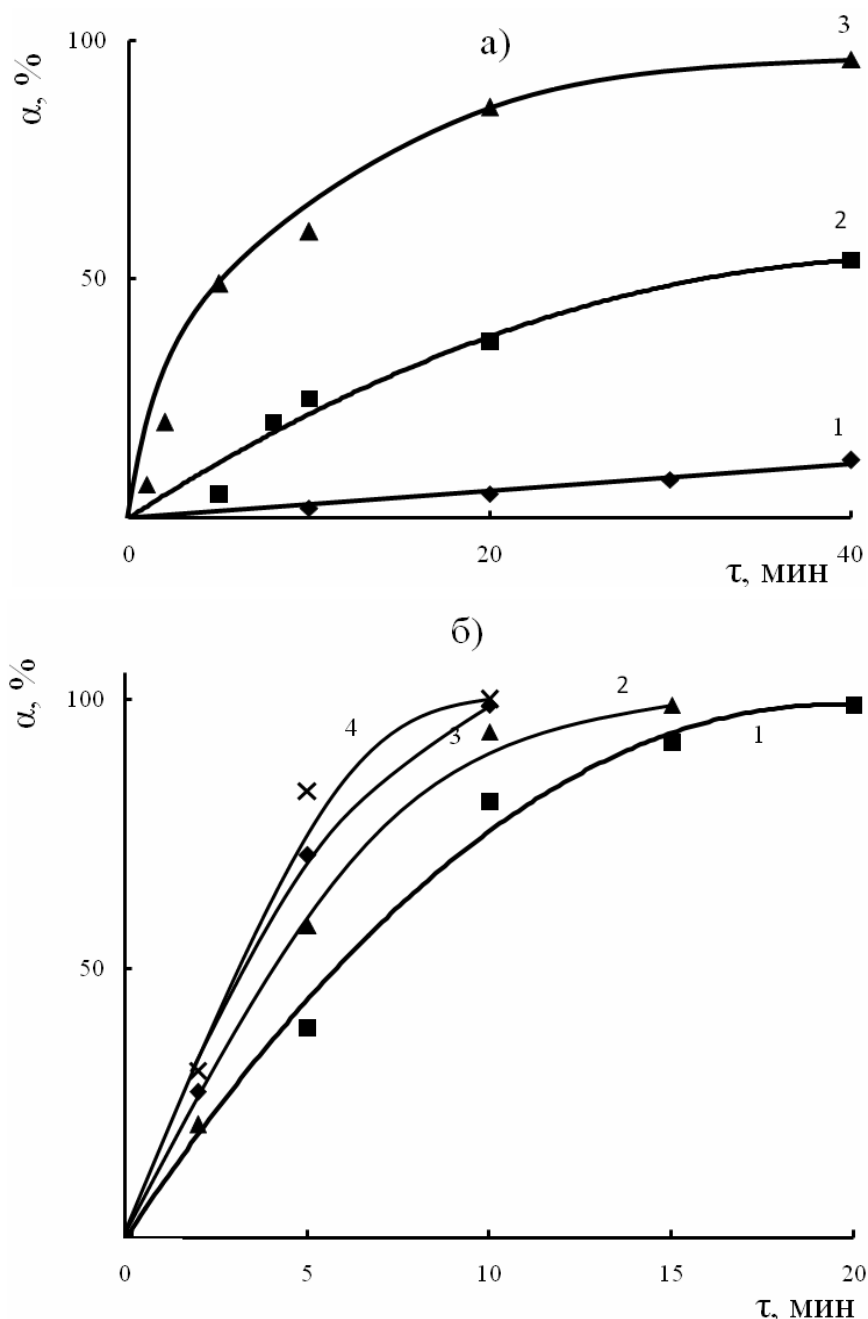


Рис. 5.7. Зависимость степени электрогенерации Се(IV) в растворе 1,0 М Н₂SO₄ от времени электролиза (τ). Плотность анодного тока 500 А/м², исходная концентрация Се(III) 0,005 моль/л. Материал анода: а – платинированный титан (1), НТ-1 (2), ВИНН-250 (3); б – Б-2 (1), Б-1 (2), ВНГ-50 (3), КВН24 (4)

Исследовали влияние параметров электролиза (габаритной плотности тока, длительности процесса) и состава раствора (исходной концентрации Ce(III) , концентрации серной кислоты) на показатели электрохимической генерации Ce(IV) – степень электроокисления Ce(III) (α), выход по току (B_T), расход электроэнергии (W).

На рис. 5.8 приведены зависимости электрогенерации Ce(IV) от времени электролиза на аноде из ВИНН-250 при различной плотности анодного тока и концентрации Ce(III) в исходном растворе 1,0 М H_2SO_4 .

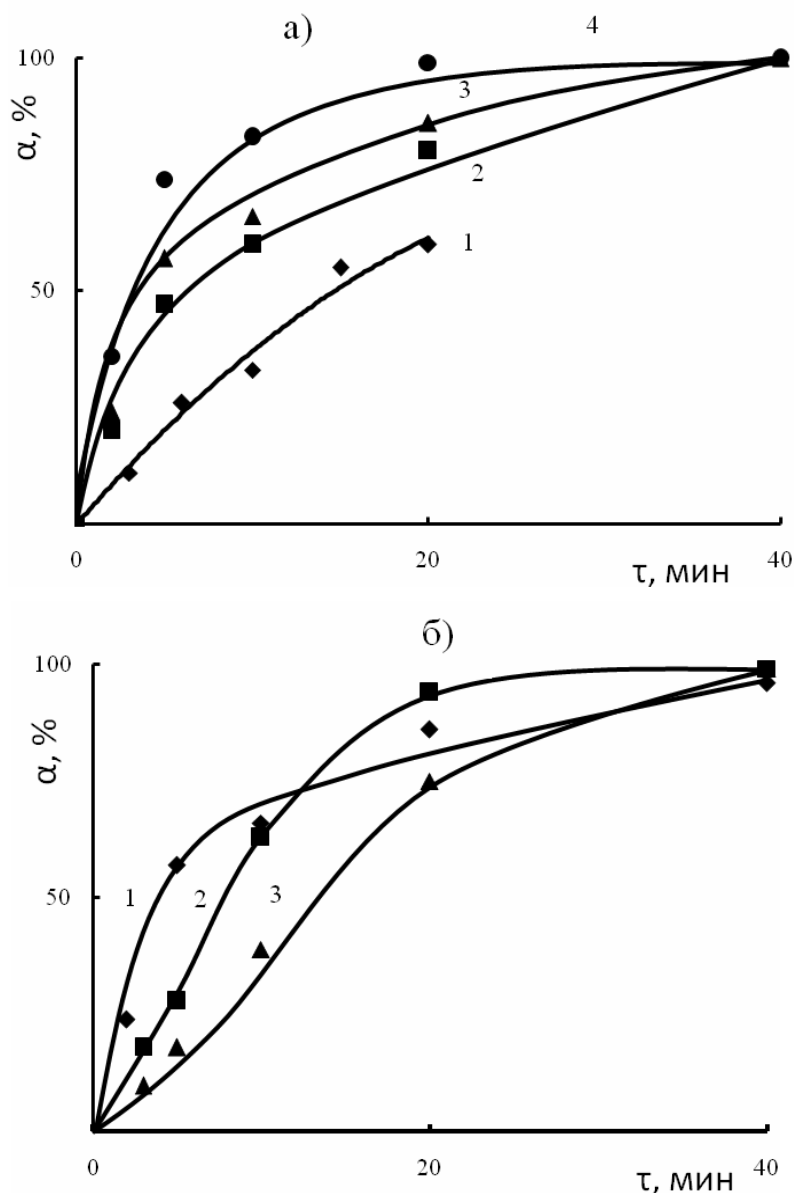


Рис. 5.8. Зависимость степени электрогенерации Ce(IV) от времени электролиза в растворе 1,0 М H_2SO_4 на аноде из ВИНН-250:
 а – плотность тока, A/m^2 : 150 (1), 250 (2), 500 (3) и 1000 (4);
 исходная концентрация Ce(III) 0,005 моль/л;
 б – исходная концентрация Ce(III) в растворе, моль/л: 0,005 (1); 0,01 (2);
 0,02 (3), плотность тока 500 A/m^2

Видно, что с ростом плотности тока эффективность процесса возрастает. Аналогичные зависимости получены и при концентрации серной кислоты 0,5 моль/л. Увеличение содержания Ce(III) с 0,005 до 0,02 моль/л на характер зависимости степени электрогенерации от времени электролиза существенно не влияет, только в начальный период окисления наблюдается уменьшение наклона восходящей части кривой с ростом концентрации Ce(III) (см. рис. 5.8). Выход Ce(IV) по току, рассчитанный для 95 % степени окисления, зависит от вида УВМ, использованной анодной плотности тока, уменьшаясь с ростом плотности тока и начальной концентрации Ce(III) в растворе. С увеличением содержания Ce(III) в растворе в 4 раза выход Ce(IV) по току возрастает до 88 % (табл. 5.11). Наибольший выход Ce(IV) по току установлен для УВМ с наибольшим содержанием графита (КБН-24 – 99,93 %). Расход электроэнергии на электрогенерацию Ce(IV), рассчитанный для 95% степени окисления, невысокий даже при низкой исходной концентрации Ce(III) (см. табл. 5.11).

Из данных рис. 5.8–5.9 и табл.5.11 следует, что электроды из УВМ можно эффективно использовать для электрохимической генерации Ce(IV) в широком диапазоне плотностей анодного тока и исходной концентрации Ce(III).

Наряду с эффективностью процесса электрогенерации Ce(IV), важную проблему представляет устойчивость материала анода в анодном процессе. Ни в одной из рассмотренных нами работ эта проблема не изучена, за исключением [163], где исследован процесс электроокисления платиновых анодов в ходе анодной генерации Ce(IV) с образованием α - и β -оксидов платины.

Т а б л и ц а 5 . 1 1

Выход по току Ce(IV) (V_T) и расход электроэнергии на окисление 1 г Ce(III) (W) при различной плотности тока i и исходной концентрации Ce(III) ($c_{исх}$)

| УВМ | i , А/м ² | $c_{исх}$, моль/л | V_T , % | W , Вт·ч/г | УВМ | i , А/м ² | $c_{исх}$, моль/л | V_T , % | W , Вт·ч/г |
|----------|---------------------------|-----------------------|--------------|-----------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------|--------------|-----------------|
| ВИНН-250 | 150 | 0,005 | 61,8 | 0,56 | КБН-24 | 500 | 0,005 | 89,8 | 0,53 |
| « | 250 | 0,005 | 58,4 | 0,65 | ВНГ-50 | 500 | 0,005 | 77,8 | 0,60 |
| « | 1000 | 0,005 | 21,6 | 3,03 | Б-1 | 500 | 0,005 | 64,9 | 0,72 |
| « | 500 | 0,005 | 30,4 | 1,55 | Б-2 | 500 | 0,005 | 38,9 | 1,21 |
| « | 500 | 0,010 | 77,2 | 0,63 | Платинированный титан | 500 | 0,005 | 1,7 | 18,0 |
| « | 500 | 0,020 | 88,0 | 0,48 | | | | | |

В разд. 1.1.2 и в [29, 50] показано, что анодная обработка УВМ в кислых растворах приводит к изменению массы УВМ и к уменьшению их удельной электропроводности. В табл. 5.12 и 5.13 приведены результаты исследова-

ния изменения массы и удельной электропроводности исследованных УВМ после анодного окисления Се(III) при различных значениях плотности тока, длительности электролиза и состава раствора.

Из данных табл. 5.12 следует, что масса карбонизованных УВМ возрастает, что связано с образованием поверхностных оксидов [69], масса графитированных – уменьшается, что может быть связано с механическими потерями волокон при их разрушении. Только для материала типа ВИНН-250 с ростом плотности тока наблюдается некоторое увеличение массы. Удельная электропроводность уменьшается для всех типов УВМ, причем увеличение длительности электролиза влияет значительно, чем увеличение плотности тока при прочих равных условиях (табл. 5.13).

Т а б л и ц а 5 . 1 2

Изменение массы (Δm) УВЭ после анодной генерации Се(IV).
Исходная концентрация Се(III) 0,005моль/л

| Материал | $\Delta m, \%$ при плотности тока, A/m^2 | | | | | | |
|--|--|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| | 150 | 250 | | 500 | | 1000 | |
| | за время обработки, мин | | | | | | |
| | 20 | 20 | 60 | 20 | 60 | 20 | 40 |
| 0,5 М H ₂ SO ₄ , электролитическое окисление Се(III) | | | | | | | |
| ВИНН-250 | -0,2 | -0,5 | -1,9 | -0,5 | -1,3 | | |
| НТ-1 | | | +16,0 | | | | |
| 1,0 М H ₂ SO ₄ , электролитическое окисление Се(III) | | | | | | | |
| ВИНН-250 | -1,4 | -1,0 | +2,1 | +0,2 | +0,5 | +1,0 | +3,0 |
| НТ-1 | | +15,0 | +20,0 | +15,0 | +15,0 | | +23,0 |
| ВНГ-50 | | -1,0 | -5,9 | -1,5 | -4,9 | | |
| КБН-24 | | -0,5 | -0,6 | -0,2 | -0,8 | | |
| Б-1 | | +0,6 | | -0,9 | | | |
| Б-2 | | +0,4 | | +1,1 | | | |
| 1,0 М H ₂ SO ₄ , анодная обработка | | | | | | | |
| ВИНН-250 | | +4,0 | +1,4 | | +1,5 | | |
| НТ-1 | | | +12,5 | | +14,4 | | +15,0 |
| ВНГ-50 | | -4,4 | -3,7 | | -4,4 | | |
| КБН-24 | | +1,0 | 0,2 | | -1,9 | | |

Наиболее подвержен окислению материал типа Б-2, уже при плотности тока 500 A/m^2 и длительности электролиза 20 мин его удельная электропроводность уменьшается почти в 200 раз. Это может быть связано с малым диаметром составляющих его нитей и высокой удельной поверхностью. Более стойкими являются графитированные материалы с высоким содержанием графита, но и для них наблюдается с ростом плотности

тока и времени электролиза уменьшение удельной электропроводности в 20–50 раз.

В табл. 5.13 приведены также данные изменения удельной электропроводности УВМ при анодной поляризации в растворе серной кислоты. Видно, что удельная электропроводность материалов уменьшается более существенно, т.е. в процессе анодной генерации Ce(IV) УВМ более устойчивы, так как часть тока расходуется на окисление Ce(III).

Т а б л и ц а 5 . 1 3

Удельная электропроводность (к, См /см) УВМ после анодного окисления в сернокислом растворе Ce(III). Концентрация Ce(III) 0,005 моль/л

| Материал | Удельная электропроводность, См /см, при плотности тока, А/м ² | | | | | | |
|--|--|-------|-------|-------------|-------|--------|--------|
| | 150 | 250 | | 500 | | 1000 | |
| | за время обработки, мин | | | | | | |
| | 20 | 20 | 60 | 20 | 60 | 20 | 40 |
| 0,5 М H ₂ SO ₄ , электролитическое окисление Ce(III) | | | | | | | |
| ВИНН-250 | 0,08 | 0,070 | | 0,007 | | | |
| НТ-1 | | | 0,004 | | 0,002 | | 0,0008 |
| 1,0 М H ₂ SO ₄ , электролитическое окисление Ce(III) | | | | | | | |
| ВИНН-250 | 0,05 | 0,090 | 0,009 | 0,006 | 0,001 | 0,0008 | 0,0002 |
| НТ-1 | | 0,004 | 0,007 | | 0,002 | | 0,0008 |
| ВНГ-50 | | 0,450 | 0,090 | 0,190 | 0,028 | | |
| КБН-24 | | 0,450 | 0,040 | 0,043 | 0,013 | | |
| Б-1 | | 0,150 | | 0,007 | | | |
| Б-2 | | 0,010 | | 0,0000 5 | | | |
| 1,0 М H ₂ SO ₄ , анодная обработка | | | | | | | |
| ВИНН-250 | | 0,030 | 0,001 | | 0,001 | | |
| НТ-1 | | 0,006 | 0,005 | | 0,002 | | 0,0008 |
| ВНГ-50 | | 0,330 | 0,055 | | 0,025 | | |
| КБН-24 | | 0,190 | 0,025 | | 0,012 | | |

Это подтверждается результатами исследования влияния исходной концентрации Ce(III) на устойчивость УВМ (табл. 5.14). Анализ табличных данных показывает, что ее увеличение приводит к возрастанию стойкости электродного материала. Например, при анодной обработке УВМ типа ВИНН-250 в растворе 1,0М H₂SO₄ его удельная электропроводность уменьшается в ~110 раз, при окислении Ce(III) из раствора с его концентрацией 0,05М удельная электропроводность материала уменьшается всего в 1,5 раза при прочих равных условиях.

Из данных табл. 5.11–5.14 следует, что свойства УВМ существенно изменяются в процессе электрогенерации Ce(IV). Поэтому необходимо было определить, как это изменение свойств повлияет на показатели процесса окисления Ce(III). Эксперименты проводили следующим образом: окисление Ce(III) проводили при постоянной плотности тока до достижения степени его окисления 90–99 %. Для ВИНН, Б-1, ВНГ-50 и КБН-24 это время составляет 25, 15, 10 и 10 мин соответственно.

Т а б л и ц а 5 . 1 4

Изменение массы (Δm) и удельной электропроводности ($\kappa_{\text{кон}}$) УВМ типа ВИНН-250 после анодного окисления Ce(III) при различной его исходной концентрации ($c_{\text{исх}}$). 1 М H₂SO₄, $i = 500 \text{ А/м}^2$, $\tau = 40 \text{ мин}$, $\kappa_{\text{исх}} = 0,11 \text{ См/см}$

| № п/п | $c_{\text{исх}}$, моль/л | Δm , % | $\kappa_{\text{кон}}$, См/см | № п/п | $c_{\text{исх}}$, моль/л | Δm , % | $\kappa_{\text{кон}}$, См/см |
|----------|------------------------------|-------------------|----------------------------------|----------|------------------------------|-------------------|----------------------------------|
| 1 | – | +1,4 | 0,001 | 4 | 0,020 | 0 | 0,018 |
| 2 | 0,005 | +0,5 | 0,001 | 5 | 0,050 | +0,5 | 0,070 |
| 3 | 0,010 | –1,0 | 0,012 | | | | |

Затем порцию раствора заменяли и вновь проводили анодное окисление Ce(III) и так до тех пор, пока показатели процесса не ухудшались.

На рис. 5.9 приведены динамические зависимости процесса электроокисления Ce(III) на различных видах УВМ. Видно, что наибольшей устойчивостью обладают материалы типа ВНГ-50 и КБН-24. Только после проведения 25 и 18 циклов соответственно степень окисления Ce(III) несколько снижается. При этом за время электролиза в пересчете на 1 кг УВМ переработано 21,5 и 18,3 м³ раствора с концентрацией Ce(III) 0,005 М на ВНГ и КБН соответственно. За время проведения опыта в расчете на 1 м² габаритной поверхности электрода возможно переработать 1400 м³ сернокислого раствора Ce(III). Приведенные выше данные показывают, что устойчивость углеродных волокнистых материалов в процессе анодного окисления Ce(III) в сернокислом растворе определяется содержанием графита в материале и исходной концентрацией Ce(III) в растворе.

На рис. 5.10 приведены данные, показывающие влияние плотности тока и исходной концентрации церия в растворе на выход по току Ce(IV), которые в совокупности с данными, приведенными в табл. 5.15, свидетельствуют об эффективности использования УВМ для данного процесса.

Наряду с этим показана высокая эффективность использования для рассматриваемого процесса УВМ, модифицированных электрохимически осажденными наночастицами платины.

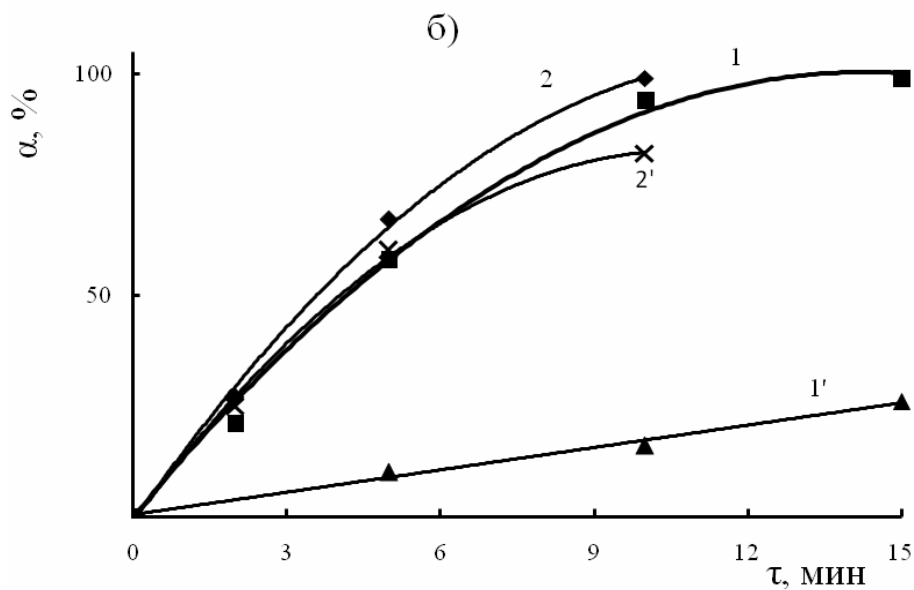
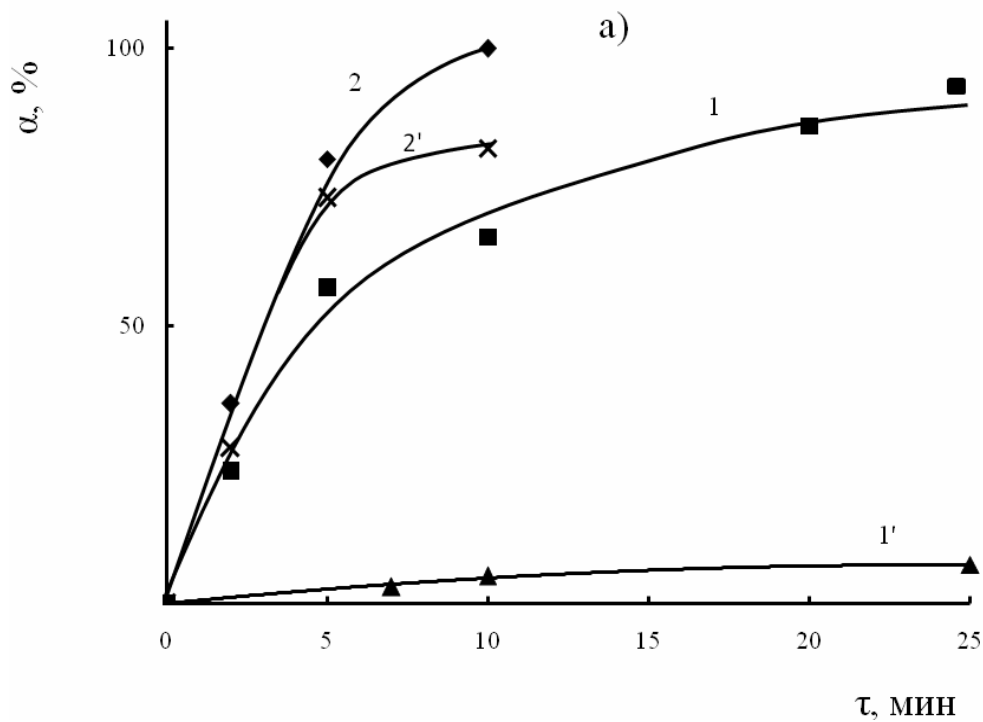


Рис. 5.9. Зависимость степени электрогенерации $Ce(IV)$ от времени электролиза в растворе $1,0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ на различных видах УВМ при их многократном использовании. Плотность тока 500 A/m^2 , исходная концентрация $Ce(III)$ $0,005 \text{ моль/л}$:
 а – ВИНН-250 после 1- (1) и 5- (1') кратного, КБН-24 после 10- (2) и 18- (2') кратного использования; б – Б-1 после 1- (1) и 3-кратного (1') и ВНГ-50 после 8- (2) и 25- (2') кратного использования

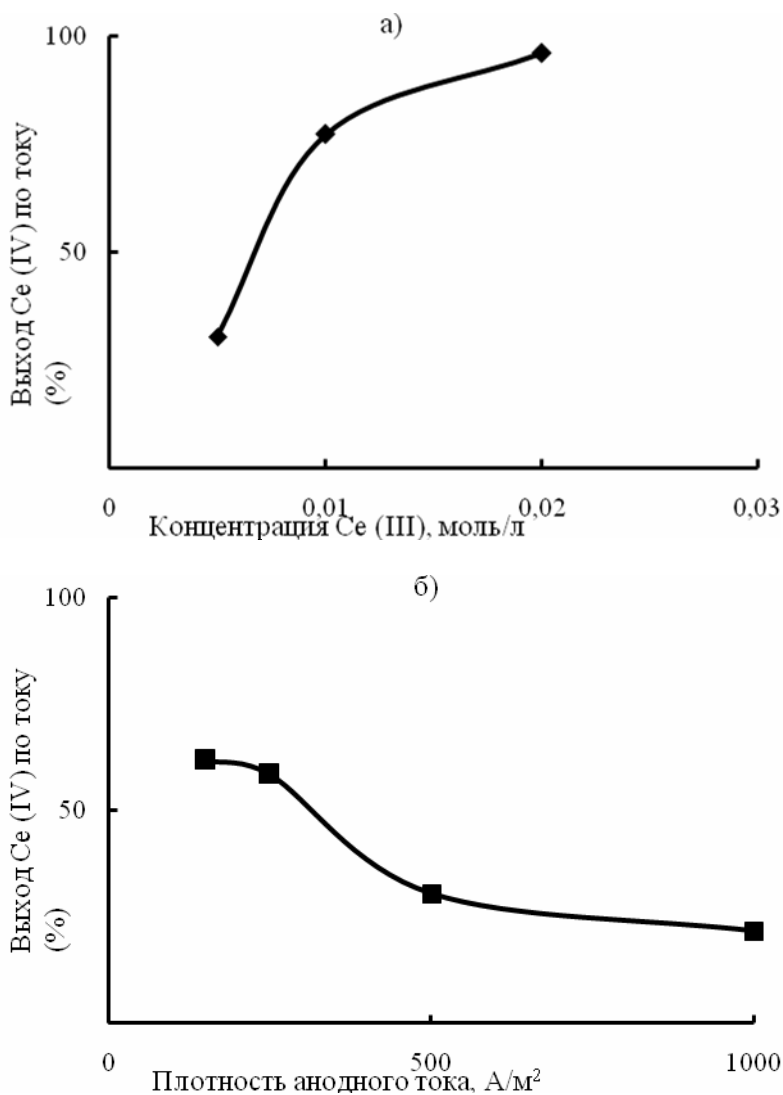


Рис. 5.10. Зависимость выхода Ce(IV) по току (а) от концентрации Ce(III) в 1М H₂SO₄ и (б) от плотности тока: а – 500А/м², б – [Ce(III)] 0,005 моль/л

Расход электроэнергии на электроокисление Ce(III) невысокий даже при его низкой исходной концентрации. С ростом концентрации Ce(III) от 0,005 до 0,02 М расход электроэнергии уменьшается в ~2,5–3,0 раза (табл. 5.15).

Т а б л и ц а 5 . 1 5

Расход электроэнергии (*W*) на электроокисление 1 г Ce(III)

| <i>i</i> , А/м ² | <i>C</i> _{Ce(III)} , моль/л | <i>W</i> , Вт·ч/г | <i>i</i> , А/м ² | <i>C</i> _{Ce(III)} , моль/л | <i>W</i> , Вт·ч/г |
|--------------------------------|---|----------------------|--------------------------------|---|----------------------|
| 150 | 0,005 | 0,56 | 500 | 0,005 | 1,55 |
| 250 | 0,005 | 0,65 | 500 | 0,010 | 0,63 |
| 1000 | 0,005 | 3,03 | 500 | 0,020 | 0,48 |

Таким образом, аноды из углеродных волокнистых материалов можно эффективно использовать для интенсификации процесса электрохимической генерации Ce(IV) в сернокислых растворах как для целей синтеза органических соединений, так и для деструкции токсичных органических соединений в промышленных растворах.

Процесс электрохимической генерации Ce(IV) может быть осуществлен на проточном трехмерном электроде из УВМ в электролизере, аналогичном приведенному в [43, 64, 65], согласно схеме (рис. 5.11) [170]. После окисления органических веществ и отделения органической фазы раствор, содержащий церий, может быть использован повторно.

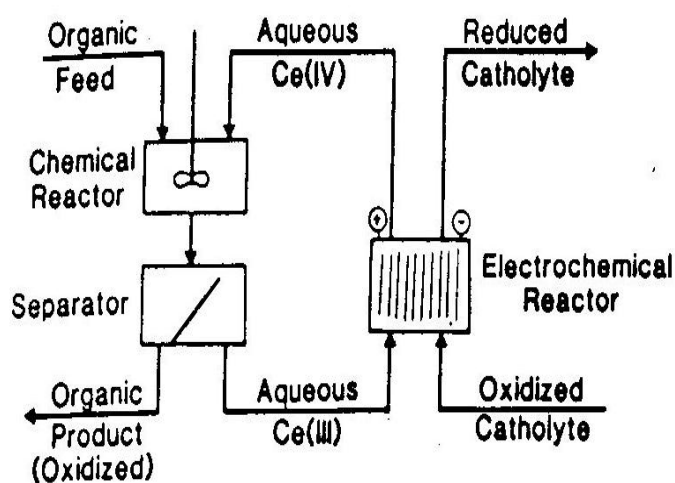


Рис. 5.11. Схема окисления органических соединений электрогенерированным Ce(IV)

Представленные результаты свидетельствуют о том, что аноды из графитированных и карбонизованных УВМ можно эффективно использовать для интенсификации процесса электрохимической генерации Ce(IV) в сернокислых (0,5–1,0 М H₂SO₄) растворах Ce (III) с целью последующего синтеза органических соединений или деструкции токсичных органических соединений в отработанных промышленных растворах. По сравнению с плоским анодом, скорость окисления Ce(III) возрастает в 50–100 раз; лучшие результаты получены на графитированном УВМ. Изменяя плотность анодного тока от 150 до 1000 А/м², можно достичь 90–99 % степени электроокисления Ce(III) в растворах, содержащих 0,005–0,02 моль /л Ce(III) за 20–40 мин. Выход по току Ce (IV), рассчитанный для 95 % степени электроокисления, зависит от вида УВМ, анодной плотности тока, исходной концентрации Ce(III) и достигает 80–90 %. Процесс электрохимической генерации Ce (IV) на электродах из УВМ осуществляется с низким расходом электроэнергии, которая не превышает 0,5–1,5 Вт ч/г. Наиболее ус-

тойчивы графитированные УВМ с высоким содержанием графита. Эти УВМ можно многократно использовать, эффективность процесса при этом сохраняется высокой.

5.4. Проточные трехмерные электроды сотовой структуры из углеродных композитов в электрохимических процессах

Разнообразие конструкций электрохимических реакторов обусловлено большим разнообразием промышленных электрохимических процессов, для которых перспективны проточные трехмерные электроды, и широким диапазоном концентрации электроактивных веществ в растворах. Например, растворы, содержащие благородные и цветные металлы, из которых эти металлы могут извлекаться электролизом с ПТЭ, образуются в различных отраслях промышленности: гидрометаллургия, гальванотехника, кино-фотокопировальная и другие отрасли промышленности [21, 35, 42, 43, 52–55, 64, 65]. Диапазон изменения исходной концентрации металлов в этих растворах составляет от долей мг/л до 50–100 г/л.

Важным при создании ПТЭ является материал, из которого изготавливаются электроды. В электрохимических процессах широко используются графитовые и углеграфитовые электроды, в том числе на основе углеродных композитов, поскольку изменение исходного состава материала и температуры получения изделия позволяет регулировать свойства такого рода электродов [139, 142]. В последние десятилетия на основе углеродных композитов разработаны блочные изделия сотовой структуры, используемые в качестве катализаторов и сорбентов [82, 89]. Условия получения углеродных композитов, их свойства, с точки зрения использования их в качестве катализаторов и сорбционных материалов, приведены в [82]. Углеродные изделия сотовой структуры могут быть изготовлены в виде блочных изделий различных форм (цилиндрической, квадратной и др.) с отверстиями различного размера и конфигурации (треугольной, прямоугольной, круглой и т.п.) (рис. 5.12).

Углеродные композиты сотовой структуры могут быть использованы в качестве графитовых проточных электродов. Интерес к таким электродам обусловлен их регулярной структурой, что наряду с возможностью их практического использования важно для теоретических исследований процессов в жидкостных проточных электродах, физико-математического описания и экспериментального изучения закономерностей протекающих в них процессов. Принципиальная возможность использования компози-

ционных углеродных материалов сотовой структуры в качестве электродов была показана нами ранее [2].

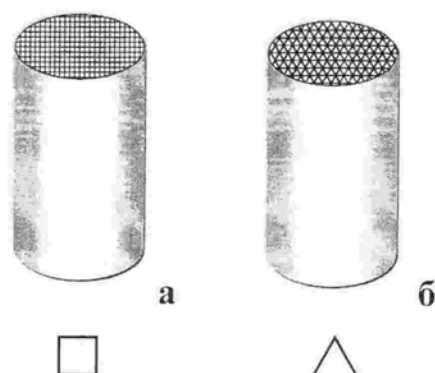


Рис. 5.12. Общий вид проточных электродов регулярной структуры с отверстиями квадратной (а) и треугольной (б) конфигурации.

В настоящем разделе рассмотрены результаты исследования электрохимических свойств нового вида проточных электродов регулярной (сотовой) структуры (ЭСС). Образцы композиционных материалов сотовой структуры предоставлены Омским филиалом института катализа СО РАН.

Оценена возможность использования этих электродов в электрохимических процессах, в частности, для электроосаждения металлов на их внутреннюю поверхность с целью придания им каталитических свойств, а также использования ЭСС для извлечения металлов из растворов и анодного окисления Ce(III) .

Электрохимические характеристики проточных электродов регулярной структуры. Основными параметрами, характеризующими свойства проточных трехмерных электродов с позиций использования их для электрохимических окислительно-восстановительных процессов, являются: удельная реакционная поверхность, удельная электропроводность и пористость [21, 41, 64]. Эти параметры, наиболее полно характеризующие ПТЭ с фиксированной матрицей, к каковым относятся и ЭСС, были изучены авторами настоящей монографии.

Значительная часть электрохимических процессов, особенно в разбавленных растворах, лимитируется диффузией. Поэтому величина реакционной поверхности ЭСС определялась двумя способами: 1) исходя из геометрических параметров образца и составляющих его элементов, определяющих внутреннюю структуру образца, и 2) из электрохимических измерений [41, 64].

Определение реакционной поверхности ЭСС на основании электрохимических измерений по методике, описанной в [41, 47, 64], проводили на установке, приведенной на рис. 5.13. Раствор из емкости 1 с помощью перистальтического насоса 2 циркулировал через электролитическую ячейку 3 с проточным электродом. Электропитание ячейки осуществлялось с по-

мощью источника постоянного напряжения 4. Схема электролитической ячейки представлена на рис. 5.14.

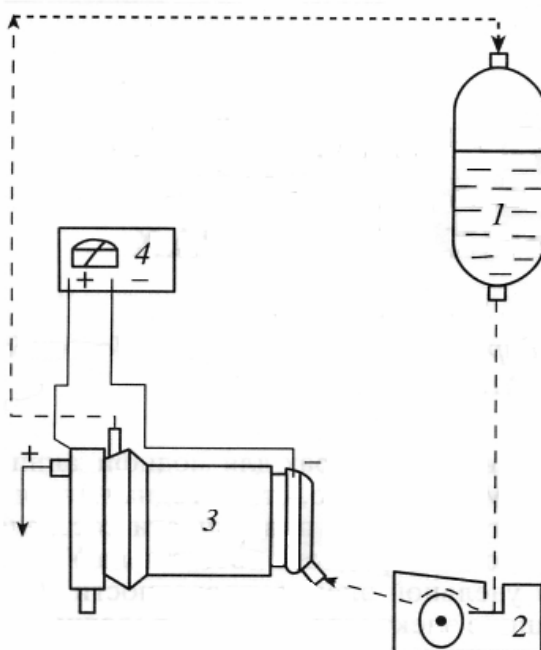


Рис. 5.13. Схема установки для изучения электрохимических процессов с электродами регулярной структуры (сотовой структуры)

Корпус ячейки 1 (рис. 5.14) изготовлен из оргстекла или фторопласта, исследуемый проточный электрод 2 фиксируется с помощью специального вкладыша 3, перфорированного токоподвода 4 и полихлорвиниловой (или полипропиленовой) сетки 5, анод 6 в виде спирали из платины может быть отделен от катодного пространства ионообменной мембраной 7, для подвода напряжения используются специальные токоподводы 8, подвод и отвод раствора в катодное и анодное пространства осуществлялся с помощью штуцеров, соответственно, 9 и 10.

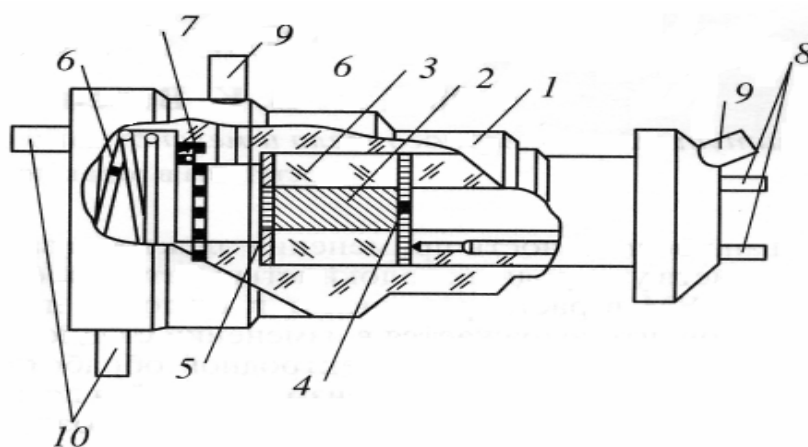


Рис. 5.14. Электрохимическая ячейка для изучения электрохимических процессов с электродами регулярной структуры (сотовой структуры)

Исследования проводили на образцах малой толщины – 2–3 мм, с целью обеспечения равномерности распределения электрохимического процесса по всему объему электрода. Расчет удельной поверхности производили по известной формуле [7]:

$$S = m_v / K_m [\ln(c_{\text{вх}} / c_{\text{вых}})],$$

где m_v – объемная скорость потока раствора, см³/с;

K_m – коэффициент массопереноса, см/с;

$c_{\text{вх}}$ и $c_{\text{вых}}$ – концентрация электроактивного вещества соответственно на входе и выходе из электрода, мг/л.

Определение удельной поверхности этим методом проводили с использованием раствора сернокислой меди (10^{-3} моль/л CuSO_4 + 0,5 моль/л H_2SO_4) при скорости потока раствора 0,21 см³/с, значение $K_m = 1,4 \cdot 10^{-2}$ см/с. Предварительно оценивали область плотностей токов, при которых весь объем электрода работал на предельном токе. Это необходимо для расчетов по приведенной формуле, т.к. она описывает работу электрода на предельном диффузионном токе. При этом предполагалось, что определяется максимальная поверхность ЭСС, доступная для диффузионного процесса.

Реакционную поверхность ЭСС рассчитывали относительно объема и относительно веса электрода на основании геометрических параметров образца и из электрохимических измерений соответственно: S_v , см²/см³; $S_{v, \text{эл.}}$, см²/см³; S_p , см²/г; $S_{p, \text{эл.}}$, см²/г. Для расчета реакционной поверхности определяли концентрацию меди в растворе вольтамперометрическим методом на электроде с обновляемой поверхностью [93].

Удельная электрическая проводимость является важной характеристикой проточных трехмерных электродов, т.к. равномерность распределения электрохимического процесса по толщине электрода в значительной мере определяется соотношением электропроводностей твердой и жидкой фаз электрода. Удельную электрическую проводимость определяли для образца высотой h (см) с габаритной площадью S_r (см²) по формуле

$$\kappa = h / R S_r,$$

где κ – удельная электрическая проводимость, См/см;

R – электрическое сопротивление образца, Ом.

Измерение электрического сопротивления образцов проводили с помощью моста переменного тока ВМ-502; медные электроды, с помощью которых производили измерения, прижимали с торцов образца.

Пористость проточных трехмерных электродов связана с удельной поверхностью материала, в случае осаждения металла определяет его количество, осаждаемое на единицу веса или объема электрода. Пористость –

отношение объема пор к объему материала. Ее можно рассчитать из геометрических размеров материала или по формуле

$$\varepsilon = 1 - p/v\rho,$$

где p – вес образца, г;

v – объем образца, см^3 ;

ρ – удельная плотность материала, из которого изготовлен образец, $\text{г}/\text{см}^3$.

Исследования проводили на образцах цилиндрической формы (рис. 5.12). Внешняя стенка единичного углеграфитового элемента сплошная, сечение отверстий, проходящих сквозь объем элемента, прямоугольное (рис. 5.12, а) или треугольное (рис. 5.12, б). Образы ЭСС наряду с различным исходным составом, отличались геометрическими параметрами: габаритными размерами и размером сечения отверстий. Одна серия образцов содержала в качестве наполнителя окись кремния или окись алюминия.

Свойства ЭСС цилиндрической формы, определенные по описанным выше методикам, приведены в табл. 5.16–5.17.

Т а б л и ц а 5 . 1 6

Свойства проточных электродов регулярной структуры
из углеродных композитов

| № | $S_{\Gamma}, \text{см}^2$ | $\kappa, \text{См}/\text{См}$ | $S_v, \text{см}^2/\text{см}^3$ | $S_{v, \text{эл}}, \text{см}^2/\text{см}^3$ | $S_{p, \text{эл}}, \text{см}^2/\text{Г}$ | ε | Примечание * |
|---|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---|--|---------------|----------------------------------|
| 1 | 1,23 | 1,1 | 22,1 | 45 | 32 | 0,42 | уголь 200 $\text{м}^2/\text{Г}$ |
| 2 | 1,23 | 2,5 | 22,1 | 40 | 35,1 | 0,42 | уголь 200 $\text{м}^2/\text{Г}$ |
| 3 | 1,23 | 5,2 | 22,1 | 43 | 51,4 | 0,42 | сажа 500 $\text{м}^2/\text{Г}$ |
| 4 | 1,23 | 2,6 | 22,1 | 45 | 40,2 | 0,42 | сажа 30–50 $\text{м}^2/\text{Г}$ |
| 5 | 2,83 | 3,02 | 13,6 | 19,8 | 21,6 | 0,678 | уголь 200 $\text{м}^2/\text{Г}$ |
| 6 | 2,83 | 0,29 | 13,6 | 19,8 | 21,6 | 0,678 | уголь 50 $\text{м}^2/\text{Г}$ |
| 7 | 4,9 | 1,52 | 25,5 | 49,0 | 62,2 | 0,673 | уголь 100 $\text{м}^2/\text{Г}$ |
| 8 | 15,9 | 6,6 | 26,5 | 50,8 | 82,3 | 0,673 | уголь 5–7 $\text{м}^2/\text{Г}$ |

* Удельная поверхность исходного материала, измеренная адсорбционным методом.

Т а б л и ц а 5 . 1 7

Свойства проточных электродов регулярной структуры
из углеродных композитов с наполнителями из SiO_2 и Al_2O_3

| № | $S_{\Gamma}, \text{см}^2$ | $\kappa, \text{См}/\text{См}$ | $S_v, \text{см}^2/\text{см}^3$ | $S_{v, \text{эл}}, \text{см}^2/\text{см}^3$ | $S_{p, \text{эл}}, \text{см}^2/\text{Г}$ | ε | Содержание наполнителя |
|---|---------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---|--|---------------|------------------------------|
| 1 | 1,13 | 1,56 | 20,3 | 45 | 27,1 | 0,39 | 25 % SiO_2 |
| 2 | 1,13 | 0,61 | 20,3 | 44 | 32,2 | 0,39 | 50 % SiO_2 |
| 3 | 1,13 | 0,77 | 20,3 | 44,4 | 25,4 | 0,39 | 30% Al_2O_3 |
| 4 | 1,13 | 0,66 | 20,3 | 45 | 24,7 | 0,39 | 50 % Al_2O_3 |

Анализ данных, приведенных в таблицах, показывает следующее:

1) все изученные образцы хорошо электропроводны; 2) пористость материалов достаточно высокая: 0,4–0,68; 3) введение в композит не проводящих ток добавок (окислы кремния или алюминия до 50 %) снижает удельную электропроводность образцов; 4) реакционная поверхность (поверхность, доступная для электрохимических процессов, лимитируемых массопереносом) материалов значительно больше габаритной; 5) реакционная поверхность, определенная из электрохимических измерений, ~ в 2 раза больше, чем рассчитанная из геометрических параметров образцов материалов.

Увеличение поверхности, доступной электрохимическим процессам, лимитируемым диффузией, обусловлено наличием на поверхности стенок отверстий, шероховатостей, величина которых больше толщины диффузионного слоя. Получены значительно более низкие значения реакционной поверхности, определенные электрохимическим методом, чем адсорбционным, что хорошо согласуется с аналогичными данными, полученными для углеродных волокнистых материалов [21, 64]. Значения удельной поверхности, измеренной адсорбционным методом, для пористых углеродных материалов, аналогичных изучаемым в настоящей работе, изменяются в пределах 1,0–100 м²/г [41].

Использования ЭСС в электрохимических процессах. С целью оценки возможности интенсификации процессов электроосаждения металлов из растворов на ЭСС были проведены сравнительные эксперименты. Исследования проводились на установке, приведенной на рис. 5.13. Электроосаждение меди осуществляли из раствора состава (г/л): 1) CuSO₄ 0,65–0,92; H₂SO₄ – 10, (NH₄)₂SO₄ – 80. Подвергаемый обработке раствор с помощью насоса циркулировал между электролитической ячейкой и емкостью с раствором, содержащим металл, со скоростью 0,18 см³/см²·с. Количество металла, осевшего на электрод, определялось по разнице веса образца до и после электролиза. Концентрацию меди в растворе анализировали вольтамперометрически.

В экспериментах использовали два типа электродов, имеющих следующие характеристики. ЭСС диаметром 1,23 см имеет 94 отверстия треугольной формы, толщина перегородок между отверстиями ~1 мм, удельная поверхность $S_{y\text{эл}} \sim 43 \text{ см}^2/\text{см}^3$. Для образца толщиной 2 см реакционная поверхность составляет 86 см². УВЭ из углеродного волокнистого материала типа НТ-1 и ВИНН-250 [41, 64] диаметром 1,23 см, имеют реакционную поверхность соответственно ~120 см²/см³ и ~200 см²/см³, толщина обоих электродов 3,5 мм. В табл. 5.18 обобщены результаты исследований, полученные на указанных выше электродах при времени электролиза, обеспечивающем извлечение меди на 90% (τ_{90}).

Из табл. 5.18 следует, что на ЭСС при выбранных условиях электролиза скорость электроизвлечения меди близка к таковой на УВЭ. Реакцион-

ная поверхность образцов ЭСС меньше, чем УВЭ, следовательно, ЭСС работает в данных условиях процесса электролиза более эффективно. На ЭСС осадок меди достаточно равномерно распределился по всей его толщине, в то время как на УВЭ осадок меди локализовался на тыльной и фронтальной сторонах электрода (НТ-1) или на фронтальной стороне (ВИНН-250). Более эффективное использование реакционной поверхности ЭСС относительно УВЭ обусловлено, очевидно, более равномерным распределением электрохимического процесса по толщине ЭСС, что связано с большим размером пор и их регулярной структурой.

Т а б л и ц а 5 . 1 8

Зависимость τ_{90} и выхода меди по току V_T (%) от вида электрода, плотности катодного тока i (А/м²) и начальной концентрации меди в растворе c (г/л)

| Вид электрода | c , г/л | i , А/м ² | τ_{90} , час | m_{Cu} , г | V_T , % | Распределение осадка меди на катоде |
|--------------------------------|-----------|------------------------|-------------------|--------------|-----------|--|
| ЭСС | 0,65 | 600 | 3,0 | 0,150 | 69,0 | Равномерное, компактный осадок |
| ЭСС | 0,92 | 600 | 4,75 | 0,207 | 61,0 | На $\frac{3}{4}$ с фронтальной стороны, компактный |
| ЭСС | 0,92 | 1200 | 4,0 | 0,204 | 35,6 | На $\frac{3}{4}$ с фронтальной стороны, частично порошок |
| НТ-1 | 0,65 | 600 | 3,35 | 0,145 | 60,5 | На краях электрода, компактный |
| ВИНН-250 | 0,65 | 600 | 3,35 | 0,145 | 60,5 | На $\frac{3}{4}$ с фронтальной стороны, компактный |
| Плоский из Тi, перфорированный | 0,65 | 600 | 15,0 | 0,144 | 13,5 | порошок |

Полученные результаты были подтверждены на реальных растворах, используемых в гальванотехнике, состава (г/л): 1) медь сернокислая 6–15; серная кислота – 100, добавка БЭСМ или ЛТИ 5–10, в зависимости от концентрации ионов меди в растворе, условий электролиза, структуры ЭСС.

Таким образом, анализ полученных результатов позволил сделать следующие выводы: 1) ЭСС обеспечивают интенсификацию электрохимического процесса за счет развитой реакционной поверхности, равномерное осаждение металла на большую глубину, по сравнению с электродами из углеродных волокнистых материалов при сравнимых условиях электролиза и исходной концентрации меди в растворе; 2) ЭСС обеспечивают эффективное осаждение меди из растворов с более высокой концентрацией,

чем углеродные волокнистые электроды. Известно, что электроды из углеродных волокнистых материалов наиболее эффективно работают при концентрации металла в растворе сотни мг/л.

ЭСС позволяют интенсифицировать процесс осаждения металла по сравнению с электролизом на плоских электродах. Так, например, в одинаковых условиях проведения опытов степень извлечения меди 90% на ЭСС была достигнута за 3 часа с выходом меди по току 69%, тогда как на плоском электроде – за 15 часов с выходом меди по току 13,5 % (см. табл. 5.18).

С целью оценки возможности металлизации ЭСС, которые могут использоваться в качестве катализаторов, осуществлялось осаждение в порах электрода серебра. Наряду с нанесением определенного количества серебра, не более 4–5 % от веса образца, необходимо было обеспечить его равномерное осаждение на внутренней поверхности образца с размером кристаллов 400–500 Å. Осаждение серебра осуществлялось на образцах цилиндрической формы с внешним диаметром 1,23 см, конфигурация внутренних отверстий – треугольная, толщина образцов 1,5–3,2 см. Оценка равномерности осаждения металлов по толщине образцов осуществлялась визуально.

Осаждение серебра производилось из электролита следующего состава (г/л): дицианаргентат калия – 10 (по серебру), калий цианистый 15–20, калий углекислый – 30. Было приготовлено три электрода, осаждение серебра на первом и втором образцах вели при габаритной плотности тока 1500 А/м², концентрация серебра в растворе для первого образца была в три раза меньше указанной выше. Осаждение серебра на третьем образце вели при указанной плотности тока с его **предварительной электрохимической обработкой**.

Данные рентгенофазового анализа, выполненного в Омском филиале института катализа СО РАН, показали, что для первого и третьего образцов размер частичек серебра равен 200–300 Å, для второго образца 400–500 Å. Наиболее равномерно на внутренней поверхности электрода серебро осадилось на третьем образце. Масса выделившегося серебра составила 4,6–3,5 грамма на грамм ЭСС. Полученные результаты показывают, что, варьируя условия электролиза и состав раствора, можно равномерно осадить серебро на достаточно большой толщине ЭСС с определенным размером частичек и заданным соотношением веса выделившегося металла к весу электрода.

Следует отметить, что получить аналогичные результаты по равномерности распределения металла по толщине электрода для углеродных волокнистых электродов (на толщине электрода 1,5–2 см) является весьма проблематичным.

Экспериментально показана также возможность использования ЭСС в качестве анодов для электролитического окисления Се(III). Этот процесс важен для непрямого электрохимического окисления органических соеди-

нений как с точки зрения получения различных органических соединений, так и обезвреживания растворов, содержащих токсичные органические вещества [156]. Для исследований использовали два вида ЭСС: исходный и с **нанесенной электролитически платиной**. Состав исходного раствора $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ – 1 г/л (по Ce), H_2SO_4 – 49 г/л, габаритная плотность тока изменялась в интервале 250–1000 А/м². Начало окрашивания раствора, свидетельствующее о появлении в растворе Ce(IV), наблюдалось через несколько минут после начала электролиза. Лучшие результаты получены на платинированном ЭСС, с ростом плотности тока в указанном интервале скорость процесса окисления возрастает. Результаты окисления церия, полученные на ЭСС, близки к данным, полученным на анодах из углеродных волокнистых материалов, имеющих близкую с ними реакционную поверхность.

Приведенные выше результаты исследований и анализ литературных данных по композиционным материалам сотовой структуры позволяют сделать заключение о перспективности электродов на основе этих материалов, как для теоретических исследований, так и для решения различных задач прикладной электрохимии. Например, возможно создание электродов с переменными по толщине свойствами: сечению и конфигурации отверстий, электропроводности, составу композита и др. Состав композита может существенно влиять на электрохимические свойства электрода, кинетику электрохимического процесса. Поэтому, регулируя структуру (строение) и состав композиционного материала, можно создавать электроды с различными заданными свойствами. Осаждая на внутреннюю поверхность металлы, сплавы, также можно регулировать свойства такого рода электродов.

Несомненна перспективность ЭСС с точки зрения физико-математического моделирования электрохимических процессов. Регулярность строения электродов позволяет достаточно корректно использовать уже известные подходы для теоретического изучения закономерностей работы трехмерных проточных электродов с учетом особенностей ЭСС.

По данному разделу следует сделать следующие основные выводы:

1. Исследованы характеристики нового вида углеродных композитов регулярной (сотовой) структуры с позиций использования их в качестве проточных трехмерных электродов: удельная реакционная поверхность, удельная электрическая проводимость, пористость. Показано, что по указанным характеристикам ЭСС могут обеспечивать интенсификацию электрохимических окислительно-восстановительных процессов.

2. На примере осаждения меди из сернокислых растворов показано, что ЭСС эффективны для извлечения металлов из растворов, обеспечивают повышение скорости извлечения металла по сравнению с электролизом на плоских электродах, расширяют область применения ПТЭ в сторону более высоких концентраций металла.

3. На предварительно электрохимически активированном ЭСС осуществлено электроосаждение заданного количества серебра, равномерно распределенного по толщине электрода с определенным размером наночастичек: 200–300 Å и 400 – 500 Å.

4. Показана возможность использования ЭСС в качестве проточных анодов на примере окисления Ce(III) до Ce(IV) в растворе серной кислоты, в том числе на электроде, модифицированном электролитически осажденной платиной.

5. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования ЭСС для, во-первых, совершенствования теории жидкостных проточных электродов; во-вторых, для разработки новых и совершенствования существующих электрохимических процессов; в-третьих, возможности создания новых конструкций электрохимических реакторов на основе ЭСС.

5.5. Композиты и нанокompозиты на основе электрохимически активированных трехмерных углеродных материалов

Углеродные материалы широко используются в различных композиционных материалах: конструкционных материалах, химических источниках тока, катализаторах, электродных материалах и др. [83, 94, 125, 130, 136, 139, 142]. В последнее время большое внимание уделяется нанокompозиционным материалам. При этом следует, видимо, различать два основных направления создания наноуглеродных материалов – нанесение наночастиц на углеродные материалы (УМ), а также использование наноуглеродных материалов в композитах.

В настоящем разделе рассмотрены следующие трехмерные углеродные системы, на которых были проведены экспериментальные исследования: углеродные волокнистые материалы (УВМ), углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ), композиционные углеродные материалы сотовой (регулярной) структуры (УМСС). При создании композитов на основе углеродных материалов важным является разработка такого процесса нанесения наноразмерных частиц металлов и их соединений на поверхность частиц, составляющих трехмерную углеродную систему, который бы обеспечивал и хорошую адгезию с поверхностью углеродного материала.

Поверхность углеродных материалов (УМ) гидрофобна, поэтому для обеспечения хороших адгезионных свойств их подвергают предварительной специальной обработке, чаще всего окислительной, различными способами: высокотемпературным окислением в газовой среде, в горячих растворах концентрированных кислот – азотной или серной или их смеси; различными окислителями: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др. Наиболее распространённые методы обработки УМ в кислотах приводят к значительной

потере массы УМ, особенно наноматериалов, в результате их частичного разрушения.

Перспективным методом, позволяющим модифицировать поверхностные свойства углеродных материалов, как показано в разд. 1–4, является их электрохимическая обработка в водных растворах электролитов. Основные пути электрохимической модификации поверхности углеродных материалов – создание поверхностных оксидов (активация или функционализация поверхности) в растворах индифферентных электролитов, образование интеркаляционных соединений, нанесение поверхностно-активных веществ, нанесение металлов, сплавов или соединений металлов.

Результаты выполненных нами исследований на УВМ показали, что их электродная обработка в растворах кислот, щелочей или индифферентных солей приводит к существенному изменению величины их стационарного электродного потенциала, удельной электропроводности, качественно и количественно изменяется поверхностный состав волокон материала. В зависимости от условий электролиза, состава раствора и вида УВМ возможно создание заданного профиля электропроводности по толщине электрода. Последнее имеет принципиальное значение при использовании таких материалов в качестве электродов в электрохимических окислительно-восстановительных процессах. В результате электродной обработки существенно изменяются морфология и состав поверхности волокон УВМ, поверхность волокон разрыхляется, изменяется соотношение и размер пор, в том числе микро- и мезопор, возрастает количество поверхностных оксидных (фенольных, карбоксильных) групп, обуславливающих гидрофильные свойства УВМ.

В отличие от химических методов, электрохимическая обработка осуществляется в растворах с низкой концентрацией реагентов в течение, не более 20–30 минут. При этом масса УМ, как правило, не уменьшается, в ряде случаев может увеличиваться. Все это открывает широкие возможности использования электрохимических методов для создания наноконпозиционных и композиционных материалов для различных целей на основе указанных выше углеродных материалов.

Электрохимическая активация углеродных материалов, в том числе предшествующая нанесению металлов и их соединений, адсорбции поверхностно-активных веществ, осуществлялась в растворах различных электролитов следующими методами: 1) анодной поляризацией, 2) катодной поляризацией, 3) циклической катодной, анодной или их различной комбинацией, 4) адсорбцией ПАВ.

В данном разделе кратко рассмотрим некоторые вопросы и результаты исследований, направленные на создание композиционных и наноконпозиционных материалов на основе углеродных волокнистых, наноуглеродных (нановолокон и нанотрубок) и углеродных материалов сотовой структуры.

Электрохимическая активация трехмерных углеродных материалов связана с рядом следующих особенностей. В проточных трехмерных углеродных электродах электрохимический процесс распределен по толщине электрода. Это значит, что поверхность электрода по толщине, как правило, является неэквипотенциальной. Поэтому изменения поверхностных свойств по толщине электрода могут отличаться. Результаты исследований, приведенных в [29], показали, что профиль изменения электропроводности по толщине УВЭ, а, следовательно, и изменение его поверхностных свойств при электрохимической обработке соответствует распределению потенциала. Это позволяет прогнозировать изменение свойств углеродного материала не только на основании экспериментальных результатов исследований, но и на основании расчетов с использованием методов математического моделирования, рассмотренных в наших работах [26, 90, 91, 98, 101–106, 108].

Создание электродных материалов всегда являлось важной задачей теоретической и инженерной электрохимии. Электродные материалы в традиционных областях их использования в процессах электролиза и химических источниках электрической энергии, а также для суперконденсаторов должны быть химически и электрохимически стойкими в агрессивных средах, обладать хорошей электропроводностью, развитой реакционной поверхностью и селективностью. Этим требованиям соответствуют углеродные волокнистые материалы (УВМ), состоящие на 85–99,9% из углерода. Свойства большинства отечественных УВМ, состоящих из волокон диаметром 5–15 микрон, с позиций использования их в электрохимических процессах, изучены в работах [21, 41, 64].

Нанесение на волокна УВМ металлов и их соединений, в частности, оксидов металлов, представляется перспективным для расширения объектов использования получаемых композитов. Нами экспериментально рассмотрены вопросы нанесения оксидов металлов на УВМ (тканые, нетканые, комбинированные), отличающиеся удельной электропроводностью, реакционной поверхностью, пористостью и др. (ВНГ, ВИНН-250, ВВП-66-95, КНМ, АНМ, НТ-1, АМТ, АУТ, трикотаж и др.). На первом этапе исследований использовались исходные материалы, в дальнейшем предварительно электрохимически активированные, что позволило улучшить адгезионные свойства материалов.

Следует особо отметить, что активация поверхности проточных трехмерных углеродных систем, рассматриваемых в данном разделе, может осуществляться «автоматически» за счет неравномерного распределения потенциала по толщине электрода в процессе электрохимического осаждения металла, сплава или соединения металла, а также в процессе циклического осаждения – растворения металла, например, на электроды из УВМ [14, 37, 39, 42, 53, 64, 68]. Изменение исходных свойств УВМ, в частности, электропроводности, отмечено при их

использовании в различных электрохимических процессах: например, восстановлении Cr^{+6} в сернокислых растворах; окислении Ce^{+3} в сернокислых растворах; циклическом осаждении – растворении металлов в процессах их извлечения из растворов гальванотехники и др. Например, в зависимости от времени, плотности тока и продолжительности электролиза процесса электровосстановления церия, удельная электропроводность графитированных углеграфитовых УВМ уменьшалась в 20–100 раз, карбонизованных в 200–350 раз. Электропроводность УВЭ при катодной поляризации в фоновых растворах электролитов электроосаждения золота и серебра, как следует из данных, приведенных в табл. 1.3 (разд. 1), также уменьшается в несколько раз.

Специально проведенные исследования показали, что предварительная электродная обработка углеродных материалов с целью их активации в растворах кислоты, щелочи или индифферентной соли существенно влияет не только на возможность последующего эффективного осаждения металла или его оксида химическим или электрохимическим методом, но и на морфологию осадка металла и его распределение по толщине электрода (рис. 5.15), при этом улучшается сцепление осадка с поверхностью волокон, увеличивается скорость осаждения металла и его выход по току. При электроосаждении меди на УВМ, как было детально показано выше, предварительная электродная поляризация влияет также на кинетику, показатели процесса [14, 66].

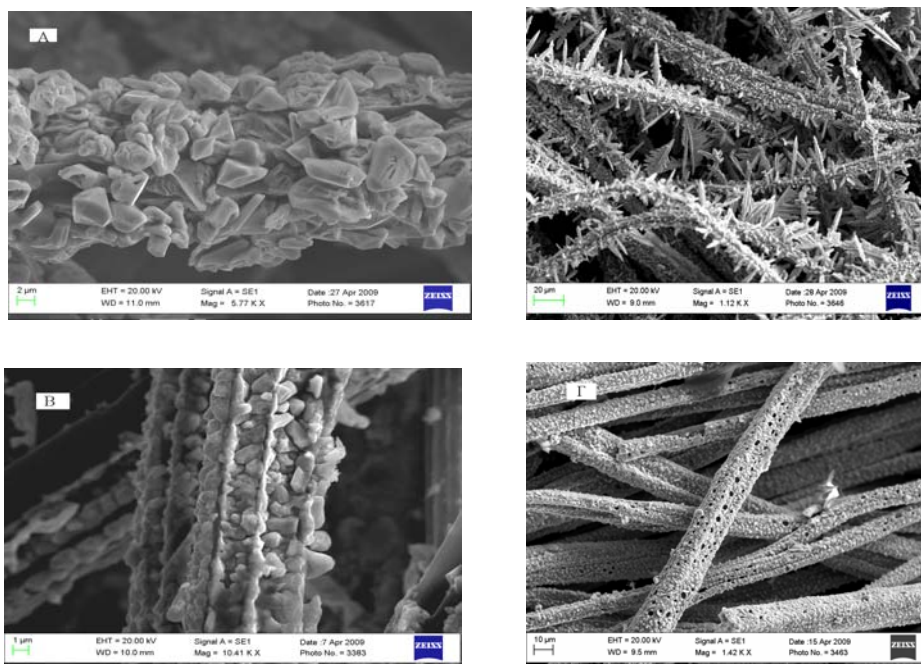


Рис. 5.15. Микрофотографии осадков меди на исходном (А, Б) и предварительно модифицированном УВМ марки АНМ (В, Г).
А, В – тыльная; Б, Г – фронтальная сторона электрода

На рис. 5.16–5.19 приведены микрофотографии образцов УВМ с нанесенными на их поверхность различными металлами. Как видно из рис. 5.16, на поверхность волокон можно осаждать наноразмерные частички металлов или полностью «закрывать» поверхность волокон осадком различной толщины. Структура и морфология осадков в значительной мере зависят от состояния поверхности волокон, условий электролиза, состава электролита.

Композиционные материалы из углеродных волокнистых материалов с нанесенными на волокна различными металлами и их соединениями перспективны для использования в качестве электродов в химических источниках электрической энергии, суперконденсаторах. На рис. 5.17 приведены микрофотографии УВМ с электролитически нанесенными осадками никеля, сплава олово-никель.

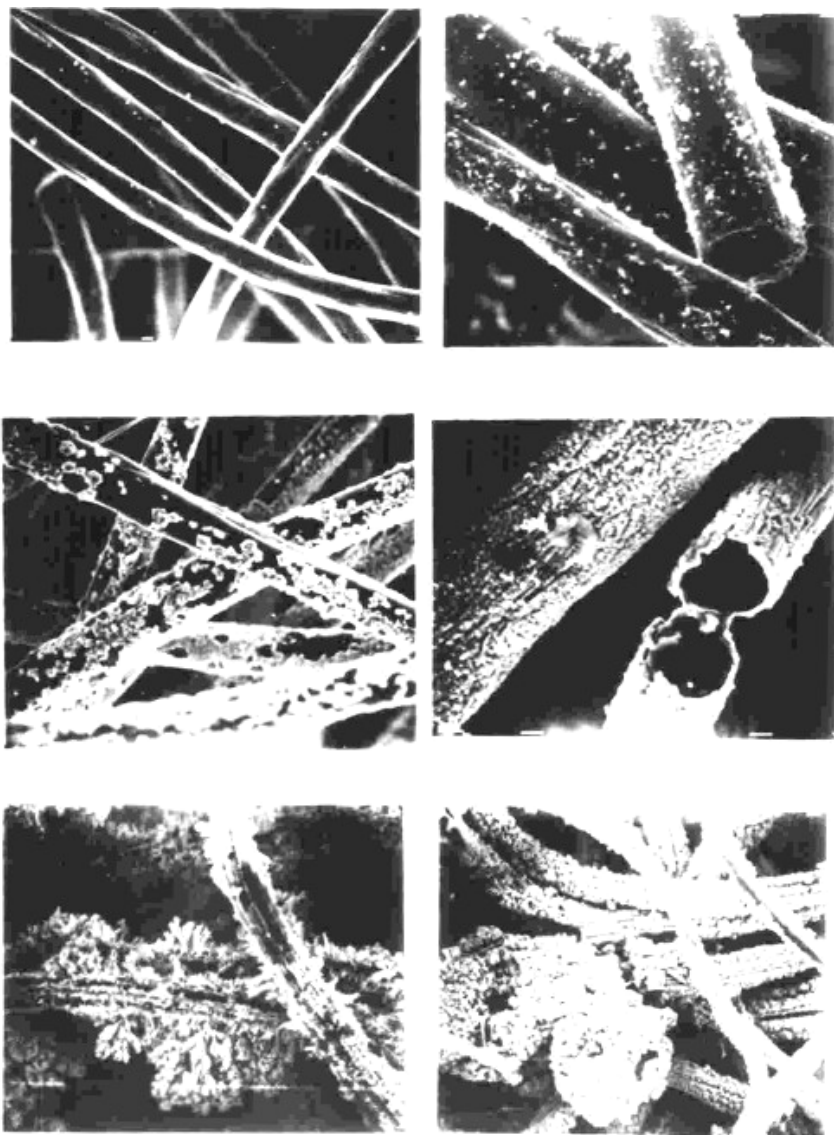
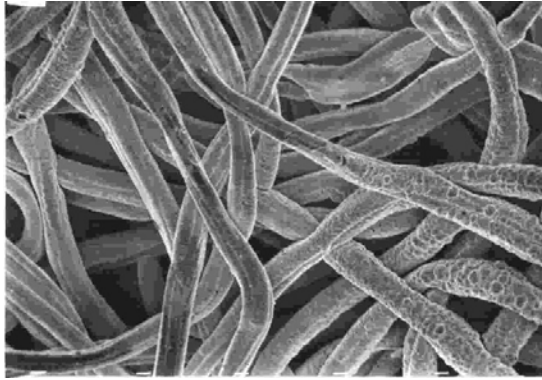
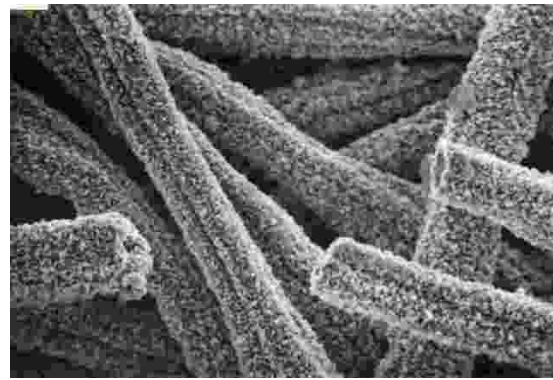


Рис. 5.16. Микрофотографии осадков меди, различные стадии зарастания электрода металлом от исходного УВМ



Никель



Олово-свинец

Рис. 5.17. Микрофотографии осадков металлов, электроосажденных на УВМ

Совместно с к.х.н. Салдадзе Г.К. были получены образцы УВМ с электролитически нанесенными на поверхность волокон платиной, серебром и сплавом платины с серебром. Полученный металлизированный углеродный волокнистый материал использован в качестве каталитически активного материала для окисления спиртов и альдегидов. На рис. 5.18 приведены микрофотографии УВМ с электролитически осажденными наночастичками платины. Испытания в лабораторных условиях показали, что полученный каталитически активный металлизированный УВМ значительно эффективней платинированного угля в указанном процессе. Полученные материалы были испытаны в специальных устройствах в системе жизнеобеспечения.

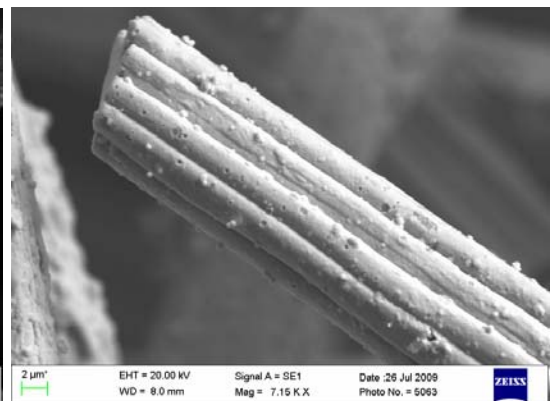
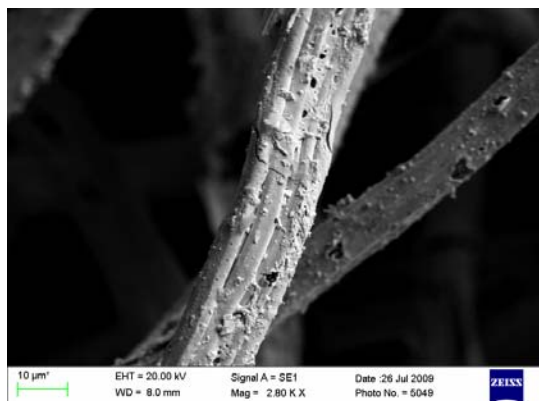
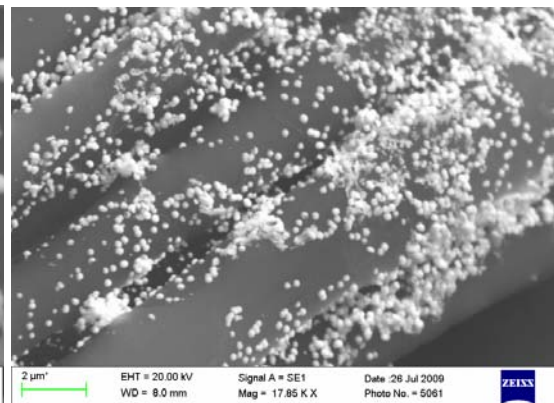
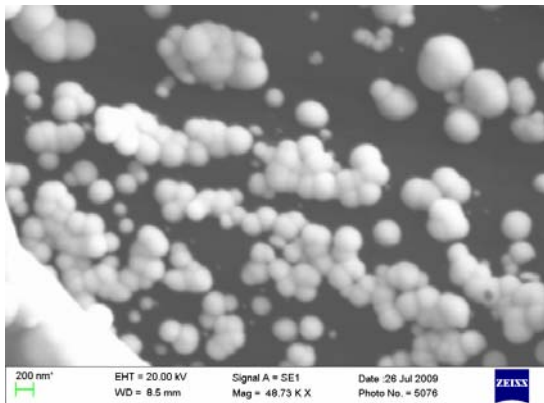


Рис. 5.18. Микрофотографии осадков платины, электроосажденной на УВМ

Углеродные волокнистые материалы с электролитически нанесенными наночастицами платины показали каталитические свойства в процессах электроокисления Ce^{+3} и электровосстановления Fe^{+3} при электрорегенерации электролитов железнения.

Приведенные на рис. 5.18 микрофотографии УВМ с электролитически осажденной платиной показывают, что электролитически на поверхности УМ можно получать наноразмерные осадки или полностью «закрывать» поверхность волокон, составляющих УВМ.

В качестве каталитически активных материалов могут использоваться УВМ с осадками золота, палладия, серебра, сплавами металлов. На рис. 5.19 приведены микрофотографии осадков золота, серебра и сплава золото-серебро на УВМ, электроосажденных из различных электролитов.

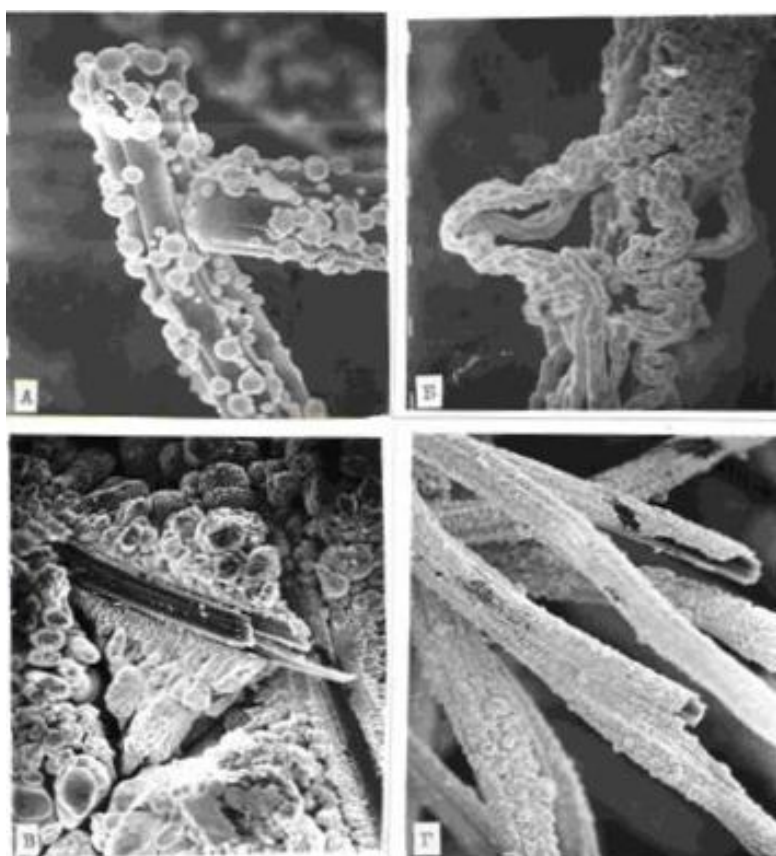


Рис. 5.19. Микрофотографии осадков металлов, электроосажденных на УВМ:
А – золото; Б, В – серебро; Г – сплав золото-серебро

Поверхность наноуглеродных материалов наиболее гидрофобна. Поэтому их активация (функционализация) электрохимической обработкой, как показано в разд. 6, позволяет создавать на поверхности УНТ и УНВ кислородные соединения, улучшающие их адгезионные свойства. Это позволяет наносить на поверхность углеродных наноматериалов металлы, сплавы и соединения металлов с хорошей адгезией. Ниже приведены микрофотографии углеродных наноматериалов с осажденными электрохимически металлами и их соединениями. Использование электрохимически

активированных УНВ и УНТ позволило улучшить свойства эпоксидных композитов (разд. 6).

Результаты исследований нанесения металлов на углеродные наноматериалы рассмотрены в разд. 6. На рис. 5.20 для иллюстрации приведены микрофотографии осадков меди и никеля, осажденных на предварительно электрохимически обработанных углеродных наноматериалах.

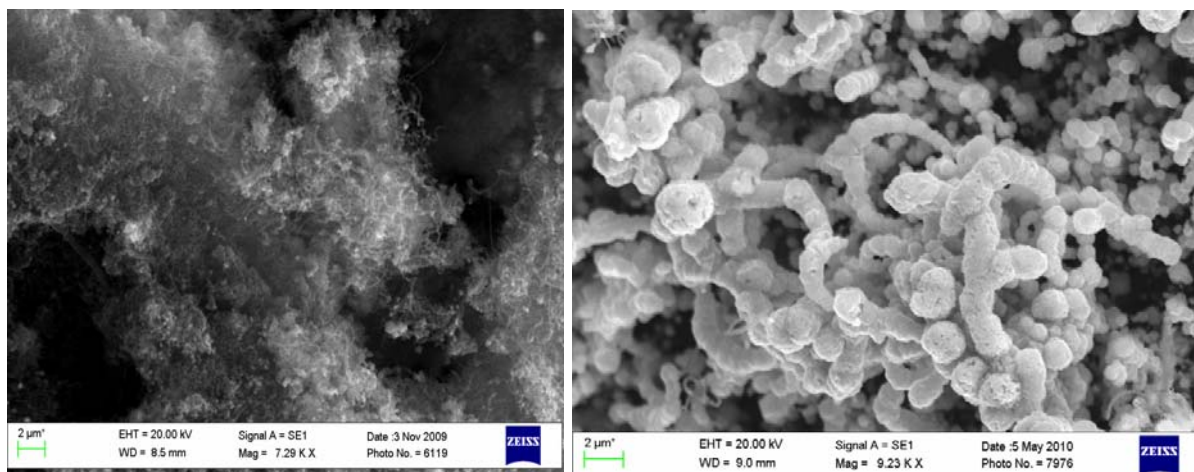


Рис. 5.20. Микрофотографии осадков меди, электроосажденной на УНТ

Получение нанокомпозитов на основе УВМ и наноуглеродных материалов (нановолокон и нанотрубок) осаждением металлов и их сплавов, в состав которых входят компоненты электролита, показано на примере осаждения никеля (из растворов химникелирования из фосфорноватистокислых электролитов) (рис. 5.21). Содержание фосфора в никелевом осадке составляло до 10 %.

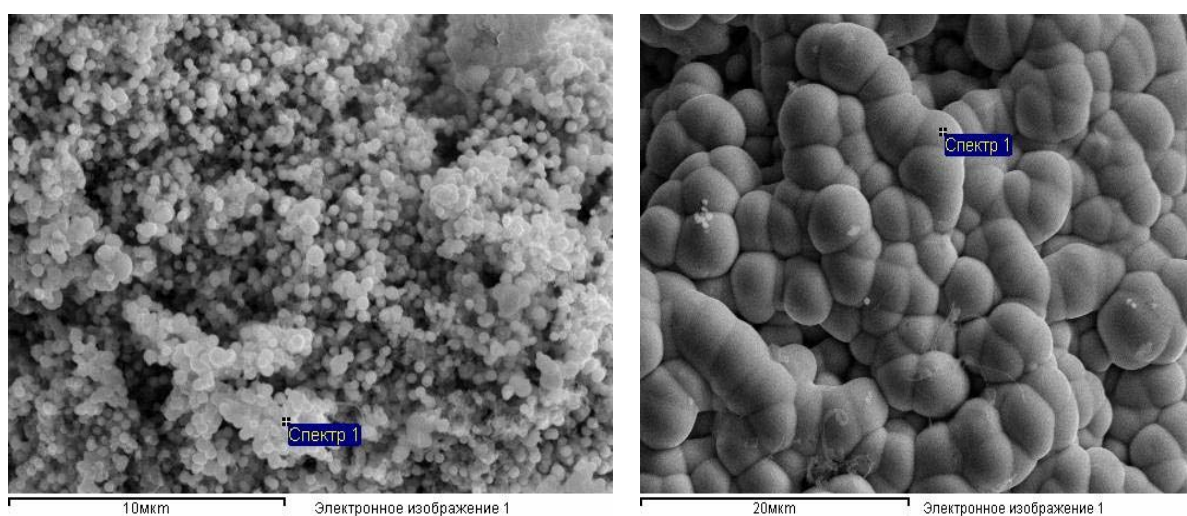


Рис. 5.21. Микрофотографии осадков никеля, осажденного на УНТ

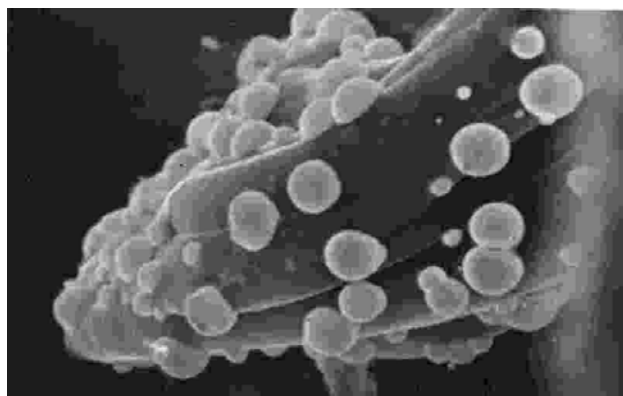


Рис. 5.22. Микрофотографии осадка золота, электроосажденного из растворов, содержащих коллоидную кремниевую кислоту

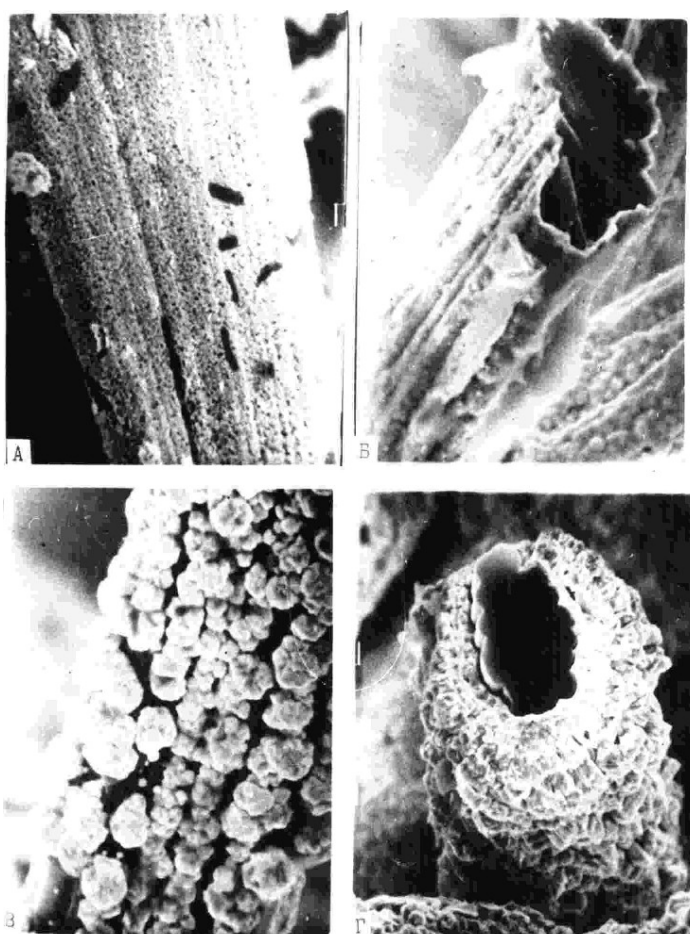


Рис. 5.23. Микрофотографии осадка золота, электроосажденного из цитратно-фосфатных растворов

Интересны результаты исследования электроосаждения золота на УВМ из растворов высокотемпературной автоклавной десорбции металлов из активированных углей [57]. Как видно из рис. 5.22, осадки на начальной стадии осаждения имеют шаровидную форму. Имеющийся у нас большой экспериментальный опыт осаждения золота из различных по составу рас-

творов гидрометаллургической добычи золота и электролитов золочения в гальванотехнике свидетельствует об отсутствии такой морфологии осадков золота на УВМ (рис. 5.23, 5.24) [16, 21, 23, 25, 36, 38, 42–44, 51–53, 57, 64, 67].

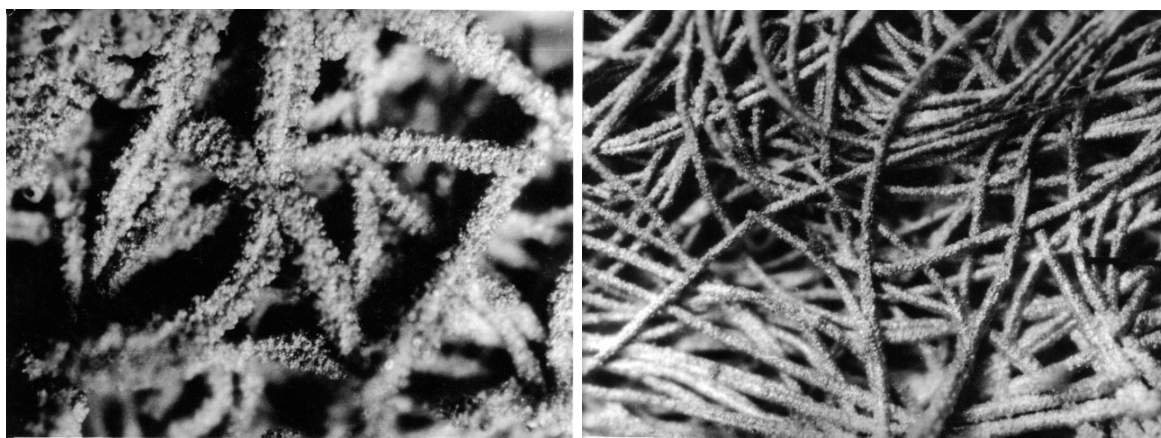


Рис. 5.24. Микрофотографии осадка золота, электроосажденного из сернокислых тиокарбамидных растворов

Учитывая, что в растворах высокотемпературной автоклавной десорбции золота в значительных количествах содержится в коллоидальной форме соединения кремния (предположительно в виде солей кремниевой кислоты), можно предположить, что такая форма осадка обусловлена включением этих соединений в осадок (в виде наночастиц). Были проведены специальные исследования, моделирующие осаждение золота из растворов, содержащих кремниевую кислоту, в зависимости от условий электролиза и содержания кремния в растворе. Установлено, что содержание кремния в электролитически осажденном золотом осадке может достигать 15–20 % (результаты атомно-абсорбционного анализа растворов после растворения осадков в растворе царской водки).

Интересные результаты получены при осаждении кадмия на катоды из УВМ. Предварительная электродная обработка материала с последующей адсорбцией органических соединений, входящих в состав электролита кадмирования, значительно улучшает показатели процесса, морфологию осадка, его распределение по толщине электрода, структуру осадка кадмия. При этом выявлена роль предшествующей реакции восстановления кислорода в зависимости от направления подачи раствора в электрод (тыльная или фронтальная) [39].

Влияние предварительной адсорбции поверхностно-активных веществ на (электрохимически активированные) УВМ марки НТ-1 показано на примере электроосаждения кадмия из сульфатно-аммониевого электролита состава (г/л): 1 – CdSO_4 50, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 150, H_3BO_3 25, pH 5; 2 – CdSO_4 50, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 250, уротропин 20, диспергатор НФ 75 мл/л, pH 6.

Установлено, что как после катодной, так и после анодной поляризации в фоновом электролите № 2 масса УВЭ возрастает на 4,9–5%, после

катодной поляризации в фоновом растворе электролита №1 масса УВМ практически не изменилась. Удельная электропроводность НТ-1 изменяется незначительно (рис. 5.25).

В процессе осаждения и последующего растворения кадмия УВЭ подвергается циклической катодной и анодной поляризации. Ранее показано, что свойства УВЭ при этом могут существенно изменяться [17, 29, 41, 50, 64, 69].

Более существенные изменения свойств УВМ выявлены после проведения 5 циклов электроосаждение – анодное растворение: масса УВЭ возрастает, удельная электрическая проводимость образцов уменьшается в 6–12 раз в зависимости от состава электролита. Это обусловлено образованием в анодном цикле на поверхности углеродных волокон поверхностных оксидных групп, а также возможной адсорбцией органических компонентов электролита на поверхности волокон УВМ [39, 51].

Показатели процесса электроосаждения кадмия на таких электродах из электролита № 2 существенно улучшились: структуры осадка и его распределения по толщине электрода.

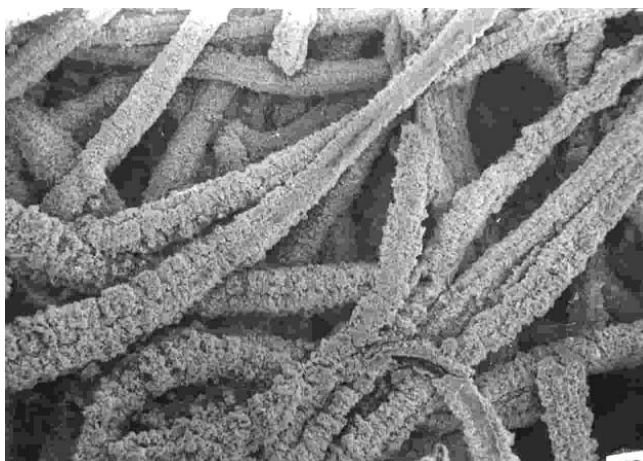


Рис. 5.25. Микрофотография осадков кадмия на УВМ

Это связано с тем, что эффективность электрохимического процесса в трехмерных проточных электродах характеризуется распределением потенциала, поляризации, локальных плотностей токов по толщине электрода. Изменение этого распределения, обуславливающее изменение эффективности электроосаждения кадмия в циклическом процессе осаждение – растворение, может быть связано с наличием в электролите № 2 таких компонентов, как уротропин и диспергатор НФ. Их положительное влияние на процесс электроизвлечения кадмия из аммиакатных электролитов связано, по-видимому, с взаимодействием этих компонентов с поверхностью волокон УВЭ в период его циклической поляризации. С целью проверки этого предположения проведены специальные поляризационные исследования. Графитовый электрод предварительно подвергался катод-

ной – анодной поляризации до пяти циклов в электролитах № 1 и № 2, содержащих 300 мг/л кадмия.

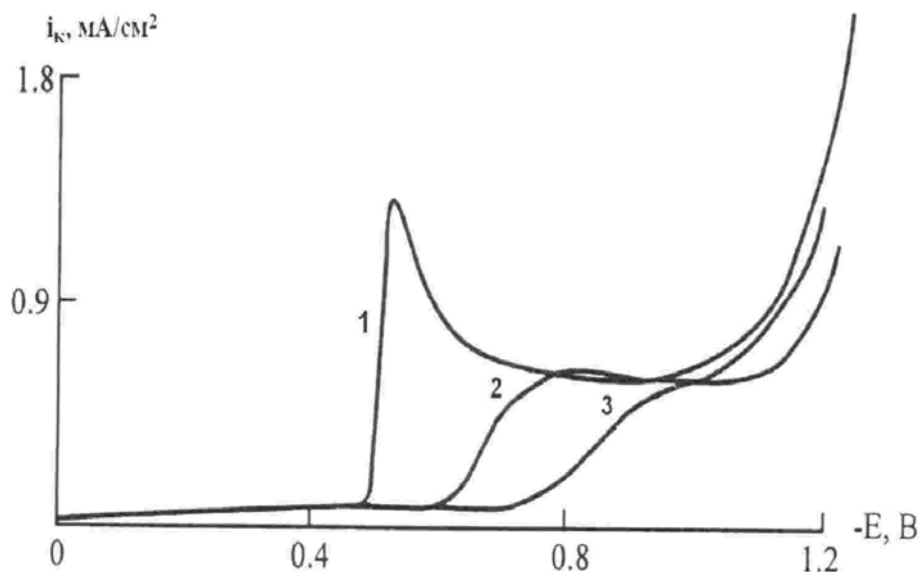


Рис. 5.26. Поляризационные кривые, характеризующие электродные процессы восстановления кадмия на обновляемом графитовом микроэлектроде при его предварительной циклической катодно-анодной поляризации в электролитах № 1 (1) и 2 (2, 3). Концентрация кадмия 300 мг/л. Кратность разбавления фонового электролита: 2 (1, 2) и 5 (3). Циклы: 1–5 (1), 1 (2), 2–5 (3)

Приведенные на рис. 5.26 поляризационные кривые, снятые на микроэлектроде из УВМ с обновляемой поверхностью, наглядно показывают влияние электрохимической активации на процесс адсорбции органических веществ на УВМ и последующее осаждение кадмия [39].

Из результатов, приведенных на рис. 5.26, следует, что в растворе, не содержащем уротропин и диспергатор НФ (электролит № 1), циклическая обработка УВЭ практически не влияет на вид поляризационной кривой (кривая 1). В растворе, содержащем эти компоненты, уже после первого цикла осаждение – растворение кадмия наблюдается смещение поляризационной кривой в сторону электроотрицательных потенциалов, заметно возрастает наклон второго участка поляризационной кривой (кривая 2), следовательно, возрастает поляризуемость. Обновление поверхности электрода срезанием в растворе «возвращает» поляризационную кривую в исходное состояние, т.е. вид кривой аналогичен снятой на исходной поверхности (кривая 1). Наиболее существенные изменения катодной ветви кривой наблюдаются в первые три цикла поляризации (кривая 3).

Весьма интересными являются углеродные трехмерные материалы сотовой (регулярной) структуры, представленные на рис. 5.12. Строго определенная разнообразная конфигурация отверстий (треугольная, квадратная, прямоугольная и др.) открывает возможности прогнозирования использования их для реальных целей с предварительной электро-

химической активацией их внутренней поверхности. Распределенный характер электрохимического процесса по толщине проточного трехмерного электрода позволяет на различных участках реализовать различный потенциал, что позволяет по-разному активировать внутреннюю поверхность участков электрода. Нанесение металлов и их соединений, а также различных форм углеродных материалов (коллоидного графита, наночастиц углерода и др.) на внутреннюю поверхность позволяет создавать каталитически активные материалы, материалы для аккумуляторов, суперконденсаторов и др. Высокая электропроводность этих материалов наряду с большой внутренней поверхностью и объемом позволяет иметь значительную активную массу электродов – источников химической электроэнергии. Как было указано выше, четкая конфигурация внутренних отверстий таких электродных трехмерных систем позволяет использовать методы математического моделирования для теоретического изучения функционирования таких электродов в различных электрохимических процессах, оптимизировать структурные параметры электродной системы и самих процессов.

Приведенные в разд. 5.4 результаты исследования показали возможность получения наноразмерных осадков электролитически осажденного металла – серебра с частичками определенного размера (200–300 Å) на проточные электроды регулярной структуры из углекомполитов, в том числе, подвергнутых предварительной электрохимической активации. Эти электроды были испытаны в каталитических процессах в Омском филиале института катализа СО РАН. Каталитические свойства таких электродов с осажденной платиной показаны на примере электроокисления Ce^{+3} (результаты приведены в разд. 5.3).

Рассмотрим вопрос получения композиционных материалов на основе УВМ, УНТ и УНВ нанесением на поверхность составляющих их волокон оксидов металлов. Нанесение оксидов металлов на УМ возможно двумя способами: 1) непосредственное нанесение оксидов металлов, например, электросорбцией из коллоидных растворов; 2) нанесение металлов или их соединений с последующим переводом в оксиды химическим или электрохимическим способом.

Нанесение оксидов металлов осуществлялось из растворов различными способами: 1) электрохимическим восстановлением (MnO_2 , NiO), электрохимическим окислением (MnO_2 , PbO_2), электросорбцией коллоидов с последующей термической обработкой (MnO_2); 2) пропиткой УВМ раствором соли или смеси солей с последующей термической обработкой (ОРТА, ОКТА); 3) получение коллоидного раствора непосредственно в объеме УВМ за счет химической реакции с последующей термической обработкой [26, 61, 62, 70]. При нанесении оксидных соединений металлов, например, получении ОРТА и ОКТА электродов термическим методом, активация поверхности волокон УВМ осуществляется за счет термической обработки исходного материала [15, 33].

Следует отметить, что в зависимости от заряда сорбируемой коллоидной частицы, электросорбция коллоидов может осуществляться как при анодной, так и при катодной поляризации ПТЭ из УМ.

Результаты исследований получения композита УВМ – MnO_2 нанесением коллоидных частиц оксида марганца указанными методами подробно описаны в разд. 5.2. Следует только отметить, что наиболее эффективным оказался предложенный нами способ электросорбции на электрохимически активированный УВМ [40, 61, 62, 70].

Диоксид марганца широко используется в композитных углеродсодержащих электродных материалах. В качестве углеродного материала обычно используют ацетиленовую сажу, углеродные волокнистые материалы получили меньшее распространение. Перспективно применение нанотрубок и нановолокон. Как было показано в разд. 5.2, в последние годы в литературе обсуждаются вопросы использования коллоидного диоксида марганца в суперконденсаторах.

Одним из основных показателей эффективности перечисленных способов является масса наносимого диоксида марганца на углеродный материал, поскольку от этого зависят эксплуатационные характеристики электродных материалов – химических источников электрической энергии и суперконденсаторов. Причем для суперконденсаторов, видимо, существует оптимальное количество, обеспечивающее его высокую емкость. Результаты наших исследований осаждения диоксида марганца из коллоидного раствора электросорбцией на электрохимически активированный УВМ, приведенные в разд. 5.1, подтвердили эти данные. Причиной этого, очевидно, является макрокинетический характер процессов при работе суперконденсатора.

Что касается электродов, для источников тока был рассмотрен вопрос осаждения диоксида марганца на электрохимически активированный УВМ электровосстановлением его из раствора $KMnO_4$. Причем последний способ позволяет осадить наибольшее количество диоксида марганца на УВМ, при этом процесс может реализоваться как без наложения внешнего напряжения, так и при прохождении через систему постоянного тока. Эти способы были использованы и при нанесении диоксида марганца на нанотрубки и углеродные материалы.

На микрофотографиях (рис. 5.27) показаны осадки диоксида марганца, полученные электросорбцией при анодной поляризации из коллоидного раствора на УВМ и электровосстановлением из раствора $KMnO_4$. Углеродные материалы предварительно подвергались электрохимической активации.

Данные микрорентгеноспектрального анализа показали, что после высушивания образцов УВМ с осадком диоксида марганца при температуре 175–185 °С атомарное отношение кислорода к марганцу составляет 2,0–3,5 в зависимости от способа нанесения диоксида марганца.

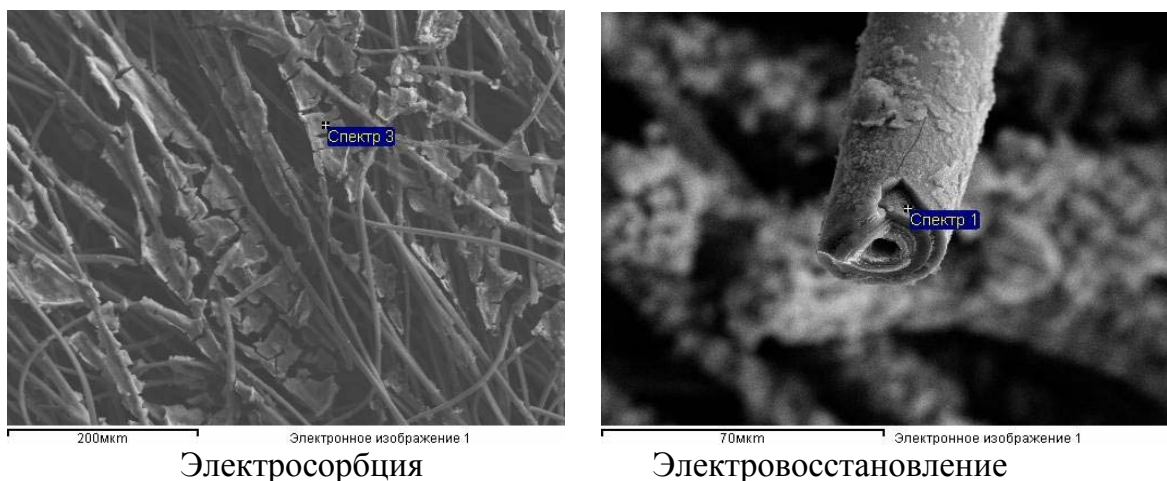


Рис. 5.27. Микрофотографии осадков двуокиси марганца на УВМ

Исследование применения полученных материалов для различных процессов показало их высокую эффективность. Композиты УВМ – MnO_2 с удельной емкостью 40–280 Ф/г (в зависимости от способа нанесения оксида и вида используемого УВМ) являются перспективными ионисторами.

Композиционные электроды УВМ – ОРТА и УВМ – ОКТА позволили значительно интенсифицировать процессы окисления роданид- и цианид-ионов в растворах, образующихся при гидрометаллургической добыче золота [15, 33, 64]. Перспективно использование оксидных анодов для процессов электролиза, а также в химических источниках тока.

В данном разделе основное внимание было уделено возможности и перспективам получения композиционных и наноконпозиционных материалов электрохимическими методами (электроосаждением, электросорбцией) на основе различных проточных углеродных систем: углеродных волокнистых материалов, наноуглеродных материалов (УНТ и УНВ), углеродных материалов сотовой (регулярной) структуры. Особенностью рассматриваемых процессов является предварительная электрохимическая обработка (активация или функционализация) углеродных материалов перед нанесением на их поверхность металлов, сплавов металлов или их соединений. Преимущество электрохимических методов состоит в возможности управления процессом за счет параметров процесса электролиза. Например, можно осаждать металлы на УМ как в виде наноразмерных частиц, так и покрывать их поверхность сплошным слоем. Композиционные материалы, полученные таким способом, перспективны для использования в различных целях: в качестве каталитически активных материалов, суперконденсаторов, электродов для химических источников электрической энергии и др. Наряду с электрохимическими методами нанесения на активированную поверхность УМ металлов и их соединений, возможно использование других методов, например, химических, термических.

6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

6.1. Электрохимическая обработка в растворах индифферентных электролитов

Применение углеродных нановолокон и нанотрубок в композиционных материалах (суперконденсаторах, катализаторах и др.) во многом определяется состоянием поверхности их микроволокон, в частности, наличием кислородсодержащих групп. Исходные наноматериалы являются гидрофобными согласно технологии их получения. Поэтому применяются различные методы их функционализации, как правило, химические методы в присутствии окислителей в газовой фазе или в водных растворах: обработка кислотами, поверхностно активными веществами, высокотемпературное окисление и т.п. В большинстве случаев это связано с образованием на поверхности волокон углеродных наноматериалов функциональных кислородсодержащих групп: карбоксильных, фенольных и др.

Одним из принципиально важных вопросов функционализации углеродных нановолокон (УНВ) и углеродных нанотрубок (УНТ) является выбор метода и окислителя, которые бы не разрушали исходную структуру наноуглеродного материала и обеспечивали высокую концентрацию функциональных групп на поверхности нановолокон.

Исходя из результатов выполненных нами исследований на углеродных волокнистых материалах [10–12, 20, 29, 41, 48, 50, 64], а также приведенных в предыдущем разделе, таким методом является электрохимическая модификация углеродных материалов в водных растворах электролитов.

Следует отметить, что электрохимическая функционализация углеродных материалов (УМ: УВМ, УНТ, УНВ), в отличие от химической функционализации, до настоящего времени широкого распространения не получила, несмотря на ее перспективность. Изменяя состав электролита, условия электролиза (токовый и гидродинамический режимы), можно существенно влиять на поверхностные свойства УМ, в том числе на образование интеркаляционных соединений, управлять процессом модификации свойств УМ.

Проведены сравнительные исследования химической и электрохимической функционализации УНВ и УНТ, выполненные совместно с к.т.н. Огневым А.Ю. и к.т.н. Банновым А.Г. [3, 4, 122, 123].

6.1.1. Углеродные нановолокна

При окислительной обработке углеродных нановолокон и нанотрубок используют термин функционализация, обусловленный образованием ки-

слородсодержащих групп на поверхности волокон наноматериалов. Ниже приведены результаты наших исследований электрохимической функционализации УНВ и УНТ.

Углеродные нановолокна получены на кафедре процессов и аппаратов НГТУ разложением метана с использованием в качестве катализатора Ni (90%) Al₂O₃ (10%). Углеродные нанотрубки (УНТ) получены с использованием в качестве катализатора Fe в институте неорганической химии СО РАН. Поэтому рассмотрим отдельно результаты, полученные при функционализации УНВ и УНТ.

Для сравнения окислительная обработка (функционализация) УНВ осуществлялась различными способами: 1) шаровым измельчением в центробежной планетарной мельнице АГО-2с, барабаны футерованы керамикой из диоксида циркония с последующей термической обработкой при температуре 500 °С – 2 часа и 800 °С – 2 часа; 2) химической обработкой в 6,0 М растворе HNO₃; 3) химической обработкой в концентрированной уксусной кислоте. После химической обработки УНВ тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 80–100 °С.

Электрохимическую обработку УНВ проводили на установке (рис. 6.1) в специальной электрохимической ячейке в проточных электролитах двух типов: 1) 0,1 М (H₂SO₄, 2) 0,1 М (H₂SO₄ + (NH₄)₂SO₄). При этом использован экспериментальный опыт, полученный в результате электрохимической модификации углеродных волокнистых материалов (УВМ) в различных растворах электролитов при катодной и анодной поляризации УВМ.

Электрохимическую обработку проводили двумя способами: 1) анодная поляризация, 2) последовательно катодная - анодная поляризация.

После электрохимической обработки наноуглеродные материалы промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 80–100 °С. УНВ после окислительной обработки использовали для приготовления эпоксидных композиционных материалов. УНВ измельчали в агатовой ступке, просеивали на сите, для приготовления композита использовали порошок с размером частичек менее 100 мкм. Все образцы эпоксидных композитов содержали 8% УНВ.

Композиты на основе УНВ исследовали на термоокислительную стабильность в смеси азота и кислорода в диапазоне температур 40–700 °С, скорость нагрева 10 К/мин. Изменение свойств углеродных нановолокон после окислительной обработки анализировали различными физико-химическими методами. Структурные изменения УНВ исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеивания (Раман-спектроскопии). Эти методы позволяют оценить диаметр нанотрубок, их длину, количество слоев, дефектность, состояние поверхности, наличие примесных материалов в структуре и др. Исследование химического состава поверхностных слоев углеродных материалов проводили методами рентгеновской фотоэлек-

тронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре SPECS (Германия) с анализатором RHOIBOS – 150, глубина анализа – 8–10 нм. Сравнительные исследования потери массы УНВ исходных, химически и электрохимически обработанных в указанных выше условиях, проводили с помощью дифференциально-термического анализа (ДТА).

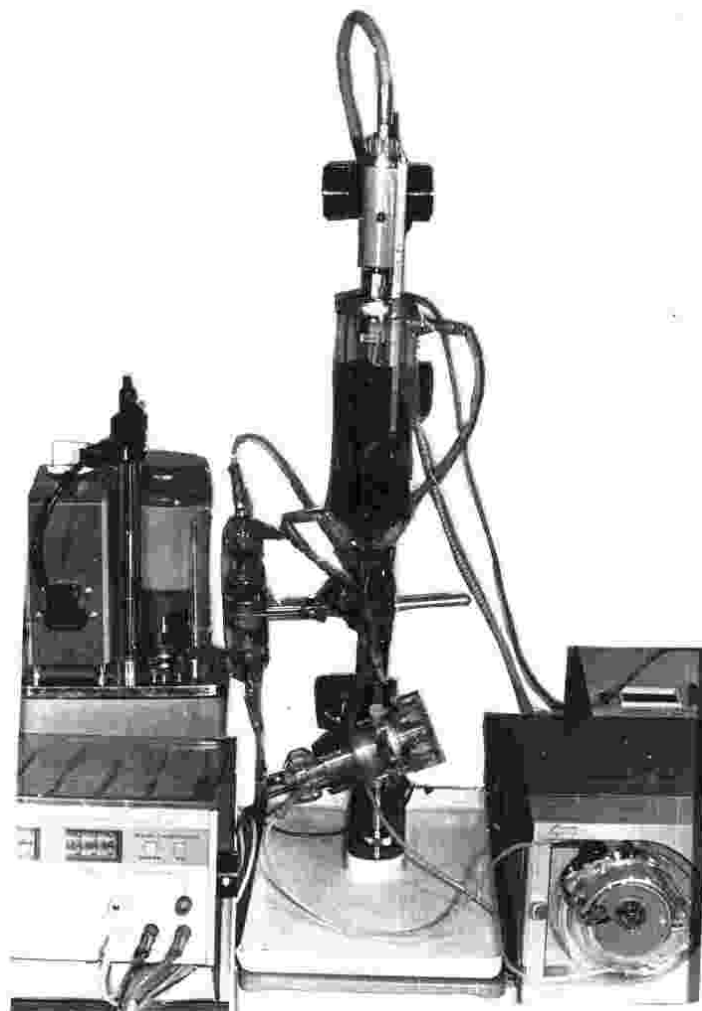


Рис. 6.1. Общий вид установки для функционализации углеродных наноматериалов

Просвечивающая электронная микроскопия. Исходные образцы УНВ – структура «вложенных конусов» диаметром 10–15 нм длиной до нескольких микрометров, содержатся включения металлического катализатора (Ni) (рис. 6.2).

В результате обработки в планетарной мельнице происходит сильное разрушение волокон, образуются плотные агрегаты из этих волокон, структура «вложенных конусов» не обнаруживается (разрушается) (рис. 6.3). При химической обработке в растворе азотной и уксусной кислоты происходит уменьшение длины волокон, исходная структура сохра-

няется лучше, чем при механической обработке, частицы катализатора удаляются.

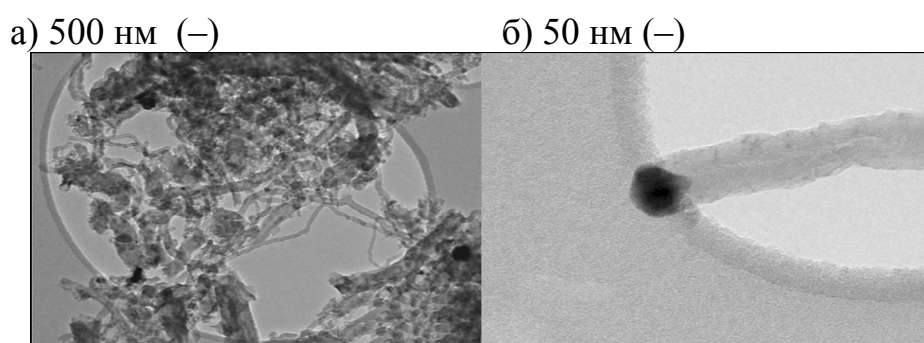


Рис. 6.2. Микрофотографии исходных УНВ

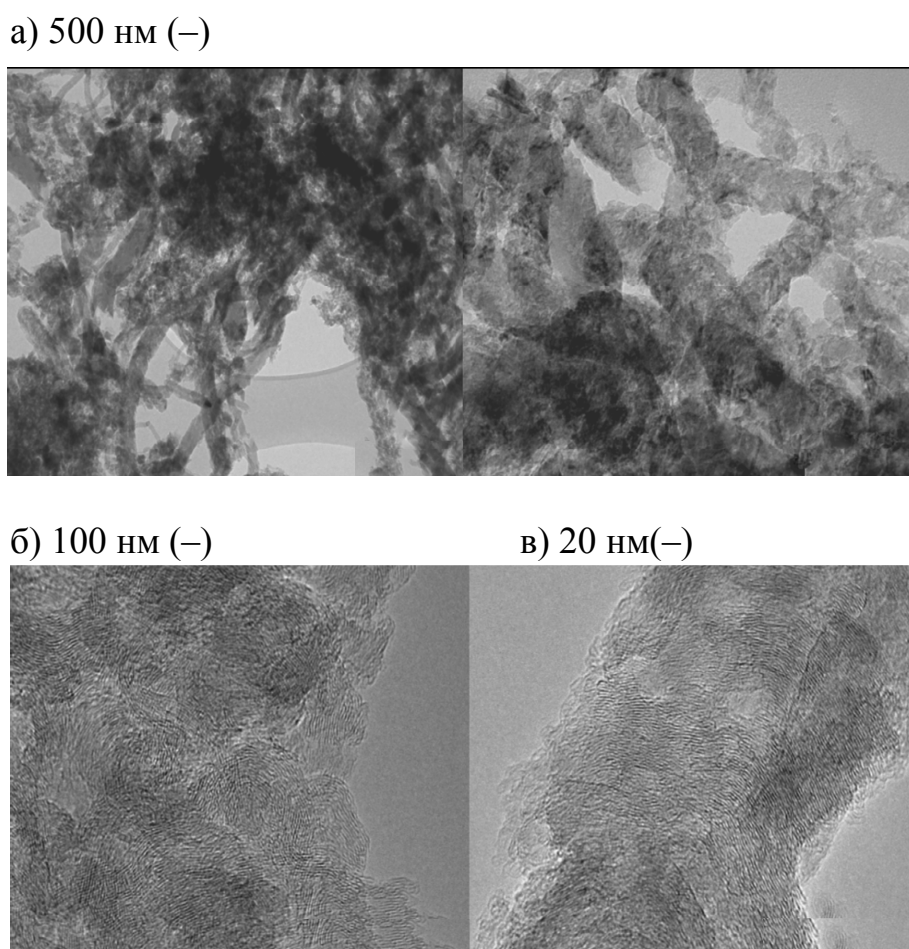


Рис. 6.3. Микрофотографии исходных УНВ после обработки в планетарной мельнице

Электрохимическая обработка не приводит к агломерации волокон, сохраняется ориентация графеновых слоев, волокна остаются достаточно длинными, удаляются частички катализатора (рис. 6.4). Из использован-

ных методов электрохимическая обработка воздействует на УНВ наименее агрессивно.

а) 500 нм (–)

б) 20 нм (–)

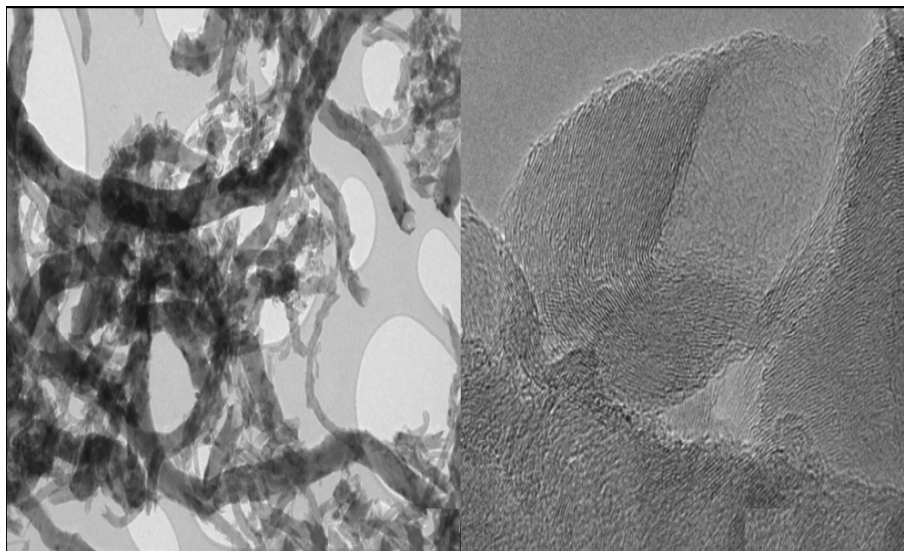


Рис. 6.4. Микрофотографии УНВ после электрохимической обработки

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Наряду с углеродом и кислородом в образцах, подвергнутых механическому измельчению, обнаружен никель (катализатор) в окисленном состоянии. В образцах, подвергнутых электрохимической обработке, – сера. Электрохимически обработанные образцы характеризуются наибольшим содержанием углерода в sp^2 гибридизации (т.е. C–C связи в структуре графена), достаточно большое содержание кислорода $O/C = 0,062$, что наряду с окислением, вероятно, обусловлено включением серы в виде сульфатных групп. Можно предположить, что кислород находится в виде CO_x фрагментов и сульфатных групп, не исключено образование интеркаляционных соединений. Сравнительный анализ спектров C1s исходных и функционализированных образцов УНВ позволяет сделать вывод о том, что химически связанный кислород на поверхности волокон может быть обусловлен наличием эфирных, спиртовых и кетонных форм углерода [157].

Раман-спектроскопия. Результаты исследований с помощью Раман-спектроскопии свидетельствуют о преимуществах электрохимической функционализации УНВ с позиций разупорядочивания структуры материала. Наибольшая деструкция УНВ характерна для механически обработанных образцов. Значительно разупорядочивает структуру нановолокон обработка в азотной кислоте. Электрохимическая обработка наиболее «мягко» воздействует на структуру УНВ, обеспечивая значительное количество функциональных групп. Важным вопросом является выход материала после соответствующей обработки. Так при мехактивации он со-

ставляет 50 %, при обработке в азотной кислоте – 84 %, при электрохимической модификации – 100 %.

Термоокислительная стабильность эпоксидуглеродных композиционных материалов на основе УНВ. Результаты исследования термической стабильности эпоксидуглеродных композитов показали, что добавление обработанных химически и электрохимически функционализированных УНВ значительно повышает их термоокислительную стабильность. Причем образцы композитов с необработанными и обработанными механически УНВ резко теряют массу после 300 °С, в то время как образцы с химически и электрохимически активированными УНВ более стойки. Очевидно, функционализация поверхности нановолокон и их высокоразвитая поверхность приводят к образованию химических связей между поверхностными группами УНВ и молекулами эпоксидной смолы.

В заключение следует отметить, что из 4-х видов обработки наноуглеродных волокон (мехактивация, химическая в азотной и уксусной кислотах, электрохимическая) наиболее эффективной является электрохимическая. Электрохимическая функционализация в растворах серной кислоты, а также в растворе серной кислоты с добавлением сульфата аммония наряду со значительным увеличением кислорода на поверхности волокон (за счет спиртовых, эфирных, кетонных и сульфатных групп) обеспечивает 100%-й выход материала, практически не разрушая материал, не разупорядочивает структуру УНВ, значительно повышает термическую стабильность эпоксидных композитов с добавлением УНВ.

Наряду с результатами, представленными выше, были проведены дополнительные исследования по функционализации УНВ электрохимическим методом в растворах, содержащих $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Результаты исследования УНВ после электрохимической активации представлены в табл. 6.1. Для сравнения в таблице представлены данные по химической обработке УНВ в растворах азотной и уксусной кислот, полученные ранее, а также результаты обработки УНВ в сернокислом растворе $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Выбор последнего реагента обусловлен большим окислительно-восстановительным потенциалом $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$, а также результатами наших исследований по окислению Ce^{+3} , которые представлены в разд. 5.3. В результате исследований установлено существенное влияние церия на модификацию свойств УВМ (низко- и высококарбонизованных) – существенное уменьшение электропроводности, увеличение массы, что свидетельствует об образовании поверхностных кислородсодержащих групп на поверхности волокон УВМ.

Таблица обработки УНВ: химическая в HNO_3 , CH_3COOH , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, анодная в CH_3COOH , анодная в H_2SO_4 , анодная в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, катодная – анодная в $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. По количеству образовавшихся кислородных соединений (функциональных групп) способы обработки расположены в

следующей последовательности: химическая обработка в CH_3COOH , химическая обработка в HNO_3 , химическая обработка в $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, анодная обработка в H_2SO_4 , катодная – анодная обработка в $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Величина потери массы образцов углеродных материалов при нагревании (ДТА анализ) свидетельствует о количестве функциональных групп, образовавшихся при химической и электрохимической обработке (УВМ УНТ УНВ). Катодная – анодная обработка приводит к наибольшему изменению массы УНВ, следовательно, наибольшему количеству образовавшихся функциональных групп (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Сравнение различных методов обработки углеродных материалов

| Образец | Потери массы при нагревании в инертной среде, масс. % | $I(D)/I(G)$ |
|---|---|-------------|
| УНВ, исходный | 1,01 | 0,99 |
| УНВ, анодная обработка в 0,1 н растворе H_2SO_4 | 3,77 | 1,254 |
| УНВ, анодная обработка в 0,1 н растворе HNO_3 | – | 1,344 |
| УНВ, химическая обработка в 6 М растворе HNO_3 , 120 мин | 2,88 | 1,514 |
| УНВ, химическая обработка в концентрированной CH_3COOH , 120 мин | 2,16 | – |
| УНВ, анодная обработка в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | – | 1,466 |
| УНВ, катодная + анодная обработки в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ | 4,6 | 1,481 |
| УНВ, обработка в 0,05 н растворе $\text{Cs}(\text{SO}_4)_2$, без поляризации | 2,92 | – |

Как видно из таблицы, наибольшее количество групп образовалось в образце с использованием комбинации анодной и катодной обработок (увеличение количества групп на $\sim 3,6$ масс. %).

По спектрам комбинационного рассеивания следует отметить, что электрохимическая обработка, в большинстве своем, более эффективна – образуется большое количество групп при незначительном увеличении уровня дефектности. Для сравнения – простая химическая модификация азотной кислотой приводит к повышению уровня дефектности при незначительном образовании поверхностных групп.

Интересны также свойства КР (РАМАН) спектров электрохимически обработанных образцов (табл. 6.2).

Следует отметить, что пик G всех электрохимически обработанных образцов сдвинут вправо относительно исходного образца; пики G химически обработанных образцов сдвинуты, как правило, влево. Очевидно, этот эффект связан с различным воздействием химической и электрохимической функционализации на изменение структуры и дефектности материала УНВ, что подтверждает приведенные выше результаты. Т.е. химическая обработка оказывает более деструктивное воздействие на УНВ.

Т а б л и ц а 6.2

Результаты анализа комбинационного рассеивания различных методов обработки углеродных материалов

| Образец | Положение пика D , см ⁻¹ | Положение пика G , см ⁻¹ | Площадь пика D | Площадь пика G | Ширина пика D | Ширина пика G | $I(D)/(G)$ |
|--|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------|
| УНВ, исходный | 1343,98 | 1571,03 | 2116,36 | 1629,81 | 59,44 | 45,47 | 0,9934 |
| УНВ, химическая обработка в 6 М растворе HNO ₃ , 120 мин | 1341,73 | 1,514 | 3,70 | 1562,52 | 645,45 | 121,88 | 66,58 |
| УНВ, анодная обработка в 0,1 н растворе H ₂ SO ₄ | 1345,17 | 1574,83 | 2034,26 | 1182,47 | 84,13 | 61,36 | 1,254 |
| УНВ, анодная обработка в 0,1 н растворе HNO ₃ | 1343,58 | 1575,75 | 1960,04 | 1163,45 | 66,57 | 53,11 | 1,344 |
| УНВ, катодная + анодная обработки в растворе (NH ₄) ₂ SO ₄ +H ₂ SO ₄ | 1341,49 | 1576,47 | 3655,54 | 1791,53 | 85,38 | 61,98 | 1,481 |
| УНВ, анодная обработка в (NH ₄) ₂ SO ₄ | 1342,22 | 1575,52 | 21622,4 | 11959,6 7 | 77,26 | 62,64 | 1,466 |

Интересны результаты определения **химическим методом** функциональных (поверхностных) групп электрохимически активированных наноуглеродных волокон (табл. 6.3). Предварительно УНВ были обработаны в растворе концентрированной серной кислоты в течение трех часов при температуре 180 °С. При этом общее количество поверхностных групп составляло 0,034 мг-экв/г материала. Учитывая сложность определения функциональных групп химическим методом, были проведены выбороч-

ные специальные опыты на основании ранее полученных результатов методами Раман-спектроскопии, рентгеновского микроанализа. Условия проведения опытов – составы растворов, токовый режим выбирались, исходя из многочисленных результатов, полученных нами при электрохимической модификации УВМ, в том числе описанных в настоящей монографии в разд. 1.1–1.4.

Сложность определения состояла в отделении электрохимически обработанных нанотрубок от раствора (использовались специальные фильтры, в том числе биологические) и последующего титрования полученного раствора. Определение поверхностных кислородсодержащих групп на исходных УНВ и образовавшихся в результате электрохимической обработки осуществлялось по описанной выше методике (разд. 3).

Т а б л и ц а 6.3

Количество и состав поверхностных групп (n), определенных химическим методом, после электродной поляризации УНВ

| Номер опыта | Условия электродной поляризации | | | n , мг-экв/г | |
|-------------|---------------------------------|------------------------|-----------|----------------|---------------|
| | Поляризация | i , А/м ² | t , мин | Общее | Карбоксильные |
| 1 | Исходный образец | | | 0,034 | 0 |
| 10 | Катодная | 1000 | 5 | 0,391 | 0,10 |
| | Анодная | | 20 | | |
| 11 | Катодная | 1000 | 5 | 0,24 | 0,15 |
| | Анодная | | 20 | | |
| 12 | Катодная | 1000 | 5 | 0,14 | 0,012 |
| | Анодная | | 20 | | |
| 13 | Катодная Анодная | 1000 | 5 | 0,20 | 0,054 |
| | | 1000 | 20 | | |
| | | 500 | 10 | | |

П р и м е ч а н и е . Опыты 10, 11 – электродная обработка в растворе H₂SO₄ – 25 г/л; (NH₄)₂SO₄ – 80 г/л; опыты 12, 13 – электродная обработка в растворе CH₃COONH₄ – 100 г/л.

Результаты определения поверхностных групп химическим методом показали, что: 1) электрохимическая обработка способствует значительному образованию функциональных групп (более чем на порядок), образуются карбоксильные группы, которые в исходных образцах не обнаружены; 2) общее количество функциональных групп и доля в них карбоксильных зависят от состава исходного раствора и условий электролиза (габаритной плотности тока и времени электролиза); 3) наибольший эффект по-

лучен при циклической катодно-анодной поляризации УНВ в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Таким образом, химический анализ функциональных групп (фенольных и карбоксильных) хорошо согласуется в результатами, полученными физическими методами, приведенными выше, и подтверждает высокую эффективность электрохимической функционализации наночуглеродных материалов.

6.1.2. Углеродные нанотрубки

В данном разделе рассмотрены результаты, полученные на наночуглеродных трубках, для изготовления которых в качестве катализатора использовались частички железа. С целью функционализации поверхности углеродных нанотрубок (УНТ), они обрабатывались в смеси концентрированных кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 3 : 1$ при ультразвуковом перемешивании с последующей выдержкой при температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$. После дальнейшей тщательной промывки в дистиллированной воде нанотрубки высушивали в вакуумной печи при $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Электрохимическую обработку осуществляли в $0,25\text{ M}$ растворе H_2SO_4 в течение $20\text{--}25$ минут. После промывки в дистиллированной воде до pH, соответствующей этой воде, УНТ высушивали при комнатной температуре до постоянного веса. Следует отметить, что в отличие от химической обработки, масса УНТ при электрохимической обработке возрастала на $(5\text{--}10)\%$.

Анализ исходных и функционализированных нанотрубок осуществляли методом Раман-спектроскопии, а также с помощью электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа. С использованием функционализированных нанотрубок были изготовлены эпоксидноуглеродные композиты, и проведены их прочностные испытания.

Равномерное распределение углеродных нанотрубок в композите осуществляли ультразвуковым перемешиванием полимерной массы, полученную смесь подвергали вакуумированию с целью удаления газовых пузырьков. Содержание нанотрубок в композите составляло $0,2\%$ (масс.).

Данные Раман-спектроскопии показали, что исходные УНТ характеризуются наличием графеновой составляющей, малым количеством однослойных нанотрубок, наличием аморфных и деструктурированных фаз (неупорядоченных структур).

Электронно-микроскопические исследования показали, что исходные УНТ характеризуются большим разбросом их диаметров от единиц до сотен нанометров, что подтверждает наличие, наряду с многослойными, однослойных нанотрубок. Во внутренних полостях отмечено наличие частичек катализатора (Fe) (рис. 6.5).

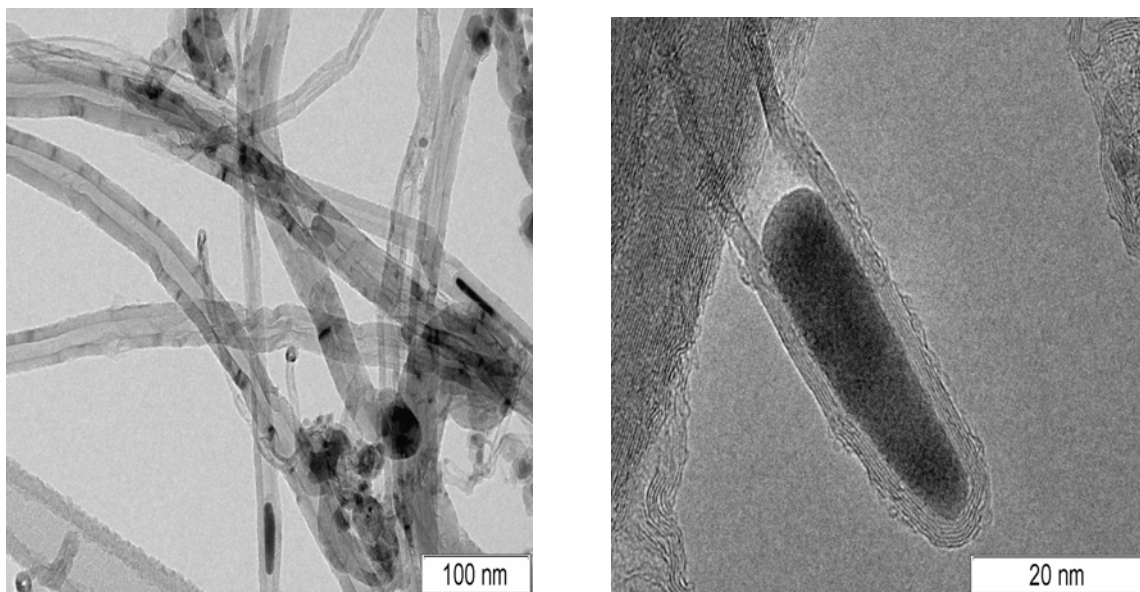


Рис. 6.5. Исходные нанотрубки: структура и их окончания

После химической обработки нанотрубки подвергаются разрушению, наиболее значительно – крупные нанотрубки. Растворяются окончания нанотрубок, причем количество аморфной фазы намного возрастает относительно сходных образцов (рис. 6.6).

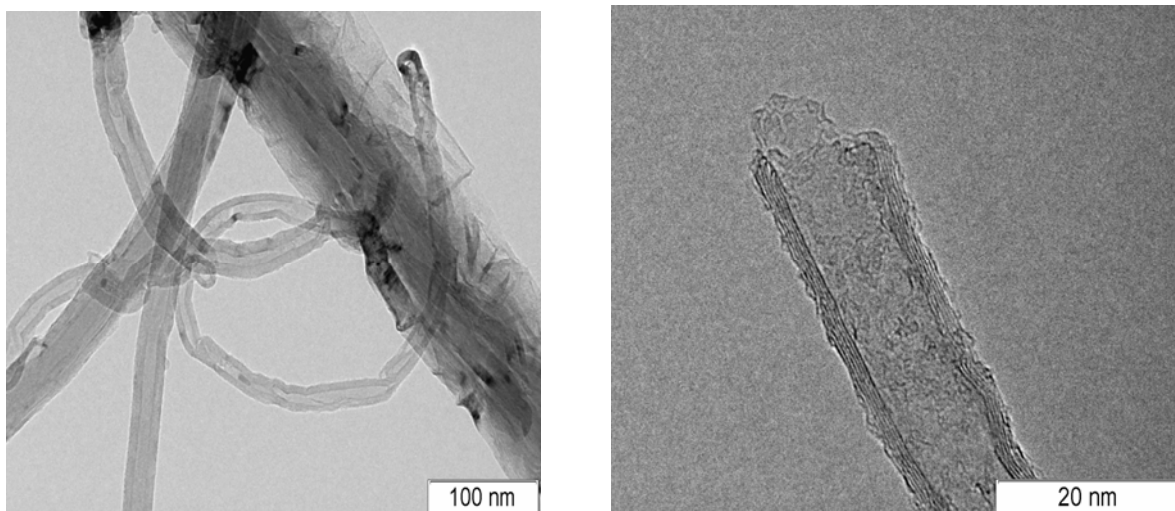


Рис. 6.6. Химически функционализированные нанотрубки и их окончания, содержащие аморфизированные участки

Интересные результаты отмечены при электрохимической обработке. Происходит «перестраивание» слоев с образованием своеобразных «кошечек», которые остаются в составе единой нанотрубки и оканчиваются замкнутыми полусферами (рис. 6.7). Химическая обработка приводит к увеличению числа открытых нанотрубок. Электрохимическая обработка «залечивает» открытые концы нанотрубок, которые смыкают поврежденные слои.

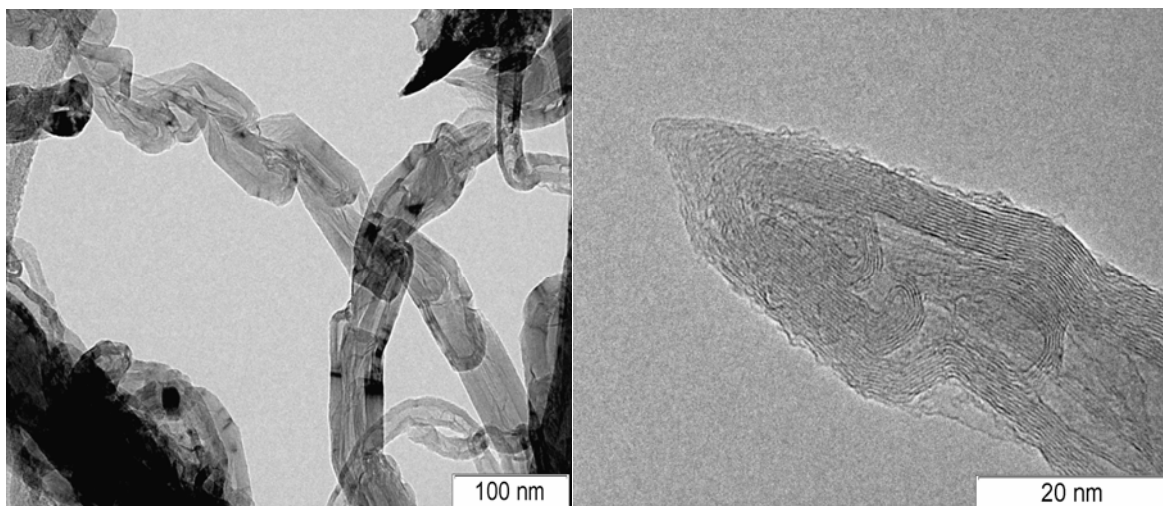


Рис. 6.7. Электрохимически функционализированные нанотрубки и их окончания, содержащие «косички» и «залеченные» края

Микрорентгеновский анализ свидетельствует о появлении кислорода и серы на поверхности УНТ. Это является доказательством образования поверхностных соединений углерода с кислородом и возможности образования интеркаляционных соединений с сульфогруппами. Аналогичные данные были получены на УВМ и УНВ, при этом выявлено образование карбоксильных групп, улучшающих адгезионные свойства УМ.

Прочностные испытания эпоксидноуглеродных композитов на основе исходных УНТ и модифицированных химическим и электрохимическим методами показали, что: 1) использование химически модифицированных УНТ приводит к уменьшению предела прочности композита; 2) использование электрохимически модифицированных УНТ повышает прочностные показатели композита. Структурные исследования УНТ исходных и функционализированных химическим и электрохимическим методами, а также прочностные испытания эпоксидноуглеродных композитов на основе УНТ показали, что поверхностные свойства УНТ зависят от способа их обработки и значительно влияют на свойства композитов на их основе.

Результаты исследований свидетельствуют о перспективности электрохимической функционализации УНВ и УНТ по пути расширения использования различных электролитов и режимов процесса. Очевидно, что использование электрохимической функционализации может оказать влияние не только на прочностные свойства композитов с наноуглеродными материалами.

6.2. Нанесение на поверхность электрохимически активированных нанокуглеродных материалов металлов и их соединений

Углеродные нановолокна (УНВ) и углеродные нанотрубки (УНТ) находят применение в процессах, связанных с нанесением на их поверхность металлов и их соединений: суперконденсаторы, катализаторы, композиционные материалы [125, 136, 139].

Одним из возможных методов нанесения металлов и их соединений на поверхность УНВ и УНТ является электрохимический. Преимущество электрохимических методов заключается в возможности тонкого управления процессом за счет режима электролиза, состава электролита, токового и гидродинамического режимов, а также конструкционного оформления электродной системы.

Серьезной проблемой при нанесении металлов на углеродные материалы, в том числе на нанотрубки и нановолокна или при непосредственном использовании их в композиционных материалах, является обеспечение хорошей адгезии с поверхностью углеродного материала. Для этих целей используют различные методы активации их поверхности, в том числе химические методы. При этом применяют сильные окислители, например, концентрированные кислоты (серную, азотную или их смеси), что приводит к значительной потере массы углеродных наноматериалов. Как показано выше и следует из [30, 136, 139], представляет научный и практический интерес применение электрохимических методов не только с целью электродной обработки углеродных наноматериалов, но и нанесения на их поверхность металлов и их соединений. Электрохимические методы показали свою перспективность для решения аналогичных задач с электродами из углеродных волокнистых материалов [14, 15, 28, 29, 34, 39, 40, 50, 62, 64, 66].

Исследования по электрохимической модификации и нанесению металлов проводились на нановолокнах и нанотрубках. С целью предварительной активации поверхности наноматериалов они подвергались электрохимической функционализации с использованием результатов исследований, приведенных в предыдущем разделе. После электрохимической поляризации образцы УНВ и УНТ тщательно отмывались дистиллированной водой от фонового электролита. Осаждение металлов осуществлялось из электролитов, применяемых в гальваническом производстве со значительно более низкой концентрацией ионов металлов в растворе.

Результатами выполненных исследований показана возможность нанесения на УНВ и УНТ меди, никеля, диоксида марганца электролизом и электросорбцией из водных растворов электролитов. Приведенные на рис. 6.8 и 6.9 микрофотографии осадков меди и никеля свидетельствуют об

эффективности использования электрохимических методов для осаждения металлов на УНТ.

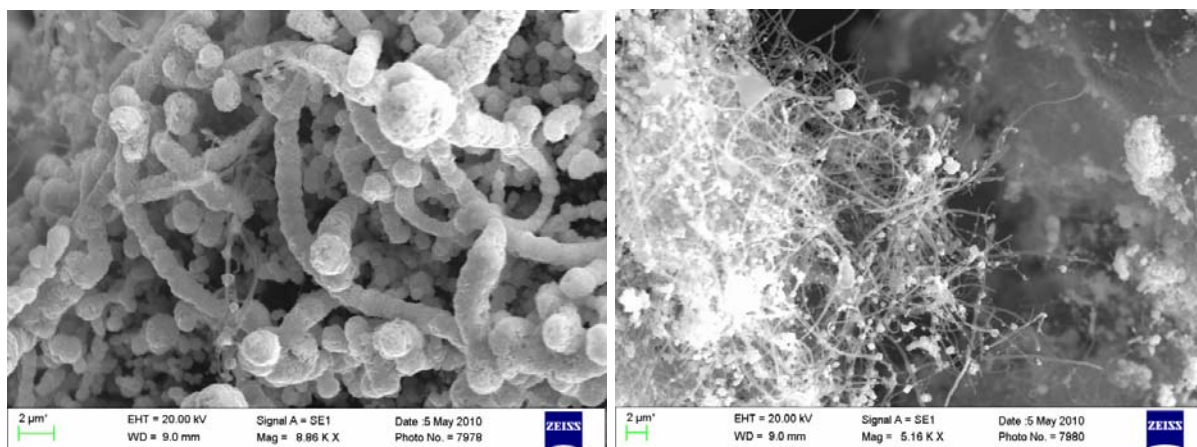


Рис. 6.8. Микрофотографии нанотрубок с электролитически осажденной медью

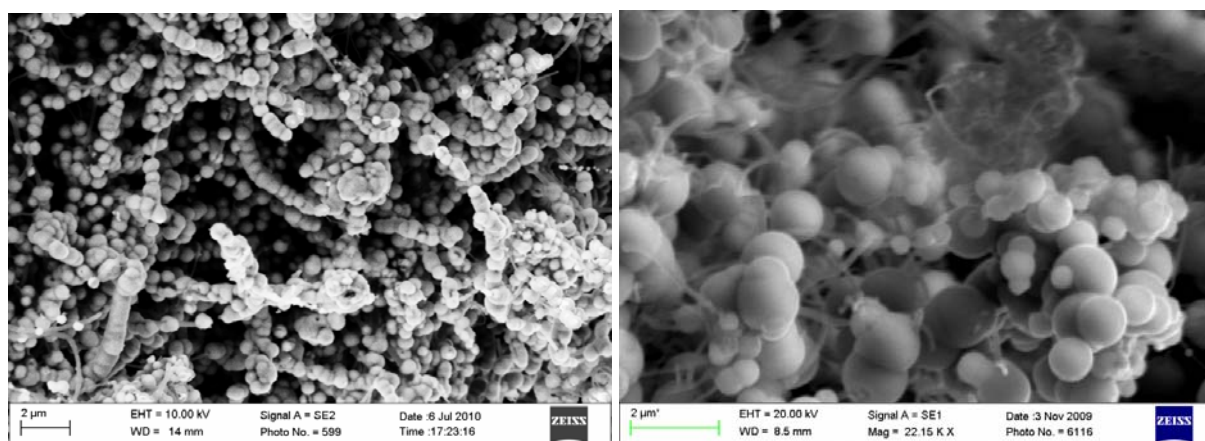


Рис. 6.9. Микрофотографии нанотрубок с осадком никеля

Как видно из рис. 6.8 и 6.9, осадок металла может полностью или частично закрывать поверхность наноматериала. Хорошее сцепление осадка с поверхностью УНТ обеспечивается за счет предварительной функционализации поверхности УНТ электролизом в растворе электролита.

Интересным представляется сравнение морфологии осадка меди, осажденной электролитически на УНТ и углеродный волокнистый материал (УВМ) (рис. 6.10). На УВМ четко видны кристаллы меди различных размеров, в то время как на УНТ кристаллической меди не обнаруживается. Это, видимо, свидетельствует о существенном влиянии размера углеродного материала, на который электролитически осаждается металл, на морфологию осадка.

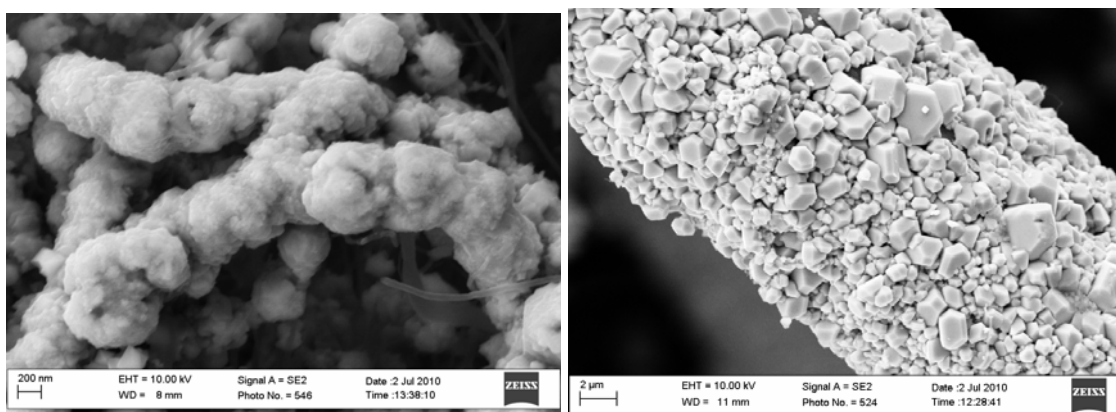


Рис. 6.10. Микрофотографии УНТ и углеродного волокнистого материала с электролитически осажденной медью

Функционализация поверхности УНВ и УНТ электролизом в растворе серной кислоты позволила существенно увеличить содержание кислорода на поверхности наноматериалов (данные микрорентгеноспектрального анализа), что и обеспечило хорошее сцепление осадка с поверхностью углеродного материала. Наряду с повышением содержания кислорода обнаружено присутствие серы, что свидетельствует об образовании интеркаляционных соединений в поверхностном слое УНР.

Очевидно, что для получения осадков различных металлов и их соединений определенных размеров и сплошности покрытия на поверхности УНВ и УНТ необходимо проведение специальных теоретических исследований, включающих физико-математическое моделирование как самого электрохимического процесса, так и конструкции электрохимического реактора, проведение электрохимических исследований с целью изучения закономерностей электрохимических процессов на УНВ и УНТ, определение особенностей электродных процессов на УНВ и УНТ в совокупности с конструкционным оформлением электрохимического процесса.

Результаты уже проведенных исследований свидетельствуют о перспективности электрохимического воздействия на УНВ и УНТ как с целью нанесения на их поверхность металлов и их соединений, так и функционализации их поверхности и получения интеркаляционных соединений [4, 30, 40, 62, 63, 70, 122].

Электроды из нановолокон и нанотрубок, используемые в виде электродов, представляют собой трехмерную электродную систему. Для теоретического описания окислительно-восстановительных процессов в проточных трехмерных электродах, в частности, электродах из волокнистых углеродных материалов, используются методы физико-математического моделирования. Приведенные в [26, 90, 91, 98, 99, 101–104, 106, 108] и настоящей монографии математические модели могут быть использованы для исследования процессов электроосаждения металлов на наноуглеродные материалы. Очевидно, что при решении этих задач, а также задач оптимального управления этими процессами необходимо учитывать специ-

фику УНВ и УНТ, обусловленную их малыми размерами, что, очевидно, может сказаться на кинетике и гидродинамике электродных процессов.

Таким образом, применение электрохимических методов для электрохимической активации и функционализации (УНВ) и (УНТ), а также нанесения на их поверхность металлов и их соединений является перспективным направлением, связанным с разработкой современных наноматериалов. Процессы нанесения на УНВ и УНТ меди, никеля, дигидроксида марганца посредством электролиза и электросорбции из водных растворов электролитов, принципиальная возможность которых показана в данном разделе, позволяют получать наноматериалы с заданными свойствами, а разработка и использование математических моделей – оптимизировать процессы их получения.

7. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА ПРОТОЧНЫЕ ТРЕХМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Одним из важных вопросов теории и практики электрохимических процессов с ПТЭ является изучение закономерностей электролиза в динамике, что особенно актуально при электроосаждении металлов. При этом происходит неоднородное изменение свойств электродного материала (электропроводности, реакционной поверхности, пористости) и условий электролиза в результате изменения локальных скоростей потока раствора, поляризации, локальных плотностей парциальных токов. Наряду с обширными исследованиями, выполненными на электродах с постоянной по толщине электрода исходной электропроводностью, крайне мало уделялось внимания процессам на электродах с переменной по толщине электрода исходной электропроводностью.

Основная часть работ, выполненных на УВЭ с непостоянной по толщине исходной электропроводностью, были расчётными с использованием методов математического моделирования, экспериментальные исследования выполнены на ферри-ферроцианидной системе, без осаждения металла. В данных работах не учитывалось изменение параметров ПТЭ и условий электролиза в результате осаждающегося металла, рассмотрен малый набор условий ведения процесса электролиза и исходных профилей электропроводности электрода [90, 103, 104, 117, 118]. Поэтому изучение динамики электроосаждения металлов на ПТЭ из УВМ как с постоянной по толщине электрода исходной электропроводностью, так и на электродах с переменной по толщине электрода исходной электропроводностью (с градиентом электропроводности) представляет несомненный научный и практический интерес [13].

Одной из первых экспериментальных работ по осаждению металлов на УВМ с переменной по толщине электропроводностью, видимо, следует считать нашу работу [25]. Показано, как при электроизвлечении золота из оксалатных растворов, применяемых в электронной промышленности, используя электроды с градиентом электропроводности по толщине электрода, можно существенно влиять на показатели процесса: равномерность осаждения металла по толщине электрода, его выход по току и степень извлечения.

Осаждение металла или электродная обработка УВМ (без осаждения металла в индифферентном электролите), как было показано выше, приводит к образованию профиля электропроводности по толщине электрода.

Очевидно, что только наличие экспериментальных и расчетных данных о динамике электроосаждения металлов на электроды с постоянной и пе-

ременной по толщине электропроводностью позволит более квалифицированно рассматривать вопросы оптимального управления функционированием таких электродов. Естественно также, что такие исследования предполагают варьирование условий электролиза (габаритной плотности тока, скорости протока раствора сквозь объем электрода, взаимного расположения векторов тока и скорости протока раствора), использование УВМ с различными исходными свойствами. Приведенные ниже результаты экспериментальных исследований выполнены при электроосаждении меди, что обусловлено рядом причин, одна из которых – близкие значения перенапряжения выделения меди и водорода на углеродных материалах. Это позволило свести к минимуму влияние этого фактора, важного при электроосаждении металлов на УВМ. Рассмотрена также динамика совместного электроосаждения золота и серебра их серноокислого тиомочевинного раствора, используемого в гидрометаллургии золота и серебра и в ювелирной промышленности.

7.1. Динамика электроосаждения одного металла на электроды из углеродных волокнистых материалов

7.1.1. Электроды с исходной постоянной электропроводностью по толщине электрода

Эффективность электрохимических процессов с использованием электродов из УВМ зависит от свойств материала, состава раствора и условий ведения процесса электролиза (габаритной плотности тока, скорости протока раствора, взаимного расположения векторов тока и скорости протока раствора) и схемы организации процесса [10–12, 14, 21, 23–26, 29, 31, 36, 38–43, 47, 50–54, 60, 61, 64, 66–69, 71, 72, 84–87, 90, 91, 97–104, 106–110]. Осаждение металла на УВМ сопровождается изменением его исходных свойств (реакционной поверхности, пористости); происходит изменение линейной скорости протока раствора через электрод и коэффициента массопереноса. Поэтому важным и детально не изученным вопросом является исследование влияния изменения этих параметров на динамику электроосаждения металла, его распределение по толщине электрода, и показатели процесса электролиза (выход металла по току и скорость осаждения металла) в зависимости от времени электролиза.

В данном разделе приведены результаты экспериментальных исследований динамики осаждения меди и показателей процесса электролиза (распределения металла по толщине электрода, выхода металла по току и скорости его осаждения) на примере электроосаждения меди из серноокислого электролита на углеродные волокнистые электроды с постоянными по

толщине исходными свойствами, в зависимости от габаритной плотности тока и скорости протока раствора.

В работе использована следующая схема организации процесса электролиза: подвергаемый электролизу раствор, содержащий (г/л): $\text{Cu} - 0,16$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 25$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 80$, объемом 250 мл, циркулировал с постоянной скоростью между ёмкостью и электролитической ячейкой, последовательно проходя через катодное и анодное пространства ячейки. Удельная электрическая проводимость раствора 0,1 См/см. Для поддержания концентрации ионов меди в растворе в заданном интервале ($C_{\text{Cu}} = 0,16 \pm 0,03$ г/л) в процессе электролиза в ёмкость добавляли основной электролит меднения (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 170$; $\text{H}_2\text{SO}_4 - 25$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 80$, – через каждые 3–90 минут, в зависимости от скорости осаждения меди. Общий объём электролита при этом поддерживали постоянным. Максимальное время электролиза для большинства экспериментов определялось заполнением части электрода осаждающимся металлом, приводящим к существенному снижению скорости протока раствора. Концентрацию ионов меди в растворе определяли полярографическим методом на установке с электродным датчиком с обновляемым в исследуемом растворе графитовым микроэлектродом [93].

Электроосаждение меди проводили в гальваностатических условиях. Катод толщиной 6 мм состоял из 5 слоёв УВМ, анод – платиновая проволока, токоподвод – пластина из перфорированного титана, покрытая тонким слоем меди. Использовали схему тыльной, по отношению к противоэлектроду, подачи раствора в электрод с тыльным токоподводом. Сторона электрода, прилегающая к перфорированному токоподводу, называется далее тыльной, близлежащая к аноду – фронтальной. Конструкция электрохимической ячейки аналогична приведенной на рис. 5.14.

Электрод до и после электролиза промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы. Массу металла, выделившегося на каждый слой, определяли по разнице в массе слоя УВЭ до и после электролиза. Для каждого эксперимента набирали новый электрод. Динамику электроосаждения меди на углеродные волокнистые электроды изучали в зависимости от: 1) удельной электрической проводимости электрода (См/см: 0,015; 0,1; 0,46), которая была меньше, равна и больше проводимости раствора; 2) габаритной плотности тока (i , А/м²: 500, 1500, 2500); 3) объёмной скорости протока раствора (m_v , мл/с·см²: 0,1; 0,4; 1,0). Свойства материалов, составляющих УВЭ, приведены в табл. 7.1. Все исследования выполнены на отечественных материалах. Процесс электроосаждения меди на электрод характеризовался следующими параметрами: масса выделившейся меди, отнесённая к массе слоя электрода ($m_{\text{Cu}}/m_{\text{УВМ}}$), скорость осаждения меди ($V_{\text{ос}}$, мг/мин·см²; уравнение (7.1)), выход её по току (V_T , %; уравнение (7.2)), среднеквадратичное отклонение ($H_{\text{ск}}$; уравнение

(7.3)) – величина, характеризующая распределение осадка меди по толщине электрода.

$$U = \frac{m_{\text{Cu}}}{\tau \cdot S_{\text{эл}}}, \text{ мг/мин} \cdot \text{см}^2; \quad (7.1)$$

$$B_{\text{T}} = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot F}{I \cdot M_{\text{эк}} \cdot \tau}, \text{ \%}; \quad (7.2)$$

$$H_{\text{ск}} = \sqrt{\frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 (m_{\text{Cu}i} - m_{\text{Cu ср}})^2}, \quad (7.3)$$

- где m_{Cu} – масса меди, выделившаяся на электроде, мг;
 τ – время электролиза, мин;
 $S_{\text{эл}}$ – габаритная площадь сечения электрода, равная 1 см^2 ;
 F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль ;
 I – ток, при котором вели электролиз, А;
 $M_{\text{эк}}$ – молярная масса эквивалента меди, равная $31,8 \text{ г/моль}$;
 $m_{\text{Cu ср}}$ – масса меди, в среднем выделившаяся на слой электрода, мг;
 $m_{\text{Cu}i}$ – масса меди на каждом слое электрода, мг.

Соотношение электрических проводимостей электрода ($\kappa_{\text{э}}$) и раствора ($\kappa_{\text{р}}$) влияет на распределение потенциала, следовательно, на распределение электрохимического процесса по толщине электрода. Металл, осаждаясь на УВЭ, с первых минут электролиза меняет проводимость электрода, что может оказать влияние на дальнейшее распределение металла и показатели процесса электролиза. Кристаллы меди (рис. 7.1) постепенно разрастаются и соединяются между собой, образуя непрерывный высокоэлектропроводный слой металлического осадка.

Т а б л и ц а 7 . 1

Свойства углеродных волокнистых материалов [41, 64]

| Марка материала | Удельная электрическая проводимость, κ , См/см | Радиус волокна r , мкм | Удельная реакционная поверхность, | | Пористость, ε | Удельный вес, P , г/см ³ | Плотность волокна, ρ , г/см ³ |
|-----------------|---|--------------------------|--|---|---------------------------|---------------------------------------|---|
| | | | отнесённая к массе образца, $S_{\text{рм}}$, см ² /г | отнесённая к объёму образца, $S_{\text{рв}}$, см ² /г | | | |
| АНМ | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 6,1 | 2500 | 210 | 0,91 | 0,152 | 1,6 |
| ВИНН-250 | 0,1 | 4,5 | 3000 | 270 | 0,92 | 0,110 | 1,8 |
| ВНГ-50 | 0,46 | 6,0 | 1900 | 280 | 0,92 | 0,169 | 1,9 |

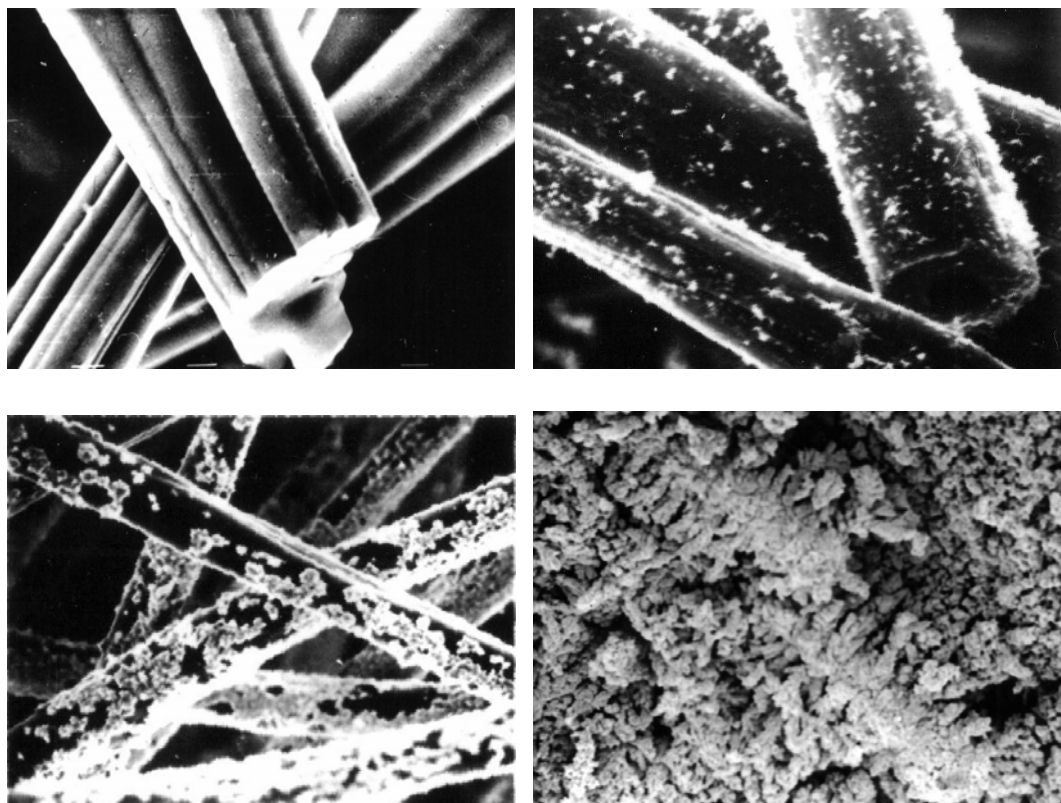


Рис. 7.1. Микрофотографии УВМ последовательно от исходного состояния до «зарастания» металлом

Наряду с этим растущие островки металла, заполняя пространство между волокнами, соединяются между собой и образуют дополнительные пути для прохождения тока. Всё это приводит к увеличению электрической проводимости отдельных частей электрода и, в конечном итоге, – к увеличению проводимости электрода в целом. При осаждении более 3 г меди на 1 г УВМ электрическая проводимость электрода становится больше проводимости раствора, что должно влиять на профиль потенциала, соответственно, осадка меди по толщине электрода.

Эффективность процесса электроосаждения металла на УВЭ зависит от толщины слоя электрода, на котором ионы металла разряжаются на предельном диффузионном токе. Эта толщина зависит от свойств системы электрод – раствор (электрической проводимости УВЭ и раствора, концентрации электроактивного компонента), условий электролиза (габаритной плотности тока, скорости потока раствора), конструкции электродной системы (взаимного расположения векторов тока и скорости потока раствора). Потому рассчитана толщина слоя электрода, на котором ионы меди восстанавливаются на предельном диффузионном токе (L_T , см) [64, 86], в зависимости от массы меди, выделяющейся на УВЭ, с учётом изменения в процессе электролиза электрической проводимости (κ_3), реакционной поверхности (S_p), пористости УВМ (ϵ), линейной скорости потока раствора (v), коэффициента массопереноса (K_m) (рис.7.2) [110].

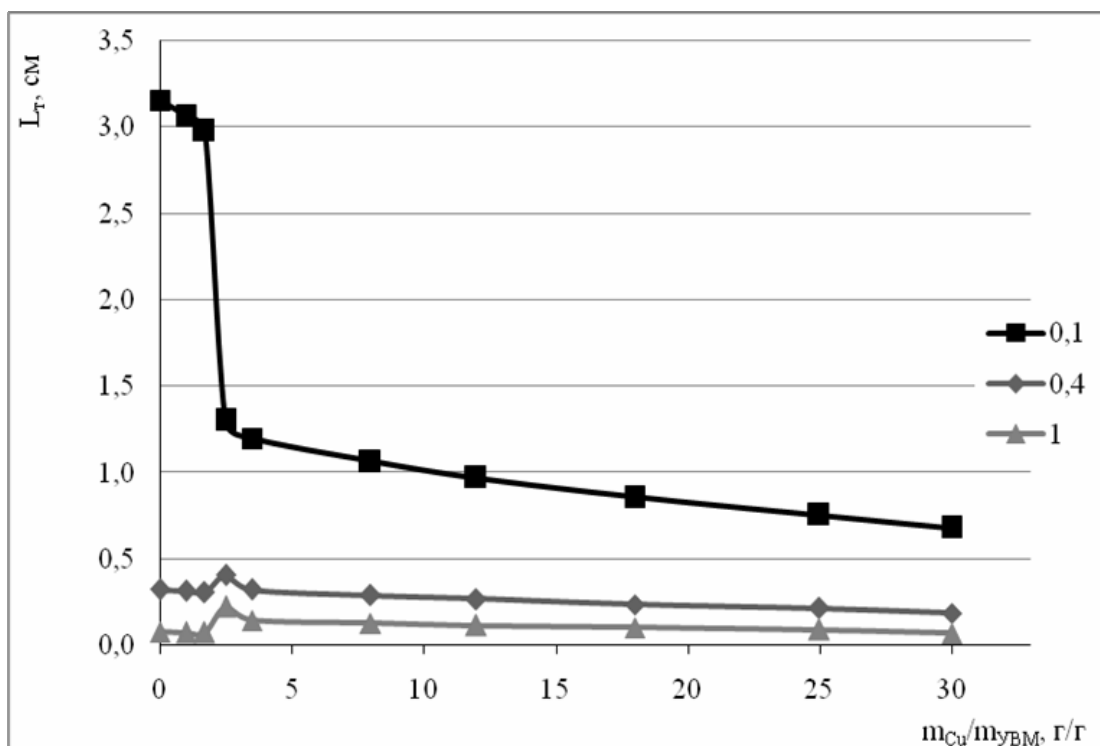


Рис. 7.2. Зависимость толщины электрода, на которой ионы меди восстанавливаются на предельном диффузионном токе, от массы выделившейся меди при различной объемной скорости протока раствора (мл/с·см²). УВМ – АНМ

Из приведённых на рис. 7.2 данных следует, что при $t_v = 0,1$ мл/с·см² на протяжении всего процесса электролиза эта толщина будет превышать толщину электрода, выбранную для исследования (6 мм). В этих условиях $K_m \cdot S_p > t_v$ (табл. 7.2), поэтому при отсутствии предшествующей и/или параллельной разрядки ионов меди реакции следует ожидать локализацию осадка меди на тыльной стороне электрода. При скорости протока раствора 0,4 мл/с·см² к моменту «забивки»¹ электрода металлом L_T уменьшается на ~30% (в начале электролиза $L_T = 0,33$ см), а при скорости протока раствора 1,0 мл/с·см² – на ~15% (в начале электролиза $L_T = 0,08$ см).

Основываясь на литературных данных [26, 42, 43, 64, 104] о распределении электрохимического процесса по толщине пористого электрода, при условиях электролиза, аналогичных использованным в настоящей работе, можно предположить, что в начале электролиза (при $m_{Cu}/m_{УВМ} < 2,5$ г/г) на низкоэлектропроводном электроде ($\kappa_3 < \kappa_p$) следует ожидать локализацию осадка на тыльной стороне электрода, а при $m_{Cu}/m_{УВМ} > 3$ г/г – смещения осадка к фронтальной стороне электрода. Если исходная $\kappa_3 > \kappa_p$, то осадок меди с начала электролиза будет смещён к фронтальной стороне электрода.

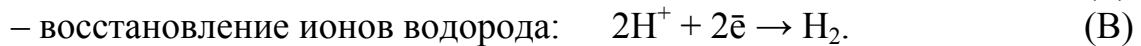
¹ Забивка электрода наступает, когда прекращается проток раствора через электрод или существенно снижается его скорость.

Т а б л и ц а 7.2

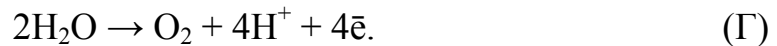
Зависимость $K_m S$ от линейной скорости протока раствора

| Материал электрода | Скорость протока раствора, мл/с·см ² | | | | |
|--------------------|---|-----|-----|-----|------|
| | 0,01 | 0,1 | 0,4 | 1 | 3 |
| ВНГ-50 | 1,1 | 2,4 | 3,9 | 5,3 | 9,4 |
| ВИНН-250 | 1,0 | 2,3 | 3,7 | 5,1 | 9,1 |
| АНМ | 1,2 | 2,6 | 4,3 | 5,9 | 10,4 |
| КНМ-450 | 0,9 | 2,1 | 3,5 | 4,8 | 7,1 |

В зависимости от состава раствора, на катоде из УВЭ могут протекать две и более параллельных реакции. В нашем случае, в зависимости от профиля потенциала по толщине электрода, на катоде могут реализовываться следующие реакции:



Восстановление ионов меди и кислорода может осуществляться на предельном диффузионном токе по всей толщине электрода или на его части. Очевидно, что более электроположительная реакция (в нашем случае, реакция А) протекает при входе раствора в электрод. На аноде происходит реакция окисления воды:



Так как исследуемый раствор циркулирует между электролитической ячейкой и ёмкостью, то за счёт реакции (Г) концентрация кислорода в растворе может возрасти относительно равновесной с кислородом воздуха, следовательно, может увеличиться доля тока, приходящаяся на реакцию (А). Концентрация кислорода в растворе будет зависеть от скорости протока раствора и габаритной плотности тока. Из катодных поляризационных кривых, характеризующих электродные процессы на графитовом дисковом электроде в растворе, циркулирующем между ячейкой и ёмкостью, следует, что величина плотности тока, соответствующая площадке предельного тока восстановления кислорода, изменялась в интервале 0,75–1,1 мА/см², относительно 0,7 мА/см² для исходного раствора.

Реакция восстановления кислорода (А) может влиять как на характер распределения осадка меди по толщине электрода, так и на количественные показатели процесса электроосаждения меди. Поэтому была рассчитана толщина электрода, на которой восстанавливается весь растворённый в электролите кислород (L_{O_2}) в зависимости от скорости протока раствора и габаритной плотности тока (рис. 7.3). Если принять концентрацию раство-

рённого в электролите кислорода ~ 10 мг/л [137], то увеличение m_v от 0,1 до 1,0 мл/с·см² и уменьшение габаритной плотности тока от 2500 до 500 А/м² увеличивает L_{O_2} от 0,3 до 6 мм и больше, при этом кислород восстанавливается на предельном диффузионном токе.

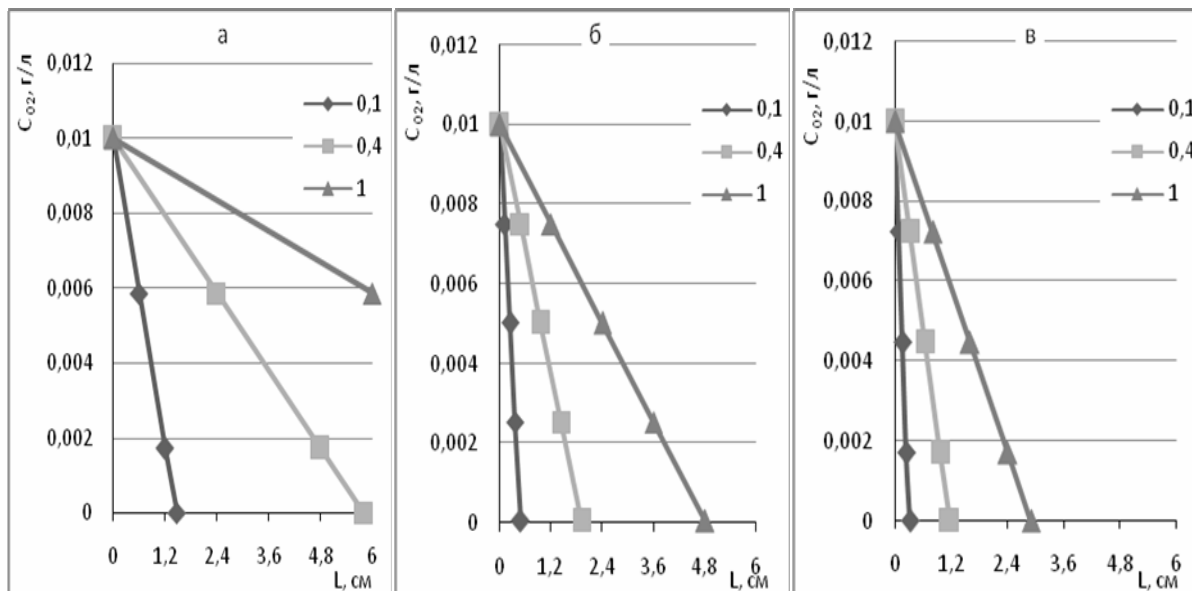


Рис. 7.3. Изменение концентрации кислорода в электролите за проход раствора через электрод, при различной скорости протока (мл/с·см²). Габаритная плотность тока (А/м²): а – 500; б – 1500; в – 2500

Восстановление ионов водорода (В) также может влиять как на распределение осадка меди по толщине электрода, так и на количественные показатели целевой реакции (Б). Водород, выделяющийся в большинстве случаев на фронтальной части УВЭ, снижает электрическую проводимость раствора, пузырьки газа могут блокировать часть поверхности электрода и затруднять восстановление ионов меди.

Рассмотрим результаты исследования динамики электроосаждения меди на УВЭ: изменение распределения осадка меди по толщине электрода, скорости электроосаждения меди (V_{oc}) и её выхода по току (B_T) в процессе электролиза на электродах из УВМ марок ВНГ-50, ВИНН-250 и АНМ.

Скорость протока раствора 0,1 мл/с·см². Результаты экспериментальных данных электроосаждения меди на УВЭ при скорости протока раствора 0,1 мл/с·см² свидетельствуют о том, что, независимо от марки материала, габаритной плотности тока и времени электролиза, при данной скорости протока раствора осадок меди смещён к тыльной стороне электрода. Это объясняется тем, что вследствие низкой скорости протока раствора бóльшая часть ионов меди восстанавливается на первых слоях электрода со стороны подачи раствора (концентрация ионов меди за проход раствора через электрод снижается на 60–80 %, в зависимости от условий

электролиза). Наряду с уменьшением концентрации ионов меди по толщине электрода, возрастает доля тока, идущая на процесс восстановления ионов водорода. Результаты расчётов, приведённые выше (см. рис. 7.2), свидетельствуют о том, что при данной скорости протока раствора по всему объёму электрода ионы меди восстанавливаются на предельном диффузионном токе. Полученные экспериментальные данные подтверждают теоретические выводы о локализации осадка металла со стороны подачи раствора в электрод при соотношении $K_m S > m_v$ в случае разряда ионов металла по всей толщине электрода на предельном диффузионном токе при различном исходном соотношении электрических проводимостей электрода и раствора.

Процесс электроосаждения меди на УВЭ марки ВНГ-50 характеризуется показателями, представленными в табл. 7.3. К моменту «забивки» электрода осаждающимся металлом на первом слое электрода выделяется $\sim 9\text{--}11,6$ г, на пятом – $0,2\text{--}1,5$ г меди на 1 г УВЭ, в зависимости от габаритной плотности тока. Чем выше габаритная плотность тока, тем меньше осадка выделяется на пятом слое электрода вследствие увеличения доли тока, приходящейся на параллельный процесс восстановления ионов водорода на данном слое. При электроосаждении меди на УВЭ марки ВИНН-250 масса меди, выделяющаяся на УВЭ к концу эксперимента, увеличивается с увеличением габаритной плотности тока от $4,3$ г/г (500 А/м²) до $5,3$ г/г (2500 А/м²). При габаритной плотности тока 1500 А/м² медь распределяется наиболее равномерно, $N_{ск} = 8,7$. УВЭ из материала марки АНМ интересен тем, что при скорости протока раствора $0,1$ мл/с·см², независимо от габаритной плотности тока, на нём получены близкие значения массы выделившейся меди на первом слое ($10,7\text{--}11,4$ г/г), а на пятом слое меди выделяется менее $0,5$ г/г.

Среднее значение скорости процесса осаждения меди для всех рассмотренных электродов с увеличением габаритной плотности тока изменяется в достаточно узком интервале ($0,5\text{--}0,8$ мг/мин·см²).

Зависимости выхода меди по току от времени электролиза имеют следующую особенность: при габаритной плотности тока 500 А/м² выход меди по току значительно выше ($60\text{--}80$ % в зависимости от материала УВЭ), чем при 1500 ($22\text{--}30$ %) и 2500 А/м² ($10\text{--}14$ %). Более низкое значение V_T при 1500 и 2500 А/м² обусловлено увеличением доли тока, приходящейся на реакцию восстановления ионов водорода. Если при габаритной плотности тока 500 и 1500 А/м² наблюдается изменение выхода меди по току в ходе электролиза, то при 2500 А/м², V_T постоянен в течении всего процесса.

Таблица 7.3

Показатели электролиза, характеризующие процесс электроосаждения меди на различные марки УВЭ в зависимости от условий электролиза

| Марка материала электрода | Скорость протока раствора, мл/с·см ² | Габаритная плотность тока, А/м ² | Скорость осаждения, мл/мин·с м ² | Выход меди по току, % | $m_{Cu}/m_{УВМ}$ | | $H_{ск}$ |
|---------------------------|---|---|---|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------|
| | | | | | max для слоя электрода | среднее для электрода | |
| ВНГ-50 | 0,1 | 500 | 0,8 | 76 | 10,42 | 4,12 | 54,9 |
| | | 1500 | 0,8 | 28 | 11,63 | 3,61 | 70, |
| | | 2500 | 0,5 | 10 | 8,94 | 3,28 | 39,9 |
| | 0,4 | 500 | 0,8 | 79 | 7,16 | 4,67 | 22,9 |
| | | 1500 | 1,8 | 58 | 13,06 | 10,34 | 45,4 |
| | | 2500 | 2,4 | 48 | 17,26 | 13,35 | 44,3 |
| | 1,0 | 500 | 0,8 | 85 | 6,09 | 3,26 | 29,2 |
| | | 1500 | 2,2 | 73 | 10,22 | 4,96 | 44,2 |
| | | 2500 | 2,6 | 53 | 15,18 | 8,65 | 61,7 |
| ВИНН-250 | 0,1 | 500 | 0,6 | 62 | 14,75 | 4,33 | 65,3 |
| | | 1500 | 0,7 | 24 | 6,37 | 1,6 | 8,7 |
| | | 2500 | 0,7 | 14 | 10,19 | 5,3 | 28,4 |
| | 0,4 | 500 | 0,3 | 30 | 6,31 | 1,79 | 32,3 |
| | | 1500 | 2,1 | 55 | 27,46 | 12,54 | 106,1 |
| | | 2500 | 2,2 | 44 | 22,42 | 15,46 | 75,4 |
| | 1,0 | 500 | 0,3 | 26 | 5,81 | 1,83 | 22,0 |
| | | 1500 | 1,4 | 47 | 22,90 | 9,09 | 100,7 |
| | | 2500 | 2,3 | 47 | 12,86 | 5,98 | 63,1 |
| АНМ | 0,1 | 500 | 0,8 | 80 | 10,66 | 4,11 | 64,3 |
| | | 1500 | 0,7 | 23 | 11,38 | 3,19 | 66,2 |
| | | 2500 | 0,7 | 14 | 11,33 | 4,45 | 49,6 |
| | 0,4 | 500 | 0,5 | 51 | 3,43 | 2,81 | 10,4 |
| | | 1500 | 1,9 | 65 | 20,72 | 14,88 | 58,2 |
| | | 2500 | 2,2 | 46 | 17,21 | 12,52 | 64,5 |
| | 1,0 | 500 | 0,1 | 12 | 1,96 | 0,55 | 11,2 |
| | | 1500 | 1,6 | 53 | 12,48 | 9,11 | 33,9 |
| | | 2500 | 2,8 | 57 | 9,20 | 7,38 | 44,7 |

Скорость протока раствора 0,4 мл/с·см². При скорости протока раствора 0,4 мл/с·см² природа УВЭ и габаритная плотность тока оказывают большее влияние на характер распределения осадка меди по толщине электрода и показатели процесса электролиза, чем при низкой скорости протока раствора. Данные рис. 7.3 свидетельствуют о том, что реакция восстановления кислорода будет протекать на большей толщине электрода. Значит, следует ожидать более заметного влияния данной реакции на распределение меди по толщине электрода и показатели процесса электролиза. Поэтому рассмотрим динамику распределения меди и изменение показате-

лей процесса электролиза при скорости протока раствора $0,4 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ для каждого УВЭ более подробно.

Электрод из УВМ марки ВНГ-50 имеет исходную электрическую проводимость больше проводимости раствора. Согласно литературным данным [43, 45, 64], с начала электролиза максимум потенциала реализуется на фронтальной стороне электрода, поэтому следует ожидать смещения осадка меди к фронтальной стороне электрода, что подтверждается приведёнными на рис. 7.4 данными. В процессе электролиза электрод по всей толщине покрывается осадком меди, и электрическая проводимость слоёв изменяется, меняется и распределение осадка меди по толщине электрода.

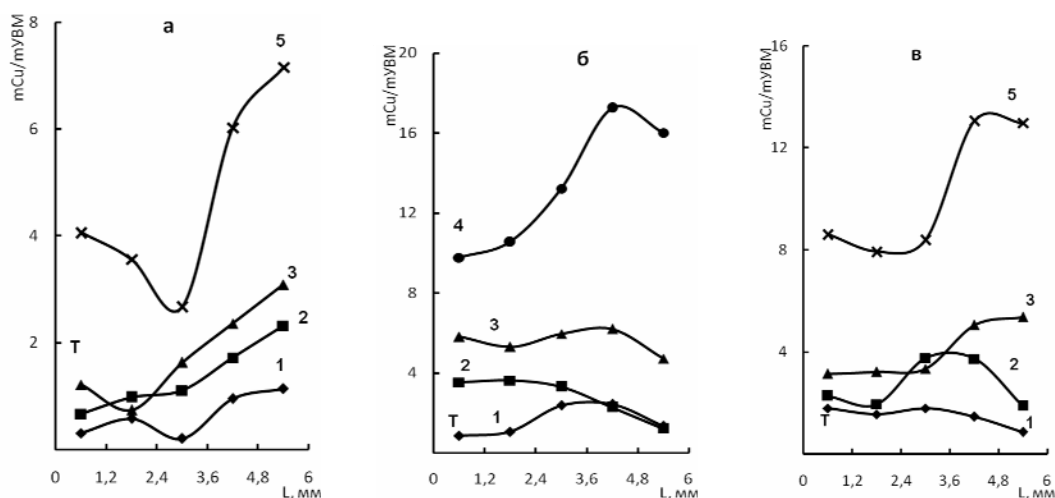


Рис. 7.4. Зависимости отношения массы меди к массе УВМ ($m_{\text{Cu}}/m_{\text{УВМ}}$) от толщины электрода (L , мм) при плотности тока (i , А/м^2): а – 500; б – 1500; в – 2500 и времени электролиза: 60 (1), 120 (2), 180 (3), 390 (4), 420 (5) мин. Т – тыльная сторона электрода. УВМ – ВНГ-50

На электрод из УВМ марки ВИНН-250 в начале электролиза для всех плотностей тока медь на первых слоях УВЭ не осаждалась (500 А/м^2) или осаждалась в малом количестве (1500 и 2500 А/м^2) (рис. 7.5). Вероятно, на такое распределение меди по толщине электрода оказывает влияние реакция восстановления кислорода, протекающая по всей толщине электрода при низкой габаритной плотности тока, либо на первых слоях УВЭ при более высокой габаритной плотности тока (рис. 7.5). К тому же, возможно, при низкой габаритной плотности тока на участке электрода, где медь не осаждалась, не достигается потенциала её осаждения. К моменту «забивки» одного из слоёв электрода металлом, осадок меди смещён к фронтальной стороне электрода при габаритной плотности тока 500 и 1500 А/м^2 , к тыльной – при 2500 А/м^2 . Такое отличие в конечном распределении меди по толщине УВЭ марки ВИНН-250, очевидно, связано с влиянием параллельных реакций восстановления кислорода и ионов водорода. С увеличением габаритной плотности тока доля тока, приходящаяся на реакцию выделения водорода, возрастает, при этом снижается выход меди по току: V_{T}

равен $\sim 55\%$ (1500 А/м^2) и $\sim 44\%$ (2500 А/м^2) (табл. 7.3). Водород будет восстанавливаться на фронтальной стороне электрода, и блокировать часть поверхности электрода, что обуславливает осаждение большей части металла на тыльной стороне электрода. При плотности тока 1500 А/м^2 на фронтальном слое электрода выделилось $\sim 27,5 \text{ г}$ меди на 1 г УВЭ, а при 2500 А/м^2 в среднем на слой осаждается по $15,5 \text{ г/г}$ – это максимальные величины, полученные в данной работе (табл. 7.3). К тому же при 1500 А/м^2 на данном электроде при скорости протока раствора $0,4 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ получены высокие значения выхода меди по току (55%) и скорости её осаждения – $2,1 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$, что лишь немного уступает величине $V_{ос}$, полученной при габаритной плотности тока 2500 А/м^2 – $2,2 \text{ мг/мин}\cdot\text{см}^2$.

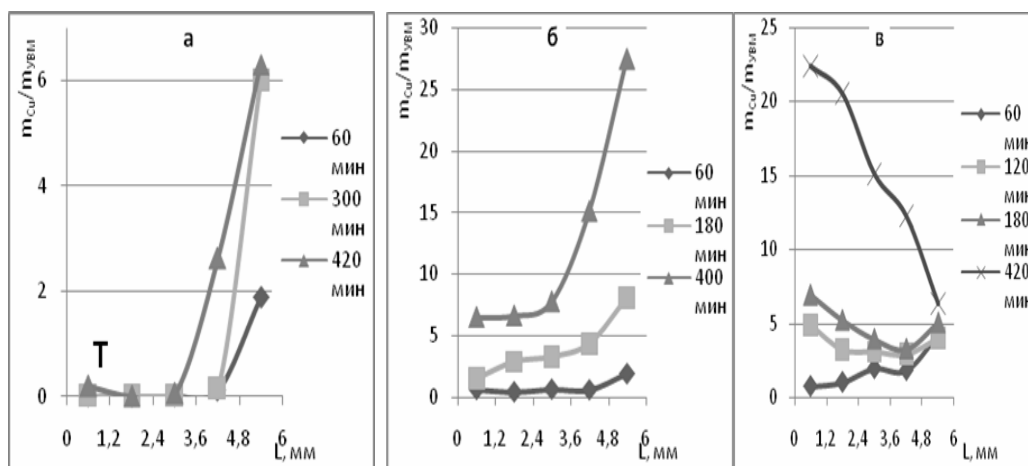


Рис. 7.5. Зависимость отношения массы меди к массе УВМ (m_{Cu}/m_{UVM}) по толщине электрода (L , мм) для различного времени электролиза. Габаритная плотность тока (i , А/м^2): а – 500; б – 1500; в – 2500. УВМ – ВИНН-250

Электрод из УВМ марки АНМ имеет исходную электрическую проводимость меньше проводимости раствора, следовательно, в начале электролиза профиль потенциала будет смещён к тыльной стороне электрода. Экспериментальные данные осаждения меди на УВЭ марки АНМ при скорости протока раствора $0,4 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ и габаритной плотности тока 500 А/м^2 (рис. 7.6) свидетельствуют о том, что в первые 180 минут электролиза осадок смещён к тыльной стороне электрода – металл распределяется согласно предполагаемому профилю потенциала. С увеличением времени электролиза растёт масса осадка на электроде, соответственно, увеличивается электрическая проводимость УВЭ. Это приводит к осаждению меди на фронтальной стороне электрода. При габаритной плотности тока 1500 А/м^2 до 180 минут электролиза медь осаждается достаточно равномерно (рис. 7.6, б), при этом на каждый слой электрода выделяется по $\sim 4 \text{ г}$ меди на 1 г УВМ, электрическая проводимость электрода становится больше проводимости раствора.

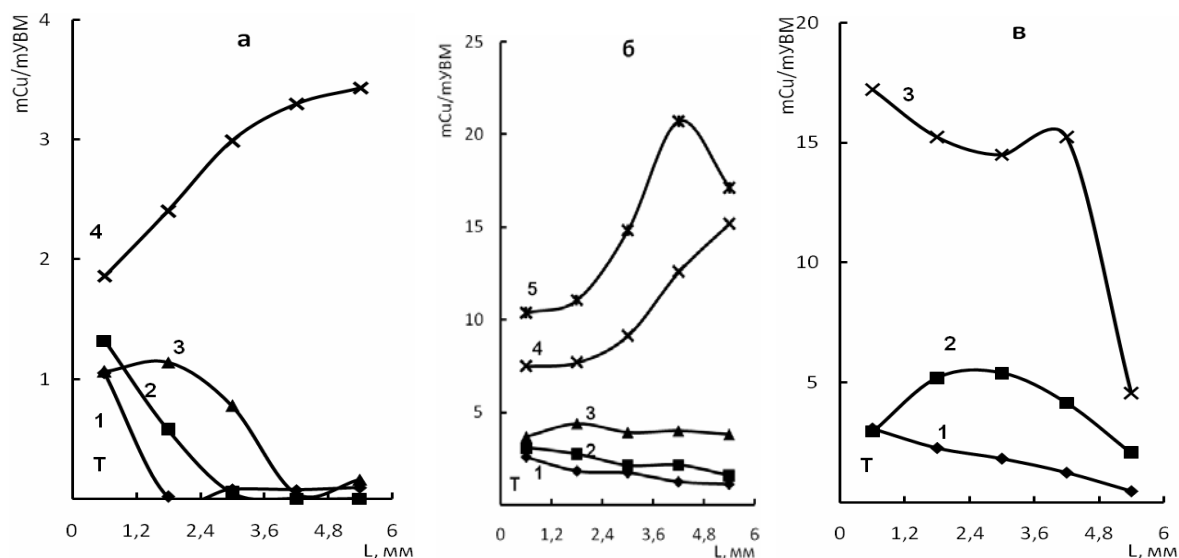


Рис. 7.6. Зависимости отношения массы меди к массе УВМ ($m_{Cu}/m_{УВМ}$) от толщины электрода (L , мм) при плотности тока (i , A/m^2): а – 500; б – 1500; в – 2500 и времени электролиза: 60 (1); 120 (2); 180 (3); 420 (4); 540 (5) мин. УВМ – АНМ

В этих условиях профиль потенциала смещён к фронтальной стороне – это объясняет дальнейшее распределение металла со смещением к фронтальной стороне электрода. Данные условия электролиза позволяют вести процесс более длительное время до момента существенного снижения объёмной скорости протока раствора, с выходом меди по току выше (~65%), чем для рассмотренных ранее УВЭ при сравнимых условиях электролиза. Распределение осадка меди по толщине электрода марки АНМ при габаритной плотности тока $2500 A/m^2$ к концу процесса (рис. 7.6, в) аналогично распределению меди на ВИНН-250 при аналогичных условиях электролиза. По-видимому, причины такого распределения следующие: увеличение габаритной плотности тока приводит к возрастанию доли тока, приходящаяся на параллельную реакцию восстановления ионов водорода, протекающую на фронтальной стороне и затрудняющую разряд ионов меди на этой части электрода. Это подтверждает более низкое значение выхода меди по току при данных условиях ~ 46 %.

Скорость протока раствора 1,0 мл/с·см². При данной скорости протока раствора, независимо от марки материала и габаритной плотности тока, основная часть выделившейся меди локализована на фронтальной стороне электрода. При высокой скорости протока раствора толщина электрода, на которой ионы меди будут разряжаться на предельном диффузионном токе, минимальна и составляет, в зависимости от марки УВЭ, 13–38 % от толщины электрода. Следовательно, распределение металла по толщине электрода в этом случае в значительной мере определяется профилем потенциала, а также долей тока, идущей на параллельные реакции восстановления кислорода и ионов водорода. Из рис. 7.3 следует, что толщина элект-

трода, на которой протекает реакция восстановления кислорода при данной скорости протока раствора, максимальна: при габаритной плотности тока 500 А/м^2 растворённый в электролите кислород не успевает восстановиться за время нахождения раствора в УВЭ; с ростом габаритной плотности тока весь кислород восстанавливается на первых четырёх (1500 А/м^2) либо трёх (2500 А/м^2) слоях УВЭ. В процессе электролиза концентрация кислорода в растворе будет увеличиваться за счёт анодной реакции разложения воды, при этом концентрация кислорода в растворе тем выше, чем выше габаритная плотность тока. Следовательно, с увеличением концентрации кислорода в растворе при электролизе увеличивается толщина электрода, на которой протекает параллельная реакция восстановления кислорода, при габаритной плотности тока 1500 и 2500 А/м^2 . Поэтому, при высокой скорости протока раствора данная реакция оказывает более заметное влияние на распределение металла по толщине электрода, чем при более низкой, осадок в значительной мере смещается к фронтальной стороне электрода. Значения выхода меди по току и скорости её осаждения при электроосаждении на УВМ марок ВИНН-250 и АНМ при высокой скорости протока раствора (табл. 7.3) подтверждают существенное влияние реакции восстановления кислорода. Наиболее высокие значения V_T и V_{oc} характерны для электролиза при габаритной плотности тока 2500 А/м^2 , меньшие – для 1500 А/м^2 и наиболее низкие – для 500 А/м^2 . По-видимому, это связано с увеличением толщины электрода, на которой ионы меди восстанавливаются на предельном диффузионном токе. Причём при габаритной плотности тока 500 А/м^2 получены более низкие значения V_T и V_{oc} , чем при скорости протока раствора $0,1$ и $0,4 \text{ мл/с} \cdot \text{см}^2$.

Таким образом, установлено, что в ходе электроосаждения металла на УВЭ с постоянной электрической проводимостью меняется профиль осадка меди по толщине электрода, характерный для каждого набора условий электролиза и марки УВЭ, что приводит к изменению показателей, характеризующих процесс электроосаждения меди (равномерности распределения по толщине электрода, скорости осаждения меди, выхода её по току). Основное влияние на динамику распределения осадка по толщине электрода и показатели процесса электроосаждения при изученных условиях электролиза оказывают скорость протока раствора и габаритная плотность тока. Наиболее заметное влияние исходной электрической проводимости УВМ проявляется при малом времени электролиза и низкой габаритной плотности тока. Смещение осадка к тыльной стороне при низкой скорости протока раствора объясняется тем, что в этих условиях ионы меди восстанавливаются по всей толщине электрода на предельном диффузионном токе, $K_m S > m_v$, поэтому большая часть ионов меди успевает восстанавливаться на тыльном участке электрода со стороны подачи раствора. При

средней скорости протока раствора ($0,4 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$) на распределение металла в значительной степени оказывает влияние электрическая проводимость УВЭ: от её величины зависит распределение металла в начале электролиза, которое влияет на дальнейшую динамику осаждения металла и показатели процесса электролиза. От величины габаритной плотности тока зависит масса меди, которая осаждается на каждый слой УВЭ и на электрод в целом, значения выхода меди по току и скорости её осаждения.

При высокой скорости протока раствора металл локализован у фронтальной стороны электрода независимо от марки материала и условий электролиза. Вероятно, это обусловлено высокой ролью реакции восстановления кислорода.

7.1.2. Электроды с исходной переменной электропроводностью по толщине электрода (с градиентом электропроводности по толщине электрода)

Углеродные волокнистые материалы, как было указано выше, используются в процессах осаждения на поверхности волокон металлов в ходе извлечения металлов из растворов переработки минерального и техногенного сырья, при создании композиционных, электродных и каталитически активных материалов. Разработка этих процессов связана с решением различных задач, обусловленных особенностями использования УВМ: равномерное осаждение заданного количества металла на волокнах материала, осаждение максимального количества металла на единицу массы УВМ, максимальное извлечение металла из раствора. Для осуществления этих процессов используются УВМ с различной удельной проводимостью. Большинство работ, посвящённых осаждению металлов на углеродные волокнистые электроды (УВЭ), выполнено на материалах с постоянной по толщине электрода исходной электрической проводимостью. В то же время немногочисленными экспериментальными и теоретическими исследованиями показана возможность влиять на показатели процесса осаждения металлов, используя УВЭ с градиентом электрической проводимости по толщине электрода.

Одни из первых экспериментальных данных осаждения металлов на углеродные волокнистые электроды приведены в работах [25, 64]. Результаты электроизвлечения золота из оксалатных растворов на проточные трехмерные электроды из УВМ различных марок, приведены в табл. 7.4. Показано, что использование УВЭ с переменной по толщине электропроводностью влияет, как на степень извлечения, так и распределение золота по толщине электрода, и зависит не только от используемых УВМ (КНМ –

низкоэлектропроводный, нетканый, ВИНН – высокоэлектропроводный, нетканый, трикотаж – высокоэлектропроводный, тканый [25]), но и их взаимного расположения по толщине электрода.

Т а б л и ц а 7 . 4

Влияние вида и расположения УВЭ на показатели электроизвлечения золота из оксалатного электролиза [25]

| УВМ / количество слоев | Начальная концентрация золота, мг/л | Степень извлечения золота, % | Выход золота по току, % | Количество выделившегося золота, % |
|----------------------------|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------|---|
| КНМ/2 | 380 | 99,84 | 6,45 | Ф* – 18,10 Т – 81,90 |
| КНМ+ВИНН/2+1 | 460 | 99,90 | 7,82 | Ф – 12,30, 45,58 Т – 42,12(ВИНН) |
| ВИНН+КНМ/1+/2 | 500 | 99,90 | 8,50 | Ф – 39,65(ВИНН), 41,30(КНМ) Т – 19,05 |
| КНМ+ВИНН+КНМ | 520 | 99,71 | 8,82 | Ф – 19,90(КНМ) 60,98(ВИНН) Т – 19,12(КНМ) |
| КНМ+Трикотаж+ КНМ/1+1+1 | 510 | 99,71 | 8,65 | Ф – 36,67(КНМ) 21,32(трикотаж) Т – 41,10(КНМ) |
| КНМ+Трикотаж | 500 | 99,98 | 8,49 | Ф – 67,62 (КНМ) Т – 32,38 (трикотаж) |

* Ф, Т – соответственно, фронтальная и тыльная стороны электрода относительно токоподвода.

Результаты указанных исследований не охватывают возможных исходных условий процесса и свойств системы электрод – раствор. Поэтому представляется интересным изучить влияние различных профилей электрической проводимости углеродного волокнистого электрода на распределение металла по его толщине, выход металла по току и скорость его осаждения в зависимости от габаритной плотности тока и объёмной скорости протока раствора. Рассмотрение процесса в динамике, т.е. изменение показателей электролиза во времени, позволит расширить представление о закономерности электроосаждения металлов на проточные электроды из

УВМ и использовать полученные результаты для теоретических исследований и решения практических задач.

Электроосаждение меди проводили в гальваностатическом режиме из раствора состава (г/л): Cu – 0,16; H₂SO₄ – 25; (NH₄)₂SO₄ – 80, – по методике, описанной в предыдущем разделе, на электрохимической ячейке, приведенной на рис. 5.14, с тыльным, относительно противоэлектрода, токоподводом и тыльной подачей раствора в электрод. Раствор циркулировал между электрохимической ячейкой и емкостью, проходил последовательно через катодную и анодную камеры и возвращался в емкость, в которую периодически добавляли раствор, обеспечивающий поддержание концентрации ионов меди на уровне (0,16±0,03) г/л. Катод из УВМ, толщиной 6 мм и габаритной площадью 1 см², формировали из 5 слоёв, представляющих собой различные УВМ, и помещали в специальный вкладыш в электрохимической ячейке. С тыльной стороны (Т) электрод зажимали титановым, покрытым тонким слоем меди, перфорированным токоподводом, с фронтальной (Ф), обращенной к аноду, – токонепроводящей сеткой. До и после электролиза образцы, составляющие катод, промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы при температуре 120 °С. Для каждого эксперимента набирали новый электрод.

В работе использовали отечественные УВМ, свойства которых приведены в табл. 7.5. С использованием этих материалов были составлены электроды с различным профилем электрической проводимости:

а – «убывающий»: См/см: 0,46; 0,2; 0,076; 0,015; 0,008 (ВНГ-50; НТМ-200; НТМ-100; АНМ; КНМ);

б – «возрастающий»: См/см: 0,008; 0,015; 0,076; 0,2; 0,46 (КНМ; АНМ; НТМ-100; ВИНН-250-2; ВНГ-50);

в – «парабола»: См/см: 0,46; 0,101; 0,015; 0,101; 0,46 (ВНГ-50; ВИНН-250; АНМ; ВИНН-250; ВНГ-50);

г – «обратная парабола»: См/см: 0,015; 0,101; 0,46; 0,101; 0,015 (АНМ; ВИНН-250; ВНГ-50; ВИНН-250; АНМ).

Процесс электроосаждения меди характеризовался следующими параметрами: относительная масса меди, выделившаяся на каждый слой УВЭ и на электрод в целом ($m_{Cu}/m_{УВМ}$); скорость осаждения меди ($V_{ос}$, мг/мин·см²); выход меди по току (V_T , %); среднеквадратичное отклонение ($H_{ск}$) – величина, характеризующая равномерность распределения осадка меди по толщине электрода. Уравнения для расчета этих параметров приведены в предыдущем разделе.

Динамику электроосаждения меди на приведенные выше углеродные волокнистые электроды изучали в зависимости от габаритной плотности тока (i , А/м⁻²: 500, 1500, 2500) и скорости протока раствора через электрод (мл/с·см²: 0,1; 0,4; 1,0).

Таблица 7.5

Свойства углеродных волокнистых материалов [41, 64]

| Марка материала | Удельная электрическая проводимость, κ_T , См/см | Радиус волокна, r , мкм | Удельная реакционная поверхность | | Пористость, ϵ | Плотность волокна, г/см ³ |
|-----------------|---|---------------------------|--|---|------------------------|--------------------------------------|
| | | | отнесена к массе образца, $S_{p m}$, см ² /г | отнесена к объёму образца, $S_{p v}$, см ² /см ³ | | |
| КНМ | 0,008 | 6,1 | 2100 | 200 | 0,94 | 1,5 |
| АНМ | 0,015 | 6,1 | 2500 | 210 | 0,94 | 1,5 |
| НТМ-100 | 0,076 | 5,4 | 2400 | 250 | 0,93 | 1,6 |
| ВИНН-250 | 0,101 | 4,5 | 3000 | 270 | 0,93 | 1,7 |
| НТМ-200 | 0,2 | 4,5 | 3000 | 270 | 0,93 | 1,7 |
| ВНГ-50 | 0,46 | 6,0 | 2200 | 265 | 0,92 | 1,8 |

Материалы, из которых формировали профиль электрической проводимости по толщине УВЭ, помимо электрической проводимости, отличались удельной реакционной поверхностью (S_p) и пористостью (ϵ) (табл. 7.5). Различный диаметр волокон УВМ и различная пористость материала приводят к различию в линейной скорости протока раствора (v) через каждый слой электрода, что влияет на значение коэффициента массопереноса (K_m). В процессах электроосаждения металлов S_p меняется в ходе электролиза: волокна материала покрываются осаждающимся металлом, и реакционная поверхность увеличивается, затем, когда волокна начинают срастаться, она может снижаться. Поэтому реакционная поверхность в каждой точке УВЭ зависит от времени электролиза, габаритной плотности тока и скорости протока раствора. Осаждающийся на волокна УВМ металл обуславливает изменение пористости материала, линейной скорости протока раствора через электрод и коэффициента массопереноса. Поэтому были рассчитаны изменения S_p , ϵ , v и K_m от массы выделившейся меди с учётом условий электролиза и свойств системы УВЭ – раствор, изучаемых в настоящей работе с использованием аналитических зависимостей, приведенных в [41, 64, 110].

Установлено, что при осаждении 30 г меди (масса меди, при которой наступает «забивка» электрода металлом) на 1 г УВЭ равномерным плотным слоем по толщине и по волокну УВЭ, без учёта возможного «срастания» нитей УВЭ, S_p увеличивается на 250–280 %, ϵ уменьшается на ~ 50 %, линейная скорость протока раствора увеличивается в ~2 раза; K_m , с учётом изменения диаметра волокон и линейной скорости протока раствора, уменьшается на ~25 %. В процессе электролиза металл распределяется не-

равномерно по толщине электрода, следовательно, изменения S_p , ε , ν и K_m будут происходить также неравномерно по толщине электрода.

Распределение металла по толщине пористого электрода определяется профилем поляризации и локальных плотностей тока возможных электрохимических реакций, протекающих на катоде. В нашем случае, при электроосаждении меди из сернокислого раствора при комбинированной схеме² организации процесса электролиза, на катоде возможны реакции восстановления кислорода, ионов меди и водорода. Растворённый в электролите кислород восстанавливается из сернокислых растворов по реакции: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$, (А) при этом концентрация его в процессе электролиза повышается за счёт реакции окисления воды, протекающей на аноде: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$. На участке электрода, где потенциал отрицательнее равновесного потенциала восстановления ионов меди, происходит целевая реакция: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$, (Б). На участке катода, где потенциал отрицательнее равновесного потенциала восстановления ионов водорода, протекает реакция: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, (В). Реакции (А) и (Б) могут протекать по всей толщине УВЭ при условии наличия в электролите исходных компонентов. Восстановление ионов водорода по реакции (В) происходит, в основном, на фронтальной стороне электрода, что подтверждается микрофотографиями тыльного и фронтального слоёв УВЭ с осаждённой медью (рис. 7.7).

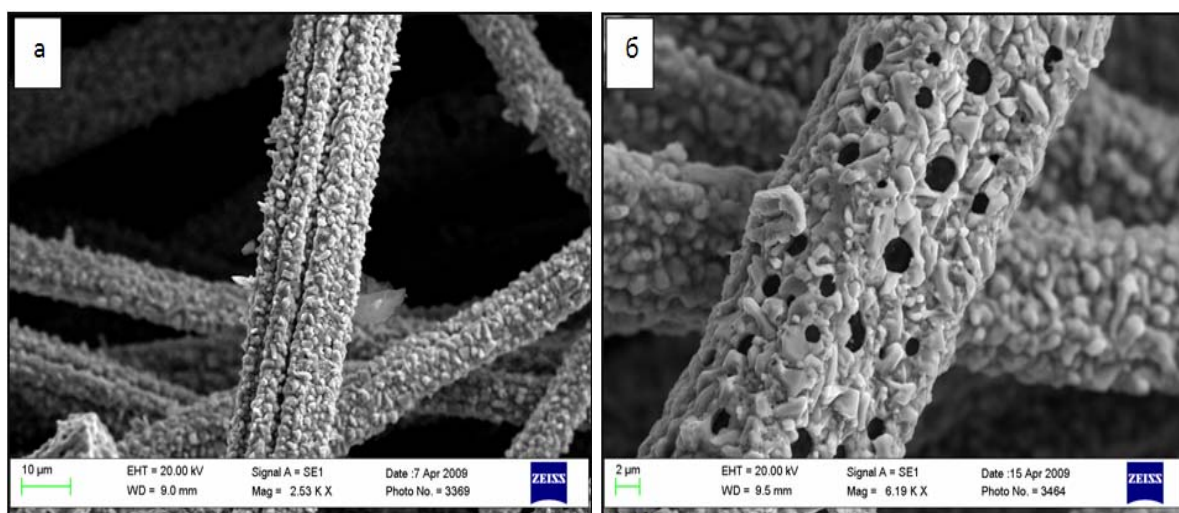


Рис. 7.7. Микрофотографии волокон с осаждённой медью на тыльной (а) и фронтальной (б) сторонах электрода

На рис. 7.7, б видны чёрные непокрытые медью участки волокна – места выделения водорода. На параллельные процессы восстановления кислорода и ионов водорода может приходиться значительная доля тока, что

² Комбинированная схема – схема организации процесса электролиза, при которой раствор циркулирует между емкостью и электролизёром и периодически в емкость вносится более концентрированный по ионам извлекаемого металла раствор.

приведет к снижению скорости восстановления ионов меди и ее выходу по току. Поэтому при анализе экспериментальных данных динамики электроосаждения меди на УВЭ с градиентом электрической проводимости по толщине электрода наряду с изменением S_p , ϵ , ν и K_m , необходимо учитывать влияние реакций восстановления кислорода и ионов водорода.

УВЭ с «убывающей» электрической проводимостью

В начальной фазе электролиза (до 60 минут) при скорости протока раствора $0,1 \text{ мл/с} \cdot \text{см}^2$ наибольшее отношение $m_{\text{Cu}}/m_{\text{УВМ}}$ наблюдается в центральной части электрода. В конечной фазе электролиза (420 минут) максимальное количество меди выделилось на тыльной стороне электрода, независимо от плотности тока. Более высокое значение потенциала на тыльной стороне электрода обеспечивает высокую долю тока на входе раствора в электрод реакции восстановления кислорода в начале электролиза.

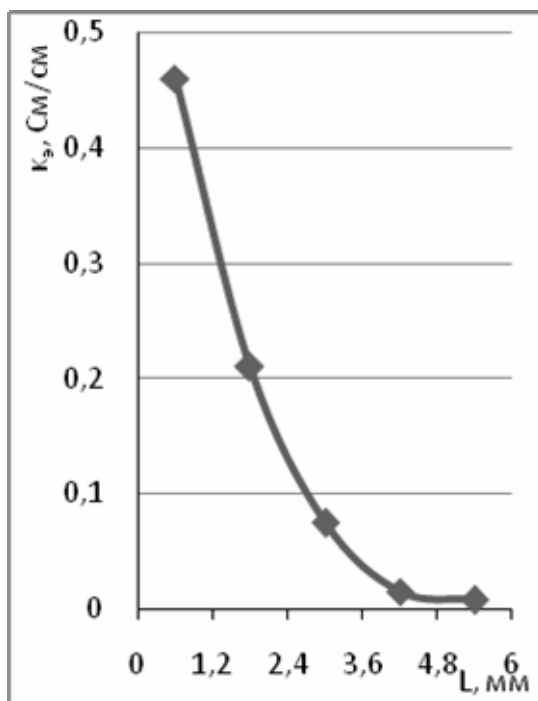


Рис. 7.8. Исходный профиль электропроводности по толщине электрода: убывающий от тыльной стороны электрода к фронтальной

По мере осаждения металла и изменения соотношения электрических проводимостей твердой и жидкой фаз электрода меняются профиль потенциала, удельная поверхность исходного материала, что способствует осаждению наибольшего количества меди на тыльной стороне электрода. С ростом плотности тока возрастает влияние реакции восстановления ионов водорода на распределение меди, показатели процесса электролиза, что приводит к снижению выхода меди по току с 74% (500 А/м^2) до 15% (2500 А/м^2) (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Показатели электроосаждения меди на УВЭ с исходной переменной электрической проводимостью для максимального времени электролиза

| Профиль электропроводности: УВМ | i , А/м ² | m , мл/с·см ² | V_{oc} , мг/мин·см ² | ВГ, % | $m_{Cu}/m_{УВМ}$ | | $H_{ск}$ | τ , мин |
|--|------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-------|------------------------|-----------------------|----------|--------------|
| | | | | | тах для слоя электрода | среднее для электрода | | |
| Убывающий: ВНГ-50+ВИНН-250+ НТМ-200+АНМ+КНМ | 500 | 0,1 | 0,7 | 74 | 9,02 | 4,27 | 46 | 420 |
| | | 0,4 | 0,7 | 74 | 7,21 | 5,00 | 26 | 420 |
| | | 1 | 0,2 | 18 | 3,01 | 0,92 | 18 | 420 |
| | 1500 | 0,1 | 0,6 | 19 | 7,33 | 3,46 | 44 | 420 |
| | | 0,4 | 1,5 | 52 | 11,57 | 8,85 | 47 | 420 |
| | | 1 | 1,8 | 60 | 23,13 | 9,90 | 82 | 420 |
| | 2500 | 0,1 | 0,7 | 15 | 7,98 | 3,90 | 44 | 420 |
| | | 0,4 | 1,9 | 38 | 20,99 | 12,57 | 52 | 420 |
| | | 1 | 2,6 | 53 | 12,83 | 7,48 | 63 | 180 |
| Возрастающий: КНМ+АНМ+НТМ-200+ ВИНН-250+ВНГ-50 | 500 | 0,1 | 0,7 | 72 | 4,65 | 3,92 | 10 | 420 |
| | | 0,4 | 0,8 | 86 | 6,23 | 4,43 | 25 | 330 |
| | | 1 | 0,4 | 37 | 3,65 | 2,22 | 14 | 420 |
| | 1500 | 0,1 | 0,7 | 25 | 5,66 | 4,05 | 19 | 420 |
| | | 0,4 | 1,8 | 58 | 19,60 | 11,59 | 77 | 420 |
| | | 1 | 1,8 | 61 | 7,69 | 4,79 | 24 | 170 |
| | 2500 | 0,1 | 0,7 | 15 | 5,25 | 4,04 | 18 | 420 |
| | | 0,4 | 2,2 | 44 | 18,40 | 12,05 | 67 | 420 |
| | | 1 | 2,4 | 49 | 9,71 | 6,52 | 41 | 180 |
| Парабола: ВНГ-50+ВИНН-250+ АНМ+ВИНН-250+ВНГ-50 | 500 | 0,1 | 0,7 | 82 | 6,34 | 3,71 | 25 | 420 |
| | | 0,4 | 0,8 | 79 | 9,39 | 5,15 | 45 | 420 |
| | | 1 | 0,1 | 13 | 2,23 | 0,63 | 11 | 420 |
| | 1500 | 0,1 | 1,1 | 39 | 14,88 | 7,19 | 84 | 420 |
| | | 0,4 | 1,8 | 61 | 18,58 | 11,15 | 49 | 420 |
| | | 1 | 1,7 | 65 | 12,82 | 6,36 | 68 | 300 |
| | 2500 | 0,1 | 1,3 | 23 | 14,15 | 7,66 | 71 | 420 |
| | | 0,4 | 2,6 | 46 | 21,92 | 12,90 | 50 | 300 |
| | | 1 | 2,7 | 55 | 12,94 | 7,44 | 65 | 180 |
| Обратная парабола: АНМ+ВИНН-250+ ВНГ-50+ВИНН-250+АНМ | 500 | 0,1 | 0,6 | 55 | 5,95 | 3,06 | 31 | 420 |
| | | 0,4 | 0,5 | 50 | 6,50 | 2,76 | 31 | 420 |
| | | 1 | 0,1 | 14 | 3,25 | 0,80 | 17 | 420 |
| | 1500 | 0,1 | 0,9 | 30 | 10,20 | 6,16 | 35 | 420 |
| | | 0,4 | 2,0 | 68 | 19,97 | 10,22 | 61 | 300 |
| | | 1 | 1,6 | 54 | 8,10 | 3,74 | 44 | 180 |
| | 2500 | 0,1 | 1,3 | 26 | 18,44 | 8,05 | 97 | 420 |
| | | 0,4 | 1,9 | 39 | 10,86 | 6,46 | 26 | 210 |

При скорости потока раствора $0,4 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ (рис. 7.9; здесь и далее: тыльная сторона электрода слева) осадок меди смещен к фронтальной стороне электрода, независимо от плотности тока и времени электролиза. Для конечной фазы электролиза характерны следующие особенности распределения осадка по толщине электрода. При 500 А/м^2 масса меди монотонно возрастает от тыльной к фронтальной стороне электрода. При плотности тока 1500 А/м^2 также наблюдается возрастание массы меди от тыльной к фронтальной стороне электрода, при этом на последних двух слоях (4-м и 5-м) отношения $m_{\text{Cu}}/m_{\text{УВМ}}$ близки. Отличие распределения осадка при плотности тока 2500 А/м^2 от рассмотренных случаев в том, что на последних двух фронтальных слоях $m_{\text{Cu}}/m_{\text{УВМ}}$ заметно меньше, чем в средней части электрода. На основании этих результатов можно предположить, что существенное влияние на осаждение меди оказывает процесс восстановления кислорода на входе раствора в электрод. Влияние реакции восстановления ионов водорода возрастает с ростом плотности тока, что подтверждается снижением выхода меди по току с увеличением плотности тока (табл. 7.6).

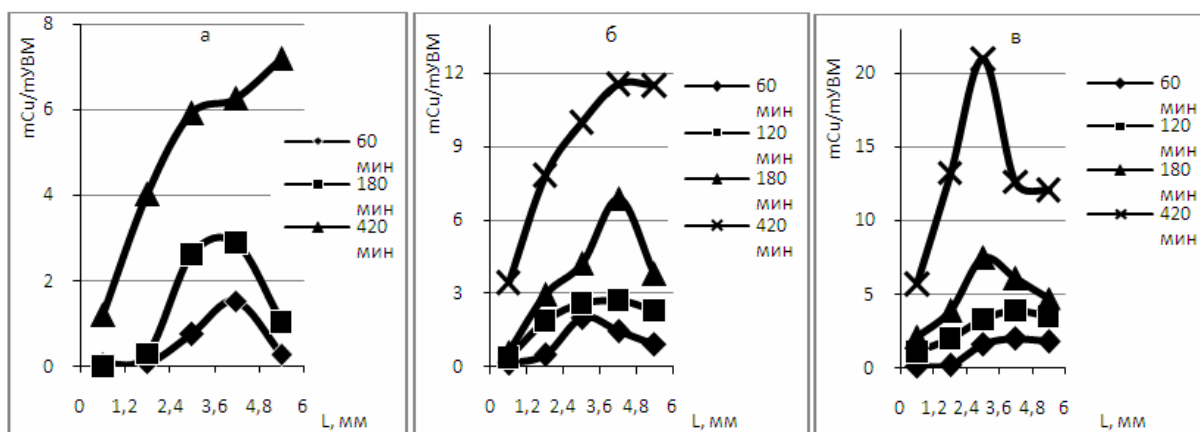


Рис.7.9. Зависимость отношения массы меди к массе УВМ ($m_{\text{Cu}}/m_{\text{УВМ}}$) от толщины электрода (L , мм) для различного времени электролиза; i (А/м^2): а – 500 ; б – 1500 ; в – 2500 . $m_v = 0,4 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$. УВЭ с «убывающим» профилем электропроводности

Для скорости потока раствора $1,0 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ при всех плотностях тока осадок меди смещён к фронтальной стороне электрода. На тыльной стороне электрода осаждается незначительное количество меди. Лишь при плотности тока 2500 А/м^2 масса меди, выделившаяся на пятом (фронтальном) слое, меньше, чем на четвертом слое – это связано с реакцией восстановления ионов водорода. Такой характер распределения осадка меди по толщине электрода обусловлен тем, что, очевидно, несмотря на изменение профиля потенциала по толщине электрода и плотностей тока парциальных реакций, наиболее поляризованной стороной остается фронтальная сторона электрода. С увеличением габаритной плотности тока значительно (в 12 раз) увеличивается скорость осаждения меди, однако, осадок при

этом осаждается менее равномерно, о чём свидетельствует большее значение $H_{\text{ск}}$ (в табл. 7.6). При габаритной плотности тока 1500 А/м^2 к концу эксперимента на пятом слое выделилось $23,1 \text{ г}$ меди на 1 г УВЭ – это самая высокая величина $m_{\text{Cu}}/m_{\text{УВЭ}}$ (табл. 7.5), полученная на электродах с переменной по толщине электрода исходной электрической проводимостью.

УВЭ с «возрастающей» электрической проводимостью

Характер распределения осадка меди по толщине электрода при скорости протока раствора $0,1 \text{ мл/с} \cdot \text{см}^2$ существенно отличается от данных, полученных на электроде с «убывающей» электрической проводимостью, как в начальной, так и в конечной стадии электролиза. До 60 минут электролиза наблюдается (500 А/м^2) минимум осадка меди в центральной части электрода, смещение осадка к тыльной стороне электрода – при 1500 и 2500 А/м^2 (рис. 7.10).

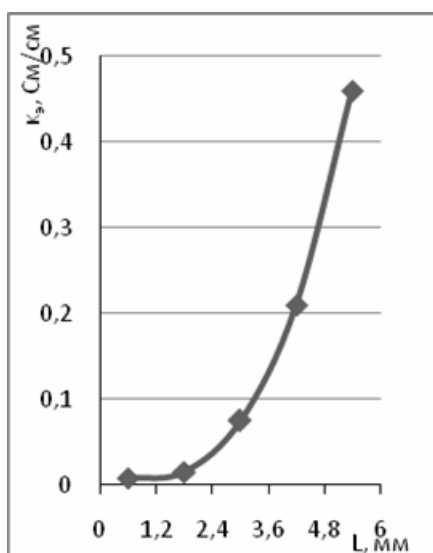


Рис. 7.10. Профиль исходной электропроводности по толщине электрода: возрастающий от тыльной стороны электрода к фронтальной

Далее происходит выравнивание массы осадка меди по толщине электрода. В конечной фазе электролиза (420 минут) максимальное количество меди локализовано в центральной части электрода (рис. 7.11). При этом на фронтальной части меди выделилось меньше всего, наименьшее количество осадка зафиксировано при плотности тока 2500 А/м^2 (табл. 7.6). Очевидно, такой характер распределения осадка по толщине электрода обусловлен значительным влиянием реакции восстановления ионов водорода, при этом концентрация ионов меди за проход раствора через электрод снижается на 40–70 %. Влияние выделяющегося водорода на осаждение меди при выходе раствора из электрода увеличивается с ростом габаритной плотности тока, при этом снижается выход меди по току. Независимо от габаритной плотности тока, за 420 минут электролиза на УВЭ выделяет-

ся практически равное количество меди: ~ 4 г меди на 1 г УВЭ (табл. 7.5). Близки и зависимости скорости извлечения меди от времени электролиза. Выход меди по току максимален при габаритной плотности тока 500 А/м^2 ($\sim 72\%$), при более высокой габаритной плотности тока его значение заметно ниже.

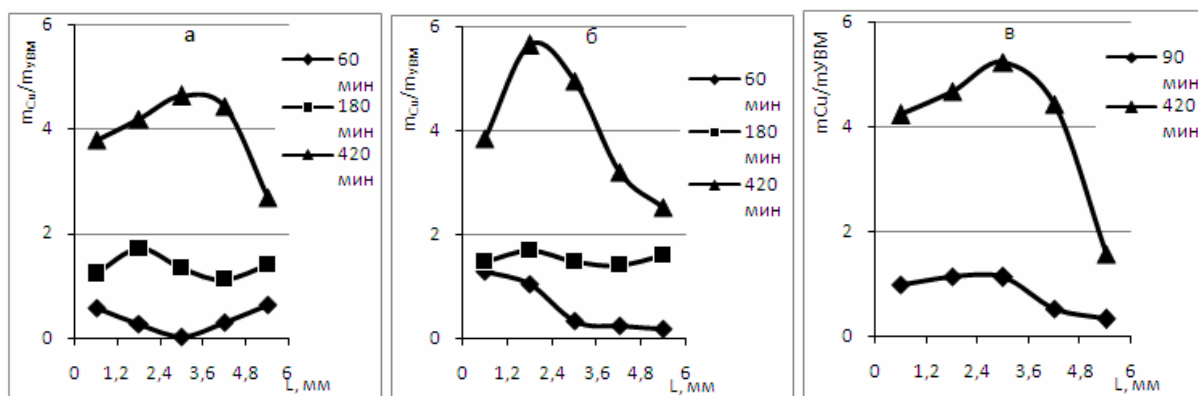


Рис. 7.11. Зависимость отношения массы меди к массе УВМ ($m_{Cu}/m_{УВМ}$) от толщины электрода (L , мм) для различного времени электролиза. i (А/м^2): а – 500; б – 1500; в – 2500; $m_v = 0,1 \text{ мл/с} \cdot \text{см}^2$. УВЭ с «возрастающим» профилем электропроводности

При скорости протока раствора $0,4 \text{ мл/с} \cdot \text{см}^2$ на протяжении всего времени электролиза заметно отличие в динамике осаждения меди от результатов, полученных при $0,1 \text{ мл/с} \cdot \text{см}^2$. В конце электролиза общим является меньшее количество осадка меди на последнем пятом слое по сравнению с четвертым слоем. С ростом плотности тока эта разница увеличивается. Это объясняется обеднением раствора ионами меди ко времени подхода раствора к пятому слою и возрастанием доли тока, приходящейся на реакцию восстановления ионов водорода, протекающей на пятом слое. Другой характерной особенностью является наименьшее количество меди на тыльной стороне электрода ($\sim 1,5; 4; 8 \text{ г/г}$, соответственно, при $500, 1500$ и 2500 А/м^2). Заметное снижение концентрации ионов меди в растворе, значительная поляризация катодного процесса на фронтальной стороне электрода обуславливают, как и ранее, усиление влияния реакции выделения водорода. Как и для рассмотренных выше результатов, роль реакции выделения водорода возрастает с увеличением габаритной плотности тока, что сказывается на выходе меди по току (табл. 7.6).

Наибольшая масса меди при скорости протока раствора $1,0 \text{ мл/с} \cdot \text{см}^2$ получена на фронтальной стороне электрода. Очевидно, это обусловлено соответствующим профилем поляризации восстановления ионов меди большим значением S_{pv} фронтальных слоев электрода, большими значениями K_m и линейной скорости протока раствора. Очевидно, по мере осаждения меди разница этих параметров между тыльной и фронтальной частями электрода будет увеличиваться. С ростом габаритной плотности тока увеличивается максимальная масса меди, полученная на одном слое к кон-

цу эксперимента с 3,5 г (500 А/м^2) до 10 г (2500 А/м^2) на 1 г УВЭ (табл. 7.6). При габаритной плотности тока 500 А/м^2 V_T и V_{oc} минимальны на протяжении всего процесса – это связано с реакцией восстановления кислорода, которая протекает по всей толщине электрода при данных условиях электролиза.

УВЭ с профилем электрической проводимости «парабола» (рис. 7.12).

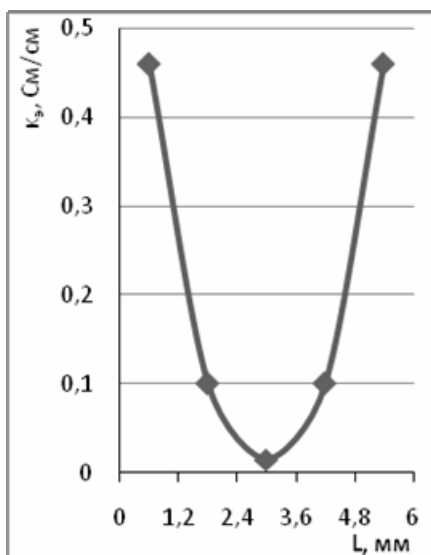


Рис. 7.12. Профиль исходной электропроводности электрода: «парабола», при этом $\kappa_{\max}/\kappa_{\min} = 31$

Динамика распределения меди по толщине УВЭ при скорости протока раствора $0,1 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ и габаритной плотности тока 500 А/м^2 характеризуется экстремальными значениями на графике распределения осадка меди (рис. 7.13) на протяжении всего процесса электролиза: максимальная масса меди выделяется на втором и четвёртом слоях, а минимальная – на первом и пятом.

Такое распределение металла, возможно, определяется следующим: при низкой скорости протока раствора основная часть кислорода восстанавливается на первом слое электрода и здесь наблюдается низкое значение массы меди. На фронтальном слое электрода, вероятно, не достигается потенциала, при котором ионы меди разряжаются с высокой скоростью, что также приводит к низкому значению массы меди на этом участке УВЭ. Второй и четвёртый слой электрода имеют исходную удельную реакционную поверхность несколько выше, чем третий, поэтому на этих слоях скорость осаждения меди выше. Большая масса меди, выделившаяся на втором и четвёртом слоях, по сравнению с третьим, увеличивает различие в реакционной поверхности и пористости этих слоёв, следовательно, линейной скорости протока раствора и коэффициенте массопереноса. Это при-

водит к различному изменению скорости осаждения меди на этих слоях электрода. Совокупность этих факторов объясняет экстремальные значения на графике распределения осадка меди по толщине электрода при данной габаритной плотности тока. При габаритной плотности тока 1500 и 2500 А/м² осадок меди локализован на тыльной стороне электрода со стороны подачи раствора, что, очевидно, обусловлено соответствующим профилем поляризации и плотности тока реакции восстановления ионов меди. Самое высокое значение выхода меди по току (~82 %) получено при плотности тока 500 А/м², а скорости её извлечения (1,3 мг/мин·см²) – при плотности тока 1500 А/м² (табл. 7.6).

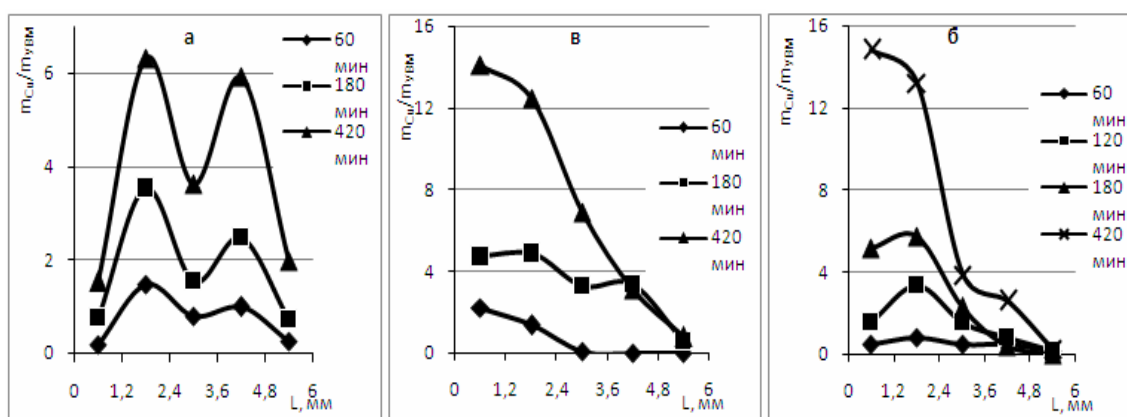


Рис. 7.13. Зависимость отношения массы меди к массе УВМ ($m_{Cu}/m_{УВМ}$), от толщины электрода (L , мм) для различного времени электролиза; i (А/м²): а – 500; б – 1500; в – 2500; $m_v = 0,1$ мл/с·см². УВЭ с «параболическим» профилем электропроводности

При скорости протока раствора 0,4 мл/с·см², по-видимому, в начале электролиза профиль потенциала распределён таким образом, что высокие значения локальной плотности тока реакций восстановления ионов меди находятся на фронтальном участке электрода, т.к. металл распределяется со смещением к фронтальной стороне. В процессе электролиза профиль потенциала меняется, и к концу эксперимента на фронтальном слое наблюдается снижение массы меди по сравнению с четвёртым слоем, которое связано с восстановлением ионов водорода на пятом слое. Аналогичная картина распределения осадка меди по толщине электрода получена на УВЭ с «возрастающей» электрической проводимостью при 0,4 мл/с·см². Чем выше габаритная плотность тока, тем больше разница в массе – с увеличением габаритной плотности тока возрастает доля тока, приходящаяся на восстановление ионов водорода. Самое высокое значение выхода меди по току (~80 %) получено при плотности тока 500 А/м², скорости её извлечения (2,6 мг/мин·см²) – при плотности тока 2500 А/м² (табл. 7.6).

При высокой скорости протока раствора (1,0 мл/с·см²) осадок меди по толщине УВЭ с «параболическим» профилем исходной электрической проводимости распределяется со смещением к фронтальной стороне элек-

трода, как и на выше рассмотренных электродах. По-видимому, причины такого распределения металла аналогичные. При плотности тока 1500 А/м^2 получен высокий показатель выхода меди по току ($\sim 65\%$), скорость осаждения меди максимальна ($\sim 2,7 \text{ мг/мин}\cdot\text{см}^2$) при плотности тока 2500 А/м^2 (табл. 7.6).

УВЭ с профилем электрической проводимости «обратная парабола» (рис. 7.14).

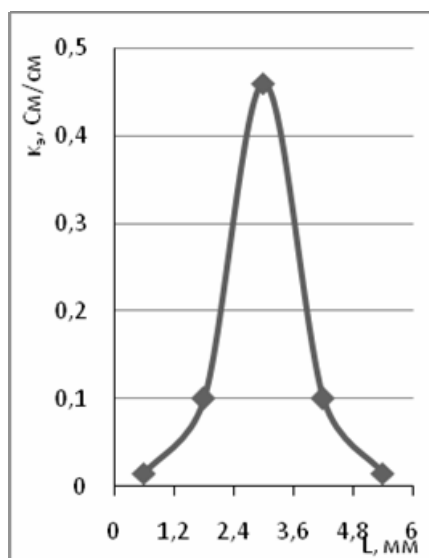


Рис. 7.14. Профиль исходной электропроводности электрода: «обратная парабола», при этом $\kappa_{\max}/\kappa_{\min} = 31$

Характер распределения металла на такой УВЭ при скорости протока раствора $0,1 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ и габаритной плотности тока 1500 и 2500 А/м^2 аналогичен распределению осадка меди, полученному на электроде с параболическим профилем электрической проводимости. При габаритной плотности тока 500 А/м^2 на протяжении всего электролиза медь в центральной части УВЭ не осаждается, максимум количества выделившейся меди наблюдается на фронтальном участке УВЭ. Отсутствие осадка в центре электрода обусловлено тем, что на третьем слое в течение всего времени электролиза не достигается потенциала выделения меди. Максимумы на втором и четвертом слоях объясняются влиянием реакций восстановления кислорода и ионов водорода. Эти слои также имеют более высокую реакционную поверхность (на $\sim 30\%$), чем первый и пятый, поэтому, вероятно, на этих слоях скорость осаждения меди выше. Скорость осаждения меди на УВЭ максимальна при габаритной плотности тока 2500 А/м^2 в начале электролиза ($1,3 \text{ мг/мин}\cdot\text{см}^2$), затем несколько снижается. Выход меди по току в процессе электролиза меняется незначительно, максимальное значение (55%) получено при плотности тока 500 А/м^2 (табл. 7.6).

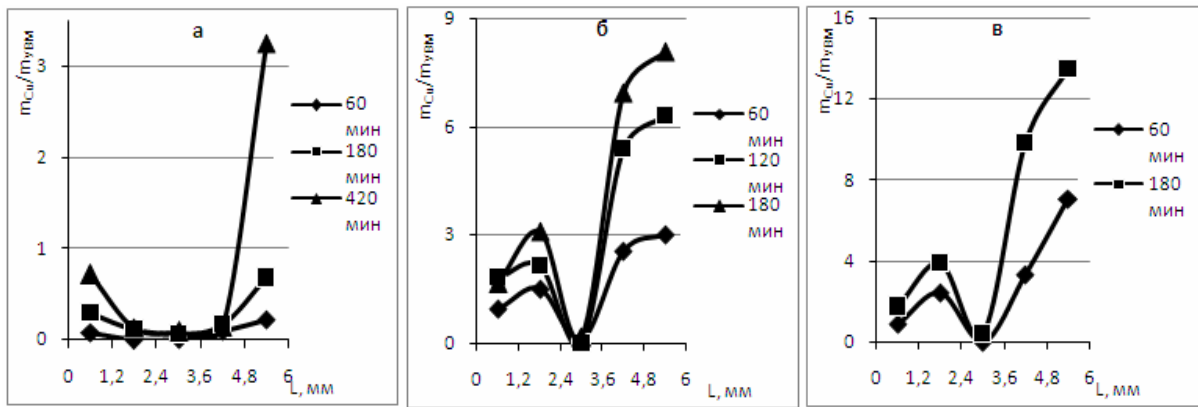


Рис. 7.15. Зависимость отношения массы меди к массе УВМ (m_{Cu}/m_{UVM}) от толщины электрода (L , мм) для различного времени электролиза; i (А/м²): а – 500; б – 1500; в – 2500; $m_v = 1,0$ мл/с·см². УВМ с профилем электропроводности «обратная парабола»

С увеличением скорости потока раствора до 0,4 мл/с·см² более чётко проявляется минимум осадка меди в центральной части электрода на протяжении всего времени электролиза. Наблюдается снижение массы меди на фронтальных слоях электрода, возможно, связанное с влиянием реакции восстановления ионов водорода, где доля тока увеличивается с ростом габаритной плотности тока. На величину выхода меди по току также оказывает влияние реакция восстановления кислорода. При габаритной плотности тока 1500 А/м² получены наиболее высокие значения выхода меди по току (68 %) и скорости её осаждения (2,0 мг/мин·см²) (табл. 7.6).

При скорости потока раствора 1,0 мл/с·см² влияние параллельной реакции восстановления кислорода на электроосаждение меди максимальное, как и на рассмотренных выше УВЭ. Чем ниже плотность тока и выше скорость потока раствора, тем заметнее это влияние – это объясняет снижение массы меди на тыльной стороне электрода (рис. 7.15). В центральной части электрода при всех плотностях тока осадок отсутствует. Причиной этого может быть наличие анодной зоны относительно процесса электровосстановления ионов меди на этом участке электрода. Максимальная масса меди в процессе электролиза выделяется на фронтальном слое. Локализация меди на этой стороне электрода, вероятно, связана со смещением профиля потенциала к фронтальной стороне электрода при высокой скорости потока раствора, как на выше рассмотренных УВЭ. Наиболее высокое значение выхода меди по току (54%) получено при плотности тока 1500 А/м², а скорость её осаждения (2,6 мг/мин·см²) – при 2500 А/м² (см. табл. 7.5).

На примере электроосаждения меди из сернокислого раствора показано, что в зависимости от исходного профиля электропроводности ПТЭ из УВМ и условий электролиза (габаритной плотности тока и скорости потока раствора) можно обеспечить заданные показатели процесса: равномерное осаждение металла по толщине электрода как в процессе электро-

лиза, так и к моменту зарастания пор УВЭ осаждающимся металлом, высокие значения массы металла на электроде, большую скорость осаждения металла и выхода его по току (табл. 7.7).

Т а б л и ц а 7.7

Влияние условий электролиза на показатели процесса электроосаждения меди для электродов с различным исходным профилем электропроводности

| Профиль электропроводности, марка УВМ | Равномерность распределения металла по толщине электрода | | Масса меди, отнесенная к массе УВМ, г/г | Скорость осаждения меди, мг/мин·см ² | Выход меди по току, % |
|---------------------------------------|--|--|--|--|--|
| | в процессе опыта | к концу опыта | | | |
| Постоянный (ВНГ-50) | $H_{СК} = 14$, 180 мин, 0,4 мл/с·см ² , 1500 А/м ² | $H_{СК} = 45$, 0,4 мл/с·см ² , 1500 А/м ² (420 мин), | 13,4 г/г: 0,4 мл/с·см ² , 2500А/м ² , 390 мин | 2,7 г/мин·см ² : 1,0 мл/с·см ² , 1500 А/м ² | 92%: 0,4 мл/с·см ² , 500 А/м ² |
| Постоянный (ВИНН-250) | $H_{СК}=14$, 180 мин, 0,4 мл/с·см ² , 2500 А/м ² | $H_{СК}=9$, 420 мин, 0,1 мл/с·см ² , 1500 А/м ² | 15,5 г/г: 0,4 мл/с·см ² , 2500А/м ² , 420 мин | 2,3 г/мин·см ² : 1,0 мл/с·см ² , 2500 А/м ² | 62%: 0,1 мл/с·см ² , 500 А/м ² |
| Постоянный (АНМ) | $H_{СК}=11$, 180 мин, 0,4 мл/с·см ² , 1500 А/м ² | $H_{СК}=58$, 540 мин, 0,4 мл/с·см ² , 1500 А/м ² | 14,9 г/г: 0,4 мл/с·см ² , 1500А/м ² , 540 мин | 2,8 г/мин·см ² : 1,0 мл/с·см ² , 2500 А/м ² | 80%: 0,1 мл/с·см ² , 500 А/м ² |
| Убывающий | | | 12,6 г/г: 0,4 мл/с·см ² , 2500А/м ² , 420 мин | 2,6 г/мин·см ² : 1,0 мл/с·см ² , 2500 А/м ² | 74%: 0,1 мл/с·см ² , 500 А/м ² |
| Возрастающий | | | 12,1 г/г 0,4 мл/с·см ² , 2500А/м ² , 300 мин | 2,4 г/мин·см ² : 1,0 мл/с·см ² , 2500 А/м ² | 86%: 0,4 мл/с·см ² , 500 А/м ² |

Таким образом, установлено, что на УВЭ с «убывающим» профилем электрической проводимости при скорости протока раствора 0,1 мл/с·см² к концу электролиза осадок меди локализован на тыльной стороне электрода, при 0,4 и 1,0 мл/с·см² – на фронтальной стороне. Максимальный выход меди по току получен при габаритной плотности тока 500 А/м² и скорости протока раствора 0,1 мл/с·см² (75%), наибольшее значение скорости осаждения меди получено при габаритной плотности тока 2500 А/м² и скорости протока раствора 1,0 мл/с·см² (2,6 мг/мин·см²).

На УВЭ с «возрастающим» профилем электрической проводимости при скорости потока раствора $0,1 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ нет чётко выраженного смещения осадка меди в процессе электролиза к тыльной стороне электрода, при скорости потока раствора $0,4$ и $1,0 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ максимальная масса осадка локализуется на фронтальной стороне, независимо от габаритной плотности тока. Наивысший показатель V_T получен при габаритной плотности тока 500 А/м^2 и скорости потока раствора $0,4 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ (86 %), наибольшее значение скорости осаждения меди – при габаритной плотности тока 2500 А/м^2 и скорости потока раствора $1,0 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ ($2,4 \text{ мг/мин}\cdot\text{см}^2$).

На электроде с «параболическим» профилем электрической проводимости при скорости потока раствора $0,1 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ основная часть меди в течении всего времени электролиза локализована на тыльной стороне электрода (кроме распределения меди при 500 А/м^2). При скорости потока раствора $0,4$ и $1,0 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ осадок меди смещён к фронтальной стороне электрода. Однако на данном электроде при этих значениях скорости потока раствора в центральной части электрода меди выделяется больше, чем на других УВЭ. Максимальные показатели, как и на УВЭ с «убывающим» профилем электрической проводимости, получены: выход меди по току – при габаритной плотности тока 500 А/м^2 и скорости потока раствора $0,1 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ (82 %), скорость осаждения меди - при габаритной плотности тока 2500 А/м^2 и скорости потока раствора $1,0 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ ($2,7 \text{ мг/мин}\cdot\text{см}^2$).

При электролизе на УВЭ с профилем электрической проводимости «обратная парабола» на графиках распределения меди встречается ярко выраженный минимум массы меди или отсутствие осадка в центральной части электрода и максимумы на втором и четвёртом слоях. На локализацию максимума массы меди в большой степени оказывает скорость потока раствора, особенно это заметно при скорости потока раствора $0,4$ и $1,0 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ – максимум наблюдается на фронтальной стороне электрода. Скорость осаждения меди максимальна, как и на других электродах, при габаритной плотности тока 2500 А/м^2 и скорости потока раствора $1,0 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ ($2,6 \text{ мг/мин}\cdot\text{см}^2$), V_T наивысший при габаритной плотности тока 1500 А/м^2 и скорости потока раствора $0,4 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$ (68 %).

Результаты приведенных выше исследований, а также наши ранее опубликованные данные численных и экспериментальных исследований показывают, что исходный профиль электропроводности проточного трехмерного электрода из УВМ в совокупности с условиями эксперимента оказывает существенное влияние на показатели процесса электроосаждения металла (скорость осаждения, выход по току, равномерность распределения осадка по толщине электрода) от начала до конца процесса (на протяжении всего процесса) – до зарастания электрода осадком металла.

7.2. Динамика электроосаждения двух металлов на электроды из углеродных волокнистых материалов

Очевидно, что расширение объектов применения ПТЭ, в том числе из углеродных волокнистых материалов, использование их для обработки сложных по составу многокомпонентных промышленных растворов, а также создание различных конструкций электрохимических реакторов требует углубленной теоретической проработки вопросов, связанных с функционированием ПТЭ, в зависимости от исходных свойств системы электрод – раствор, конструктивного решения электродной системы и технологического оформления процесса в целом. Учитывая распределенный характер во времени и пространстве окислительно-восстановительных процессов в ПТЭ, необходимо теоретическое изучение процесса в динамике. Основные подходы и пути решения этих вопросов были изложены нами ранее [26], последующие исследования, как и изложенные ниже результаты, направлены на углубленное раскрытие этой программы.

Электрохимические процессы при электроосаждении металлов на проточные трехмерные электроды из УВМ, как правило, сопровождаются побочными электрохимическими реакциями, например, выделением водорода, восстановлением кислорода или совместным восстановлением ионов нескольких металлов на электроде.

Материальный баланс в потоке заряженных частиц, принимающих участие в электродном процессе, в отсутствие гомогенной электрохимической реакции описывается уравнением [107, 121]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(z_i \mu_i F C_i \text{grad}(E) + C_i v). \quad (7.4)$$

Здесь и далее z_i , C_i (моль/см³), μ_i – соответственно заряд, концентрация и подвижность i -го электроактивного компонента в гомогенной или псевдогомогенной среде; F (Кл/моль) – число Фарадея; $\text{grad}(E)$ – градиент потенциала электрического поля E (В); v – вектор скорости конвективного переноса электролита; div – дивергенция вектора.

Из уравнения (7.4) следует, что концентрационные изменения в потоке определяются величиной градиента потенциала E и вектором скорости протока раствора v , которые непосредственно не зависят от концентраций и плотностей тока парциальных электрохимических реакций. Эти функции являются определяющими по отношению к распределению электрохимического процесса в проточном трехмерном электроде. В соответствии с этим положением сформулированы математические модели распределения поляризации, плотности тока и концентрации веществ, принимающих участие в электродной реакции для электрохимических систем с двумя и более электроактивными компонентами. Так, в работе [6] представлена ма-

тематическая модель электроосаждения металла на ПТЭ с учетом реакции выделения водорода:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = S_v \left(\frac{1}{\kappa_T(x)} + \frac{1}{\kappa_G} \right) (J_M(x) + J_H(x)), \quad (7.5)$$

$$|v| z F \frac{\partial C}{\partial x} = -S_v J_M(x), \quad (7.6)$$

где S_v (см²/см³) – удельная реакционная поверхность;
 J_M (А/см²/см) – плотность поляризующего тока по металлу;
 J_H (А/см²/см) – плотность поляризующего тока по водороду;
 $\kappa_T, \kappa_{ж}$ (См/см) – удельная электропроводность твердой и жидкой фаз системы;
 x – координата по толщине электрода.

В данном разделе рассмотрено построение математических моделей электрохимических процессов в проточном трехмерном электроде при одновременном осаждении нескольких металлов из многокомпонентных электролитов, с учетом электродных реакций восстановления молекулярного кислорода и ионов водорода, изменения электропроводности электрода, скорости потока раствора и других параметров системы электрод – раствор по толщине электрода в локальном объеме электродной системы в процессе электролиза. В цель работы входило сопоставление результатов численных расчетов и экспериментальных исследований процессов совместного электроосаждения золота и серебра из тиомочевинных растворов на ПТЭ из углеродных волокнистых материалов с учетом восстановления ионов водорода и молекулярного кислорода. Исследования закономерностей электроосаждения золота и серебра выполнены на модельных и реальных сернокислых тиомочевинных растворах золотодобывающего предприятия.

7.2.1. Математическая модель процесса электролиза из многокомпонентного раствора

Повторяя преобразования уравнения (7.4), приведенные в работе [107], получим следующую систему дифференциальных уравнений:

$$F \sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial \left(\kappa \frac{dE}{dx} \right)}{\partial x} - v F \sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial x} F \sum z_i C_i; \quad (7.7)$$

$$|v| \frac{\partial C_i}{\partial \mathbf{n}} = - \frac{S_v}{z_i F} J_{Si}. \quad (7.8)$$

где J_{Si} (см²/см³) – плотность поляризующего тока по i -му компоненту;
 \mathbf{n} – направление движения электролита;
 κ (См/см) – величина, характеризующая электропроводные свойства системы.

Систему уравнений (7.7) – (7.8) необходимо дополнить поляризационными кинетическими уравнениями [26], связывающими значения плотностей тока и потенциала в точке x :

$$J_{Si}(x) = j_{0i} \frac{\exp(\alpha_i z_i F(E - \varphi_i) / RT) - \exp((\alpha_i - 1) z_i F(E - \varphi_i) / RT)}{1 + j_{0i} \exp(\alpha_i z_i F(E - \varphi_i) / RT) / z_i F K_{mi} C_i}, \quad (7.9)$$

начальными и граничными условиями, накладываемыми на неизвестные функции:

$$\frac{\partial E}{\partial x}(t, 0) = \frac{J(t)}{\kappa_T}; \quad \frac{\partial E}{\partial x}(t, L) = -\frac{J(t)}{\kappa_G}; \quad C_i(t, 0) = C_{i,0}, \quad (7.10)$$

где J (А/см²) – габаритная плотность тока, проходящего через электрод;
 L – толщина электрода;
 α – коэффициент переноса;
 j_{0i} – плотность тока обмена i -й реакции;
 φ_i – стационарный потенциал;
 K_{mi} – коэффициент массопереноса.

Система уравнений (7.7) – (7.10) замкнута относительно неизвестных функций $E(t, x)$, $C_i(t, x)$ и может быть решена методом, описанным в работе [105], с использованием алгоритмов расчета распределения изменяющихся при электролизе электрохимических параметров процесса и электрода, таких как электропроводность электрода, удельная реакционная поверхность, пористость УВМ, скорость протока раствора и других параметров [100–102]. Однако при численной реализации модели возникают существенные трудности, связанные с определением равновесных потенциалов φ_i и коэффициентов массопереноса K_{mi} .

При проведении расчетов значения равновесных потенциалов выбирались нами из известной справочной литературы [131] и затем уточнялись методом, описанным в работе [112], основанном на специальных преобразованиях вольтамперметрических кривых. Такой подход не вызывает существенных затруднений при проведении расчетов, так как процедура уточнения значений φ_i не приводит к величинам, чрезмерно отличающимся от величин, приведенных в литературных источниках.

Существенные различия в результатах расчетов, как между собой, так и от результатов экспериментов, наблюдаются при использовании уравнений поляризационных характеристик (7.9) даже при незначительных (в пределах 10 %) изменениях величин K_{mi} .

Точный расчет значений коэффициентов массопереноса затруднителен, так как в формулы для определения этих величин [109],

$$K_{mi}(x, t) = \frac{a_i (\rho m_v)^{b_i}}{(\rho \varepsilon_0 - M(x, t))^{b_i}}, \quad (7.11)$$

входят a_i, b_i – константы, отражающие свойства электрода, электролита и гидродинамические условия процесса и могут меняться в достаточно широких пределах: $1 \cdot 10^{-3} \leq a \leq 1,9 \cdot 10^{-2}$; $0,33 \leq b \leq 0,71$ [41, 64]. В формуле (7.11) ρ – плотность металлического осадка, $M(x, t)$ – количество осажденного металла в слое единичного сечения в точке x в момент времени t .

Естественно предположить, что при достаточных значениях скорости потока раствора, близких к реально используемым на практике ($0,1 \leq |v| \leq 1$ см/с), диффузионная составляющая переноса вещества к углеродным нитям электрода из УВМ будет менее значительна, чем конвективная составляющая. Это позволяет применить подход к определению вида поляризационной зависимости с учетом гидродинамики процесса, согласно которому перенос i -го электроактивного вещества в элементарном объеме, отождествляемом с точкой (x) гомогенного пространства, описывается уравнением [80]

$$\Delta c_i = \text{Pe}_i (v \text{ div}) c_i. \quad (7.12)$$

где Δ – оператор Лапласа;

Pe_i – число Пекле для i -го электроактивного компонента.

В первом приближении уравнение (7.12) имеет вид:

$$\frac{\partial^2 c_i}{\partial w^2} + \text{Pe}_i \frac{\partial c_i}{\partial w} = 0, \quad (7.13)$$

где w – линейная координата в выбранном элементарном объеме;

$c_i(w) = \frac{C_{ix} - C_i(w)}{C_{ix}}$; $\text{Pe}_i = \frac{r_b v}{D_i}$; C_{ix} – концентрация i -го компонента в точке

ПТЭ, которая отождествляется с выбранным элементарным объемом порового пространства – точкой x на электроде толщиной L , $0 \leq x \leq L$; r_b – радиус волокна.

Уравнение (7.13) дополняется условием изменения концентрации C_i на поверхности нити УВМ, то есть при $w=0$:

$$\frac{\partial c_i}{\partial w} = -k_{iS} f_{iS}(c_i). \quad (7.14)$$

Коэффициент k_{iS} соответствует константе скорости i -й поверхностной электрохимической реакции, а k_{iS}, f_{iS} – безразмерные функции, соответст-

вующие скорости i -й поверхностной электрохимической реакции, которые в безразмерном виде задаются формулами:

$$k_{iS} = \frac{r_b j_{i0} (e^{M_{i1}} - e^{M_{i2}})}{z_i F D_i C_{ix}}; \quad M_{i1} = \frac{\alpha_i z_i F (E(x) - \varphi_i(x))}{RT};$$

$$M_{i2} = \frac{(1 - \alpha_i) z_i F (E(x) - \varphi_i(x))}{RT}; \quad f_{iS}(c) = \frac{F(c_i(w))}{F(C_{ix})};$$

$$F(c(w)) = j_{i0} \left[\frac{c_i(w)}{C_{ix}} e^{M_{i1}} - e^{M_{i2}} \right]; \quad F(C_{ix}) = j_{i0} [e^{M_{i1}} - e^{M_{i2}}];$$

$$F(c(w)) = j_{i0} \left[\frac{c_i(w)}{C_{ix}} e^{M_{i1}} - e^{M_{i2}} \right]; \quad F(C_{ix}) = j_{i0} [e^{M_{i1}} - e^{M_{i2}}].$$

Решение уравнения (7.13), при условии (7.14) имеет вид:

$$c_i = A_i e^{-Pe_i w}; \quad (7.15)$$

$$A_i = \frac{\frac{r_b}{z_i F D_i C_{ix}} [e^{M_{i1}} - e^{M_{i2}}]}{Pe_i + e^{M_{i1}} \frac{r_b}{z_i F D_i C_{ix}}}. \quad (7.16)$$

Подставляя все найденные величины в известное выражение для поляризационной кривой [6], получим уравнение:

$$j_i(x) = \frac{j_{i0} [e^{M_{i1}} - e^{M_{i2}}]}{1 + \frac{j_{i0} e^{M_{i1}}}{z_i F C_i(x) v(x)}}. \quad (7.17)$$

Уравнение (7.17) можно записать в другом виде, если ввести в рассмотрение величину $j_{i,dc}(x) = \frac{z_i F D_i C_{ix}}{r_b}$, которая в первом приближении отражает величину предельного диффузионного тока:

$$j_i(x) = \frac{Pe_i j_0 [e^{M_{i1}} - e^{M_{i2}}]}{Pe_i + \frac{j_{i0} e^{M_{i1}}}{j_{i,dc}(x)}}. \quad (7.18)$$

Уравнение (7.17) не содержит трудно определяемых динамических параметров: коэффициента диффузии, толщины диффузионного слоя и др., в явном виде и использовалось при проведении расчетов, результаты которых приведены в следующем разделе.

Рассмотренная математическая модель позволяет изучать распределение электрохимического процесса в поликомпонентных системах в процессе электролиза (потенциала, локальных плотностей тока, поляризации, скорости потока раствора, электропроводности электрода, концентрации электроактивных компонентов), в зависимости от исходных свойств системы, условий электролиза с учетом их изменений в локальном объеме электрода.

7.2.2. Проверка адекватности математических моделей

Для проверки работоспособности математических моделей и алгоритмов изучены процессы совместного электроосаждения золота и серебра из сернокислого тиомочевинного раствора состава: H_2SO_4 – 0,5 моль/л, тиомочевина – 50 г/л, золото – 28 мг/л, серебро – 76 мг/л (рис. 7.16) и золото – 22,4 мг/л, серебро – 141 мг/л (рис. 7.17). Исследования проводились при фронтальной (со стороны противоиэлектрода) подаче раствора в электрод. В первом случае электрод был составлен из 12 слоев УВМ и 6 слоев – во втором. Характеристики УВМ (ВВП-66-95): удельная поверхность – $255 \text{ см}^2/\text{см}^3$, удельная электропроводность – 0,03 См/см, пористость – 0,95 [41, 64]. Удельная электропроводность раствора – 0,1 См/см, время электролиза – 60 мин. Режим электролиза проточный – раствор однократно проходил сквозь объем электрода. Значения электрохимических параметров, использованные при проведении расчетов, результаты которых показаны на рис. 7.16–7.19, приведены в табл. 7.8.

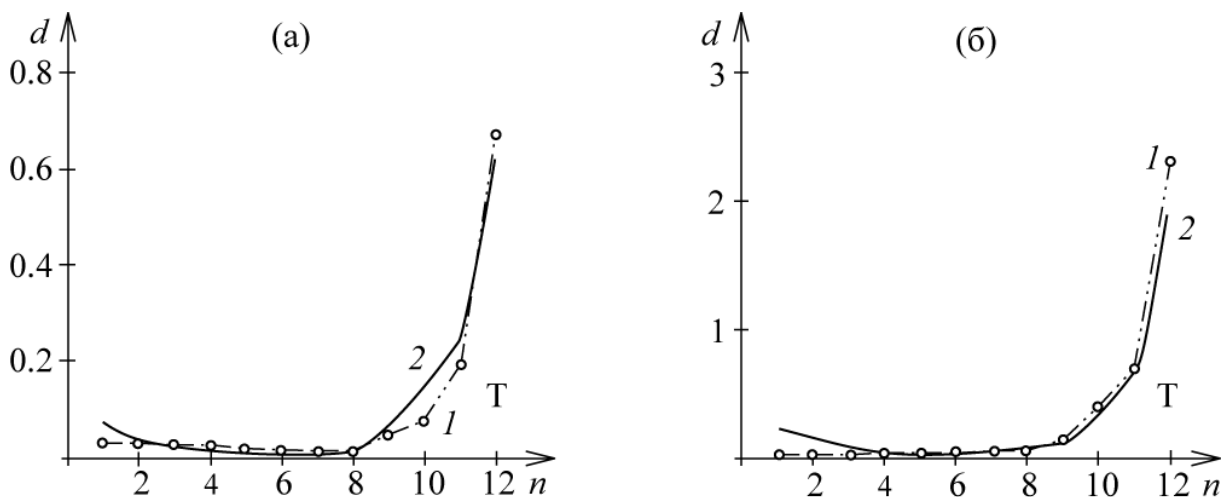


Рис. 7.16. Распределение осадка металла по толщине электрода: а – золота; б – серебра; d – отношение массы металла к массе УВМ; 1 – эксперимент; 2 – расчет; n – номер слоя; Т – тыльная сторона электрода. Толщина электрода – 2 см, плотность тока – $0,7 \text{ А/м}^2$, скорость потока раствора – $0,56 \text{ см/с}$

Таблица 7.8

Численные значения электрохимических параметров

| Компонента раствора | Стационарный электродный потенциал, φ , В | Ток обмена, j_0 , А/см ² | Коэффициент переноса, α | Коэффициент диффузии, D , см/с |
|---------------------|---|---------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Золото | 0,2 | $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,5 | $7 \cdot 10^{-6}$ |
| Серебро | 0,1 | $3,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,5 | $3,2 \cdot 10^{-6}$ |
| Кислород | 0,4 | $2 \cdot 10^{-5}$ | 0,5 | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| Водород | 0 | $1 \cdot 10^{-5}$ | 0,5 | — |

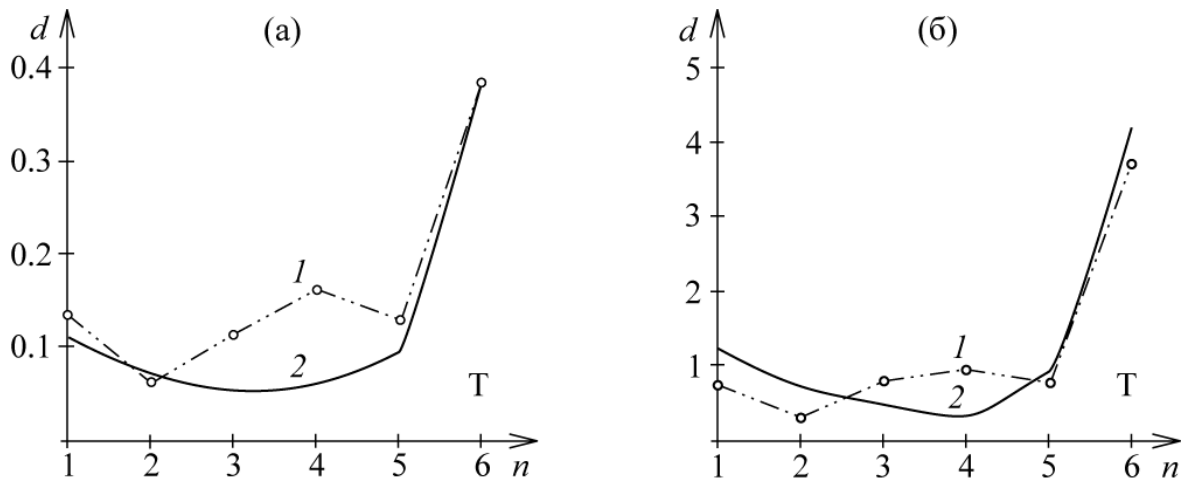


Рис. 7.17. Распределение осадка металла по толщине электрода: а – золота; б – серебра; d – отношение массы металла к массе УВМ; 1 – эксперимент; 2 – расчет; n – номер слоя; Т – тыльная сторона электрода; толщина электрода – 1 см; плотность тока – $0,2 \text{ А/м}^2$, скорость протока раствора – $0,56 \text{ см/с}$

Рис. 7.18–7.19 характеризуют расчетные зависимости некоторых показателей электролиза при фронтальной и тыльной подаче раствора в электрод.

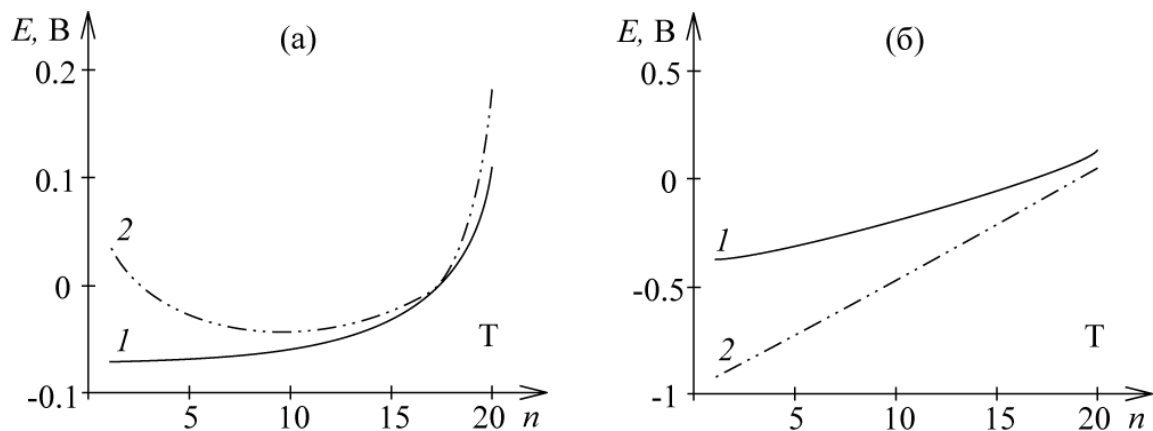


Рис. 7.18. Распределение потенциала по толщине электрода: а – в начале электролиза (360 с); б – в конце (3600 с); 1 – тыльная подача раствора; 2 – фронтальная подача раствора; n – номер расчетного слоя; Т – тыльная сторона электрода

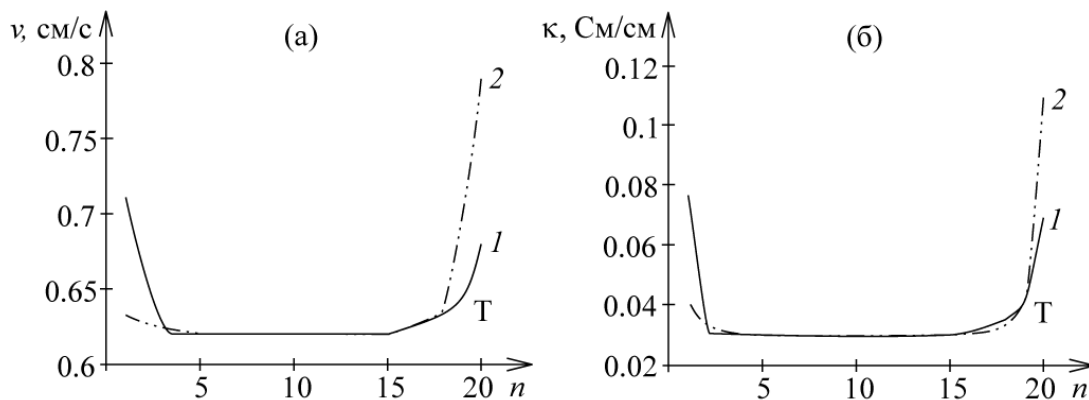


Рис. 7.19. Распределение по толщине электрода: а – скорости; б – электропроводности; 1 – тыльная подача раствора; 2 – фронтальная подача раствора; n – номер расчетного слоя электрода; Т – тыльная сторона электрода

Приведенные на рис. 7.18 данные распределения электродного потенциала по толщине электрода свидетельствуют о существенном качественном и количественном изменении этого параметра в результате осаждения металлов в процессе электролиза в зависимости от направления подачи раствора в электрод. Характер распределения электродного потенциала и удельной электропроводности электрода, скорости протока электролита по толщине, приведенные на рис. 7.18–7.19, логичен. Осаждение металлов на краях электрода приводит к увеличению удельной электропроводности и локальной скорости протока раствора в этих частях электрода. Электропроводность осаждаемых металлов значительно больше электропроводности УВМ. В результате осаждения металлов уменьшается пористость крайних слоев электрода, возрастает линейная скорость протока раствора.

Представленные на рис. 7.16–7.19 экспериментальные и расчетные зависимости, а также непротиворечивость рассчитанных распределений электрохимических функций классической электрохимической теории позволяют использовать математические модели и алгоритмы расчетов, описанные выше в данной статье и в других наших работах, для проведения численных исследований процессов в ПТЭ, для многокомпонентных систем с учетом перераспределения характеристик процесса в локальном объеме электрода в течение электролиза.

7.2.3. Результаты и их обсуждение

Остановимся на основных результатах, имеющих важное значение в теории трехмерных проточных электродов, являющихся также основополагающими при разработке технологических процессов катодного осаждения металлов на углеродные волокнистые материалы и конструировании реакторов с этими электродами.

Исследования проводились на теоретически интересном и практически важном объекте – тиомочевинных серноокислых растворах, ценными компонентами которых являются золото и серебро. Такие растворы получают при сорбционной технологии извлечения благородных металлов из руд, при вы-

щелачивании этих металлов из концентратов, а также в ювелирной промышленности [43, 52, 54, 64]. Задача состоит в исследовании закономерностей электроизвлечения этих металлов из минерального и вторичного сырья.

Исходные параметры системы и условия электролиза варьировались с целью изучения закономерностей исследуемых процессов, с учетом их изменений в реальных условиях и выбирались в следующих интервалах: габаритная плотность тока 0,001–1,0 (А/см²); скорость протока электролита 0,01–10,0 (см/с); удельная электропроводность электролита 0,001–4,0 (См/см); толщина электрода 0,1–10,0 (см); пористость электрода 0,5–0,99; концентрация (моль/л): ионов металлов $1 \cdot 10^{-7}$ –1,0, тиомочевины – 0,6, серной кислоты – 0,25.

Приведенные ниже результаты получены при параллельном расположении векторов тока и скорости протока раствора для тыльного токоподвода и тыльной подачи раствора в электрод (за исключением оговоренных случаев). Такая конфигурация электродной системы в основном используется в промышленных электролизерах с углеродными волокнистыми электродами [19, 43, 64, 65].

Предварительно отметим, что поскольку электрохимический процесс имеет распределенный характер по толщине электрода, то распределение потенциала, поляризации, локальных плотностей тока и локальных концентраций характеризуются определенным профилем. Этот профиль, как известно, определяется исходными свойствами системы электрод – раствор, условиями электролиза и кинетикой электрохимического процесса. Как правило, указанные профили потенциала характеризуются различными значениями на краях и в средней части электрода. На рис. 7.20 для иллюстрации приведены зависимости изменения электродного потенциала в различных точках электрода для случая совместного электроосаждения золота и серебра в зависимости от толщины электрода. Потенциал на тыльной стороне электрода обозначен E_T , на фронтальной – E_F , в средней части электрода потенциал характеризуется минимальным значением E_{min} .

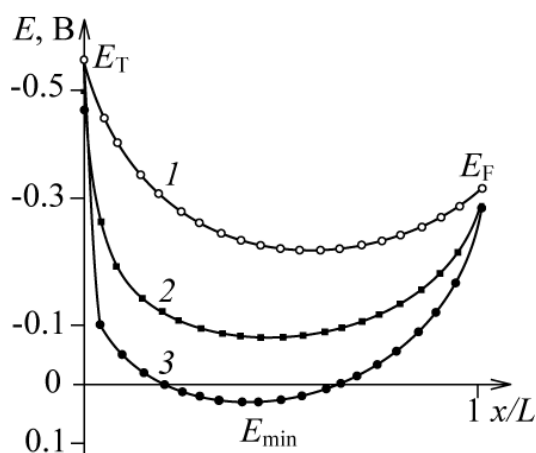


Рис. 7.20. Распределение потенциала в различных точках электрода в зависимости от толщины электрода: 1 – 0,25 см; 2 – 1,0 см; 3 – 2,0 см; $\kappa_T = 0,02$ См/см; $\kappa_G = 0,1$ См/см. Концентрации металлов: Au – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, Ag – $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Установлено, что зависимости степени извлечения металлов и их распределения по толщине электрода, полученные в начальный момент электролиза, и по мере осаждения металлов, в общем случае не совпадают. Например, степень извлечения металла для высокоомных электродов в процессе электролиза увеличивается, а для электродов, электропроводность которых сравнима или несколько больше электропроводности электролита, снижается, оставаясь, однако, выше, чем для высокоомных электродов (рис. 7.21). Такой характер зависимостей связан с изменением профилей потенциала и поляризации парциальных реакций, приводящих к изменению профилей парциальных токов и распределения осаждающегося металла по толщине электрода [21, 26, 43, 45, 51, 64].

Для высокоомных электродов изменяются значения перечисленных параметров, а характер их распределения меняется мало. Уменьшение толщины электрода снижает влияние исходного соотношения электропроводностей раствора и электрода на распределение процесса по толщине электрода.

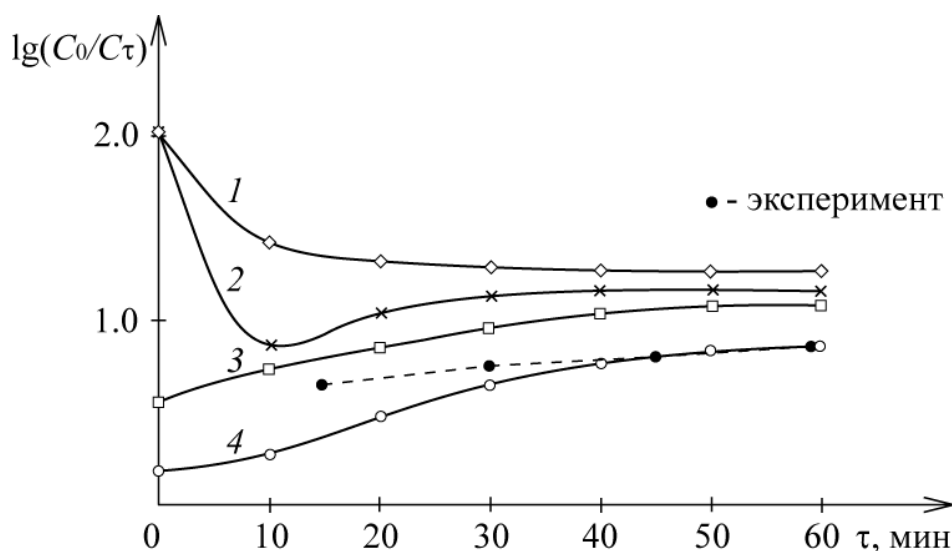


Рис. 7.21. Изменение концентрации серебра в процессе электролиза при различной исходной электропроводности УВЭ (См/см): 1 – 0,5; 2 – 0,1; 3 – 0,02; 4 – 0,005. Исходная концентрация серебра 10^{-3} моль/л, габаритная плотность тока – $0,2 \text{ А/см}^2$; скорость протока раствора – $0,55 \text{ см/с}$. Точки – экспериментальные данные, $\kappa_T = 0,005 \text{ См/см}$

Для углеродных волокнистых электродов бóльших толщин (свыше $0,2 \text{ см}$) данные расчетов, а также полученные экспериментально на реальных системах позволили выявить продвижение границы осаждения металлов от одной стороны электрода к другой, при определенных условиях электролиза и соотношениях электропроводностей раствора и электрода. Например, для высокоомных электродов наблюдается перемещение границы осаждающегося металла от тыльной к фронтальной стороне – экспериментальные данные (рис. 7.22) [21, 26, 43, 64]. Причем в ряде случаев ко-

личество выделившегося металла на тыльной стороне электрода по достижении определенного времени электролиза меняется мало. Видимо, при этом имеет место эффект смещения границы токоподвода по толщине электрода по мере продвижения границы осаждения металлов.

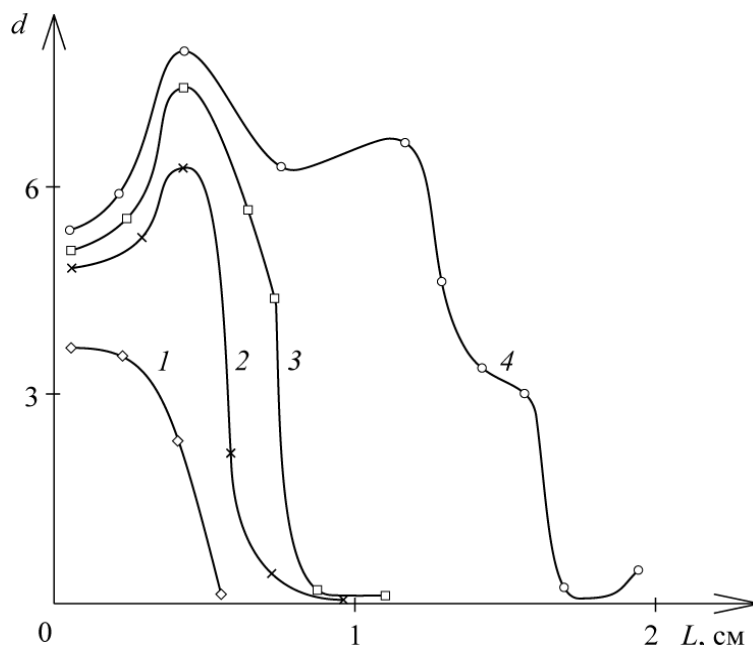


Рис. 7.22. Изменение профиля осадка сплава золото-серебро по толщине электрода в течение электролиза, мин: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 100; $\kappa_T = 0,005$ См/см; габаритная плотность тока – $0,2$ А/см²; d – отношение массы металла к массе УВМ. Начало координат – тыльная сторона электрода

Эти результаты получены при раздельном и совместном осаждении золота и серебра из сернокислого тиомочевинного раствора для случаев тыльной и фронтальной подачи раствора в высокоомный электрод. Для обоих случаев в начальный момент электролиза золото и серебро осаждаются у токоподвода, в течение электролиза граница осаждения металлов перемещается к фронтальной стороне электрода. Достижение этой границы фронтальной стороны электрода приводит к снижению скорости осаждения металлов в средней части электрода; основное количество серебра осаждается с фронтальной стороны электрода. При совместном осаждении золота и серебра на высокоомном электроде золото преимущественно осаждается у токоподвода. Реверс протока раствора обеспечивает более равномерное распределение осадка по толщине электрода [43, 64].

Интересным и важным является изучение влияния соотношения концентрации совместно разряжающихся металлов на показатели процесса. Установлено, что с увеличением концентрации более электроположительного металла (золота) от 10^{-5} до 1 моль/л (при концентрации серебра 10^{-3} моль/л) ухудшается распределение профилей поляризации и локальных плотностей токов, происходит «вытеснение» более электроотрица-

тельных процессов (электроосаждение серебра и выделение водорода) на фронтальную сторону электрода, при этом золото осаждается преимущественно на краях электрода. С ростом концентрации более электроотрицательного металла (серебра) до 1 моль/л (при концентрации золота 10^{-4} моль/л) наблюдается ухудшение показателей осаждения и электроположительного металла – золота; происходит перераспределение выделения металлов по толщине электрода. Если при малых концентрациях серебра оба металла осаждаются в основном у токоподвода, то с ростом концентрации серебра его осаждение смещается к фронтальной стороне.

Изменением габаритной плотности тока, для различных соотношений электропроводностей раствора и электрода, можно влиять как на степень извлечения металла, так и на его распределение по толщине электрода.

На рис. 7.23 приведены графики, полученные экспериментально при осаждении золота и серебра на высокоомном электроде при однократном прохождении раствора сквозь объем электрода. Максимальная степень извлечения металлов наблюдается при плотностях тока 1500–3000 A/m^2 , при этой же плотности тока оказалась наибольшая удельная электропроводность электрода с выделившимися металлами. Следовательно, как распределение металла, так и производительность процесса – наилучшие при этой плотности тока. Очевидно, что если при более низких плотностях тока локализация осаждения металлов на тыльной стороне электрода обусловлена преимущественным влиянием соотношения электропроводностей материала электрода и раствора, то при высоких плотностях тока дополнительно влияет реакция восстановления ионов водорода.

Следовательно, в данной серии экспериментов электрохимический процесс электроосаждения золота и серебра из сернокислого тиомочевинного раствора наиболее равномерно распределен по толщине электрода при габаритной плотности тока 1500–3000 A/m^2 .

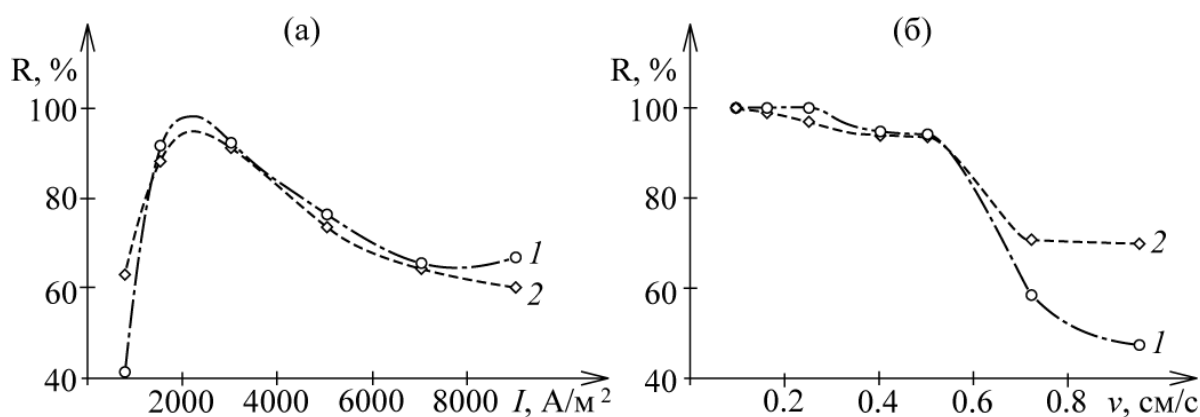


Рис. 7.23. Зависимость степени извлечения металла R (%):
 а – от габаритной плотности тока I (A/m^2);
 б – скорости протока электролита v (cm/s);
 1 – золото; 2 – серебро, толщина электрода – 2 см

Существенное влияние на извлечение металлов и их распределение оказывает скорость протока раствора через электрод. Приведенные на рис. 7.23, б данные показывают, что степень извлечения золота и серебра заметно уменьшается при скоростях протока раствора более 0,52 см/с, при скорости протока менее 0,25 см/с золото извлекается полностью (на 100 %), при скорости протока 0,097 см/с полностью извлекается и серебро. Удельная электропроводность УВМ с металлами максимальна для данной серии опытов при самой малой скорости протока 0,097 см/с. Следовательно, при низких скоростях протока электролита через объем электрода металлы осаждаются более равномерно по толщине электрода в данной серии экспериментов.

Заметим, что для тонких электродов (0,2–0,4 см) увеличение скорости протока раствора улучшает распределение процесса по толщине электрода (для толстых, более 1 см, этого не наблюдается), в ряде случаев выявлено ухудшение распределения осаждающихся металлов. Причем при высоких скоростях протока раствора (5–10 см/с) для высокоомных электродов возможно количественное разделение металлов: золото осаждается на тыльной части, серебро – на фронтальной. Установлено, что, изменяя электропроводность УВЭ, его толщину, режим электролиза, можно разделять два осаждающихся металла по толщине электрода. Это имеет важное значение, как в гидрометаллургии, так и в гальванотехнике для селективного разделения осаждающихся металлов или очистки электролитов от накапливающихся примесей [10, 16, 18, 21, 23, 25, 36, 37, 44, 51, 55, 60, 65, 135].

Расчетные и экспериментальные результаты свидетельствуют о зависимости степени извлечения металлов от электропроводности раствора и изменения этого показателя по мере осаждения металлов. С ростом удельного сопротивления раствора значительно снижаются показатели процесса, уменьшается степень извлечения металлов, которые осаждаются по краям электрода, в основном, с фронтальной стороны, внутренняя часть электрода «не работает». В случае, когда металл (в рассматриваемом случае золото) по всей толщине электрода осаждается на предельном диффузионном токе, изменение электропроводности раствора не влияет на степень его извлечения [43, 64].

Результаты изучения влияния изменения электропроводности раствора особенно важны при разработке процессов извлечения благородных и цветных металлов из растворов гальванохимических производств (промывные растворы, отработанные электролиты) как с целью утилизации металлов, так и обезвреживания растворов.

На производительность процесса и распределение металлов по толщине электрода можно существенно влиять изменением толщины электрода, а следовательно, увеличением его поверхности. Однако толщина электро-

да, на которой достигается максимальное извлечение металлов, а, следовательно, и его полезно используемая поверхность, определяются оптимальным набором параметров для каждой системы (плотность тока, скорость протока раствора, соотношение электропроводностей раствора и электрода) [43, 58, 64, 85–87, 155].

Важным, с позиций теории функционирования ПТЭ и их использования в различных технологических процессах, является эффект образования анодных зон на катодно поляризованных электродах из углеродных волокнистых материалов. Наличие таких зон особенно ярко проявляется на УВЭ при электроосаждении металлов из поликомпонентных систем, когда на катоде протекает более одной реакции восстановления. Наличие такой зоны показано на рис. 7.20, кривая 3, участок ниже оси абсцисс.

При изучении явления возникновения анодных зон на катодно поляризованном УВМ мы придерживались понятия, предложенного, очевидно, впервые Даниель-Беком В.С. при исследовании работы пористых электродов топливных элементов [77, 78]. В соответствии с этим понятием анодные зоны могут образовываться (возникать) только при работе топливного элемента, т.е. в процессе электролиза, в результате перераспределения исходных сопротивлений твердой и жидкой фаз электродной системы за счет электрохимических реакций.

Что касается электродных систем, предназначенных для осаждения металлов, в частности электродов из углеродных волокнистых материалов, то этот эффект выявлен впервые нами, теоретически обоснован и экспериментально подтвержден [26, 46, 43, 64, 84, 85, 87, 90, 102]. Экспериментально подтверждено образование таких зон двумя методами: непосредственным измерением электродного потенциала по толщине электрода и измерением изменения количества металла, выделившегося на УВЭ по его толщине. При этом прослежены тенденции возникновения «анодных» зон в зависимости от свойств системы электрод – раствор и условий электролиза. Установлено, что анодные зоны могут возникать и исчезать в процессе катодного осаждения металлов. При катодном осаждении металлов как с целью извлечения их из раствора, так и нанесения на УВМ с целью получения композитов, образование анодных зон характеризует ограничения на параметры процесса и состав обрабатываемого раствора, концентрацию электроактивных компонентов.

Остановимся несколько подробнее на результатах исследований и возможных причинах возникновения «анодных» зон на катодно поляризованном проточном трехмерном электроде, в частности, в процессах электроосаждения металлов на УВЭ.

Скорость и вероятность протекания того или иного процесса по толщине УВЭ будет определяться профилем потенциала и зависящим от него

профилем поляризации индивидуальных электрохимических реакций. Профиль потенциала определяется омическими свойствами системы, т.е. электросопротивлением материала электрода, раствора и электросопротивлением электрохимической реакции, проявляющимся в поляризации и реализующимся на границе электрод – раствор.

Распределение электрохимического процесса по толщине электрода происходит в соответствии с соотношением перечисленных сопротивлений. Очевидно, что соотношение этих сопротивлений в процессе электролиза будет меняться по следующим причинам. Во-первых, за счет поляризационного сопротивления, которое зависит от локальной плотности тока и будет разным на различных участках электрода (в соответствии с распределением профиля поляризации). Во-вторых, за счет изменения сопротивления твердой фазы электрода в результате осаждения металла или сплава. В-третьих, за счет изменения сопротивления раствора в результате возможного газовыделения, например, водорода. А также в результате зарастания порового пространства металлом эффективное сопротивление раствора будет меняться. Следует также учитывать возможные изменения сопротивления электродов из углеродных волокнистых материалов при катодной и анодной поляризации в процессах, не сопровождающихся выделением металла [10, 12, 29, 48, 50, 64].

Очевидно, что все эти явления обусловлены перераспределением параметров, характеризующих электрохимический процесс (потенциала, поляризации, локальных плотностей токов и концентрации электроактивных компонентов) по толщине электрода. Ясно также, что эти изменения носят локальный характер. Например, как катодное осаждение металла, так и выделение газообразного водорода и изменение сопротивления углеграфитовой основы электрода в процессах, не сопровождающихся выделением металла, в первую очередь, реализуются на краях электрода. Изменение значений рассмотренных сопротивлений и их соотношений зависит от исходных параметров системы электрод – раствор, природы электрохимических реакций, условий электролиза.

Большой объем экспериментальных и расчетных данных с использованием математического моделирования показал, что вероятность образования «анодных» зон возрастает с ростом толщины электрода, габаритной плотности тока, увеличением концентрации электроактивных компонентов, уменьшением электропроводности материала электрода и раствора, уменьшением поляризуемости электрохимической реакции, увеличением тока обмена парциальных реакций [21, 26, 43, 46, 51, 64, 84, 85, 87, 90, 102]. Если влияние первых факторов в различной степени рассмотрено в литературе, то последние причины практически не обсуждались, в то время как вольтамперная характеристика электрохимической реакции, как

было указано выше, будет влиять на распределение процесса по толщине электрода. При этом очевидно, что различные участки трехмерного электрода будут отвечать различным участкам поляризационной кривой, если компоненты раствора по всему объему электрода восстанавливаются не на предельном диффузионном токе. Например, для реальных процессов наиболее вероятна следующая картина: на краях электрода электрохимический процесс выделения металла реализуется на предельном диффузионном токе и сопровождается электровосстановлением кислорода и (или) ионов водорода, в то время как в средней части электрода значения потенциала соответствуют начальному участку вольтамперной кривой. Очевидно, что при этом сопротивление различных участков системы электрод – раствор будет различным. Образование анодных зон подтверждено расчетами и экспериментальными данными для систем, содержащих два-четыре электроактивных компонента, например, медь – водород, медь – водород – кислород, серебро – водород, золото – серебро – водород – кислород, при электроосаждении меди из сернокислого раствора, золота и серебра – из сернокислых тиомочевинных и цианистых растворов. Установлено также, что при анодной лабильзации сульфатных комплексов иридия из сернокислых растворов на углеродном волокнистом электроде толщиной 5 см в его средней части обнаружен осадок металлического иридия. Это позволяет сделать заключение о наличии «катодной» зоны на анодно поляризованном электроде из УВМ.

Следует отличать явление образования анодных зон в процессе электроосаждения металлов от ситуации, когда в исходном состоянии системы не достигается потенциал восстановления более электроотрицательного компонента на определенной части электрода. Как было указано выше, по определению, данному Даниель-Беком В.С., **такие зоны образуются только в процессе электролиза.**

Применение метода математического моделирования, позволяющего изучать закономерности электрохимических процессов в трехмерных проточных электродах в динамике, позволило выявить ряд новых, интересных явлений, связанных с «анодными» зонами катодно поляризованных УВЭ, которые были подтверждены экспериментально. Так, например, показано, что эти зоны могут не только возникать, но и исчезать в процессе электроосаждения металлов (рис. 7.24). При совместном осаждении золота и серебра это приводит к тому, что более электроотрицательный металл – серебро перестает осаждаться на отдельных участках электрода, в то время как более электроположительный металл – золото осаждается по всей толщине электрода.

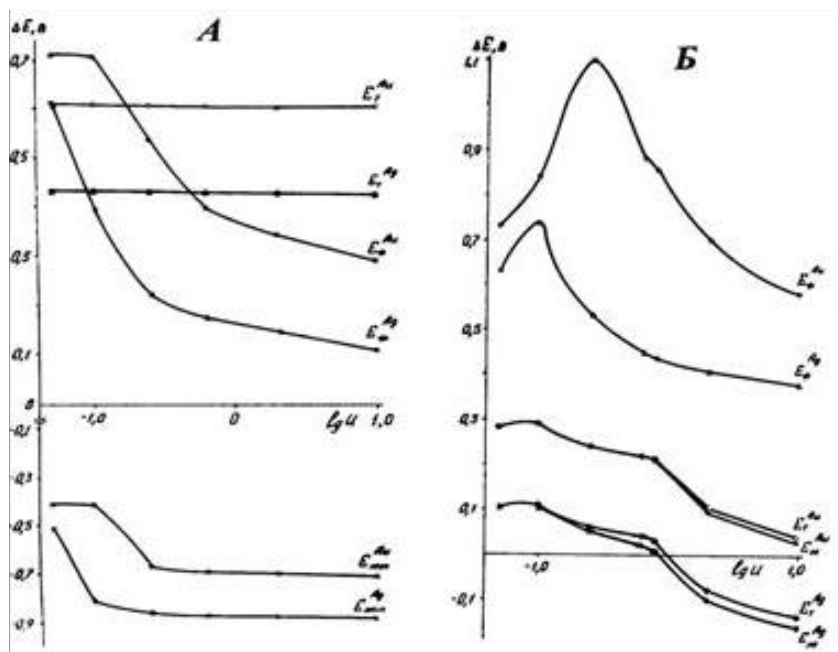


Рис. 7.24. Зависимость поляризации процессов осаждения золота и серебра тыльной (E_T^{Au} , E_T^{Ag}) и фронтальной (E_F^{Au} , E_F^{Ag}) сторон электрода и минимума поляризации (E_M^{Au} , E_M^{Ag}) от скорости потока раствора: а – начальный момент электролиза; б – 60 мин электролиза. $I - 0,2 \text{ A/cm}^2$; $L - 2,0 \text{ см}$; $\kappa_T - 0,005 \text{ См/см}$

Это обусловлено перераспределением электрохимических процессов по толщине электрода в результате изменения омических свойств системы электрод – раствор, перераспределения соотношения электропроводностей раствора и электрода от исходных значений (по указанным выше причинам), наличия поляризационного сопротивления.

Образование «анодных» зон при катодном осаждении металлов как с целью их извлечения, так и нанесения на ПТЭ для получения композитов характеризует ограничения на параметры процесса и состав обрабатываемого раствора, концентрацию электроактивных компонентов.

Описанные особенности функционирования проточных трехмерных электродов из углеродных волокнистых материалов и разработанные методы математического моделирования электрохимических процессов в них открывают новые возможности для совершенствования технологических процессов и разработки нового класса электролизеров (электрохимических реакторов), для добычи благородных, платиновых и цветных металлов из минерального и техногенного сырья, а также решения экологических проблем различных производств.

Приведенные выше результаты, а также ранее опубликованные данные исследований свидетельствуют о широких возможностях управления процессами электролиза в УВЭ изменением исходных параметров системы и условий электролиза, что является определяющим при разработке технологических процессов и реакторов с трехмерными проточными электродами.

Эффект образования «анодных» зон на катодно поляризованном УВЭ наряду с теоретическим имеет практическое значение, как в процессах

электроосаждения металлов на трехмерные электроды, их электрохимической модификации, так и в любых окислительно-восстановительных электрохимических процессах с проточными трехмерными электродами.

7.3. Влияние перенапряжения выделения водорода на электроосаждение металлов на трехмерные углеродные электроды

Приведенные выше результаты исследования закономерностей электроосаждения металлов на электроды из УВМ показывают существенную роль процесса восстановления ионов водорода и связанные с этим ограничения на токовый режим процесса электролиза. При этом обычно рассматривается влияние реакции восстановления ионов водорода до газообразного состояния на такие показатели процесса, как скорость осаждения металла, его выход по току, распределение по толщине электрода. Влияние выделения водорода на морфологию осадка металла на нитях УВМ, за исключением наших работ, не рассматривалось. Приведенные на рис. 7.28 микрофотографии наглядно показывают влияние выделяющегося водорода на морфологию осадка различных металлов.

Результатов исследований влияния перенапряжения выделения водорода на углеграфитовых материалах и на осадке выделяющегося металла, а также влияния перенапряжения выделения металла на УМ в связи с осаждением металла на проточных трехмерных углеграфитовых электродах нами в литературе не найдено. Имеющийся же у нас большой опыт разработки процессов электроосаждения благородных и цветных металлов на ПТЭ из УВМ свидетельствует о влиянии этого фактора на эффективность процесса электроосаждения.

Известно, что перенапряжение выделения водорода на графитированных материалах больше, чем на карбонизованных [133]. Перенапряжение выделения водорода также зависит от наличия поверхностных кислородных групп, т.е. от степени окисленности поверхности УМ. Эти факторы в настоящее время не учитываются как при экспериментальных и теоретических исследованиях электроосаждения металлов на трехмерные углеродные электроды методами математического моделирования, так и при интерпретации результатов экспериментальных исследований. Не учитывается также перенапряжение выделения водорода на различных металлах, которые осаждаются на частичках УМ, особенно это важно при изучении динамики электроосаждения металлов.

В данном разделе на качественном уровне, с учетом имеющихся экспериментальных данных, рассмотрим влияние перенапряжения выделения водорода на процессы электроосаждения металлов, отличающихся различ-

ным перенапряжением выделения на них водорода, на трехмерных проточных электродах из УМ.

Поскольку осаждение металла идет на карбонизованный или графитированный материал, то очевидно, что в первый момент главное значение имеет перенапряжение выделения металла на графите, а в случае возможности выделения водорода – перенапряжение выделения водорода на графите. Последнее будет определяться соотношением потенциалов начала образования осадка металла и выделения газообразного водорода. По мере осаждения металла электрод будет представлять сложную систему, состоящую из углеграфитового материала и углеграфитового материала, покрытого металлом. В этом случае имеет значение перенапряжение выделения металла на металле и водорода на металле, дополнительно к этим же процессам на углеграфитовом материале (как было рассмотрено выше). После того как весь УМ покроется металлом, определяющим является перенапряжение выделения металла на металле и перенапряжение выделения водорода на металле и, естественно, соответствующие потенциалы их выделения на металле.

Очевидно, что все представления о работе ПТЭ, рассчитанные и основанные на предположении протекания процесса на электроде одной природы, неприемлемы или приемлемы с определенными допущениями для процесса осаждения металла, когда электрод частично покрыт металлом. Поскольку этот период времени может быть достаточно большим, то очевидно, что при изучении закономерностей электроосаждения металлов на проточные трехмерные электроды методами физико-математического моделирования необходимо учитывать этот переходный период. Это важно также для интерпретации экспериментальных данных при осаждении металлов с сильно отличающимся перенапряжением выделения металла и водорода на графите и выделяющемся металле.

Казалось бы, что при выделении металлов с высоким перенапряжением выделения водорода процесс должен протекать лучше, с точки зрения распределения металла по объему электрода и производительности процесса. Но это верно, если металл в начальный период электролиза одновременно осядет по всей поверхности УМ. В противном случае, если металл в начальный период сместится к одной из сторон электрода, т.е. осядет с тыльной или фронтальной стороны, что наиболее типично, то ему будет легче осаждаться на уже выделившемся металле, чем на УМ. В этом случае этот факт будет решающим в совокупности с распределением профиля потенциала по объему электрода. С этих позиций, возможно, реверс протока раствора и тока будет способствовать более равномерному распределению металла по объему электрода. Этого возможно достичь использованием комбинированных электродов с различным исходным сопротивлением и типом УМ, так как различные виды УМ отличаются различным перенапряжением выделения металла и водорода. Возможно также использова-

ние неизоэлектропроводных электродов УВМ, т.е. электродов с непрерывно изменяющейся по толщине электрода электропроводностью. Такие УВМ можно получить катодной или анодной поляризацией в растворах электролитов: кислот, щелочей, солей щелочных и щелочно-земельных металлов, – как было показано в разд. 1–3 настоящей монографии. Способ получения таких неизоэлектропроводных УВМ впервые предложен и реализован в результате цикла исследований, проведенных в этом направлении [10–12, 29, 41, 50, 62, 64].

Рассмотрим случай, когда перенапряжение выделения водорода на металле мало; казалось бы, что металлу будет достаточно сложно выделяться, так как основной процесс будет связан с выделением водорода. Однако следует учитывать, что перенапряжение выделения водорода на графите достаточно высокое. Поэтому вследствие параллельности протекания процессов осаждения металла и выделения водорода на уже выделившемся металле будет разряжаться водород, а на графите – металл (естественно, важно и перенапряжение выделения самого металла на металле). Это приведет к относительно равномерному распределению металла по объему электрода, а затем будет идти процесс выделения металла и разряда водорода на самом металле.

Приведенные выше рассуждения на качественном уровне хорошо подтверждаются при осаждении металлов с высоким перенапряжением выделения водорода (кадмий, цинк, индий, олово), со средним перенапряжением выделения водорода (золото, серебро, медь), с низким перенапряжением выделения водорода (палладий, платина, родий, рений). В первом случае обеспечить равномерное осаждение металла по толщине электрода достаточно сложно даже для тонких (2–3 мм) однослойных электродов из УВМ (рис. 7.25), в то время как во втором и третьем случаях удастся найти условия, обеспечивающие достаточно равномерное осаждение металла по всему объему электрода из 2-х, 3-х слоев УВМ (рис. 7.26, 7.27).

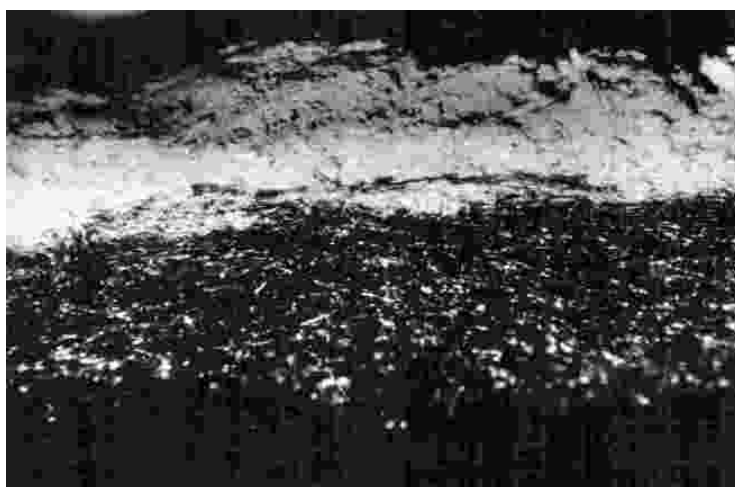


Рис.7.25. Осадок цинка на однослойном электроде из УВМ

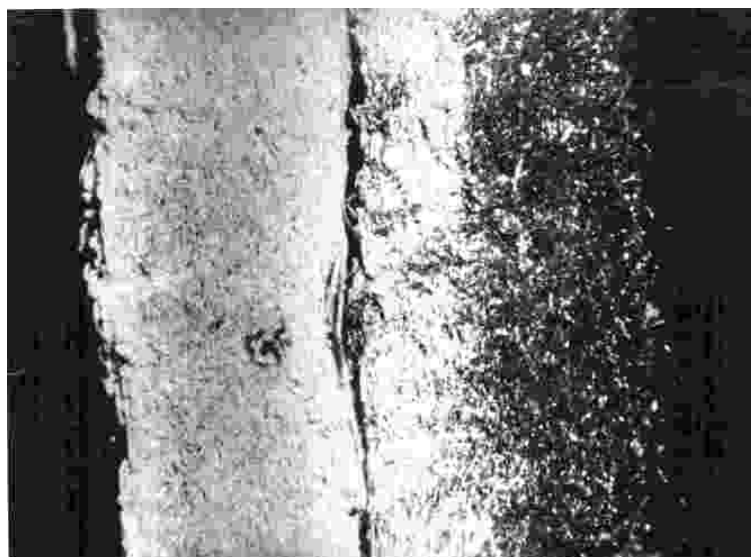


Рис.7.26. Осадок серебра на двухслойном электроде из УВМ

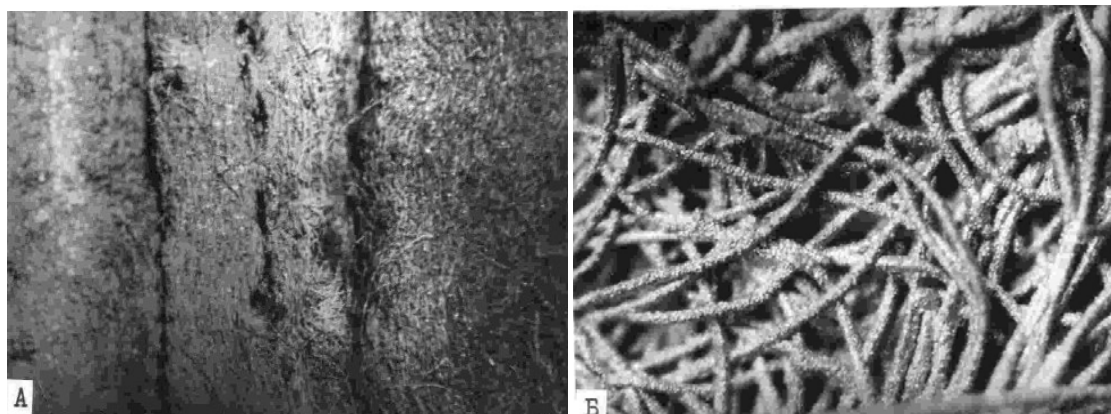


Рис.7.27. Осадок золота на трехслойном электроде из УВМ

По-видимому, существующая теория и методы математического моделирования процессов осаждения металлов в ПТЭ из УМ наиболее точно будут описывать процессы для случая, когда перенапряжения выделения металла на УМ и водорода на УМ будут сравнимы. Например, перенапряжения выделения водорода на графите и меди близки, что позволяет более корректно использовать существующие модельные представления. Но более точно можно описать процессы в ПТЭ, когда учитывается изменение перенапряжения выделения металла и водорода с осаждением самого металла, т.е. учитывается динамика протекания процесса и переменные кинетические параметры электрохимических реакций от начальной стадии до обрастания реакционной поверхности электрода металлом.

Зависимость показателей, характеризующих осаждение меди из сернокислого раствора, от перенапряжения выделения водорода, которое отличается на карбонизованном (АНМ) и графитированном (ВНГ) материалах, показано в разд. 4 и в работе [14]. В процессе исследований также выявляе-

но изменение перенапряжения выделения водорода на электрохимически активированных УВМ. Изменение состояния поверхности УВМ может вызвать также изменение кинетики электродных процессов, в том числе, связанных с восстановлением ионов водорода. Это было экспериментально выявлено при электроосаждении меди из сернокислого и сернокисло-сульфатно-аммониевого растворов [14, 66]. Например, после катодной поляризации в растворе серной кислоты перенапряжение выделения водорода на нитях УВМ уменьшилось. В результате этого резко снизилась степень электроизвлечения меди (с 44 % до 2 %), ее выход по току. Поверхность УВК, не покрытая металлом, увеличилась с изменением среды обработки со щелочной на кислую, с 50 до 98–99 %. Эти данные свидетельствуют о том, что катодная поляризация графитированного УВМ способствует увеличению доли тока, идущего на выделение водорода, что может быть связано с увеличением каталитической активности этого материала после катодной поляризации в щелочных и, особенно, кислых растворах [73]. На осадках меди на фронтальной стороне электрода четко видны отверстия от выделяющегося водорода (рис. 7.28). На материалах, не подвергнутых предварительной электрохимической обработке, этого не замечено.

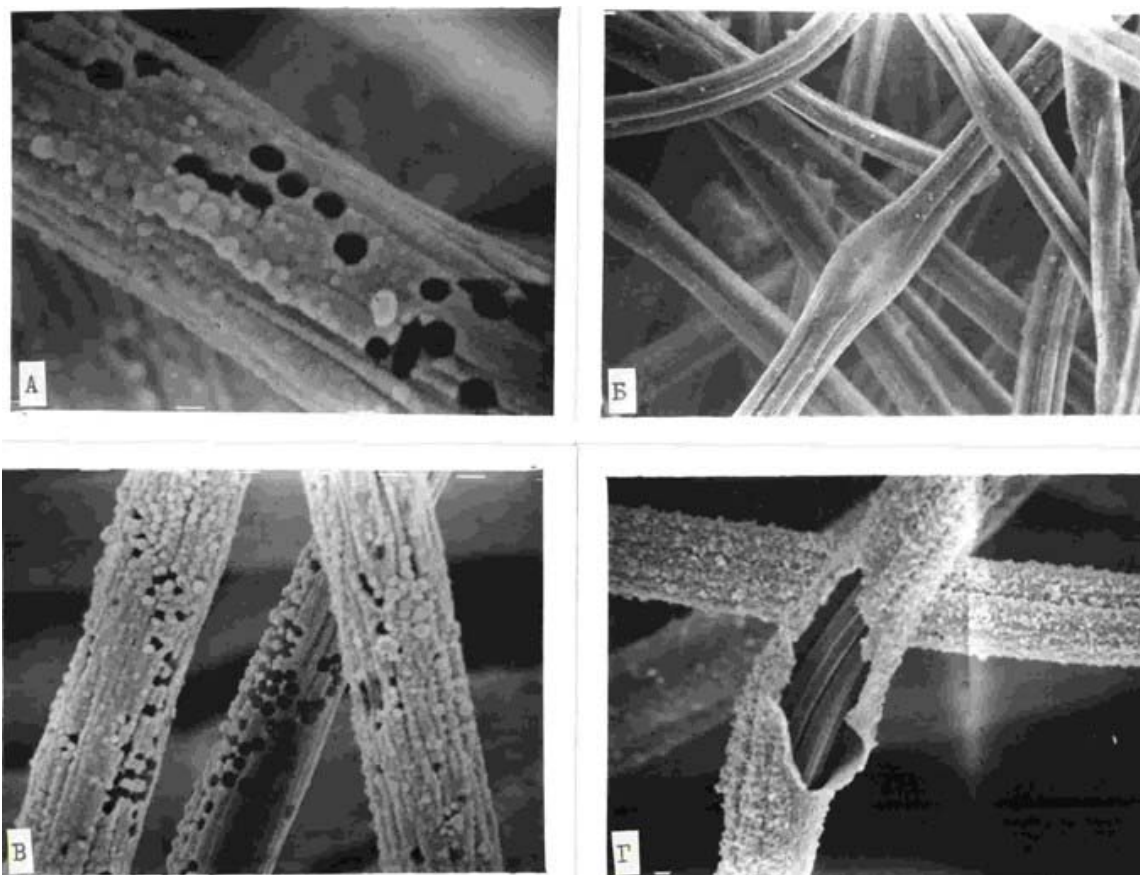


Рис.7.28. Осадки металлов на нитях УВМ:
а, в – медь; б – никель; г – кадмий

Во всех случаях изменяется локализация (распределение) осадка меди по толщине электрода и морфология осадка. На материале, не подвергнутом предварительной электрохимической обработке, осадки на тыльной стороне электрода рыхлые, крупнокристаллические, на фронтальной – дендритообразные. После электрохимической обработки УВМ осадки мелкокристаллические, с хорошим сцеплением с основой. Подобные результаты были получены при электролитическом осаждении на УВЭ золота, серебра, цинка, никеля, кадмия (рис. 7.25–7.28).

Естественно, приведенные рассуждения необходимо рассматривать во взаимодействии с режимом электролиза, соотношением электропроводностей электродного материала и раствора, кинетики индивидуальных электрохимических реакций, влияния на процесс других параллельных процессов, например, восстановление кислорода или восстановление ионов другого металла и других экспериментальных факторов.

Поэтому задача оптимального управления процессами электроосаждения металлов на ПТЭ из УМ, равномерностью осаждения металла по толщине трехмерного электрода, получения высоких показателей процесса с учетом перенапряжения выделения водорода как на УМ, так на выделяющемся металле является важной и представляет практический и теоретический интерес.

8. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТОВ И ОПТИМИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РЕАКТОРЕ С ПРОТОЧНЫМИ ТРЕХМЕРНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

8.1. Об оптимальном управлении процессами электролиза в проточных трехмерных электродах из углеродных материалов

Эффективность электрохимических процессов на ПТЭ из УМ была показана выше и зависит от ряда факторов: токового и гидродинамического режимов ведения процесса, свойств раствора и электродной системы, кинетики электродного процесса, конструкции электродной системы; при этом процесс распределен во времени и в объеме электрода. Поэтому оптимизация процесса электролиза на проточных трехмерных электродах из углеродных материалов и выбор критерия оптимизации представляют самостоятельную задачу. Ниже изложены некоторые взгляды на решение этого вопроса.

Критерий оптимизации и параметры управления процессом – функции времени и условий электролиза. Эта задача предполагает, наряду со стационарными, использование нестационарных режимов электролиза, в частности, реверса тока, импульсного тока, протока раствора, а также регулирование электропроводности и состава раствора, регулирование исходных параметров электрода по его толщине (удельная электропроводность, пористость, и т. п.), соотношения векторов тока и скорости протока раствора.

Рассмотрим возможные направления в решении различных технологических задач с использованием оптимального управления процессами электролиза на проточных трехмерных электродах из углеродных материалов (УМ) [4, 27, 30, 32, 35, 37, 41–44, 51, 55, 62, 65, 60, 61, 64, 122, 135].

1. Обеспечение равномерного распределения металла, сплава металлов и соединений металлов по объему электрода (электроосаждением, электросорбцией, электроокислением) с заданной толщиной пленки осадка или заданным количеством осадка на единицу веса электрода, а также в виде островной структуры (композиты, нанокompозиты).

2. Раздельное электроизвлечение металлов из многокомпонентных систем как с целью их получения, так и очистки электролитов (например, очистка электролитов аффинажного получения меди, никеля, цинка, кобальта, сурьмы от электроположительных металлов: меди, кадмия, в том числе от благородных металлов и металлов платиновой группы: золота, серебра, платины, палладия, иридия и т. п.).

3. Получение сплавов заданного состава на объемно-пористом материале или получение композиционного материала (объемно-пористого) с заданным распределением металлов по толщине электрода.

4. Исключение протекания параллельных с целевым побочными процессами, снижающих эффективность основного процесса или прекращающих его.

5. Обеспечение экономичности процесса, т.е. заданного выхода по току, расходу электроэнергии при ограничениях на производительность и равномерность распределения металла по объему электрода (например, при изменении концентрации металла в процессе электролиза).

6. Обеспечение необходимой производительности процесса при ограничениях на экономичность процесса (через выход по току и расход электроэнергии) и степень электроизвлечения металла. Например, в гидрометаллургии, кино-фотокопировальной промышленности это связано с оборотом растворов и допустимым остаточным содержанием металлов, в гальванотехнике – с одной стороны, предельно допустимыми концентрациями металлов в сточных водах, а с другой – требованиями по остаточному содержанию металлов в оборотных растворах.

7. Предварительная катодная или анодная обработка растворов с целью получения окисленных или восстановленных форм компонентов электролита, когда эти вещества необходимо извлекать с целью их получения или очистки электролитов от примесей, например, с помощью ионного обмена или экстракции.

8. Кондиционирование электролитов гальванических или гидрометаллургических производств: окисление (восстановление) органических и неорганических примесей, накапливающихся за счет электродных реакций или вносимых с реагентами.

9. Модификация (активация и функционализация) свойств углеродных материалов (углеродных волокнистых, наноуглеродных и др.) их электрохимической обработкой в растворах электролитов, создание проточных трехмерных углеродных систем с непрерывно изменяющейся электропроводностью по толщине материала.

10. Предварительная электрохимическая модификация (активация и функционализация) поверхностных свойств трехмерных углеродных систем, используемых в композиционных и наноконпозиционных материалах.

Очевидно, что успешное решение даже перечисленных задач возможно только при совместном исследовании модельных и реальных процессов методами математического моделирования и экспериментальными методами.

Ниже будут рассмотрены некоторые вопросы, позволяющие реализовать этот подход с использованием экспериментальных и теоретических методов исследования процессов в проточных трехмерных электродных системах из углеродных материалов.

8.2. Математическое описание нестационарных процессов в ПТЭ

Рассмотрим основные электрохимические процессы, протекающие в объеме проточного трехмерного электрода и их математические описания. Будем считать, что поток заряженных частиц i -го сорта N_i ($i = 1, \dots, n$) в объеме электролита определяется миграционной и конвективной составляющими, что реализуется в большинстве электрохимических систем [121]:

$$N_i = z_i u_i F C_i \nabla E + C_i V, \quad (8.1)$$

где z_i , C_i , u_i – соответственно заряд, концентрация и подвижность i -го электроактивного компонента в псевдогомогенной среде;

∇E – градиент потенциала электрического поля;

V – вектор скорости конвективного переноса раствора.

Ток в объеме электрод – электролит выражается формулой

$$j = F \sum z_i N_i. \quad (8.2)$$

Условие материального баланса в отсутствие гомогенной электрохимической реакции:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i, \quad (8.3)$$

где $\nabla \cdot N_i$ – дивергенция потока N_i .

Если система стационарна, то

$$\nabla \cdot N_i = 0. \quad (8.4)$$

Из (8.1) и (8.2) следует:

$$j = F^2 \sum z_i^2 u_i C_i \nabla E + FV \sum z_i C_i \quad (8.5)$$

или

$$j = \kappa \nabla E + FV \sum z_i C_i, \quad (8.6)$$

где $\kappa = F^2 \sum z_i^2 u_i C_i$ – проводимость среды, которую можно считать постоянной, если изменение концентраций электроактивных компонентов не оказывают на ее величину существенного значения (например, в присутствии фонового электролита).

Умножая каждый член равенства (8.4) на $z_i F$ и суммируя по i , совместно с формулой (8.2), получим:

$$\nabla \cdot j = 0 \quad (8.7)$$

или

$$\nabla \cdot [\kappa \nabla E + FV \sum z_i C_i] = 0. \quad (8.8)$$

Дальнейшее преобразование уравнения (8.8) зависит от того, реализуется ли в данной системе условие электронейтральности

$$\sum z_i C_i = 0. \quad (8.9)$$

Принято считать, что в растворах электролитов это условие выполняется во всем объеме, за исключением двойного электрического слоя вблизи электродов и на других границах раздела фаз [121]. Однако оно не выполняется при электроосаждении металлов в псевдогомогенных системах, например, в объемно-пористых электродах, где, с точки зрения макрокинетики, можно предположить наличие скачка потенциала на границе твердый электрод – электролит в каждом элементарном объеме электродного пространства.

Нарушение электронейтральности в некоторой точке пространства, в обобщенном понимании, свидетельствует о наличии в этой точке положительного или отрицательного источника заряженных частиц. Как сказано выше, мы рассматриваем случай, когда электрохимическая система представляет собой псевдогомогенную среду, например, объемно-пористый электрод, заполненный электролитом, представленным в виде однородной среды с усредненными эффективными характеристиками. Естественно предположить в такой модельной среде наличие скачка потенциала на границе твердый электрод – электролит в каждом элементарном объеме электродного пространства, где возможны электродные реакции, что влечет за собой невыполнение условия (8.9). Проведем преобразование уравнения (8.3) с учетом этого факта. Имеем:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (z_i u_i F C_i \nabla E + C_i V) \quad (8.10)$$

или

$$F z_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (z_i^2 F^2 u_i C_i \nabla E + F z_i C_i V). \quad (8.11)$$

Составим сумму уравнений (8.11) при $i = 1, \dots, n$:

$$\sum F z_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla \cdot [-\kappa \nabla E - F V \sum z_i C_i] \quad (8.12)$$

или

$$F \frac{\partial \sum z_i C_i}{\partial t} = \nabla \cdot [-\kappa \nabla E] - F \nabla \cdot [V \sum z_i C_i]. \quad (8.13)$$

Если удалить из сумм в правой и левой частях уравнения (8.13) слагаемые $z_i C_i$, соответствующие компонентам электролита, не участвующим в

электрохимических реакциях, то получим соотношение с суммированием электроактивных компонентов, участвующих в реакциях, по индексам k :

$$F \frac{\partial \sum z_k C_k}{\partial t} = \nabla \cdot [-\kappa \nabla E] - F \nabla \cdot [V \sum z_k C_k]. \quad (8.14)$$

Рассмотрим второй член суммы в правой части уравнения (8.14) в предположении, что V – вектор скорости конвективного переноса раствора остается постоянным при движении электролита сквозь пористый электрод:

$$\begin{aligned} & \sum \left(\frac{\partial C_k}{\partial x_k} V_x + \frac{\partial C_k}{\partial y} V_y + \frac{\partial C_k}{\partial z} V_z \right) = \\ & = \sum |V| \left(\frac{\partial C_k}{\partial x} \cos \alpha + \frac{\partial C_k}{\partial y} \cos \beta + \frac{\partial C_k}{\partial z} \cos \gamma \right) = \sum |V| \frac{\partial C_k}{\partial r}, \end{aligned} \quad (8.15)$$

где r – направление протока раствора.

Аналогично [167], нетрудно получить следующее соотношение:

$$\frac{\partial C_k}{\partial r} = - \frac{S}{|V| z_k F} j_{S_k}, \quad (8.16)$$

где S – реакционная поверхность;

j_{S_k} – плотность поляризующего тока по k -му компоненту.

Подстановка формул (8.15) и (8.16) в уравнение (8.14) дает:

$$F \frac{\partial \sum z_k C_k}{\partial t} = \nabla \cdot [-\kappa \nabla E] + S \sum j_{S_k}.$$

Электропроводные свойства рассматриваемой псевдогомогенной среды в каждом ее элементарном объеме естественно моделировать двумя последовательно соединенными проводниками [76], характеризующими твердую и жидкую фазы системы: $\rho = \rho_{\text{ж}} + \rho_{\text{т}}$.

Учитывая, что $\rho_{\text{т}} = \frac{1}{\kappa_{\text{т}}}$, $\rho_{\text{ж}} = \frac{1}{\kappa_{\text{ж}}}$ и $\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_{\text{т}} + \rho_{\text{ж}}}$, получим:

$$F \frac{\partial \sum z_k C_k}{\partial t} = \nabla \cdot \left[- \frac{\kappa_{\text{т}} \kappa_{\text{ж}} \nabla E}{\kappa_{\text{т}} + \kappa_{\text{ж}}} \right] + S \sum j_{S_k}. \quad (8.17)$$

Система уравнений (8.17), совместно с системой уравнений (8.16) и кинетическими уравнениями, связывающими j_{S_k} и E :

$$j_{S_k}(x) = j_{0k} \frac{e^{\alpha_k z_k F((E - \varphi_{Rk})/RT)} - e^{(\alpha_k - 1) z_k F(E - \varphi_{Rk})/RT}}{1 + j_{0k} e^{\alpha_k z_k F(E - \varphi_{Rk})/RT} / z_k F K_m C_k} \quad (8.18)$$

дает возможность рассчитывать распределение потенциала, плотности тока и концентрации электроактивного вещества в объеме пористого электрода. При этом система уравнений должна быть дополнена естественными граничными условиями:

$$\frac{\partial E}{\partial n}(t)|_{\sigma_K} = J(t)\rho_T; \quad \frac{\partial E}{\partial n}(t)|_{\sigma_A} = -J(t)\rho_{ж}; \quad \frac{\partial E}{\partial n}(t)|_{\sigma_{И}} = 0; \quad C(t)|_{\sigma_{П}} = C_0, \quad (8.19)$$

где n – направление нормали к границе реакционной области $\sigma = \sigma_K + \sigma_A + \sigma_{И} + \sigma_{П}$. Слагаемые в последней сумме обозначают внешние поверхности электрода, которые, в общем случае, характеризуются соответственно следующими составляющими: токоподвод, токоотвод, изолятор и поверхность электрода, через которую организован поток электролита.

Схема ориентации трехмерного ПТЭ в пространстве показана на рис. 8.1.

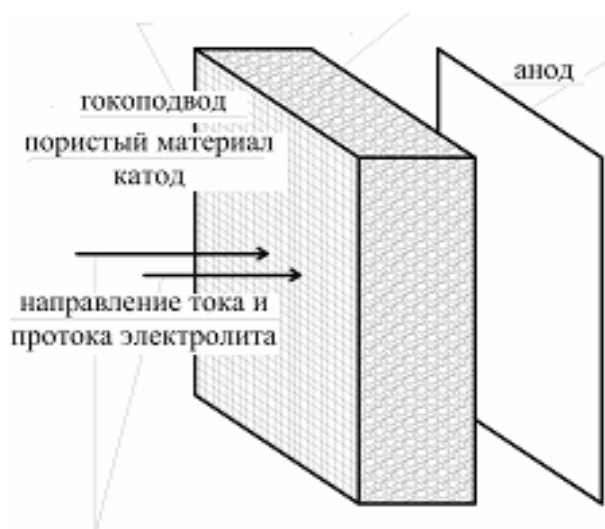


Рис. 8.1. Схема проточного объемно-пористого электрода

8.3. Моделирование краевых условий и параметров дифференциальных уравнений, описывающих процессы в проточном трехмерном электроде

Вид зависимости $E = f(j)$ потенциала электрода E от нормальной составляющей плотности тока на электроде j во многих случаях определяет математическую постановку задачи по расчету электрохимической системы, сложность решения такой задачи и метод ее решения [75–77, 121, 126]. Чаще

всего зависимость ток – потенциал описывается общим уравнением электрохимической кинетики:

$$j = j_0 \cdot \left[\frac{C_0^S}{C_0^0} \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot (E - E_p)}{R \cdot T}\right) - \frac{C_R^S}{C_R^0} \cdot \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_p)}{R \cdot T}\right) \right], \quad (8.20)$$

где C_0, C_R – концентрации окислителя и восстановителя у электрода (C^S) и в объеме раствора (C^0);

j_0 – плотность тока обмена электрохимической реакции;

α – коэффициент переноса;

n – количество электронов, принимающих участие в реакции;

E_p – равновесный потенциал реакции;

R, F, T – физические константы.

Следует отметить, что уравнение (8.20) является, в некотором смысле, обобщающим, многие электрохимические параметры имеют свою сложную природу и, в общем смысле, не являются константами. Уравнение (8.20) записано для случая одностадийной электрохимической реакции. Очевидно, что для более сложных случаев уравнение смешанной кинетики приобретает более сложный вид. Кроме того, для различных специальных случаев электрохимических реакций уравнение (8.20) может существенно трансформироваться. Изучение применимости этого уравнения в качестве краевого условия позволяет учесть некоторые общие рекомендации для использования зависимости плотность тока – потенциал при моделировании электрохимических систем.

Одной из основных сложностей использования уравнения (8.20) является вопрос об определении электрохимических параметров, участвующих в уравнении, таким образом, чтобы математическая модель адекватно описывала реальный электрохимический процесс.

Простейшим способом определения электрохимических параметров α, j_0 является построение тафельских прямых для достаточно больших стационарных значений потенциала электрода. Этот метод описан во многих литературных источниках, например, в [126]. Несмотря на то, что формулы Тафеля реализуются при простых условиях протекания электрохимической реакции, метод может оказаться достаточно точным и в сложных случаях определения эффективных значений электрохимических параметров. Его удобно также использовать при определении начальных значений α, j_0 для последующего их уточнения более сложными методами.

Использование тафельских прямых для описания электрохимических реакций невозможно, когда в процессе электролиза меняется концентрация окислителя, например, в результате обеднения электролита электроактивными компонентами. Рассмотрим такую ситуацию для случая, когда диффузия к электроду не является лимитирующей стадией, то есть когда зави-

симось плотности тока от потенциала в выбранной точке электрода адекватно описывается уравнением:

$$j = j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F(E - E_p)}{R \cdot T}\right) - \exp\left(-\frac{(\alpha - 1) \cdot n \cdot F \cdot (E - E_p)}{R \cdot T}\right) \right]. \quad (8.21)$$

Известно, что с изменением концентрации рассматриваемых электроактивных компонентов C_0 и C_R меняется и равновесный потенциал электрода E_p [121, 126]:

$$E_p = E_p^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C_0}{C_R}, \quad (8.22)$$

и ток обмена:

$$j_0 = n \cdot F \cdot K_S \cdot C_0^{1-\alpha} \cdot C_R^\alpha, \quad (8.23)$$

где E_p^0 – стандартный потенциал; K_S – изменяемая константа.

С учетом (8.22) и (8.23) уравнение (8.21) преобразуется к виду:

$$j = j_0^3 \cdot C_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_p^0)\right) - j_0^3 \cdot C_R \cdot \exp\left(\frac{(\alpha - 1) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E_p^0)\right), \quad (8.24)$$

где $j_0^3 = n \cdot F \cdot K_S = \frac{j_0}{C_0^{1-\alpha} \cdot C_R^\alpha}$.

В уравнении (8.24) параметры j_0^3 и E_p^0 не зависят от изменения концентраций реагентов, и, следовательно, использование уравнения (8.24) в качестве краевого условия уменьшает погрешность модели, повышает ее адекватность реальному процессу. Особенно существенна необходимость учета изменения E_p от концентрации реагента в случае электроосаждения металла в проточных объемно-пористых электродах. В таком случае возможны изменения концентрации за проход элементарного объема электролита через электрод более, чем на порядок, а погрешность вычислений при неучете зависимости $E_p(C_0)$ может даже изменить качественную картину распределения процесса по толщине электрода. Так, например, равновесный потенциал серебряного электрода в серноокислом тиомочевинном растворе состава (г/л): $H_2SO_4 - 30$, ТМ – 30, Ag – 1,0, – равен $-0,054$ В; изменение концентрации ионов серебра на порядок до 0,1 г/л смещает равновесный потенциал до $-0,1$ В [10].

В некоторых случаях зависимость $E_p(C_0)$ можно учесть в модельных уравнениях, например, в случае одномерной модели однокомпонентного

электролиза в порах ПТЭ. Вид зависимости поляризации $\eta(x)$ от плотности тока в различных точках x ПТЭ известен [77]:

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} = S_v \cdot \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_{\text{Ж}}} \right) \cdot j(x). \quad (8.25)$$

где S_v – удельная поверхность электрода;

$\kappa_T, \kappa_{\text{Ж}}$ – удельные электропроводности материала катода и электролита.

Это уравнение получено при условии, что $E_p = \text{const}$, в более общем виде в качестве неизвестной функции следует использовать функцию $E(x)$ – распределение потенциала по толщине проточного трехмерного электрода:

$$\frac{d^2E}{dx^2} = S_v \cdot \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_{\text{Ж}}} \right) \cdot j(x). \quad (8.26)$$

Если учесть, что

$$E(x) = \eta(x) + E_p^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{C(x)}{C_0}, \quad (8.27)$$

то относительно поляризации $\eta(x)$, уравнение (8.25) преобразуется к форме:

$$\frac{d^2\eta}{dx^2} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \left(\frac{1}{C(x)} \cdot \frac{d^2C}{dx^2} - \frac{1}{C(x)^2} \left(\frac{dC}{dx} \right)^2 \right) = S_v \cdot \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_{\text{Ж}}} \right) \cdot j(x). \quad (8.28)$$

Использование уравнения (8.28) эффективно при расчете однокомпонентных систем, т.к. не требует определения E_p и, в то же время, учитывает возможность изменения равновесного потенциала при изменении концентрации электроактивного компонента.

В общем случае, уравнение (8.26) при его численном решении должно быть дополнено начальными условиями для неизвестной функции $E(x)$ и ее производной: $E(0) = E_0$ и $\frac{dE}{dx}(0) = E'_0$. Однако на практике используются условия только на производную функции $E(x)$, заданные на концах интервала интегрирования уравнения (8.26) [8], так как значение потенциала $E(0)$ в начальной точке по толщине ПТЭ ($x = 0$) неизвестно:

$$\frac{dE}{dx}(0) = -\frac{J}{\kappa_T}; \quad \frac{dE}{dx}(L) = \frac{J}{\kappa_{\text{Ж}}}, \quad (8.29)$$

где J – габаритная плотность тока, проходящего через проточный трехмерный электрод.

Для численного решения уравнения (8.29), как правило, используется так называемый «метод стрельбы», когда случайным образом задается недостающее условие $E(0) = E_0$, решается задача Коши с условиями $E(0) = E_0$ и $\frac{dE}{dx}(0) = -\frac{J}{\kappa_T}$, производная от полученного решения сравнивается на конце

интервала с заданным $\frac{dE}{dx}(L) = \frac{J}{\kappa_{\text{Ж}}}$ и, если совпадение в пределах точно-

сти не удовлетворительное, то меняется значение E_0 и вся процедура повторяется до достижения требуемого результата.

Нами предлагается следующий подход к формированию начального значения $E(0)$.

Обозначим $A = \frac{\alpha nF}{RT}$, $C = \frac{(1-\alpha)nF}{RT}$, $B = \left(\frac{1}{\kappa_T} + \frac{1}{\kappa_{\text{Ж}}} \right) S_v$. Тогда уравнения (8.21) и (8.22) можно записать в следующем виде:

$$j_s(x) = j_0 \left(e^{AE(x)} - e^{-CE(x)} \right); \quad (8.30)$$

$$\left(\frac{dE}{dx} \right) d \left(\frac{dE}{dx} \right) = B j_0 \left(e^{AE(x)} - e^{-CE(x)} \right) dE. \quad (8.31)$$

После интегрирования уравнения (8.31) в пределах от $E(0)$ до $E(x^*)$, где x^* – точка минимума функции $E(x)$, учитывая, что $\frac{dE}{dx}(x^*) = 0$, получим соотношение:

$$\frac{1}{\kappa_T^2} + 2Bj_0 \left(\frac{1}{A} \left(\frac{e^{AE(x^*)}}{J^2} - \frac{e^{AE(0)}}{J^2} \right) + \frac{1}{C} \left(\frac{e^{-CE(x^*)}}{J^2} - \frac{e^{-CE(0)}}{J^2} \right) \right) = 0. \quad (8.32)$$

При больших плотностях габаритного тока значение потенциала в точке минимума $E(x^*)$ мало, по сравнению со значением потенциала в начале электрода по его толщине $E(0)$ [97], и величинами $\frac{e^{AE(x^*)}}{J^2}$, $\frac{e^{-CE(x^*)}}{J^2}$ и $\frac{e^{-CE(0)}}{J^2}$ можно пренебречь, по сравнению с другими слагаемыми в уравнении (8.32), что позволяет записать приближенное равенство:

$$E_0 = E(0) \approx \frac{2}{A} \ln \left(\frac{AJ}{2\kappa_T^2 B j_0} \right). \quad (8.33)$$

Выбор начального значения E_0 по формуле (8.33) позволяет значительно повысить быстродействие и точность расчетов решения задачи (8.26), (8.29).

При расчете многокомпонентных электрохимических реакций возникают дополнительные сложности при формировании краевых условий для решения дифференциальных уравнений, описывающих процессы электроосаждения. Особенно это касается определения равновесных потенциалов при совместном разряде нескольких компонентов, в частности, ионов металлов. В этом случае равновесные потенциалы электрохимических реакций существенно зависят от состава образующегося сплава. При этом происходит смещение E_p для каждого из осаждающихся металлов на ПТЭ [126].

Обозначим эти величины E_p^i и будем определять их значения методом наименьших квадратов, используя экспериментальную информацию об изменении $C_i(x)$ на выходе электрода ($x=L$). Для этого составим сумму квадратов разностей между экспериментальными и расчетными значениями $C_i^o(L)$ и $C_i^p(L)$:

$$S(E_p^1, E_p^2, \dots, E_p^n) = \sum_{i=1}^n (C_i^p(L) - C_i^o(L))^2. \quad (8.34)$$

Минимизируем S по переменным E_p^i , предварительно задавшись некоторым эффективным значениям остальных электрохимических констант.

Докажем, что такой способ приводит к однозначному определению величин E_p^i . Действительно, предположим, что нашлись два набора значений E_p^i и \bar{E}_p^i , такие что $C_i(L, E_p^i) = C_i(L, \bar{E}_p^i)$. Тогда получим два набора значений поляризаций η_1^i и η_2^i , таких что $j_i(\eta_1^i(L)) = j_i(\eta_2^i(L))$. Рассмотрим поведение функции $j_i(\eta(L)) = j_i(\eta_L)$. Так как $C_i(\eta_L) = \text{const}$, то производная $\frac{dj_i}{d\eta_L}(\eta_L)$ по параметру η_L определяется выражением [140]:

$$\frac{dj_i}{d\eta_L}(\eta_L) \cong \frac{2j_{i,0}k_2^i k_3^i \exp(2k_2^i \eta_L)}{(1 + k_3^i \exp(k_2^i \eta_L))^2}; \quad k_2^i > 0; \quad k_3^i > 0. \quad (8.35)$$

Из этого соотношения следует, что $\frac{dj_i}{d\eta_L}(\eta_L) > 0$ для всех η_L . Следовательно, $j_i(\eta_L)$ – строго возрастающая функция от параметра η_L , и равенство $j_i(\eta_{L,1}) = j_i(\eta_{L,2})$ возможно, только когда $\eta_{L,1} = \eta_{L,2}$. Значит, $E_p^i = \bar{E}_p^i$, и все E_p^i определяются однозначно.

Особой тщательности требует подбор краевых условий, а, следовательно, и определения электрохимических параметров при использовании нестационарных режимов электроосаждения. В этом случае может возникнуть ситуация, когда ток обмена, коэффициент переноса и другие параметры существенно зависят от области значений поляризации электрода [115]. Это явление может возникнуть в случае стадийного переноса электронов [79]. К изменению кинетических параметров при изменении потенциала электрода может привести изменение состава и структуры двойного слоя. Очевидно, что для точного описания процесса необходимо использовать кинетические параметры, зависящие от потенциала, т.е. использовать их различные значения в разных областях изменения поляризации электрода. В первую очередь это относится к процессам электроосаждения реверсивным током, когда переходное время установления стационарного значения потенциала электрода соизмеримо с длительностью периодов.

Простейшим способом определения кинетических параметров, в случае их зависимости от поляризации, является математическая обработка тафельских прямых в различных областях изменения потенциала. Дальнейшее уточнение найденных параметров возможно при помощи метода наименьших квадратов, с использованием экспериментально найденной и теоретически рассчитанной потенциодинамической кривой, например, как это сделано в работе [115].

Эффективным нам представляется более сложный, но значительно более точный подход к определению кинетических параметров нестационарных электрохимических процессов. В этом случае используется математическая модель, основанная на совместном решении нестационарного уравнения диффузии и общего электрохимического уравнения смешанной кинетики (8.20) для плоскопараллельных электродов при кусочно-линейной зависимости плотности тока от времени. Идея и пример реализации такого метода подробно описаны в работе [113]. По уравнениям математической модели и экспериментально найденной гальванодинамической кривой зависимости потенциала от плотности тока, методом наименьших квадратов определяются эффективные значения электрохимических параметров в различных областях изменения электрического тока. Выбор кусочно-линейного гальванодинамического режима обусловлен возможностью, в этом случае, представить решение в аналитической форме, в которую линейно входят значения катодной и анодной плотностей тока, что в свою очередь, позволяет однозначно и с большой степенью точности определить электрохимические параметры.

Учет совместного влияния электрохимических и гидродинамических условий на поляризационную зависимость плотности тока от поляризации в проточных трехмерных электродах является сложным и важным вопросом при математическом моделировании и теоретических исследованиях.

Уравнение для плотности тока, используемое в математических моделях [98, 100, 101, 104, 155], было предложено в работе [139] и имеет вид:

$$j(x) = \frac{j_0 [e^{M_1} - e^{M_2}]}{1 + j_0 e^{M_1} / j_{\text{пред}}}, \quad (8.36)$$

$$\text{где } M_1 = \frac{\alpha n F (E(x) - E_p(x))}{RT}, \quad M_2 = \frac{(1 - \alpha) n F (E(x) - E_p(x))}{RT},$$

$j_{\text{пред}} = n F C(x) k_m$, а k_m – коэффициент массопереноса, вид которого для ПТЭ, в том числе и для углеродных волокнистых материалов, определен зависимостью [167]:

$$k_m = a \cdot u^b. \quad (8.37)$$

Коэффициенты a и b в (8.37) представляют собой некоторые константы, имеющие определенные значения для материалов выбранного вида. Так, коэффициент a отражает свойства электрода и жидкости и зависит от пористости электрода, размера и конфигурации элементов пористого слоя, кинематической вязкости раствора, коэффициента диффузии. Показатель b отражает гидродинамический режим течения раствора и может колебаться от 0,3 для ламинарного потока до 0,8–1,0 для турбулентного потока. Экспериментальные данные, приведенные в литературе [43, 64, 143, 161], показывают, что значения b в случае ламинарного потока составляют 0,33–0,37, в случае турбулентного потока 0,49–0,71; коэффициент a изменяется в пределах 10^{-3} – $1,9 \cdot 10^{-2}$.

В некоторых работах, например, в [116], коэффициент массопереноса предлагается рассчитывать по формуле, в которой присутствуют: константа вязкости, коэффициент диффузии, диаметр углеграфитового волокна с осажденным на него металлом и линейная скорость протока. Однако, очевидно, что эффективный коэффициент диффузии так же, как и коэффициент массопереноса, будет зависеть от степени перемешивания, то есть и от скорости протока, и от свойств углеграфитового материала, в частности, от конфигурации и диаметра нитей, составляющих материал, что приводит к затруднениям при численных расчетах.

В данном разделе монографии мы рассмотрим гидродинамические и электрохимические закономерности процессов, имеющих место в некотором элементарном объеме пористого трехмерного электрода, и совместное влияние этих закономерностей на уравнение поляризационной кривой, для ее использования при расчетах процессов в ПТЭ. В соответствии с представлениями о моделировании проточных трехмерных электродов [97], каждый элементарный объем отождествляется с некоторой точкой на электроде X , в которой возможно протекание электрохимической реакции.

В соответствии с теорией массопереноса, изменение концентрации электроактивного вещества c в рассматриваемом объеме описывается уравнением конвективной диффузии, которое для стационарного случая выглядит следующим образом [80]:

$$\Delta c = \text{Pe} \cdot (\vec{v} \cdot \nabla) c, \quad (8.38)$$

где Δ – оператор Лапласа;

∇ – дивергенция вектора, записанные для соответствующей системы координат;

\vec{v} – вектор скорости движения жидкости;

Pe – число Пекле.

Будем считать, что в выбранном элементарном объеме среды происходит обтекание электролитом цилиндрической нити радиуса r_e (рис. 8.2), что схематично можно изобразить одномерным рисунком 8.3.

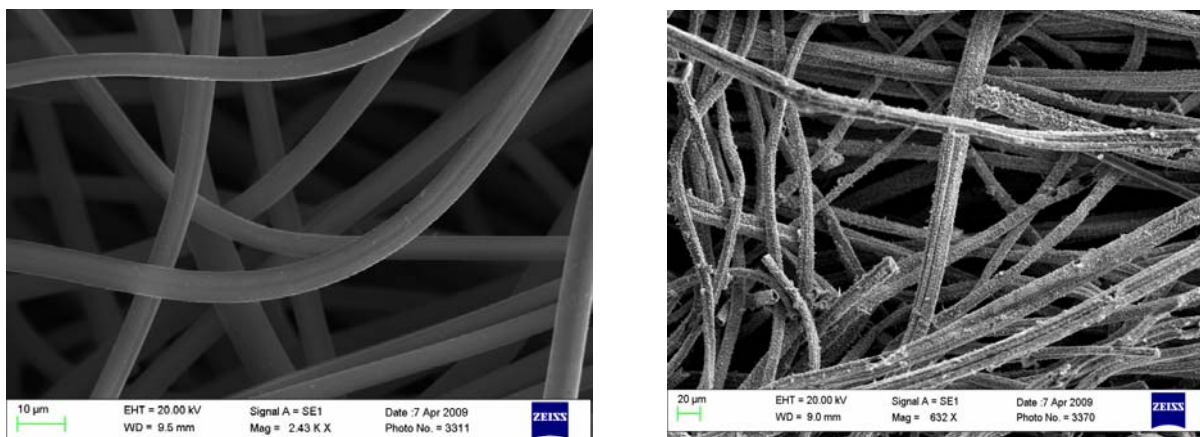


Рис.8.2. Микрофотографии расположения углеродитовых нитей в элементарном поровом пространстве в исходном состоянии и с осадком металла

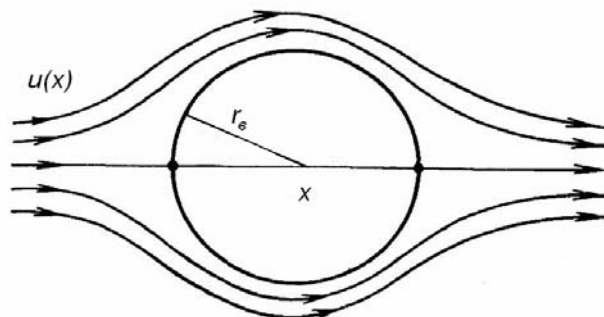


Рис.8.3. Схема движения электролита при обтекании цилиндрической нити

Упрощенным аналогом для уравнения (8.38) в одномерном случае, согласно теории [80], будет уравнение:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} + \text{Pe} \frac{\partial c}{\partial \xi} = 0, \quad (8.39)$$

где ξ – линейная координата в выбранном элементарном объеме;

$$c(\xi) = \frac{C_\infty - C(\xi)}{C_\infty};$$

$$\text{Pe} = \frac{r_B u}{D};$$

C_∞ – концентрация электролита в точке ПТЭ, которая отождествляется с выбранным элементарным объемом порового пространства – точкой x в ПТЭ толщиной L , $0 \leq x \leq L$, то есть $C(x) = C_\infty$.

На поверхности нити, где $\xi=0$, задается условие:

$$\frac{\partial c}{\partial \xi} = -k_S f_S(c). \quad (8.40)$$

Коэффициент k_S соответствует константе скорости поверхностной электрохимической реакции, а k_S , $f_S(c)$ – безразмерные функции, соответствующие скорости поверхностной электрохимической реакции. В соответствие с формулами приведения к безразмерному виду, имеем:

$$k_S = \frac{r_B j_0 (e^{M_1} - e^{M_2})}{n F D C_\infty}; \quad f_S(c) = \frac{F(c(\xi))}{F(C_\infty)}; \quad F(c(\xi)) = j_0 \left[\frac{c(\xi)}{C_\infty} e^{M_1} - e^{M_2} \right];$$

$$F(C_\infty) = j_0 [e^{M_1} - e^{M_2}].$$

Следовательно,

$$f_S(c) = 1 - \frac{c(\xi) e^{M_1}}{e^{M_1} - e^{M_2}}. \quad (8.41)$$

Решением уравнения (8.39) будет зависимость:

$$c = A e^{-\text{Pe} \xi}. \quad (8.42)$$

Коэффициент A в выражении (8.42) легко находится из соотношения (8.40):

$$A = \frac{\frac{r_B j_0}{n F D C_\infty} [e^{M_1} - e^{M_2}]}{\text{Pe} + e^{M_1} \frac{r_B j_0}{n F D C_\infty}}. \quad (8.43)$$

Обозначим $\frac{nFDC_{\infty}}{r_b} = j_{\text{пр}}$, имея в виду, что это соотношение и по структуре, и по значению близко к предельному диффузионному току в точке x рассматриваемой пористой среды.

Таким образом, так как $\frac{C(0)}{C_{\infty}} = 1 - c(0)$, то из соотношений (8.42), (8.43) после преобразований получим:

$$\frac{C(0)}{C(x)} = \frac{\text{Pe}j_{\text{пр}} + j_0 e^{M_2}}{\text{Pe}j_{\text{пр}} + j_0 e^{M_1}}, \quad (8.44)$$

а для плотности тока – выражение:

$$j(x) = \frac{\text{Pe}j_{\text{пр}}j_0 [e^{M_1} - e^{M_2}]}{\text{Pe}j_{\text{пр}} + j_0 e^{M_1}}. \quad (8.45)$$

Или, после подстановки в правую часть уравнения (8.45) значений Pe и $j_{\text{пр}}$, получим формулу:

$$j(x) = \frac{j_0 [e^{M_1} - e^{M_2}]}{1 + \frac{j_0 e^{M_1}}{nFC(x)u(x)}}. \quad (8.46)$$

Заметим, что уравнение (8.45) можно записать и в другом виде:

$$j(x) = \frac{\text{Pe}j_0 [e^{M_1} - e^{M_2}]}{\text{Pe} + \frac{j_0 e^{M_1}}{j_{\text{пр}}}}. \quad (8.47)$$

Уравнение (8.46) по своему виду незначительно отличается от уравнения (8.36), однако различия в численных значениях при вычислении плотности тока $j(x)$ могут оказаться существенными.

Уравнение (8.46), как и все другие уравнения, устанавливающие связи между электрохимическими функциями на границах раздела фаз, приведенные в данном разделе, использовались нами при расчетах конкретных электрохимических процессов, представленных в последующих разделах монографии.

8.4. Решение задачи выбора электропроводности электрода как решения задачи математического программирования

Наиболее эффективным аппаратом исследования и подбора оптимальных условий функционирования ПТЭ является математическое моделирование. В статье [26] изложены основные подходы и программа исследова-

ний закономерностей функционирования проточных трехмерных электродов из УВМ с использованием методов математического моделирования и экспериментальных методов для различных окислительно-восстановительных процессов, в том числе электроосаждения металлов. В статье [101] приведена постановка задачи оптимального управления, где в качестве управляющего воздействия выбрана зависимость электропроводности углеродистой основы проточного электрода и намечены пути решения задачи. Однако, при реализации разработанных в статье методов отыскания оптимального распределения электропроводности УВМ, возникают две трудности. Во-первых, расчет оптимального математического управления является сложной задачей вычислительной математики: при использовании предложенного подхода необходимо учитывать специфику каждой конкретной исследуемой системы и учитывать эту специфику при проведении расчетов. То есть такой метод наиболее эффективно применим при решении конкретной задачи оптимизации электропроводности электрода. Во-вторых, для решения задачи определения электропроводности ПТЭ, как задачи оптимального математического управления, необходимо знать начальное приближение к решению, достаточно близкое к оптимальному. В противном случае итерационный процесс оптимизации может оказаться не сходящимся к оптимуму.

В данном разделе монографии приводится построение алгоритма расчета электропроводности твердой фазы системы, как функции координаты по толщине электрода, для обеспечения равномерного распределения электрохимического процесса по толщине ПТЭ, при этом предлагается решать задачу как задачу математического программирования.

Кроме того, в данном разделе представлены результаты численного исследования закономерностей работы ПТЭ при различном распределении электропроводности по толщине проточного электрода. Равномерное распределение электрохимического процесса по толщине электрода особенно важно при электроосаждении металлов на ПТЭ, так как определяется максимально возможное количество металла, осаждаемого на единицу массы электрода.

В случае, когда линии тока и протока раствора взаимно параллельны, а в растворе присутствует один электроактивный компонент, краевая задача для расчета процессов в ПТЭ (8.36)–(8.38) может быть записана в одномерной форме относительно потенциала электрода $E(x)$, где x – координата точки по толщине электрода [104]:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = -\frac{\kappa'_T(x) \kappa_{ж}}{\kappa_T(x)(\kappa_T(x) + \kappa_{ж})} \frac{dE}{dx} + S_v \left(\frac{1}{\kappa_T(x)} + \frac{1}{\kappa_{ж}} \right) j_s(x). \quad (8.48)$$

Учет изменения профиля электропроводности электрода производился по способу, описанному в [98].

Функция $j(x)$ в этом случае может быть представлена в виде:

$$j_s(x) = j_0 \frac{\exp(\alpha z F E(x) / RT) - \exp((\alpha - 1) z F E(x) / RT)}{1 + j_0 \exp(\alpha z F E(x) / RT) / z F K_m C(x)}. \quad (8.49)$$

Кроме того, плотность тока $j_s(x)$ и концентрация электроактивного компонента $C(x)$ связаны уравнением:

$$\frac{dC}{dx} = -\frac{S_v}{v z F} j_s(x). \quad (8.50)$$

Начальные и граничные условия запишем в виде:

$$\frac{dE}{dx}(0) = -\frac{J}{\kappa_T(0)}; \quad \frac{dE}{dx}(L) = \frac{J}{\kappa_{ж}}; \quad C(0) = C_0. \quad (8.51)$$

Система уравнений (8.48)–(8.51) полностью описывает распределение потенциала и тока в порах ТПЭ при электроосаждении одного компонента, если пренебречь процессом выделения водорода, который при необходимости может быть легко учтен.

Таким образом, задача заключается в определении функции $\kappa_T(x)$, такой, чтобы решение уравнений (8.48)–(8.51) удовлетворяло критерию наилучшей равномерности распределения тока, например:

$$\left| \int_0^L E(x) dx - \frac{\int_0^L E(x) dx}{L} \right| dx \rightarrow \min. \quad (8.52)$$

Функцию распределения электропроводности УВМ по толщине пористого электрода, вид которой необходим для проведения численных экспериментов, мы принимали как постоянной, так и в виде линейных и квадратичных зависимостей κ_T от координаты x .

Если зависимость электропроводности твердой фазы κ_T от координаты по толщине электрода x представить в виде параболы $\kappa_T(x) = A x^2 + B x + C$, то, выбрав оптимальным образом коэффициенты A , B и C , можно достичь улучшения равномерности распределения электрохимического процесса по объему электрода.

Заметим, что если принудительно принять $A = 0$, $B = 0$, то после оптимизации получим значение $\kappa_T(x)$ в виде постоянной величины, а если только $A = 0$, то – в виде линейной формы.

Таким образом, в математической постановке получаем задачу многомерной оптимизации с сильно нелинейным критерием (8.52). В качестве ограничений на параметры оптимизации и решение принимались естест-

венные ограничения на значения потенциала электрода и его электропроводность.

Задача оптимизации решалась в два этапа. Вначале находили приближение к оптимальным значениям коэффициентов функции $\kappa_T(x)$ методом перебора следующим образом. Строилась сетка, где ось x соответствует толщине электрода, а ось y – значениям электропроводности электрода. Поочередно вершина параболы помещалась в каждый узел сетки, в зависимости от значения коэффициента C , вычислялись значения коэффициентов A и B . Далее решалась система дифференциальных уравнений, вычислялся критерий оптимизации. В результате, по окончании первого этапа найдены значения коэффициентов A , B , C , при которых критерий оптимизации имеет минимально возможное значение по принятому алгоритму. Эти значения представляют собой некоторое приближение к оптимуму, поэтому далее они уточнялись методом покоординатного поиска. Кроме того, при решении задачи оптимизации на каждом шаге следили, чтобы значения электропроводности находились в заданных допустимых границах.

Описанный алгоритм решения задачи позволяет, во-первых, свести оптимизацию к наименьшему числу шагов и, во-вторых, отслеживать все локальные минимумы целевой функции.

На каждом шаге итерационного процесса поиска оптимума решалась задача Коши для системы дифференциальных уравнений (8.48) – (8.51), причем для ее решения необходимо каждый раз находить недостающее начальное условие $E(0)$. Система дифференциальных уравнений решалась методом Рунге – Кутты. Недостающее начальное условие находилось из формулы (8.33), разд. 8.3 и уточнялось известным в вычислительной математике «методом стрельбы».

Программа вычислений выполнена в интегрированной вычислительной среде MathCad. Там же построены все графические зависимости.

Параметры электрода и электролита, используемые при проведении расчетов, соответствовали системе для извлечения серебра из тиомочевинных растворов на электрод из УВМ и приведены в табл. 8.1.

В расчетах использовался электрод с тыльным токоподводом и тыльной подачей раствора в электрод, т.е. наиболее распространенная в практике конструкция электрохимических реакторов с проточными трехмерными электродами [43, 64, 65].

Результаты расчетов оптимального распределения электропроводности по толщине объемно-пористого электрода, характеризующиеся равномерностью распределения серебра по толщине электрода и степенью его извлечения, приведены в табл. 8.2. Заметим, что для всех приведенных в данном разделе параметров процесса степень извлечения серебра из раствора вычислялась по формуле $R = 1 - C_L / C_0$ при однократном прохождении раствора сквозь объем электрода.

Т а б л и ц а 8 . 1

Параметры электрода и электролита, используемые
при проведении расчетов

| Наименование параметра | Обозначение | Значение | Размерность |
|---|-------------|-----------|----------------------------------|
| Электропроводность электролита | κ_G | 0,1 | См/см |
| Скорость протока раствора | w | 0,5 | см/с |
| Удельная реакционная поверхность электрода | S_v | 300 | см ² /см ³ |
| Ток обмена | j_0 | 10^{-5} | А/см ² |
| Габаритная плотность тока | J_{cp} | 0,2 | А/см ² |
| Концентрация ионов серебра | C_0 | 10^{-5} | моль/см ³ |
| Коэффициент переноса | α | 0,5 | – |
| Заряд иона серебра | Z | 1 | – |
| Толщина электрода | L | 0,4 | см |
| Равновесный потенциал серебряного электрода | E_p | –0,07 | В |

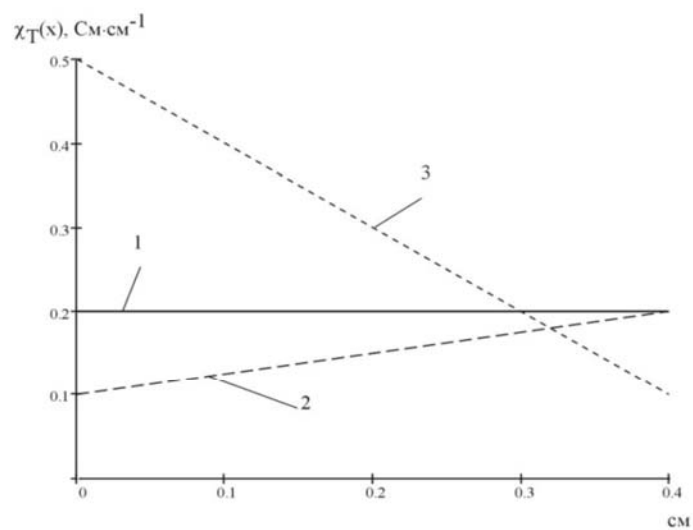
Т а б л и ц а 8 . 2

Результаты расчетов оптимального распределения электропроводности по
толщине объемно-пористого электрода

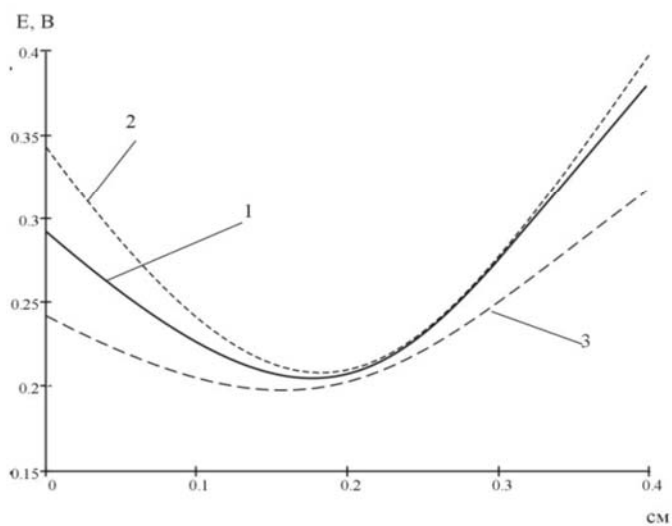
| № | $\kappa_T = Ax^2 + Bx + C$ | | | K_p – показатель равномерности | R – степень извлечения |
|---|----------------------------|--------|-----|-------------------------------------|-----------------------------|
| | A | B | C | | |
| 1 | | | 0,2 | 0,011304 | 0,424 |
| 2 | | 0,25 | 0,1 | 0,012850 | 0,465 |
| 3 | | –1 | 0,5 | 0,009508 | 0,284 |
| 4 | –22,5 | 9 | 0,1 | 0,008740 | 0,419 |
| 5 | 10 | –4 | 0,7 | 0,015652 | 0,431 |
| 6 | –1,315 | 0,026 | 0,3 | 0,0090009 | 0,317 |
| 7 | 2,63 | –0,053 | 0,3 | 0,0135555 | 0,483 |
| 8 | –0,625 | 0,5 | 0,1 | 0,0125456 | 0,495 |
| 9 | 5,625 | –4,5 | 1 | 0,0115009 | 0,254 |

Ниже, на рис. 8.4 и рис. 8.5 представлены кривые распределения электропроводности по толщине электрода, иллюстрирующие расчеты, приведенные в табл. 8.2, и соответствующие им кривые распределения потенциала.

а) распределение электропроводности



б) распределение потенциала



в) распределение тока

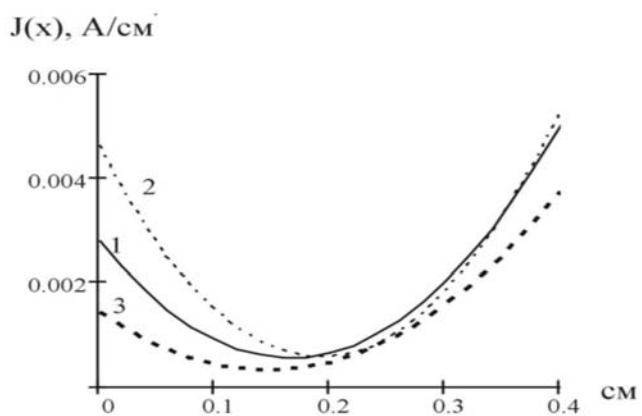
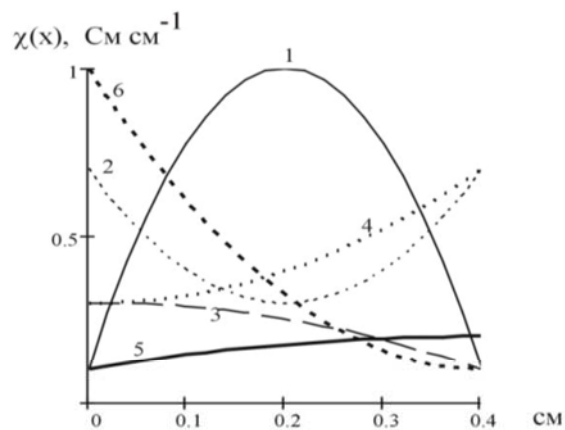
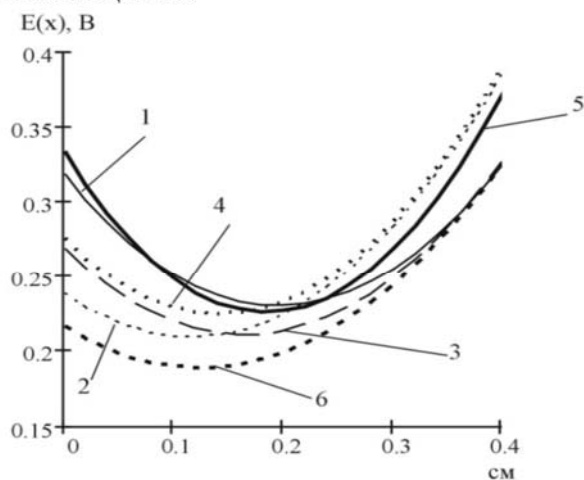


Рис. 8.4. Распределение электрохимических функций при линейной форме распределения электропроводности ТПЭ. 1, 2, 3 – распределения, соответствующие строкам 1, 2, 3 табл. 8.2

а) распределение электропроводности



б) распределение потенциала



в) распределение тока

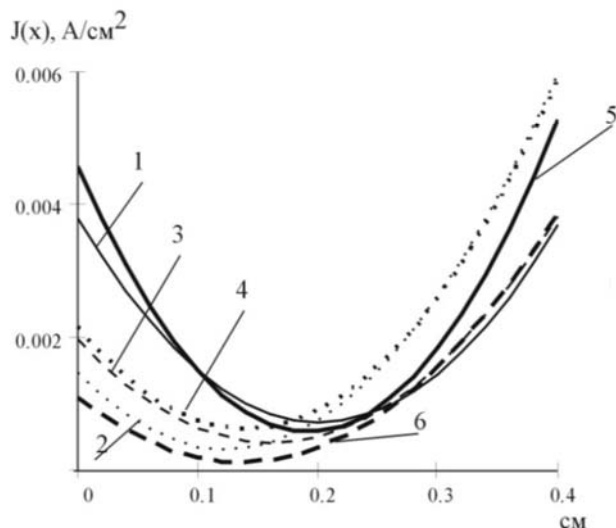


Рис. 8.5. Распределение электрохимических функций при параболической форме распределения электропроводности ТПЭ. 1, 2, 3, 4, 5, 6 – распределения, соответствующие строкам 4, 5, 6, 7, 8, 9 табл. 8.2

В строках 1–4 табл. 8.2 приведены характеристики линейного распределения электропроводности основы ТПЭ, а на рис. 8.4 – соответствующие им результаты расчетов распределения потенциала и тока по толщине электрода. Из рассмотренных случаев лучшим, с точки зрения равномерности распределения тока по толщине электрода, является распределение $\kappa_T(x)$ в виде убывающей линейной формы. Характер распределения потенциала по толщине электрода для линейных профилей электропроводности по толщине электрода логичен и согласуется с известными теоретическими представлениями о работе проточных трехмерных электродов. В рассматриваемых случаях наибольшее значение потенциала наблюдается на фронтальной стороне электрода.

В строках 4–8 табл. 8.2 приведены параметры параболических распределений электропроводности ТПЭ по толщине электрода. При этом вершины парабол фиксировались в различных точках по толщине электрода. Ветви же параболы могли быть направлены как вверх, так и вниз относительно координатной оси. Лучший результат был достигнут, когда парабола ориентирована выпуклостью вверх.

Чтобы убедиться, что данная тенденция сохраняется независимо от исходных данных, были произведены расчеты с другим значением электропроводности жидкой фазы ($\kappa_{ж} = 0,2$ См/см). Результаты помещены в табл. 8.3.

Т а б л и ц а 8.3

Результаты расчетов оптимального распределения электропроводности по толщине объемно-пористого электрода ($\kappa_T=0,2$ См/см)

| № | $\kappa_T = Ax^2 + Bx + C$ | | | K_p – показатель равномерности | R – степень извлечения |
|---|----------------------------|--------|-----|----------------------------------|--------------------------|
| | A | B | C | | |
| 1 | | | 0,3 | 0,007569 | 0,438 |
| 2 | | 0,25 | 0,3 | 0,007921 | 0,467 |
| 3 | | -0,75 | 0,5 | 0,006556 | 0,345 |
| 4 | -20 | 8 | 0,2 | 0,005846 | 0,435 |
| 5 | 10 | -4 | 0,7 | 0,010417 | 0,447 |
| 6 | -1,972 | 0,039 | 0,5 | 0,006277 | 0,344 |
| 7 | 2,63 | -0,053 | 0,3 | 0,008852 | 0,521 |
| 8 | -0,625 | 0,5 | 0,2 | 0,00799 | 0,478 |
| 9 | 5 | -4 | 1 | 0,007795 | 0,295 |

Результаты расчетов позволяют сделать вывод о том, что лучшими из рассмотренных форм кривых распределения электропроводности являются убывающая линейная (строка 3, табл. 8.2, табл. 8.3) и выпуклая параболическая (строка 4, табл. 8.2, табл. 8.3) зависимости $\kappa_T(x)$.

Вместе с тем следует отметить, что равномерное распределение электрохимического процесса по толщине электрода не обуславливает высокую степень извлечения металла из раствора (R). Наиболее равномерное распределение электрохимического процесса для выбранной системы (электроосаждение серебра из сернокислого тиомочевинного раствора) соответствует параболическому изменению удельной электропроводности по толщине электрода. Обеспечение достаточно равномерного распределения процесса осаждения серебра по толщине электрода и его высокой степени извлечения $> 0,4$ (при однократном прохождении раствора сквозь объем электрода) также характерно для параболического профиля электропроводности со смещенной от центра вершиной параболы.

Данные, приведенные в табл. 8.4, показывают, что высокая степень электроизвлечения серебра обеспечивается в условиях, не оптимальных с точки зрения равномерного распределения целевого электрохимического процесса по толщине электрода, что также согласуется с теоретическими представлениями о функционировании электродов из УВМ. Известно, что высокая степень электроизвлечения металла из раствора на УВЭ достигается в условиях работы всего или значительного объема электрода на предельном диффузионном токе. В этом случае распределение процесса по толщине электрода является не равномерным, так как подчиняется экспоненциальной зависимости.

В табл. 8.4 представлены расчеты распределения электропроводности для процессов, характеризующихся наибольшей степенью извлечения металла. Из таблицы видно, что больше всего металла извлекается, когда функция распределения электропроводности возрастающая (будь то прямая или ветвь параболы).

Т а б л и ц а 8 . 4

Расчеты распределения электропроводности с наибольшей степенью извлечения металла

| № | $\kappa_T = Ax^2 + Bx + C$ | | | K_p – показатель равномерности (по потенциалу) | K_p – показатель равномерности (по току) | R – степень извлечения |
|---|----------------------------|-------|-------|--|--|--------------------------|
| | A | B | C | | | |
| 1 | | | 1 | 0,015899 | 0,000487 | 0,431 |
| 2 | | 1,75 | 0,1 | 0,014047 | 0,000441 | 0,595 |
| 3 | | -0,5 | 0,6 | 0,013800 | 0,000422 | 0,406 |
| 4 | -10 | 4 | 0,3 | 0,011317 | 0,000355 | 0,428 |
| 5 | 22,5 | -9 | 1 | 0,1799360 | 0,000533 | 0,433 |
| 6 | -2,63 | 0,053 | 0,7 | 0,0133659 | 0,000394 | 0,376 |
| 7 | 5,92 | -0,12 | 0,101 | 0,0148815 | 0,000068 | 0,601 |
| 8 | -5,62 | 4,5 | 0,1 | 0,0136425 | 0,000067 | 0,601 |
| 9 | 3,125 | -2,5 | 1 | 0,0151950 | 0,000085 | 0,399 |

Очевидно, что оптимальное распределение электропроводности по толщине электрода будет определяться индивидуальными свойствами системы электрод – раствор (удельными электропроводностями раствора и электродного материала, кинетикой электродного процесса), толщиной электрода, токовым и гидродинамическим режимом, наличием параллельно протекающих электродных реакций и др. Это хорошо подтверждается экспериментальными данными, приведенными в настоящей монографии и в [41–43, 64].

Поэтому параметры (A , B , C) зависимостей $\kappa_T(x)$ должны определяться посредством оптимизации для каждого конкретного электрохимического процесса электроосаждения на проточный объемно-пористый электрод.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о корректности предложенного подхода для решения поставленной задачи и позволяют в дальнейшем рассмотреть влияние параметров электрода, электролита и процесса электролиза на оптимальное распределение электропроводности ТПЭ в процессах, связанных с осаждением металлов с учетом основных положений проведения исследований в этом направлении, изложенных, например, в [26, 39, 43, 64].

8.4. Решение задачи выбора электропроводности электрода как решения задачи математического оптимального управления с применением принципа максимума С.Л. Понтрягина

В разд. 8.4 монографии приведено построение алгоритма расчета электропроводности твердой фазы системы, как функции координаты по толщине электрода, для обеспечения равномерного распределения электрохимического процесса по толщине ТПЭ, при этом задача решена как задача математического программирования. Функция распределения электропроводности УВМ по толщине пористого электрода при проведении численных расчетов принималась в виде постоянной, линейной и квадратичной зависимости электропроводности от координаты. В данном разделе решение задачи отыскания оптимального распределения электропроводности и алгоритмы, приведенные в разд. 8.4, используются для построения первого приближения к расчету оптимальной зависимости электропроводности от координаты точки на электроде – $\kappa_T(x)$. Дальнейшие шаги по оптимизации предлагается проводить с использованием теории оптимального математического управления, где за управляющее воздействие принята функция $\kappa_T(x)$.

Задачу будем решать для случая, когда процесс электролиза металла на ПТЭ описывается квазистационарной моделью с n электроактивными компонентами:

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = -\frac{\kappa_{\text{ж}} \frac{d\kappa_{\text{T}}}{dx}}{\kappa_{\text{T}}(x)(\kappa_{\text{T}}(x) + \kappa_{\text{ж}})} \frac{dE}{dx} + S_v \left(\frac{1}{\kappa_{\text{T}}(x)} + \frac{1}{\kappa_{\text{ж}}} \right) \sum j_{Si}(x); \quad (8.53)$$

$$\frac{dC_i}{dx} = -\frac{S_v}{vzF} j_{Si}(x) \quad (8.54)$$

с граничными условиями:

$$C_i(0) = C_{0i}, \quad \frac{\partial E}{\partial x}(0) = \rho_{\text{T}} J, \quad \frac{\partial E}{\partial x}(L) = \rho_{\text{ж}} J, \quad (8.55)$$

где $\rho_{\text{T}} = \frac{1}{\kappa_{\text{T}}(0)}$.

Таким образом, для расчета процесса электролиза из n -компонентного раствора в проточном трехмерном электроде в стационарном случае необходимо решить систему из $(n+1)$ -го обыкновенного дифференциального уравнения (8.53) – (8.54) (n уравнений первого и одно уравнение второго порядков) с граничными условиями (8.55).

Для постановки и решения задачи оптимального математического управления процессом в ПТЭ за счет выбора оптимальной зависимости электропроводности электрода от координаты $\kappa_{\text{T}}(x)$, запишем систему дифференциальных уравнений, моделирующих процесс электроосаждения n компонент в стационарных условиях, используя следующую систему обозначений:

$$A = \frac{zF}{RT}; \quad B = \frac{j_0}{zFK_m}; \quad D = \frac{Sv}{|V|zF}; \quad G = S_v \left(\frac{1}{\kappa_{\text{T}}} + \frac{1}{\kappa_{\text{ж}}} \right);$$

$$Y_1(x) = E(x) - \phi_R + Y_1^0; \quad Y_2(x) = \frac{dE}{dx}(x) + Y_2^0; \quad Y_3(x) = C(x);$$

$$Y_1^0 = E(0); \quad Y_2^0 = \left. \frac{dE}{dx} \right|_{x=0}; \quad Y_3^0 = C_0; \quad (8.56)$$

$$A_i = \frac{z_i F}{RT}; \quad B_i = \frac{j_{0i}}{z_i F K_{mi}}; \quad D_i = \frac{S_v}{uz_i F}; \quad G = \left(\frac{1}{\kappa_{\text{T}}} + \frac{1}{\kappa_{\text{ж}}} \right);$$

$$Y_{2+i}(x) = C_i(x); \quad Y_{2+i}^0 = C_{0i}; \quad i = 1, \dots, n.$$

Получим систему из $(n+3)$ -х обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned}
 \frac{dY_1}{dx} &= Y_2 = f_1(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}); \\
 \frac{dY_2}{dx} &= -Y_2 u(x) \frac{\kappa_{\text{ж}}}{Y_{n+3}(x)(Y_{n+3}(x) + \kappa_{\text{ж}})} + \\
 &+ G \sum_{i=1}^n j_{0i} \frac{\exp(A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0)) - \exp(A_i (\alpha_i - 1)(Y_1 - Y_1^0))}{1 + \left(\frac{B_i}{Y_{2+i}}\right) \exp(A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0))} = \\
 &= f_2(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}); \\
 \frac{dY_{2+i}}{dx} &= D_i \left(j_{0i} \frac{\exp(A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0)) - \exp(A_i (\alpha_i - 1)(Y_1 - Y_1^0))}{1 + \left(\frac{B_i}{Y_{2+i}}\right) \exp(A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0))} \right) = \\
 &= f_{2+i}(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}); \\
 \frac{dY_{n+3}}{dx} &= u(x) = f_{n+3}(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}).
 \end{aligned} \tag{8.57}$$

С граничными условиями:

$$Y_2(0) = \rho_{\text{T}} J; \quad Y_2(L) = \rho_{\text{ж}} J; \quad Y_{2+i}(0) = Y_{2+i}^0; \quad i = 1, \dots, n; \quad Y_{n+3}(0) = \kappa_{\text{T}}(0). \tag{8.58}$$

Замена $u(x) = \frac{d\kappa_{\text{T}}}{dx}(x)$ сделана нами для упрощения расчетов: представляется удобным считать искомой управляющей функцией функцию $u(x) = \frac{d\kappa_{\text{T}}}{dx}(x)$. Зная величину $\frac{d\kappa_{\text{T}}}{dx}(x)$ в каждой точке электрода и некоторое начальное значение $\kappa_{\text{T}}(0)$, которое подбирается на начальной стадии оптимизации по методу, описанному в предыдущем разделе, легко рассчитать $\kappa_{\text{T}}(x) = \kappa_{\text{T}}(0) + \int_0^x \frac{d\kappa_{\text{T}}}{dx} dx$. Введение в систему (8.58) дифференциального уравнения относительно неизвестной функции $Y_{n+3}(x) = \kappa_{\text{T}}(x)$ позволит нам в дальнейшем сформулировать задачу оптимального математического управления и использовать для ее решения принцип максимума С.Л. Понтрягина.

Таким образом, задача заключается в определении функции $u(x)$, такой, чтобы решение уравнений (8.57) – (8.58) удовлетворяло критерию наилучшей равномерности распределения плотности тока по толщине ПТЭ. В качестве критерия равномерности предлагается использовать следующий интегральный критерий:

$$\sigma = \int_0^L \left(\frac{I}{L} - \sum J_{Si}(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}, u) \right)^2 dx \rightarrow \min. \quad (8.59)$$

Использование такого критерия предполагает решение задачи по оптимизации равномерности процесса на ПТЭ по всем электроактивным компонентам процесса. В случае, когда необходимо добиться равномерности распределения парциальных плотностей тока и металла для отдельных компонентов электролита, во втором слагаемом под знаком интеграла должны суммироваться только интересующие нас плотности тока.

Задачу (8.57) – (8.59) будем решать при помощи принципа максимума Л.С. Понтрягина [119, 124]. Для этого, согласно методу, добавим к системе (8.57) – (8.58) еще одно уравнение, соответствующее критерию оптимального управления:

$$\frac{dY_0}{dx} = \left(\frac{I}{L} - \sum J_{Si}(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}, u) \right)^2 = f_0(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}); \quad (8.60)$$

$$Y_0(0) = 0.$$

Далее, следуя принципу максимума, запишем сопряженную систему дифференциальных уравнений относительно вновь вводимых в рассмотрение функций $\psi_i(x)$, $i = 0, \dots, n+3$, с соответствующими начальными условиями согласно следующим формулам [119]:

$$\frac{d\psi_i}{dx} = - \sum_{j=0}^{n+2} \psi_j \frac{\partial f_j}{\partial Y_i}, \quad i = 0, \dots, n+3; \quad (8.61)$$

$$\psi_0(0) = 1; \quad \psi_1(L) = \psi_2(L) = \dots = \psi_{n+3}(L) = 0.$$

Функции f_j имеют следующий вид:

$$f_0(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = \left(\frac{I}{L} - \sum J_{Si}(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}, u) \right)^2;$$

$$f_1(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = Y_2;$$

$$f_2(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = -Y_2 u(x) \frac{\kappa_{ж}}{Y_{n+3}(x)(Y_{n+3}(x) + \kappa_{ж})} +$$

$$+ G \sum_{i=1}^n j_{0i} \frac{\exp(A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0)) - \exp(A_i (\alpha_i - 1) (Y_1 - Y_1^0))}{1 + \left(\frac{B_i}{Y_{2+i}}\right) \exp(A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0))},$$

$$f_{2+i}(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = D_i \left(j_{0i} \frac{\exp(A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0)) - \exp(A_i (\alpha_i - 1) (Y_1 - Y_1^0))}{1 + \left(\frac{B_i}{Y_{2+i}}\right) \exp(A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0))} \right);$$

$$i = 1, \dots, n; \quad f_{n+3}(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = u(x).$$

Нетрудно видеть, что выражения $\frac{d\psi_i}{dx}$ не сложны в вычислении, но получаются достаточно громоздкими, и поэтому их окончательный вид не приводится в данной работе. По той же причине мы опускаем окончательное выражение для функции Гамильтона, минимизация которой по управляющему воздействию $u(x)$ позволяет рассчитывать оптимальное распределение электропроводности ПТЭ, как функции координаты по толщине электрода. При этом функция Гамильтона строится по формуле

$$H(x, Y_0(x), \dots, Y_{n+3}(x), \psi_0(x), \dots, \psi_{n+3}(x), u(x)) = \sum_{i=0}^{n+3} \psi_i(x, Y_i, u) f_i(x, \psi_i, u). \quad (8.62)$$

Согласно принципу максимума С.Л. Понтрягина, если управление

$$\tilde{u} = (\tilde{u}_1, \tilde{u}_2, \dots, \tilde{u}_m), \quad \tilde{u}_i = \tilde{u}(x_i), \quad x_0 = 0, x_m = L, \quad i = 1, \dots, m \quad (8.63)$$

и, соответственно, решения $Y_i(x)$ системы (8.57) – (8.58) доставляют минимум функционалу (8.60), то существуют решения $\psi_i(x)$ системы (8.61) такие, что точка \tilde{u} является стационарной точкой функции Гамильтона по u при всех $x \in [0, L]$.

Последняя теорема позволяет записать следующий итерационный алгоритм решения задачи, использующий метод градиентного спуска для минимизации функции Гамильтона.

Алгоритм решения задачи

Предположим, что нами уже выполнены k итераций и определены значения функции управления на k -м шаге минимизации $u^k(x) = (u_1^k, u_2^k, \dots, u_m^k)$, где

нижний индекс соответствует координате x_i на электроде. Тогда $(k+1)$ -ю итерацию осуществим следующим образом:

1) $u^{k+1}(x) = (u_1^{k+1}, u_2^{k+1}, \dots, u_m^{k+1})$ вычисляем по формуле

$$u_j^{k+1} = u_j^k + \lambda \left(\frac{\partial H}{\partial u} \right)_j^k; \quad j = 1, \dots, m. \quad (8.64)$$

При этом частная производная $\frac{\partial H}{\partial u}$ нами предварительно аналитически вычислена, что не сложно было получить из выражения (8.62), однако аналитическое выражение градиента громоздко и здесь не приводится.

2) При заданных значениях $u^{k+1}(x)$ интегрируем систему (8.57)–(8.59). Интегрирование системы проводилось по методам *GEAR* и Рунге – Кутта (*RK*) [105] при этом использовался метод «стрельб», посредством которого задача (8.57)–(8.59) сводится к задаче Коши.

3) Используя найденные функции Y^{k+1} , интегрируем систему (8.61), находим ψ^{k+1} .

4) Вычисляем функционал Φ^{k+1} и сравниваем с Φ^k . Должно выполняться условие $\sigma^{k+1} \leq \sigma^k$, в противном случае в формуле (8.64) уменьшаем значение λ и расчет повторяем.

5) Вычисляем функцию H при известных значениях Y^{k+1} и ψ^{k+1} .

6) По формуле (8.64) находим u^{k+2} , и:

– если оно отличается от u^{k+1} на величину, большую некоторой заданной, продолжаем вычислительный процесс по той же схеме: пп. 1–6;

– если u^{k+2} и u^{k+1} отличаются мало, то процесс решения заканчивается.

Искомую функцию распределения электропроводности твердой фазы $\kappa_T(x) = \frac{dY_{n+3}}{dx}$ считаем решением задачи оптимального выбора переменной электропроводности по толщине электрода.

Очевидно, как и в большинстве задач оптимизации и оптимального управления, успех в решении практической задачи зависит от начального значения управляющего воздействия, которое мы находим в соответствии с методом, опубликованным в работе [74].

Приведенный метод и алгоритм решения задачи оптимального управления достаточно сложны в реализации при проведении численных расчетов по причинам классической некорректности задачи, неустойчивости ее по правой части и начальным данным, указанным ранее. Кроме того, заметим, что система дифференциальных уравнений (8.53)–(8.55), являющаяся математической моделью рассматриваемого электрохимического процесса, представляет собой краевую задачу с граничными условиями, заданными как на левом, так и на правом концах интервала изменения свободной переменной процесса – координаты по толщине электрода. Это приводит при интегрировании системы к решению двухточечной граничной задачи методом «стрельбы», что, естественно, осложняет расчеты.

8.6. Анализ результатов численного решения и экспериментальных исследований, полученных при решении задачи оптимизации электропроводности ПТЭ

Экспериментальные исследования проводились для процесса электроосаждения меди из сернокислого электролита состава (г/л): Cu – 0,16; H₂SO₄ – 25; (NH₄)₂SO₄ – 80; объемом 250 мл, циркулирующего между промежуточной емкостью и электролизером. Электроосаждение меди проводили в гальваностатических условиях. Катод толщиной 6 мм состоял из 5 слоев УВМ, анод – платиновая проволока, токоподвод – пластина из перфорированного титана, покрытая тонким слоем меди. Использовалась схема тыльной по отношению к противoelectроду подачи раствора с тыльным токоподводом (см. рис. 8.1). Массу металла, выделившегося на каждый слой, определяли по разнице массы слоя УВМ до и после электролиза.

При проведении экспериментальных исследований и расчетов были использованы проточные трехмерные электроды (ПТЭ) из УВМ, марки и свойства которых приведены в табл. 8.5.

Т а б л и ц а 8 . 5

Свойства углеродных волокнистых материалов [41, 64]

| № | Марка материала | Электропроводность, κ_T , См/см | Радиус волокна, r , мкм | Удельная поверхность, S_v , см ² /см ³ | Пористость, ε | Плотность, ρ , г/см ³ |
|---|---------------------|--|---------------------------|--|---------------------------|---------------------------------------|
| 1 | КНМ | 0,008 | 6,1 | 200 | 0,94 | 1,55 |
| 2 | АНМ | 0,015 | 6,1 | 210 | 0,94 | 1,6 |
| 3 | НТМ-100 | 0,076 | 5,4 | 250 | 0,93 | 1,7 |
| 4 | ВИНН-250 | 0,101 | 4,5 | 270 | 0,93 | 1,8 |
| 5 | НТМ-200 | 0,2 | 4,5 | 270 | 0,93 | 1,8 |
| 6 | Карбонеткалон ТК-24 | 0,41 | 3,5 | 760 | 0,87 | 2 |
| 7 | ВНГ-50 | 0,46 | 6 | 280 | 0,92 | 1,9 |

Параметры процесса были приняты следующими: $v(0) = 0,4$ см/с; $\kappa_{ж} = 0,1$ См/см; $i = 0,05$ А/см². Электрохимические константы процесса, необходимые при проведении расчетов, выбраны соответствующими справочным данным [131].

Результаты расчетов оптимального распределения электропроводности ПТЭ для некоторых промежуточных итераций приведены в табл. 8.6.

Таблица 8.6

Распределение электропроводности (κ_T) и соответствующее ему распределение металлического осадка ($P_{\text{мет}}$) по толщине ПТЭ на промежуточных итерациях оптимизации, $P_{\text{max}}/P_{\text{min}}$ – критерий равномерности распределения осадка по толщине ПТЭ

| Обозначение итерации | | Номер слоя электрода | | | | | $\frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{min}}}$ |
|----------------------|------------------|----------------------|-------|-------|------|------|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| I_1 | κ_T | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 42,00 |
| | $P_{\text{мет}}$ | 0,4 | 0,04 | 0,31 | 1,31 | 1,68 | |
| I_2 | κ_T | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 3,95 |
| | $P_{\text{мет}}$ | 0,86 | 0,43 | 0,74 | 1,42 | 1,7 | |
| I_3 | κ_T | 0,01 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 1,72 |
| | $P_{\text{мет}}$ | 1,21 | 1,02 | 1,28 | 1,61 | 1,7 | |
| I_4 | κ_T | 0,005 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 1,61 |
| | $P_{\text{мет}}$ | 1,22 | 1,05 | 1,28 | 1,61 | 1,7 | |
| I_5 | κ_T | 0,005 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 1,53 |
| | $P_{\text{мет}}$ | 1,26 | 1,14 | 1,4 | 1,65 | 1,71 | |
| I_6 | κ_T | 0,005 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 0,2 | 1,42 |
| | $P_{\text{мет}}$ | 1,31 | 1,23 | 1,48 | 1,67 | 1,71 | |
| I_7 | κ_T | 0,05 | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,2 | 1,30 |
| | $P_{\text{мет}}$ | 1,33 | 1,28 | 1,51 | 1,68 | 1,71 | |
| ОПТ | κ_T | 0,05 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,15 | 1,19 |
| | $P_{\text{мет}}$ | 1,43 | 1,43 | 1,6 | 1,7 | 1,71 | |
| НБ | κ_T | 0,08 | 0,46 | 0,46 | 0,46 | 0,2 | 1,31 |
| | $P_{\text{мет}}$ | 1,35 | 1,30 | 1,53 | 1,68 | 1,72 | |
| \mathcal{E}_p | κ_T | 0,08 | 0,015 | 0,076 | 0,21 | 0,46 | 1,28 |
| | $P_{\text{мет}}$ | 1,35 | 1,63 | 1,73 | 1,72 | 1,67 | |
| \mathcal{E}_s | κ_T | 0,08 | 0,015 | 0,076 | 0,21 | 0,46 | 1,39 |
| | $P_{\text{мет}}$ | 1,31 | 1,72 | 1,35 | 1,23 | 1,4 | |

В табл. 8.6 строка, соответствующая маркеру ОПТ, – приближение, принятое за оптимальное распределение электропроводности. НБ – реальное распределение электропроводности, наиболее близкое к оптимальному, которое можно получить из используемых в данной работе УВМ. \mathcal{E}_3 – наилучшее распределение электропроводности, найденное экспериментальным путем; \mathcal{E}_p – расчетное распределение электропроводности, соответствующее наилучшему экспериментальному.

Результаты расчетов и экспериментальных исследований показывают хорошее их согласование, а также эффективность использования предложенного метода расчета для оптимизации распределения металлического осадка по толщине проточного трехмерного электрода.

9. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ ПРОТОКА ЭЛЕКТРОЛИТА В ОБЪЕМЕ ПТЭ В ТЕЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования электрохимических процессов, происходящих в объеме проточных трехмерных электродов (ПТЭ), как было указано выше, показали, что эффективность их работы во многом определяется удельной электропроводностью, величиной реакционной поверхности, плотностью тока и скоростью потока электролита. При этом многие характеристики и свойства электрохимических систем с ПТЭ существенно изменяются в процессе электроосаждения металлов на поверхности материала катода: меняются физические и электрохимические свойства границы раздела фаз, происходит зарастание и сужение пор ПТЭ и перераспределение скорости потока электролита по толщине проточного электрода.

Поэтому, с точки зрения поиска оптимальных условий электролиза на ПТЭ и управления процессом, важным является правильный выбор величины скорости потока электролита на входе в электрод и прочих управляющих процессом функционирования электрода параметров, в том числе и регулирующих распределение скорости потока в объеме проточного электрода.

Целью данного раздела являлось построение математической модели электрохимического процесса в проточном трехмерном электроде из углеродных волокнистых материалов с учетом изменения скорости потока электролита по толщине электрода, а также корректировка уравнения электрохимической кинетики, связывающего значения тока и потенциала при значительных изменениях скорости обтекания раствором углеграфитовых нитей. При этом учитывалось изменение удельной поверхности электрода, его электропроводности и пористости, а также коэффициента массопереноса за счет осаждения металла на нитях УВМ в процессе электролиза.

Пусть V (см³) – объем проточного электрода; ε – пористость углеграфитового материала; d (см) – диаметр волокон. Тогда суммарная длина волокон материала l_g , суммарная площадь поверхности волокон S_g , диаметр волокна с осажденным металлом d_m и суммарная площадь поверхности волокон с осажденным металлом S_m в объеме V электрода вычисляются по формулам:

$$l_g = \frac{4V(1-\varepsilon)}{\pi d^2}; \quad S_g = \frac{4V(1-\varepsilon)}{d}; \quad d_m = d \sqrt{1 + \frac{m}{\rho V(1-\varepsilon)}};$$

$$S_m = \frac{4V(1-\varepsilon)}{d} \cdot \sqrt{1 + \frac{m}{\rho V(1-\varepsilon)}},$$

где m (г) – масса осажденного металла;
 ρ (г/см³) – плотность металла.

S_{Vm} – удельную поверхность и ε_m – измененную пористость электрода будем рассчитывать по формулам:

$$S_{Vm} = \frac{S_m}{V} \text{ и } \varepsilon_m = \varepsilon - \frac{m}{\rho V},$$

а изменяющуюся в процессе зарастания электрода металлом скорость протока раствора v (см/с) определим как отношение заданной объемной скорости протока m_V (см³/с) к площади живого сечения электрода $A_s = A\varepsilon_m$,

$$\text{т.е. } v = \frac{m_V}{A_s}.$$

Уравнение для плотности тока, используемое в математических моделях с целью учета совместного влияния электрохимических и гидродинамических условий на зависимость плотности тока от потенциала в проточных трехмерных электродах [105], имеет вид:

$$j(x) = \frac{j_0 [e^{M_1} - e^{M_2}]}{1 + \frac{j_0 e^{M_1}}{j_{\text{пред}}}}, \quad (9.1)$$

где $j_{\text{пред}} = zFC(x)k_m$, а k_m – коэффициент массопереноса, вид которого для ПТЭ из углеродных волокнистых материалов определен зависимостью [167]:

$$k_m = a \cdot u^b.$$

Для ПТЭ коэффициент a отражает свойства электрода и раствора и зависит от пористости электрода, размера и конфигурации элементов пористого слоя, кинематической вязкости и коэффициента диффузии. Показатель b отражает гидродинамический режим и может колебаться в пределах от 0,3 для ламинарного до 0,8–1,0 для турбулентного потока. Обобщенные экспериментальные данные, приведенные в [43, 64], показывают разброс значений b в случае ламинарного потока 0,33–0,37, в случае турбулентного потока 0,49–0,71; коэффициент a изменяется в пределах 10^{-3} – $1,9 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, коэффициент массопереноса зависит от степени перемешивания (скорости протока электролита), от свойств углеродного материала (пористости, диаметра и конфигурации волокон УВМ).

В данном разделе монографии мы рассмотрим совместное влияние гидродинамических и электрохимических закономерностей процессов, имеющих

место в некотором элементарном объеме пористого трехмерного электрода, на вид поляризационной зависимости. При этом, в соответствие с представлениями о моделировании процессов в проточных трехмерных электродах [97, 105, 107], каждый элементарный объем ПТЭ отождествляется с некоторой точкой пространства в объемно-пористом электроде, в которой возможно протекание электрохимической реакции.

Как и ранее [107], будем считать, что поток заряженных частиц i -го вида W_i ($i = 1, \dots, n$) в объеме электролита определяется миграционной и конвективной составляющими, что реализуется в большинстве электрохимических систем:

$$W_i = z_i \mu_i F C_i \text{grad}(U) + C_i v. \quad (9.2)$$

Здесь и далее z_i , C_i (моль/см³), μ_i – соответственно заряд, концентрация и подвижность i -го электроактивного компонента в гомогенной или псевдогомогенной среде; F (Кл/моль) – число Фарадея; $\text{grad}(U)$ – градиент потенциала электрического поля U (В); v – вектор скорости конвективного переноса электролита; div – дивергенция вектора.

Уравнение материального баланса можно записать в виде:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(z_i \mu_i F C_i \text{grad}(U) + C_i v) \quad (9.3)$$

или после преобразований:

$$\frac{F \partial (\sum z_i C_i)}{\partial t} = \text{div}[-\kappa \cdot \text{grad}(U)] - F \text{div}[v \sum z_i C_i], \quad (9.4)$$

где κ (См/см) – величина, характеризующая электропроводящие свойства системы.

Уравнение (9.4) дополняется уравнением, связывающим концентрации и плотности тока всех компонент, участвующих в электродном процессе:

$$|v| \frac{\partial C_i}{\partial \mathbf{n}} = -\frac{S_V}{z_i F} J_{Si}, \quad (9.5)$$

где S_V (см²/см³) – реакционная поверхность;
 J_{Si} (см²/см³) – плотность тока по i -му компоненту;
 \mathbf{n} – направление движения электролита.

Аналогично [107], переходя от удельных электропроводностей к удельным сопротивлениям твердой – κ_T и жидкой – κ_J фаз системы, получим уравнение:

$$\frac{F \partial (\sum z_i C_i)}{\partial t} = \text{div}\left[-\frac{\kappa_T \kappa_J}{\kappa_T + \kappa_J} \cdot \text{grad}(U)\right] - F \text{div}[v \sum z_i C_i]. \quad (9.6)$$

Далее мы будем рассматривать квазиодномерные модели, которые наиболее часто реализуются в практике применения ПТЭ, что существенно упрощает алгоритмы расчетов. Заметим, что одномерная модель реализуется, когда в первом приближении можно считать идентичными процессы на любой прямой линии, параллельной координатной оси Ox , по толщине электрода при фиксированных значениях координат y и z .

При построении математической модели будем считать, что скорость конвективного переноса раствора распределяется в объеме ПТЭ и является функцией времени процесса, то есть $v = v(t, x)$.

С учетом принятых представлений уравнения (9.2.5, 9.2.6) преобразуются к виду:

$$F \sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial \left(\kappa \frac{dU}{dx} \right)}{\partial x} - v F \sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial x} F \sum z_i C_i; \quad (9.7)$$

$$|v| \frac{\partial C_i}{\partial x} = - \frac{S_V}{z_i F} J_{Si}. \quad (9.8)$$

Уравнения (9.7), (9.8) приводят к выражению:

$$F \sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = - \frac{\partial \left(\kappa \frac{dU}{dx} \right)}{\partial x} + S_V \sum J_{Si} - \frac{\partial v}{\partial x} F \sum z_i C_i. \quad (9.9)$$

Полученную систему уравнений необходимо дополнить известными кинетическими уравнениями [26], связывающими значения плотностей тока и потенциала в точке x :

$$J_{Si}(x) = j_{0i} \frac{\exp(\alpha_i z_i F ((U - \varphi_{Ri}) / RT)) - \exp((\alpha_i - 1) z_i F (U - \varphi_{Ri}) / RT)}{1 + j_{0i} \exp(\alpha_i z_i F (U - \varphi_{Ri}) / RT) / z_i F K_m C_i} \quad (9.10)$$

и граничными условиями задачи:

$$\frac{\partial U}{\partial x}(t, 0) = - \frac{J(t)}{\kappa_T}; \quad \frac{\partial U}{\partial x}(t, L) = \frac{J(t)}{\kappa_{Ж}}; \quad C_i(t, 0) = C_{i,0}, \quad (9.11)$$

где J (A/cm^2) – габаритная плотность тока, проходящего через электрод; L – толщина электрода.

В случае, когда в электродной реакции участвует один компонент, а процесс можно считать квазистационарным, система (9.8) – (9.11) преобразуется к виду:

$$\frac{d^2 U}{dx^2} = - \frac{\kappa_{Ж} \frac{d\kappa_T}{dx}}{\kappa_T(x)(\kappa_T(x) + \kappa_{Ж})} \frac{dU}{dx} + S_V \left(\frac{1}{\kappa_T(x)} + \frac{1}{\kappa_{Ж}} \right) j(x) - \frac{\partial v}{\partial x} z F C; \quad (9.12)$$

$$|v|zF \frac{\partial C}{\partial x} = -S_V J_S; \quad (9.13)$$

$$J_S(x) = j_0 \frac{\exp(\alpha z F ((U - \varphi_R) / RT)) - \exp((\alpha - 1) z F (U - \varphi_R) / RT)}{1 + j_0 \exp(\alpha z F (U - \varphi_R) / RT) / z F K_m C}; \quad (9.14)$$

$$C(0, \tau) = C_0; \quad C(x, 0) = C_0; \quad \frac{\partial U}{\partial x}(0, t) = -\frac{J(t)}{\kappa_T}; \quad \frac{\partial U}{\partial x}(L, t) = \frac{J(t)}{\kappa_{\text{ж}}}; \quad (9.15)$$

$$U(x, 0) = \varphi_R.$$

В работах [98, 101, 108] показано, как учитывать в математической модели изменение электропроводности твердой и жидкой фаз электродной системы от координаты по толщине электрода, которая может существенно меняться в процессе электролиза.

В уравнениях (9.7), (9.9), (9.12), (9.15) участвует функция $v(x, t)$ – скорость протока электролита, и её частная производная $\frac{\partial v}{\partial x}(x, t)$. Для вычисления этих функций введем в рассмотрение следующие параметры: m_V – постоянную объемную скорость протока электролита через электрод; ε_0 – величину, характеризующую пористость электрода в начале электрохимического процесса и $\varepsilon(x, t)$ – пористость электрода в точке ПТЭ с координатой x в момент электролиза t .

Нетрудно получить следующие соотношения:

$$v(x, t) = \frac{m_V}{\varepsilon(x, t)}; \quad (9.16)$$

$$\varepsilon(x, t) = \varepsilon_0 - \frac{M(x, t)}{\rho}, \quad (9.17)$$

где ρ – плотность металлического осадка;

$M(x, t)$ – количество осажденного металла в слое единичного сечения в точке x в момент времени t .

Элементарные преобразования этих соотношений приводят к следующим:

$$v(x, t) = m_V \frac{\rho}{\rho \varepsilon_0 - M(x, t)}; \quad (9.18)$$

$$\frac{\partial v(x, t)}{\partial x} = m_V \frac{\rho}{(\rho \varepsilon_0 - M(x, t))^2} \frac{\partial M}{\partial x}(x, t). \quad (9.19)$$

Величины $M(x, t)$ и $\frac{\partial M}{\partial x}(x, t)$ рассчитаем следующим образом. Пусть $[M(x, t + \Delta t) - M(x, t)] \Delta x$ – привес металла за время Δt для слоя ПТЭ с

единичным сечением и толщиной Δx ; $\Delta c = c(x, t) - c(x + \Delta x, t)$ – изменение концентрации электроактивных ионов в элементарном объеме электролита при прохождении его от точки x до точки $x + \Delta x$; $\Delta c \cdot m_V$ – изменение концентрации ионов в элементарном объеме при прохождении от точки x до точки $x + \Delta x$ в единицу времени; $\Delta c \cdot m_V \cdot \Delta t$ – то же за время Δt или, что то же самое, количество металла, осевшего в элементарном объеме в ПТЭ с единичным сечением и толщиной Δx (в точке x). Для перечисленных выражений можно записать соотношения:

$$[M(x, t + \Delta t) - M(x, t)]\Delta x = \Delta c \cdot m_V \cdot \Delta t; \quad (9.20)$$

$$M(x, t) = m_V dx \int_0^t \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} dt, \quad (9.21)$$

которые позволяют рассчитать функции $M(x, t)$ и $\frac{\partial M}{\partial x}(x, t)$.

Коэффициент массопереноса K_m также необходимо считать переменной величиной, зависимой как от координаты точки в ПТЭ, так и от текущего времени процесса:

$$K_m(x, t) = \frac{a(\rho m_V)^b}{(\rho \epsilon_0 - M(x, t))^b}. \quad (9.22)$$

Скорость протока электролита может существенно изменяться в различных точках ПТЭ: либо возрастать при зарастании электрода металлическим осадком, либо убывать при стравливании осадка, что, согласно уравнению (9.22), влияет на величину коэффициента массопереноса.

По представленным выше математическим моделям были разработаны программы для ПЭВМ и проведены численные расчеты процессов в ПТЭ с катодами из углеграфитовых волокнистых материалов марок АНМ, ВИНН-250 и ВНГ-50 при различных исходных скоростях потока электролита, подаваемого на ПТЭ, для различного времени ведения процесса электролиза. Свойства углеродных волокнистых материалов, использованных в работе, приведены в табл. 9.1.

Экспериментальные исследования влияния гидродинамических режимов электролиза на распределение и показатели процесса электролиза в проточном трехмерном электроде проводились на примере электроосаждения меди из кислого сернокисло-аммониевого электролита. Схема установки для проведения экспериментов изображена на рис. 9.1.

Подвергаемый электролизу раствор, содержащий (г/л): $\text{Cu} - 0,16$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 25$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 80$, циркулировал между емкостью с раствором и электролитической ячейкой. Удельная электрическая проводимость раствора $0,101 \text{ См/см}$. Концентрацию ионов меди в растворе в заданном узком интервале $0,16 \pm 0,03 \text{ г/л}$ в процессе электролиза обеспечивали добавлени-

ем определенного объёма основного электролита меднения (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 170$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 25$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 80$.

Таблица 9.1

Свойства углеродных волокнистых материалов [43, 47, 64]

| Марка материала | Удельная электрическая проводимость, κ_T , См/см | Радиус волокон, r , мкм | Удельная реакционная поверхность | | Пористость, ε |
|-----------------|---|---------------------------|---|--|---------------------------|
| | | | отнесённая к массе образца, S_{pm} , $\text{см}^2/\text{г}$ | отнесённая к объёму образца, $S_p V$, $\text{см}^2/\text{см}^3$ | |
| АНМ | 0,008 | 6,1 | 2200 | 200 | 0,95 |
| ВИНН-250 | 0,100 | 4,5 | 3000 | 270 | 0,93 |
| ВНГ-50 | 0,46 | 6,0 | 2200 | 265 | 0,92 |

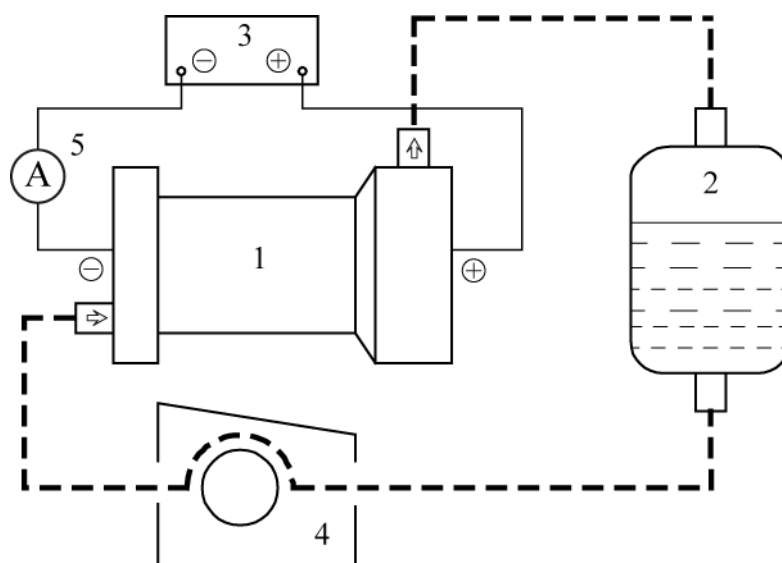


Рис. 9.1. Схема экспериментальной установки:
1 – электролитическая ячейка; 2 – ёмкость с раствором;
3 – источник постоянного тока; 4 – насос; 5 – амперметр

Динамику электроосаждения меди на УВЭ изучали в зависимости от габаритной плотности тока ($500-2500 \text{ А/м}^2$), скорости протока раствора ($0,1-1,0 \text{ мл/с}\cdot\text{см}^2$) на углеродные волокнистые электроды с различной исходной электропроводностью. Электроосаждение меди проводили на электроды, состоящие из пяти слоёв указанных ранее УВМ, общей толщиной 6 мм, при этом отношение габаритной поверхности катода к объёму раствора в ёмкости с электролитом составляло $0,2 \text{ м}^2 : 500 \text{ л}$, что соответствует реальному технологическому процессу. Исследования проводили в

гальваностатических условиях при тыльной подаче раствора в электрод с тыльным токоподводом (сторона электрода, прилегающая к токоподводу, тыльная – Т).

На рис. 9.2, 9.3 представлены некоторые результаты расчетов и экспериментальных исследований распределения осадка металла по толщине ПТЭ. В расчетах общая толщина электрода разбивалась на 20 расчетных слоев. При этом на оси ординат показано отношение массы электроосажденной меди к массе УВМ ($m_{Cu}/m_{УВМ}$).

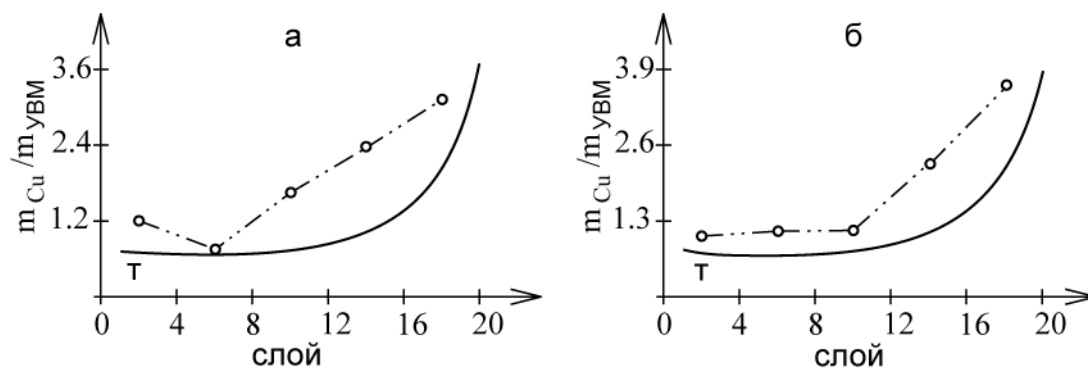


Рис. 9.2. Расчетное (сплошная линия) и экспериментальное (точки) распределение медного осадка по толщине электрода из УВМ ВНГ-50; исходная скорость протока раствора v , см/с: а – 0,4; б – 1,0; габаритная плотность тока J , А/м²: а и б – 500, время электролиза t , мин: а и б – 180

Удельная электропроводность углеграфитового материала типа ВНГ-50 составляет 0,46 См/см, что больше электропроводности электролита (рис. 9.2).

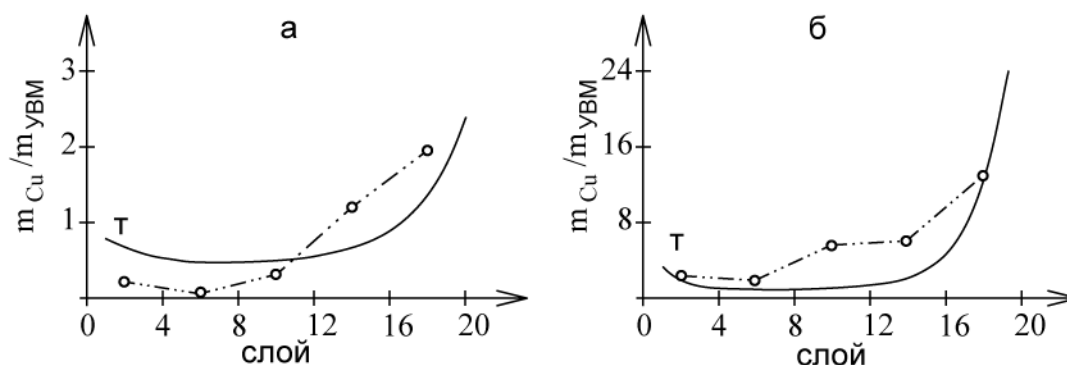


Рис. 9.3. Расчетное (сплошная линия) и экспериментальное (точки) распределение медного осадка по толщине электрода из УВМ ВИНН-250; габаритная плотность тока i , А/м²: а – 500; б – 2500; начальная скорость протока раствора v , см/с: а и б – 1,0; время электролиза t , мин: а и б – 180

Удельная электропроводность углеграфитового материала типа ВИНН-250 составляет 0,10 См/см, что соизмеримо с электропроводностью электролита (рис. 9.3).

Приведенные результаты свидетельствуют о сопоставимости результатов расчетов и экспериментальных данных. Это позволяет изучать электрохимические процессы, происходящие в проточных трехмерных электродах, методом математического моделирования с учетом изменения скорости протока раствора по толщине электрода в процессе осаждения металла и основных характеристик электрохимической системы (удельной поверхности, электропроводности, пористости электрода, коэффициента массопереноса).

В табл. 9.2. представлены результаты расчетов равномерности распределения и веса металла на ПТЭ с катодами из углеграфитовых волокнистых материалов марок ВИНН-250, ВНГ-50 и АНМ при различных плотностях тока и различных скоростях протока электролита.

Т а б л и ц а 9 . 2

Показатели распределения металла по толщине электрода:

max/min – отношение максимального к минимальному количеству металла, определенного расчетным путем, при делении электрода единичного сечения на 5 равных частей; max – отношение массы металла к массе УВМ на части электрода с максимальным осадком; min – отношение массы металла к массе УВМ на части электрода с минимальным осадком; время электролиза 180 мин

| Скорость протока, см/с | Марка материала | Габаритная плотность тока, А/м ² | max/min | max | min | Масса металла на электроде, г |
|------------------------|-----------------|---|---------|-------|------|-------------------------------|
| 0,01 | ВИНН-250 | 500 | 3,76 | 1,73 | 0,46 | 0,123 |
| | | 1500 | 14,49 | 9,13 | 0,63 | 0,401 |
| | | 2500 | 30,15 | 19,90 | 0,66 | 0,758 |
| | АНМ | 500 | 3,90 | 1,41 | 0,36 | 0,057 |
| | ВНГ-50 | 1500 | 12,83 | 10,14 | 0,79 | 0,474 |
| 0,1 | ВИНН-250 | 500 | 3,77 | 1,70 | 0,45 | 0,121 |
| | | 1500 | 14,53 | 9,01 | 0,62 | 0,379 |
| | | 2500 | 29,30 | 19,05 | 0,65 | 0,733 |
| | АНМ | 500 | 4,14 | 1,16 | 0,28 | 0,049 |
| | ВНГ-50 | 1500 | 12,68 | 10,02 | 0,79 | 0,472 |
| 0,4 | ВИНН-250 | 500 | 3,62 | 1,63 | 0,45 | 0,119 |
| | | 1500 | 13,59 | 8,70 | 0,64 | 0,391 |
| | | 2500 | 26,00 | 18,20 | 0,70 | 0,718 |
| | АНМ | 500 | 3,89 | 1,13 | 0,29 | 0,049 |
| | ВНГ | 1500 | 12,03 | 9,75 | 0,81 | 0,467 |
| 1,0 | ВИНН-250 | 500 | 3,52 | 1,69 | 0,48 | 0,125 |
| | | 1500 | 12,7 | 8,40 | 0,69 | 0,392 |
| | | 2500 | 20,59 | 16,79 | 0,82 | 0,708 |

| | | | | | | |
|--|---------|------|-------|------|------|-------|
| | АНМ | 500 | 3,66 | 1,32 | 0,36 | 0,055 |
| | ВИНГ-50 | 1500 | 10,74 | 9,35 | 0,87 | 0,466 |

Анализируя данные, представленные в табл. 9.2, можно сделать следующие выводы:

1. Влияние скорости протока на основные показатели процесса «вес» и «равномерность» распределения металла позволяет рассматривать этот технологический параметр, как один из параметров управления процессом электроосаждения металла на ПТЭ.

2. Равномерность распределения металла по толщине электрода улучшается с ростом скорости протока раствора.

3. Масса осажденного металла проходит через минимум при росте скорости протока раствора.

4. Совокупный критерий – «вес + равномерность», по-видимому, наилучшим образом удовлетворяется при больших значениях скорости протока электролита.

5. Влияние скорости протока раствора на показатели «равномерность» и «вес» в большей степени проявляется при больших значениях габаритных плотностей тока.

6. Начальная электропроводность материала при одинаковых значениях габаритной плотности тока в значительной степени влияет на «вес» и в меньшей – на «равномерность» осаждения металла при сравнении материалов с κ_{T1} и κ_{T2} , когда $\kappa_{T2} \sim \kappa_{ж}$ и $\kappa_{T1} \ll \kappa_{T2}$, и в большей степени – на «равномерность», когда $\kappa_{T1} \sim \kappa_{ж}$ и $\kappa_{T1} \ll \kappa_{T2}$.

На рис. 9.4–9.8 представлены сравнительные данные по распределению электродного потенциала и удельной электропроводности электрода в начальный период – после 18 минут и в конце – после 180 минут процесса электролиза.

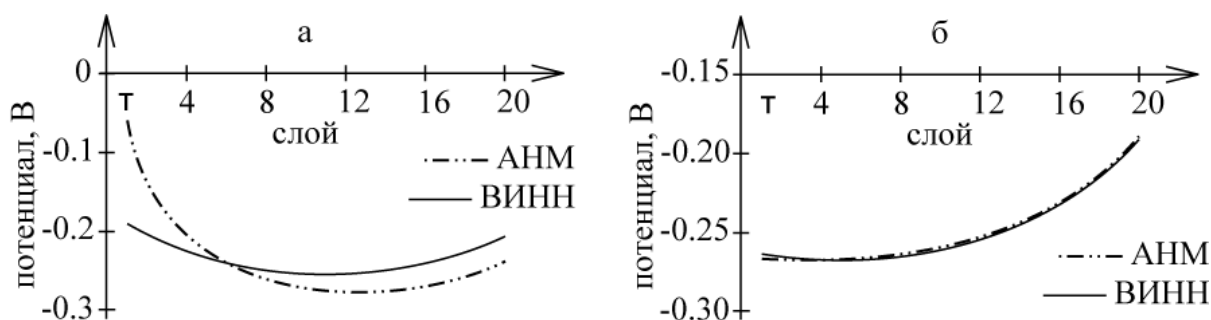


Рис 9.4. Распределение потенциала по толщине электрода из УВМ АНМ и ВИНН-250; габаритная плотность тока – 500 А/м²; время электролиза, мин: а – 18; б – 180

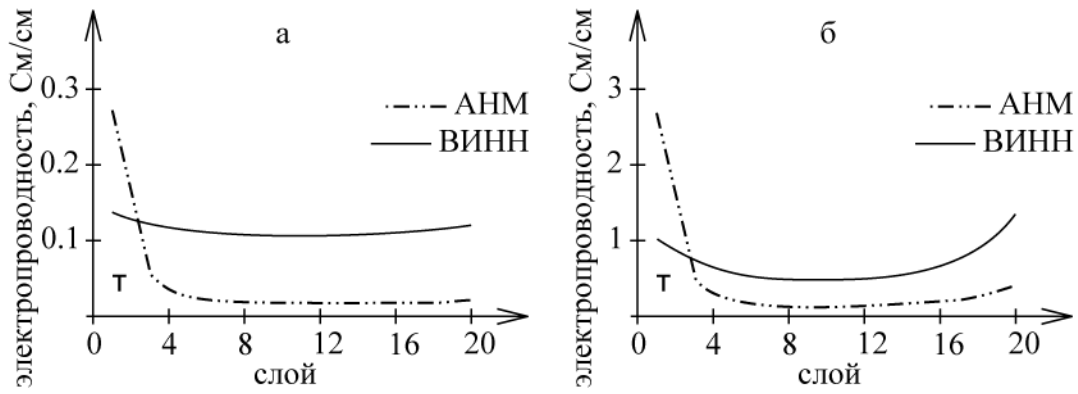


Рис. 9.5. Распределение электропроводности по толщине электрода из УВМ АНМ и ВИНН-250; габаритная плотность тока – 500 А/м²; время электролиза, мин: а – 18; б – 180

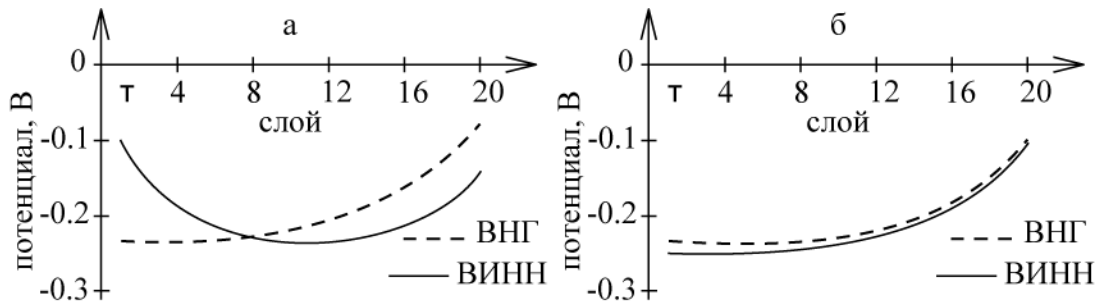


Рис 9.6. Распределение потенциала по толщине электрода из УВМ ВИНН-250 и ВНГ-50; габаритная плотность тока – 1500 А/м²; время электролиза, мин: а – 18; б – 180

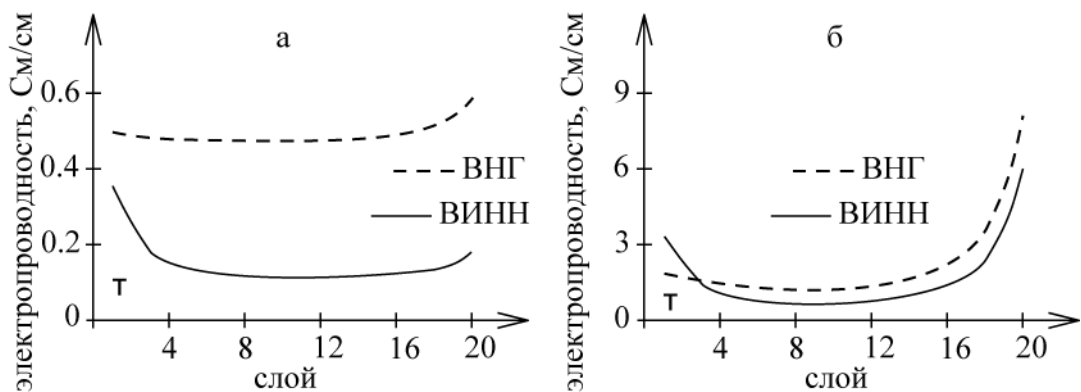


Рис. 9.7. Распределение электропроводности по толщине электрода из УВМ ВИНН-250 и ВНГ-50; габаритные плотности тока – 1500 А/м²; время электролиза, мин: а – 18; б – 180

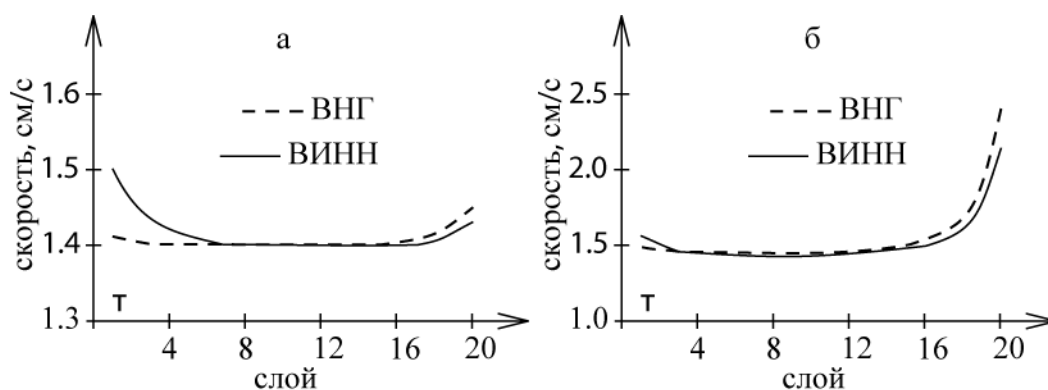


Рис. 9.8. Распределение локальной скорости протока электролита по толщине катода из УВМ ВИНН-250 и ВНГ-50; габаритная плотность – 1500 А/м^2 ; время электролиза, мин: а – 18; б – 180

Результаты, приведенные на рис. 9.4–9.8, хорошо согласуются с теоретическими представлениями и известными экспериментальными данными по электроосаждению металлов на проточные трехмерные электроды из УВМ. Это подтверждает приведенный выше вывод о корректности рассмотренного в настоящей монографии теоретического подхода к изучению процессов электроосаждения металлов на ПТЭ с учетом распределения скорости протока раствора по толщине электрода и изменения свойств системы электрод – раствор в процессе электролиза. Следовательно, исходная скорость подачи электролита в проточный трехмерный электрод также может быть объектом оптимизации и управления электрохимическим процессом.

10. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОТОЧНЫХ ТРЕХМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ

Основные исследования и разработки, направленные на создание теории функционирования проточных трехмерных электродов, технологических процессов и реакторов на основе углеродных волокнистых электродов (УВЭ), рассматривают ведение процессов при стационарных токовых и гидродинамических режимах. В то же время известно, что использование в гальванотехнике нестационарных токовых режимов существенно влияет на качественные и количественные показатели процесса; позволяет регулировать состав и структуру осадка, его равномерность, скорость осаждения, физико-химические свойства осадка [8, 96]. Согласно литературным данным, использование нестационарных токовых режимов позволяет существенно влиять на электрохимический процесс – в случае его диффузионного контроля. Использование УВЭ для интенсификации электрохимических процессов наиболее эффективно, когда эти процессы лимитируются диффузией. Следует отметить, что электрохимические процессы с использованием углеродных волокнистых электродов являются нестационарными во времени и по объему электрода в результате осаждения металла (и) или изменения исходных свойств УВМ. Однако в электрохимических процессах с УВЭ нестационарные токовые режимы практически не изучены. Поэтому представляет теоретический и практический интерес проведение исследований в направлении использования нестационарных токовых режимов для окислительно-восстановительных процессов с проточными углеродными волокнистыми электродами.

Ведение процесса электролиза при нестационарных токовых режимах может осуществляться в различных вариантах: 1) изменение плотности тока в процессе электролиза по заданной программе – как в сторону его увеличения, так и уменьшения; 2) использование реверсивного токового режима; 3) использование пульсирующего выпрямленного тока; 4) наложение синусоидального переменного тока на постоянный; 5) использование различной формы импульсного тока; 6) различные комбинации постоянного и импульсного тока и др.

На основании литературных данных о применении нестационарных режимов электролиза в электрохимических технологических процессах, существующих теоретических представлениях о функционировании проточных трехмерных электродов из УВМ и практики их использования является целесообразным применение нестационарных условий электролиза в следующих случаях: 1) для улучшения распределения металла по объему

электрода, как в процессах электроизвлечения металлов, так и нанесения их на поверхность элементов ПТЭ; 2) для избирательного осаждения одного или более металлов из поликомпонентной системы; 3) для создания композиционных и наноконпозиционных материалов, нанесением на поверхность УВМ, УНВ, УНТ металлов, сплавов металлов и их соединений, в том числе осадков с различной морфологией и структурой 4) для предотвращения образования гидроксидов металлов на поверхности волокон УВМ в процессах их осаждения из растворов; 5) для функционализации и модификации поверхности УМ в процессах, не связанных с электроосаждением металлов; 6) с целью снижения энергозатрат при электроосаждении металлов (обезвреживании растворов от токсичных соединений за счет катодной или (и) анодной реакций и др.

Теоретические предпосылки использования нестационарных режимов при электроосаждении металлов на УВЭ были показаны в нашей ранней работе [26]. На примере совместного электроосаждения золота и серебра показана эффективность нестационарного электролиза на равномерность распределения металлов по толщине электрода из УВМ, возможность разделения осадков металлов по толщине электрода. Широкие возможности нестационарного электролиза с целью модификации свойств углеродных волокнистых и наноуглеродных материалов – их активации и функционализации показаны в разд. 1–6 настоящей монографии.

Необходимость использования реверса тока и импульсного электролиза в процессах электроосаждения металлов на УВЭ была выявлена нами ранее, в связи с образованием гидроксидов металлов (например, никеля, цинка и хрома) на поверхности волокон углеродных волокнистых материалов в процессе электролиза [31, 42, 53, 64]. При этом в результате блокировки поверхности волокон гидроксидами восстановление ионов металла прекращалось. Для предотвращения образования гидроксидов указанных металлов на поверхности волокон УВЭ использовался режим электролиза с реверсом тока. Следует отметить, что если при электроосаждении металлов образование их гидроксидов на поверхности УМ является отрицательным процессом, то для создания химических источников электрической энергии, суперконденсаторов этот процесс является целевым.

10.1. Экспериментальное исследование нестационарных режимов ведения процесса электролиза в проточных трехмерных электродах

Учитывая многогранность вопроса, связанного с применением нестационарных токовых режимов в процессах электролиза и полученных нами результатов, в частности, при разработке гальванических процессов, в

рамках настоящего раздела рассмотрим использование импульсных режимов электролиза и электролиза с реверсом тока на примере двух систем, имеющих важное практическое значение.

1. Изучение влияния режима с реверсом тока при электровосстановлении Cr(VI) в растворе серной кислоты.

2. Исследование влияния режимов импульсного электролиза на процесс восстановления Fe(III) в хлоридном электролите железнения.

Наряду с теоретическим значением, результаты этих исследований имеют практическое значение, так как растворы первого типа образуются в процессах хромирования, пассивирования изделий, растворы второго типа являются электролитами железнения, используемыми в гальванотехнике.

Первый процесс важен при решении задач обезвреживания растворов, содержащих токсичные соединения хрома. Второй – при решении задач регенерации электролитов железнения [22, 35, 42, 53, 55, 64].

10.1.1. Исследование режима электролиза с реверсом тока при электровосстановлении хрома(VI) в сернокислом растворе

Одной из проблем гальванотехники является обезвреживание хромсодержащих растворов. Такие растворы образуются при промывке изделий после операций хромирования, осветления и пассивирования. Обезвреживание хромсодержащих растворов гальванотехники, в основном, осуществляется химическими методами. При этом обработку растворов ведут в две стадии: на первой стадии восстанавливают хром(VI) до хрома(III) при pH 1,5–2,0, на второй стадии проводят осаждение хрома(III) в виде гидроксида. Содержание хрома(VI) в указанных выше растворах составляет десятки – сотни мг/л – область концентраций электроактивного компонента, для которой эффективно использование проточных трехмерных электродов из УВМ.

Исследования проводили на растворах состава (г/л): CrO₃ – 0,20–0,35, H₂SO₄ – 2,0–10,0. Величину pH исследуемого раствора корректировали серной кислотой. Восстановление хрома(VI) осуществляли в циркуляционном режиме, в качестве электродного материала использовали УВМ типа НТМ-100.

Исследовано влияние величины pH раствора на степень восстановления хрома(VI). Установлено, что степень восстановления остается постоянной в интервале pH 0,2–1,87. Увеличение pH от 2,3 до 3,0 приводит к резкому снижению степени восстановления хрома (VI). Скорость восстановления хрома (VI) достигает наибольших значений при pH ≤ 1,5 и уменьшается с 0,32 до 0,02 г-ион/л·ч при увеличении pH от 1,5 до 3,0. Увеличение электропроводности раствора добавлением в него сульфата натрия при pH > 3,0 не влияет на скорость восстановления хрома(VI).

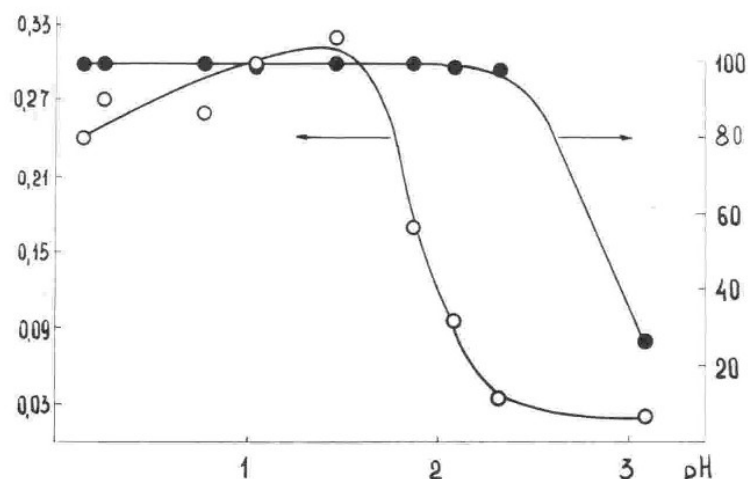


Рис. 10.1. Влияние pH на скорость и степень восстановления хрома(VI) (ось ординат слева – скорость восстановления V , г-ион/л·ч, справа – степень восстановления хрома(VI) R , %)

Результаты длительных экспериментов показали, что при $\text{pH} > 1,9\text{--}2,0$ на поверхности волокон УВМ образуются осадки гидроксида хрома (III). Образование осадков обусловлено подщелачиванием приэлектродного слоя раствора. В результате образования на поверхности волокон осадка гидроксида хрома, блокирующего реакционную поверхность электрода, снижается эффективность процесса восстановления хрома(VI). С целью предотвращения образования осадка гидроксида хрома(III) были проведены исследования процесса восстановления хрома (VI) при $\text{pH} > 2$ в условиях реверса тока. Соотношение времени катодного и анодного периодов процесса электролиза составило (мин): 7–12 – катодный период, 3–8 – анодный период. Приведенные на рис. 10.2 графики зависимости изменения концентрации хрома (VI) в растворе в ходе электролиза свидетельствуют о том, что при изученных условиях ведения процесса электролиза обеспечивается низкое содержание хрома (VI) в растворе, сравнимое с результатами, полученными без реверса тока. Осадков гидроксида хрома(III) на поверхности волокон УВМ не обнаружено.

Однако при электролизе в длительном режиме происходит постепенное ухудшение показателей процесса. В этих условиях при катодной поляризации происходит необратимое изменение свойств УВМ, приводящее к снижению эффективности их работы, при этом существенно уменьшается электропроводность УВМ.

Моделирование процесса восстановления хрома в растворах ванн улавливания автоматизированной линии показало, что при исходной концентрации Cr(VI) , равной 0,24–0,34 г/л, обеспечивается его восстановление до остаточных концентраций 2–4 мг/л, при этом восстанавливается весь хром, переносимый деталями из ванны хромирования.

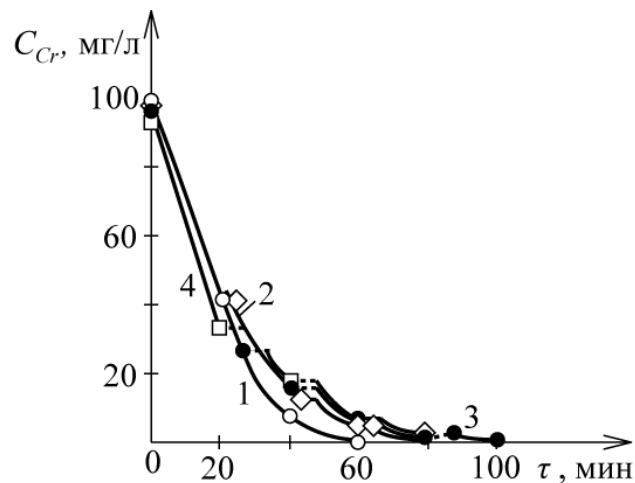


Рис. 10.2. Изменение концентрации хрома (VI) в растворе в процессе электролиза при различных токовых режимах: 1 – катодная поляризация; 2 – катодная поляризация 16 мин, анодная – 4 мин; 3 – катодная поляризация 12 мин., анодная – 8 мин.; 4 – катодная поляризация 14 мин, анодная – 6 мин; габаритная плотность тока 500 А/м^2 , рН раствора – 2,0

Данные табл. 10.1 свидетельствуют о возможности эффективного использования различных УВМ для этого процесса. Полученные результаты позволили разработать процесс восстановления шестизарядного хрома из растворов ванн улавливания и промывных сточных вод. В обоих случаях требуется поддержание рН раствора на уровне 1,5–1,7.

Испытания проводили по двум схемам: 1) электролизер подключался к первой ванне улавливания; 2) электролизер подключался к сборнику промывных хромсодержащих растворов. Из сборника растворы порциями в полуавтоматическом режиме дообезвреживались на установке Neutro-2000 восстановлением персульфатом натрия (рис. 10.3) [15, 51]. Испытания проводились при постоянном токовом режиме. Результаты испытаний показали, что в обоих случаях обеспечивается восстановление шестизарядного хрома до 0,1–1,0 мг/л, что позволяет резко сократить нагрузку на очистные сооружения и установки химического обезвреживания.

Таблица 10.1

Характеристики электролитического процесса восстановления шестизарядного хрома на различных УВЭ

| № п/п | Вид УВМ | Концентрация хрома, поддерживаемая в растворе, мг/л | Выход по току, % |
|-------|-----------|---|------------------|
| 1 | НТМ-200 | 0,70 | 22,9 |
| 2 | НТМ-100 | 1,70 | 22,7 |
| 3 | ВВП-66-95 | 4,1 | 22,1 |
| 4 | ВИНН-250 | 2,9 | 22,5 |
| 5 | Мтилон | 3,1 | 22,4 |
| 6 | ВНГ-50-2 | 6,0 | 21,9 |

В период испытаний также были использованы комбинированные электроды, составленные из указанных материалов, т.е. неизоэлектропроводные по толщине электроды. Такого рода электроды показали более высокие результаты, по сравнению с изоэлектропроводными электродами.

Положительные результаты испытаний позволили внедрить электролитический способ обезвреживания хромосодержащих сточных вод. Комбинированная схема процесса обезвреживания хромосодержащих промывных растворов и сточных вод, включающая электролиз и последующее реагентное обезвреживание, приведена на рис. 10.3 [31, 64].

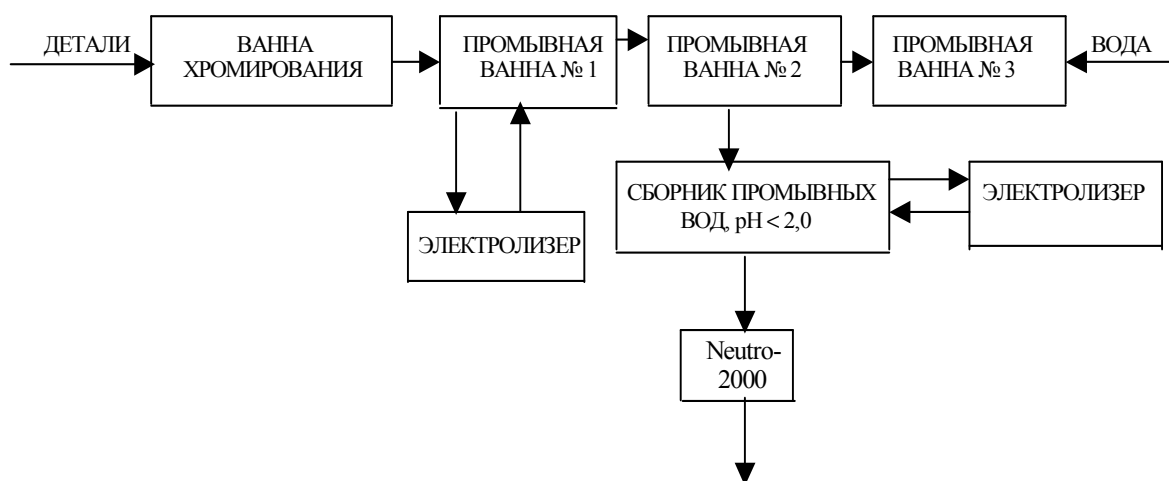


Рис. 10.3. Схема организации процесса электролитического обезвреживания хромосодержащих промывных растворов и сточных вод

Таким образом, на примере электровосстановления шестизарядного хрома в сернокислых растворах показаны возможности предотвращения образования осадков гидроксидов металлов на поверхности волокон УВМ при использовании режима реверсивного электролиза. Одновременно показано, что происходит изменение поверхностных свойств материала, приводящее к ухудшению показателей процесса.

Положительным моментом этих исследований является возможность осаждения гидроксидов металлов на поверхности волокон УВМ, которые изменяют свои свойства – модифицируются в процессе электролиза. Получение композиционных материалов, включающих гидроксиды цветных металлов, представляет самостоятельную проблему, связанную, например, с получением суперконденсаторов.

10.1.2. Исследование нестационарного режима электролиза при электровосстановлении электролитов железнения

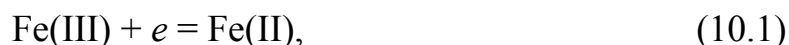
Положительный эффект использования импульсного электролиза выявлен при электровосстановлении ионов трехзарядного железа в электролитах железнения с целью регенерации электролита. Электролиты желез-

нения для осаждения железа и его сплавов широко используются в гальванотехнике и позволяют получать покрытия с широким спектром свойств. Серьезной технологической проблемой является неустойчивость электролитов вследствие накопления в них ионов Fe(III) в результате окисления ионов Fe(II). Для предотвращения этого используются различные методы, связанные, как правило, с введением в электролиты веществ, стабилизирующих состав электролита. Однако это вызывает дополнительные технологические трудности, повышает стоимость процесса железнения и необходимость создания экологически безопасных технологий в гальванотехнике. Перспективным безреагентным методом решения вопроса регенерации электролитов железнения или недопущения образования ионов Fe(III) в концентрациях, превышающих допустимые в электролитах железнения в процессе их эксплуатации, является электролиз. В частности, обработка электролитов железнения электролизом с проточными трехмерными электродами из углеродных волокнистых материалов [22, 42, 64].

Для определения областей потенциалов возможных парциальных катодных реакций, необходимых для расчетов, а также понимания и интерпретации результатов теоретических и экспериментальных исследований, на проточных углеродных волокнистых электродах выполнены поляризационные исследования. Эксперименты проводились на графитовых микроэлектродах с обновляемой в растворе электродной поверхностью.

Поляризационные исследования катодного процесса на графитовом электроде в солянокислых электролитах железнения состава (моль/л): Fe(II) – 2,5, HCl – 0,1, Fe(III) – 0,02, – и исследования выходов по току протекающих на катоде реакций показали, что катодный процесс состоит из нескольких последовательных стадий (рис. 10.4).

Переход трехзарядного железа в двухзарядное:



реализуется от потенциала $\sim (+0,65)$ В, образование металлического железа в результате реакции:



начинается в области потенциалов $(-0,40) - (-0,45)$ В.

Восстановление ионов водорода:



начинается в области потенциалов $(-0,5) - (-0,55)$ В.

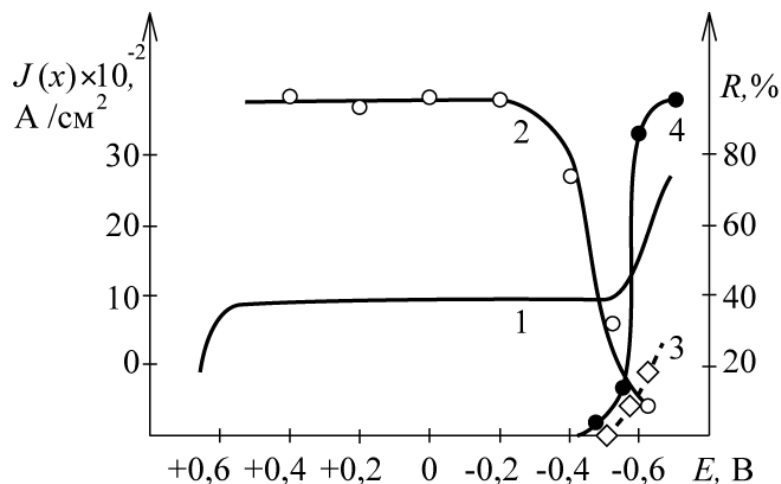


Рис. 10.4. Парциальные поляризационные кривые реакций:
 1 – $\text{Fe(III)} + e = \text{Fe(II)}$; 3 – $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$; 4 – $\text{Fe(II)} + 2e = \text{Fe}$;
 2 – выход по току реакции (10,1)

Поскольку переход железа из трехзарядного в двухзарядное осуществляется в широкой области потенциалов, использование УВЭ для реализации этой реакции весьма перспективно.

Важным вопросом при изучении электрохимических процессов, протекающих в проточных трехмерных электродах, является изучение распределения по толщине электрода потенциала, поляризации и локальных плотностей тока парциальных реакций. Такого рода сведения могут быть получены только методами физико-математического моделирования изучаемого процесса. Математическое моделирование процесса электровосстановления Fe(III) в электролитах железнения проводили с использованием математической модели процесса в проточных трехмерных электродах. Исследования электровосстановления Fe(III) в электролитах железнения проводили на установке и в электролитической ячейке, описанных в разд. 1 (рис. 1.1). Использовался циркуляционный режим потока раствора между буферной емкостью, моделирующей ванну железнения, и электролитической ячейкой. Подача раствора осуществлялась с тыльной стороны электрода при тыльном токоподводе.

Результаты проведенных исследований на электродах из различных углеродных волокнистых материалов (ВИНН-250, НТМ-100, НТМ-200, ВВП-66-95, КНМ, ВНГ-50-2, АНМ, КНМ, ТГН, ТВШ, «Урал» [41, 64]) показали возможность восстановления ионов Fe(III) до ионов Fe(II) с высоким выходом по току (67–100 %) [22]. Исследования выполнены на различных электролитах железнения, на рис. 10.5 приведены графики изменения концентрации ионов Fe(III) в различных электролитах железнения.

При этом в ряде случаев отмечено выделение на поверхности волокон УВМ металлического железа. Результаты расчетов показали, что, несмотря на широкую область потенциалов, в которой осуществляется реакция $\text{Fe(III)} + e = \text{Fe(II)}$, одной из причин осаждения металлического железа в результате реакции $\text{Fe(II)} + 2e = \text{Fe}$ является неравномерное распределение потенциала по толщине электрода, а следовательно, локальных плотностей токов для рассмотренных выше парциальных реакций (рис. 10.5).

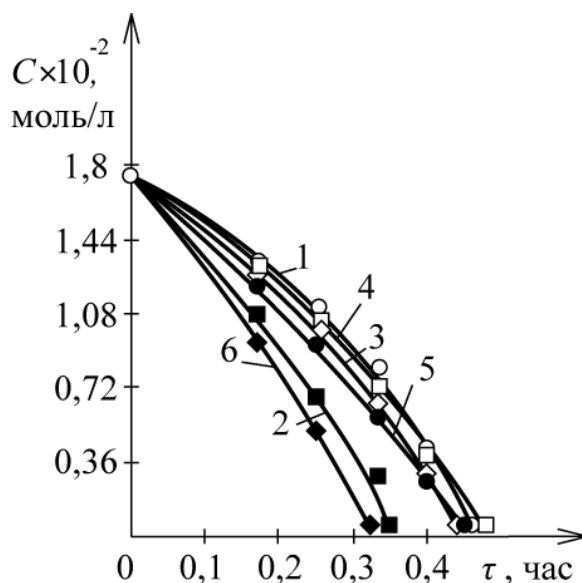


Рис. 10.5. Изменение концентрации Fe (III) от времени электролиза для различных электролитов. Электролиты железнения: 1 – хлоридный; 2 – сульфатный; 3 – сульфатно-хлоридный; 4 – хлоридный (сплав Fe-Ni); 5 – хлоридный (сплав Fe-Co); 6 – хлоридный (сплав Fe-V), углеродный волокнистый электрод – ВИНН-250

Представленные на рис. 10.6 зависимости распределения локальных плотностей тока подтверждают приведенный выше довод о неравномерности распределения парциальных реакций по толщине углеродного волокнистого катода. Из графиков, представленных на рис. 10.6, следует, что если процесс восстановления трехзарядного железа до двухзарядного локализуется на тыльной стороне, то процесс образования катодного осадка металлического железа смещен к фронтальной стороне электрода, также к фронтальной стороне электрода смещен процесс восстановления ионов водорода. Причем с ростом габаритной плотности тока доля тока, идущая на две последние реакции, возрастает, и эти реакции значительно смещаются к фронтальной стороне электрода. Следует отметить, что выделяющийся газообразный водород может служить причиной как восстановления ионов Fe(III) , так и ионов Fe(II) .

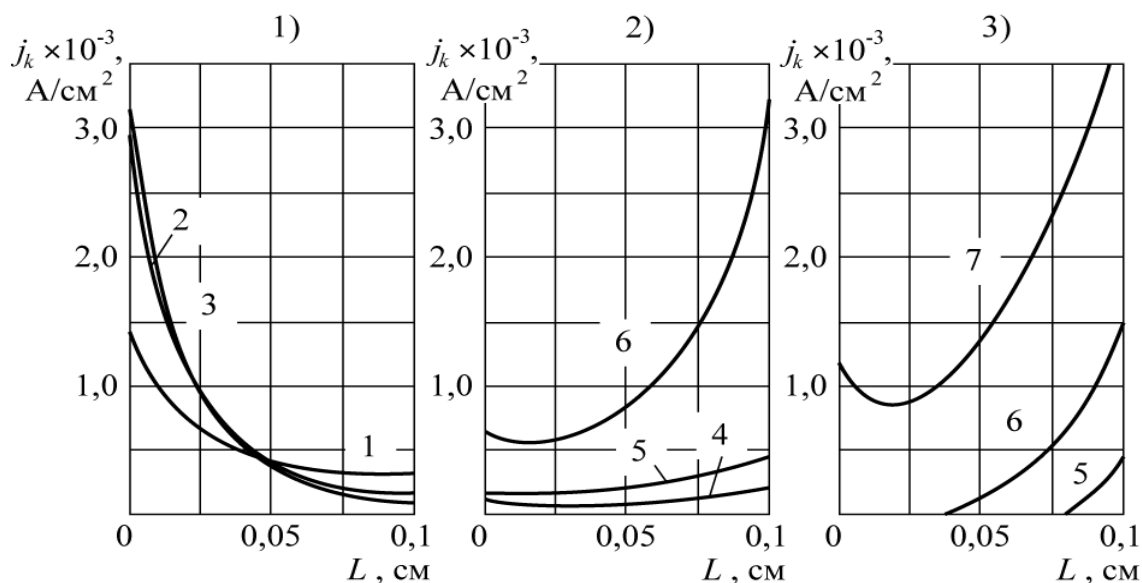


Рис. 10.6. Профили локальных плотностей тока по толщине электрода из УВМ марки ВИНН-250. Катодные реакции: 1 – $\text{Fe(III)} + e = \text{Fe(II)}$; 2 – $\text{Fe(II)} + 2e = \text{Fe}$; 3 – $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$, – при различных габаритных плотностях тока (A/m^2): 1 – 500; 2 – 700; 3 – 1000; 4 – 1500; 5 – 2000; 6 – 3000; 7 – 5000

В результате этого осадок железа образуется на наиболее поляризованных участках углеграфитового электрода (рис. 10.7). Постепенное зарастание фронтальной стороны катода металлическим железом может привести к остановке процесса за счет прекращения потока раствора сквозь объем электрода. С другой стороны, учитывая высокоразвитую поверхность УВМ, «свежую» поверхность осадка железа, а также наличие короткозамкнутой электрохимической системы (КЭС): УВМ – раствор электролита – Fe, возможно растворение осадка железа с углеродного волокнистого электрода при отсутствии внешней катодной поляризации в результате реакции



Образование указанной выше КЭС обусловлено тем, что стационарный потенциал УВМ в кислых растворах изменяется в интервале (0,35–0,4) В, стационарный потенциал железного электрода, согласно данным составляет (–0,45 – (–0,5)) В.

Приведенные выше результаты послужили основой для использования импульсного электролиза в процессе регенерации электролитов железнения. Экспериментальные данные получены к.х.н. Ковалевой О.В. Использован импульсный ток П-образной формы с регулированием времени поляризации в импульсе 10–30 секунд при отношении длительности импульса и длительности паузы 2–10 с.

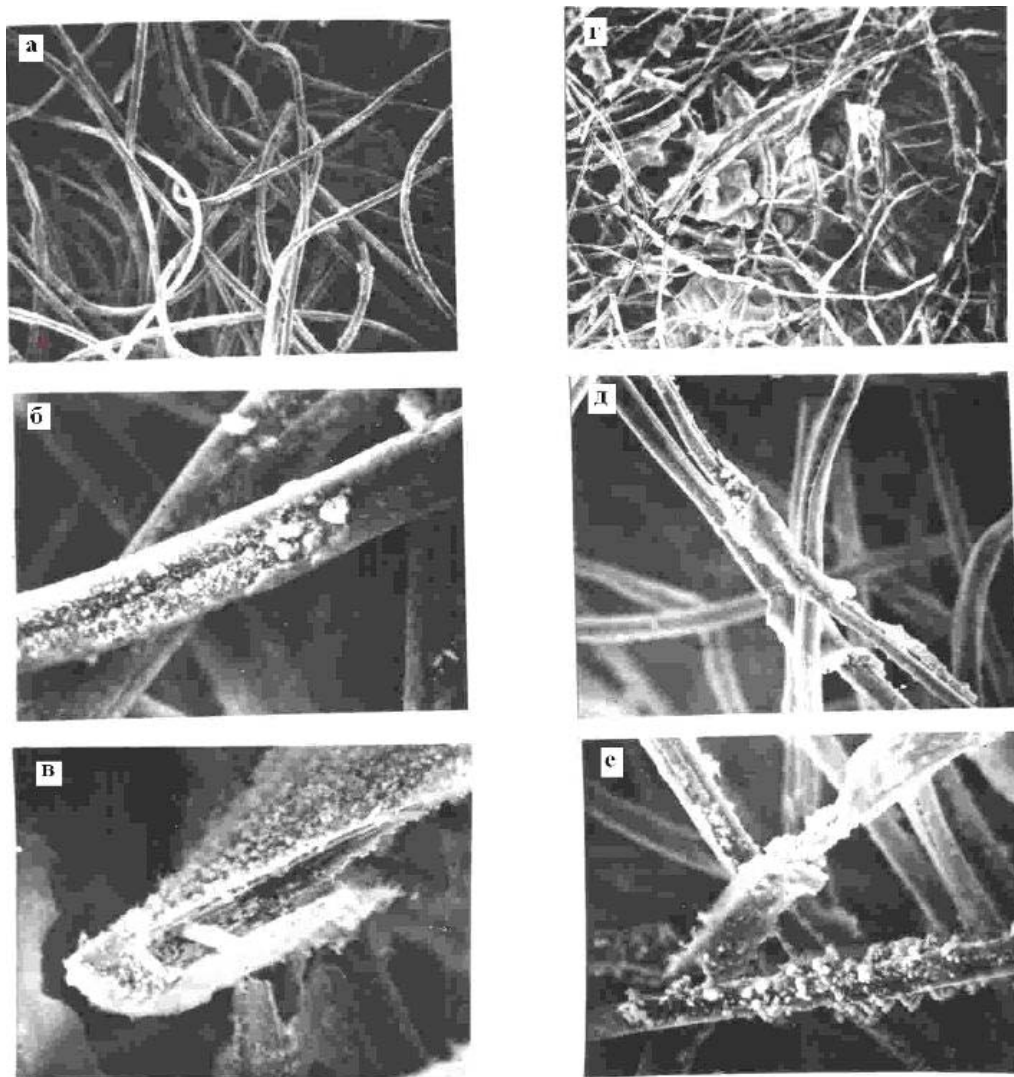


Рис. 10.7. Микрофотографии осадков железа на УВМ различных марок:
а, б, в – НТМ-100; г, д, е – ВВП-66-95

На рис. 10.8 показана форма использованного импульсного тока. Величина тока и соотношение времени поляризации электрода и паузы (без прохождения тока) были выбраны на основании проведенных исследований влияния условий электролиза (габаритной плотности тока и скорости потока раствора через объем электрода) на эффективность процесса восстановления ионов Fe(III) до ионов Fe(II) .

Приведенные на рис. 10.8 зависимости изменения концентрации Fe(III) в растворе от времени электролиза показывают, что при величине плотности катодного импульсного тока 1000 А/м^2 улучшения скорости восстановления Fe(III) не наблюдается. Даже заметно некоторое снижение скорости восстановления трехзарядного железа, за счет паузы тока. Это связано с тем, что в этих условиях на электроде не образуется осадка металлического железа.

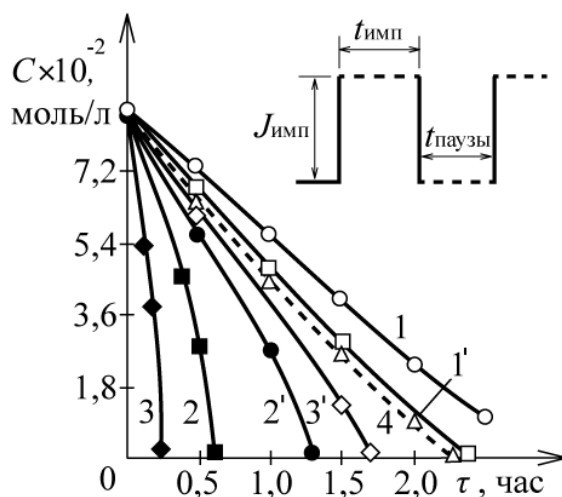


Рис. 10.8. Форма поляризующего тока (А), зависимость концентрации Fe(III) в хлоридном электролите от времени электролиза при различных режимах ведения процесса электролиза. Катодная плотность тока ($j_{\text{имп}}^k$, А/м²): 1, 1' – 1000; 2, 2' – 3000; 3, 3' – 5000; 4 – 1000 (постоянная плотность тока); отношение времени катодного импульса к времени паузы (с): 1, 2, 3 – 30 : 10; 1', 2', 3' – 30 : 50

Повышение плотности катодного тока в импульсе до 3000 и 5000 А/м² заметно увеличивает скорость восстановления ионов Fe(III), причем увеличение отношения времени импульса ко времени паузы способствует более эффективному протеканию процесса. Наиболее эффективно ведение процесса при интенсивном проток электролита сквозь объем электрода. Приведенные на рис. 10.9 микрофотографии углеродного волокнистого электрода с осадком железа показывают, что в проточном электролите осажденное железо относительно равномерно распределено на волокнах материала (рис. 10.9, а, б, в).

В непроточном растворе металл осаждается на фронтальной стороне электрода, происходит зарастание порового пространства углеродного волокнистого электрода. Интенсивный проток раствора через объем электрода с осажженным железом без прохождения тока приводит к полному растворению осадка железа (рис. 10.9, е). Полученные результаты свидетельствуют о правомерности приведенных выше рассуждений. В условиях высокой плотности катодного тока на поверхности волокон УВЭ образуется достаточно рыхлый осадок железа с высокоразвитой поверхностью. В период паузы тока происходит его растворение за счет реакции (10.4), скорость которой может увеличиваться в результате работы указанной выше короткозамкнутой системы УВМ – раствор электролита – Fe. Естественно, с увеличением плотности катодного тока и времени его протекания относительно времени паузы скорость восстановления ионов трехзарядного железа должна возрастать, что хорошо подтверждается данными, приведенными на рис. 10.8. В результате исследования процесса восстановления трехзарядного железа в условиях нестационарного токового режима най-

дены условия электролиза в импульсном режиме, обеспечивающие улучшение показателей процесса, по сравнению с электролизом при постоянном токе.

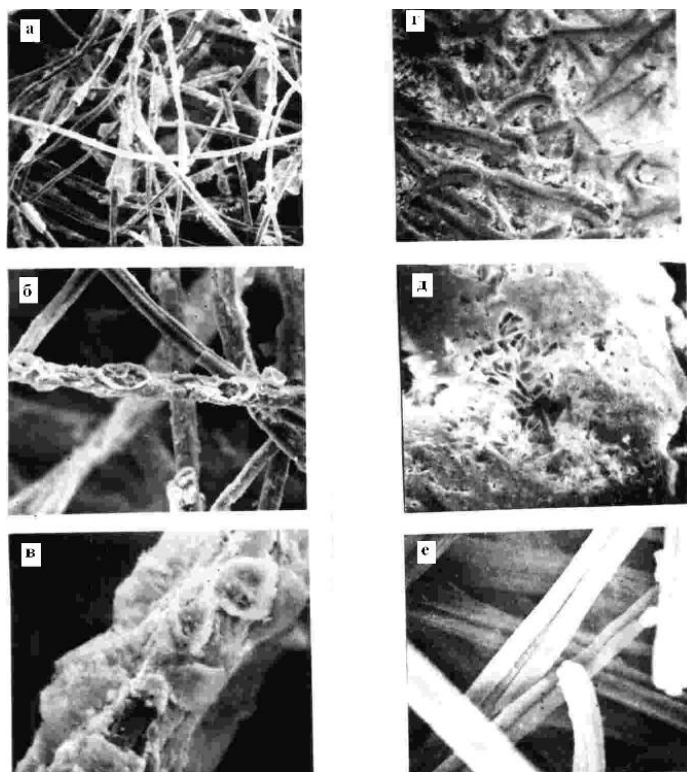


Рис. 10.9. Микрофотографии углеродного волокнистого электрода с осадком железа (а – д). Осаждение в проточном электролите – а, б, в; осаждение в непроточном электролите – г, д; УВЭ после растворения осадка железа – е

Очевидно, что выбор соотношения плотности катодного тока, времени его протекания и времени паузы тока представляет задачу оптимального управления данным процессом. Это обусловлено тем, что в период паузы тока должно происходить растворение основного количества выделившегося металлического железа. С другой стороны, нельзя вести процесс, направленный на выделение металлического железа, так как это приведет к нерациональному расходованию электрической энергии и снижению эффективности основного процесса, направленного на восстановление электролита железнения, без ухудшения характеристик основного процесса железнения. Важным также является оптимизация гидродинамического режима ведения процесса. Это обусловлено тем, что при высоких скоростях протока с одной стороны происходит окисление электролита железнения, с другой – улучшается растворение железа, выделившегося на волокнах УВМ в процессе регенерации электролита железнения.

Экспериментальные результаты, приведенные выше, показывают эффективность использования импульсного режима электролиза для процесса регенерации электролитов железнения на проточных углеродных во-

локнистых электродах. Показано также, что и в этом случае одним из параметров оптимального управления процессом электролиза с проточными трехмерными электродами является скорость потока раствора сквозь объем электрода, наряду с величиной габаритной плотности тока.

10.2. Математическое моделирование процесса осаждения металла на ПТЭ при нестационарном токовом режиме

В случае, когда в растворе электролита присутствует один электроактивный компонент, и направление потока электролита совпадает с направлением линий тока, краевая задача для системы дифференциальных уравнений, описывающих нестационарный процесс электроосаждения металла на ПТЭ, может быть записана следующим образом:

$$zF \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial^2 (1/\rho) E}{\partial x^2} + S_V j_S; \quad (10.5)$$

$$|V| zF \frac{\partial C}{\partial x} = - S_V j_S; \quad (10.6)$$

$$j_S(x) = j_0 \frac{\exp(\alpha z F ((E - \varphi_R) / RT) - \exp((\alpha - 1) z F (E - \varphi_R) / RT)}{1 + j_0 \exp(\alpha z F (E - \varphi_R) / RT) / z F K_m C}; \quad (10.7)$$

$$C(0, \tau) = C_0, \quad C(x, 0) = C_0, \quad E(x, 0) = \varphi_R;$$

$$\frac{\partial E}{\partial x}(0, t) = \rho_T J(t); \quad \frac{\partial E}{\partial x}(L, t) = \rho_{Ж} J(t). \quad (10.8)$$

Заметим, что в уравнении (10.5) удельное сопротивление псевдогомогенной среды ρ в общем случае не является постоянным по всей толщине электрода и может существенно меняться в процессе электролиза из-за включения в проводимость углеграфитового материала катода металлического осадка. Как учесть такие изменения в математической модели, нами показано в работах [98, 101, 103, 104]. Само уравнение при этом можно записать в развернутом виде следующим образом:

$$zF \frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \frac{\partial E}{\partial x} - \frac{\rho_T \rho_{Ж}}{(\partial \rho_T / \partial x)(\rho_T + \rho_{Ж})} - \frac{\partial E}{\partial x} \frac{\rho_T \rho_{Ж}}{(\partial \rho_T / \partial x)(\rho_T + \rho_{Ж})} + \frac{\rho_T \rho_{Ж}}{(\rho_T + \rho_{Ж})} S_V j_S. \quad (10.9)$$

Если ввести в рассмотрение сетку по временной координате $0 \leq t \leq T$: $\Omega_t = \{t_i: t_0 = 0; t_i = i\Delta t, i = 1, \dots, m; t_m = T\}$ и сетку по пространственной координате $0 \leq x \leq L$: $\Omega_x = \{x_j: x_0 = 0; x_j = j\Delta x, j = 1, \dots, q; t_q = L\}$, то, заменяя частные производные их конечномерными аналогами в каждой точке сет-

ки, получим систему линейных уравнений, решение которой позволит определить все искомые электрохимические функции.

Аналогично можно решать одномерную нестационарную задачу для случая, когда в электрохимической реакции участвует несколько компонент. При этом уравнения (10.5)–(10.8) преобразуются в соответствующие системы уравнений.

Одним из способов повышения эффективности работы ПТЭ является подбор оптимальных значений параметров процесса, в частности, токового режима электролиза $J(t)$.

Рассмотрим влияние изменения тока во времени по определенной зависимости и сравним с показателями, характеризующими процесс при постоянной во времени силе тока, проходящего через электрод.

Очевидно, что в этом случае процесс электроосаждения металла является нестационарным, и все электрохимические функции и некоторые параметры процесса электролиза будут зависеть не только от пространственной координаты в объеме электрода, но и от времени.

В качестве критерия оптимизации выберем показатель равномерности распределения металлов по толщине электрода, например:

$$K(T) = \sigma(T) / [\bar{j}(T) \times L], \quad (10.10)$$

где $\sigma^2(T) = \int_0^L \left[\bar{j}(T) - \sum_{i=1}^n \bar{j}_i(x, T) \right]^2 dx / L$ и $\bar{j}(T) = \int_0^L \left[\sum_{i=1}^n \bar{j}_i(x, \tau) \right] dx / L$.

Для иллюстрации влияния управляющей функции $J(t)$ на количество и равномерность распределения осажденных металлов проведены расчеты по совместному выделению золота ($0,2 \cdot 10^{-5}$ моль/см³) и серебра ($0,1 \cdot 10^{-6}$ моль/см³) из тиомочевинного серноокислого раствора (H_2SO_4 – 0,25 моль/л, тиомочевина – 80 г/л). Такого рода растворы получают согласно сорбционной технологии добычи золота и серебра из руд, в производстве ювелирных изделий [21, 52, 54, 56, 64, 65].

Варианты токовых режимов, в зависимости от времени электролиза, использованные при проведении расчетов, представлены на рис. 10.10. Заметим, что управляющее воздействие $j(t)$ для всех вариантов имеет одну и

ту же интегральную характеристику $\int_0^T j(t) dt$ – суммарный габаритный ток, проходящий через электрод.

Результаты расчетов показывают существенную зависимость количества осажденных металлов, их соотношение и равномерность распределения по толщине ПТЭ от режима осаждения. Очевидно, это связано, в первую очередь, с различиями в нестационарном состоянии электрода в зависимости от характера внешнего воздействия, в данном случае, – от изменения величины габаритного тока, проходящего через электрод, во вре-

мени. При этом из результатов, представленных на рис. 10.10, следует, что различные режимы осаждения по-разному влияют на количество того или иного осажденного металла. Если количество осажденного золота при переходе от одного режима к другому имеет тенденцию к убыванию, то количество серебра, наоборот, к возрастанию. Интересным, например, является 4-й вариант зависимости габаритного тока от времени: по количеству металла, осажденного на электрод, он – один из наилучших для золота и один из наихудших – для серебра, а для 6-го варианта можно сделать полностью противоположный вывод (рис. 10.11, а, б).

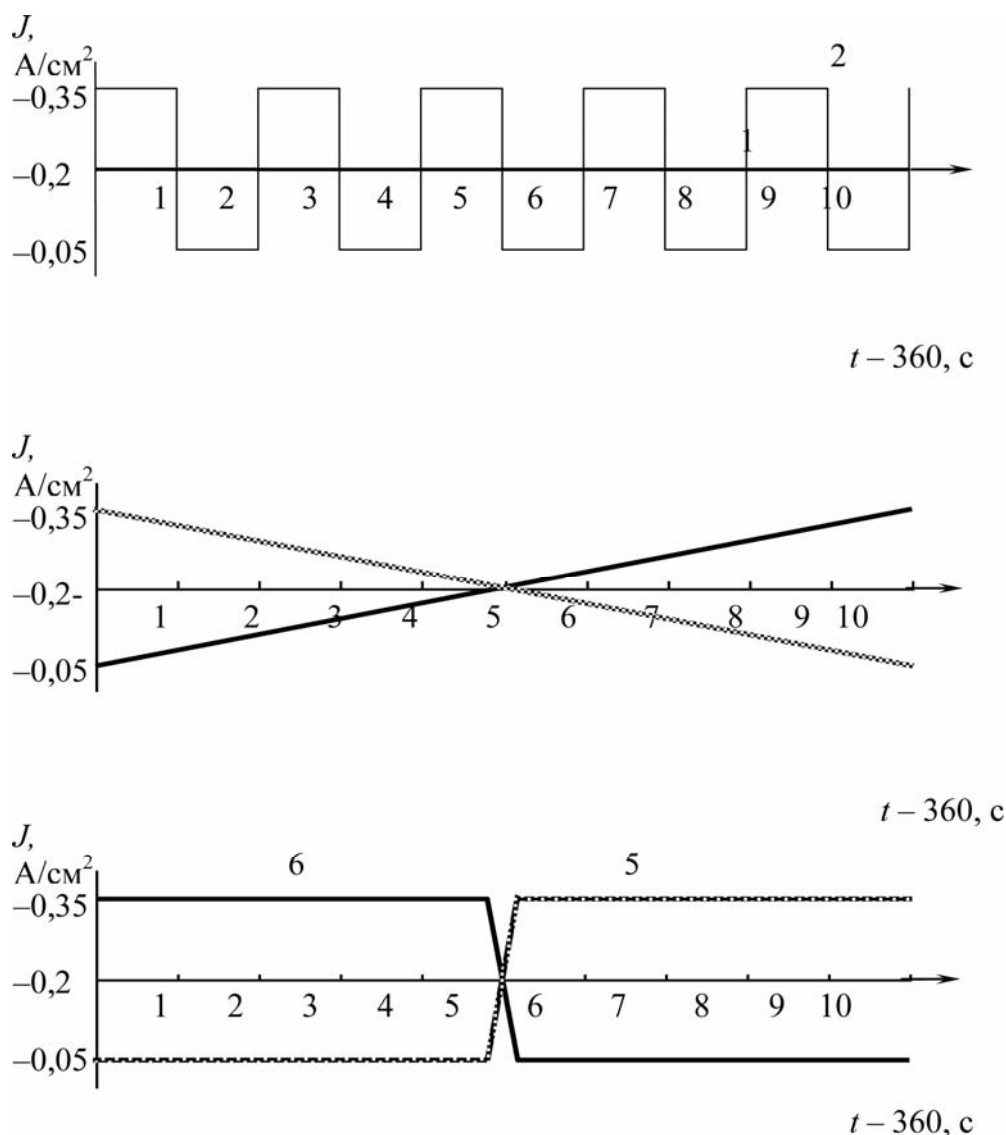


Рис. 10.10. Варианты токовых режимов, использованные при расчетах

Рис. 10.11, в, г иллюстрируют зависимость показателей равномерности распределения металлов K_1 и K_2 при различных вариантах режимов $J(t)$. Здесь наблюдается сохранение тенденций к выравниванию распределения осадков металлов при переходе от режима 1 к режиму 2. Исключение со-

ставляет режим с номером 4, который не выгоден с точки зрения равномерности распределения осажденного золота на ПТЭ.

Рис. 10.11, δ показывает влияние режима осаждения $J(t)$ на соотношение весов металлов. Этот показатель является важным при необходимости преимущественного осаждения одного из металлов, находящихся в растворе электролита, или наоборот, когда технологическая постановка задачи требует осаждения сплава определенного состава. Из рис. 10.11, д видно, что лучшим для преимущественного осаждения золота для данного электролита является 1-й режим, а для сплава, наиболее насыщенного серебром – 5-й вариант зависимости $J(t)$.

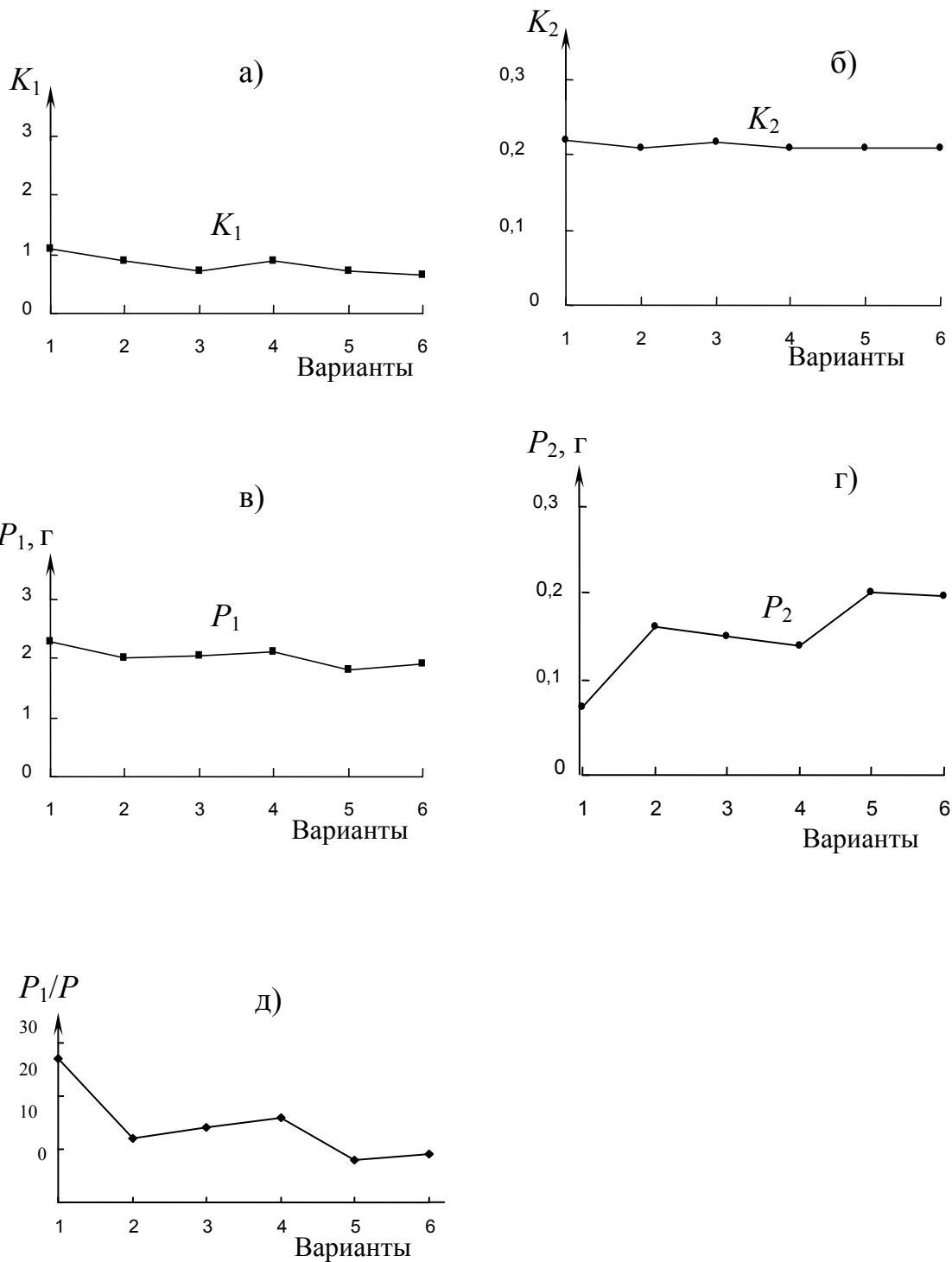


Рис. 10.11: а, б – вес золота P_1 и вес серебра P_2 для различных вариантов $J(t)$; в, г – равномерность распределения K_1 золота и K_2 серебра для различных вариантов $J(t)$; д – отношение весов осажденных металлов для различных вариантов $J(t)$; P_1 – вес золота, г; P_2 – вес серебра, г

Приведенные результаты расчетов позволяют сделать вывод о возможности постановки и решения задачи оптимизации электроосаждения металлов на ПТЭ при различных технологических требованиях, предъявляемых к результатам процесса электроосаждения.

11. ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В РЕАКТОРЕ С ПРОТОЧНЫМ ТРЕХМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Как было отмечено ранее, одной из основных задач оптимизации работы электрохимических реакторов с проточными трехмерными электродами является обеспечение высокой эффективности электрохимического процесса, что подразумевает удовлетворение таким критериям, как равномерное распределение металла на реакционной поверхности электрода при высокой скорости его осаждения, максимальное количество осажденного металла в единицу времени на единицу объема УВМ при минимальных энергетических затратах и прочее. Для решения задач повышения эффективности работы реакторов с ПТЭ, очевидно, необходимо разрабатывать и совершенствовать математические модели, описывающие электрохимические процессы в порах проточных трехмерных электродах, и создавать комплексы программ для расчетов распределения окислительно-восстановительных процессов и показателей эффективности таких процессов в электролизерах с проточными трехмерными электродами.

В данном разделе монографии приведена математическая модель и описание комплекса программ для расчета распределения основных электрохимических функций и параметров управления процессами в системе электрод – электролит в реакторе с проточным трехмерным электродом из углеродистого волокнистого материала.

11.1. Математическая модель

Электрохимические процессы, протекающие в ПТЭ, будем считать квазистационарными, что позволяет использовать стационарную математическую модель для расчета распределения основных электрохимических функций по координате x , $0 \leq x \leq L$, (L – толщина электрода): потенциала электрода $U(x)$ (В), парциальных плотностей токов электрохимических реакций $j_{Si}(x)$ (А/см²) и концентраций электроактивных компонентов $C_i(x)$ (моль/см³), считая эти функции независимыми от времени τ в пределах выбранных интервалов времени процесса $\tau \in [T_{i-1}, T_i]$, $i = 1, \dots, m$; $T_0 = 0$; $T_m = T$, где T – общее время процесса. Вместе с тем, при переходе времени из интервала $\tau \in [T_{i-1}, T_i]$ в интервал $\tau \in [T_i, T_{i+1}]$ корректируются значения распределенной удельной электропроводности электрода $\kappa_T(x)$ (См/см), скорости протока электролита $v(x)$ (см/с), удельной реакционной поверхности электрода $S_V(x)$ (см²/см³) и коэффициента массопередачи $K_m(x)$, изменение которых в процессе электролиза возможно в результате зарастания объемно-пористого электрода металлическим осадком.

В соответствие с принятыми обозначениями система обыкновенных дифференциальных уравнений для рассматриваемого процесса имеет следующий вид:

$$\frac{\kappa_T \kappa_{ж}}{\kappa_T + \kappa_{ж}} \frac{d^2 U}{dx^2} + \frac{d\kappa_T}{dx} \frac{\kappa_{ж}^2}{(\kappa_T + \kappa_{ж})^2} \frac{dU}{dx} - S_v \sum_{i=1}^4 j_{Si} + \frac{dv}{dx} F \sum_{i=1}^3 z_i C_i = 0; \quad (11.1)$$

$$v \frac{dC_i}{dx} = -\frac{S_v}{z_i F} j_{Si}; \quad i = 1, \dots, 3. \quad (11.2)$$

Здесь $\kappa_{ж}$ (См/см) – удельная электропроводность электролита.

Систему уравнений (11.1) – (11.2) необходимо дополнить кинетическими уравнениями [6], связывающими значения плотностей тока и потенциала в точке x :

$$j_{Si}(x) = j_{0i} \frac{\exp(\alpha_i z_i F (U - \varphi_{Ri}) / RT) - \exp((\alpha_i - 1) z_i F (U - \varphi_{Ri}) / RT)}{1 + j_{0i} \exp(\alpha_i z_i F (U - \varphi_{Ri}) / RT) / z_i F \kappa_m C_i}, \quad (11.3)$$

начальными и граничными условиями, накладываемыми на неизвестные функции:

$$\frac{\partial U}{\partial x}(0) = \frac{J}{\kappa_T} \quad \text{и} \quad \frac{\partial U}{\partial x}(L) = -\frac{J}{\kappa_{ж}}; \quad C_i(0) = C_{i,0}. \quad (11.4)$$

В уравнениях (11.3), (11.4) J (А/см²) – габаритная плотность тока, проходящего через электрод; L (см) – толщина ПТЭ; j_{0i} – плотности токов обмена; α_i – коэффициенты переноса; φ_{Ri} – равновесные потенциалы реакций; $C_{i,0}$ – концентрация i -го компонента на входе в ПТЭ; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Система уравнений (11.1)–(11.4) может быть решена методом, описанным в работе [6], с использованием алгоритмов расчета распределения изменяющихся в процессе электролиза электрохимических параметров процесса и электрода: электропроводности электрода κ_T , удельной реакционной поверхности S_v , пористости УВМ ϵ , скорости протока раствора [98, 101, 103, 104]. В частности, удельная электропроводность ПТЭ, изначально являющаяся определенной постоянной величиной, равной удельной электропроводности углеграфитового материала $\kappa_T(x) = \kappa_y$, с течением электролиза корректировалась по формуле

$$\kappa_T(x, T_j) = \frac{\kappa_y (1 - \epsilon(x, T_j))^{2/3} + \frac{S_v(x, T_j) \epsilon(x, T_j) \kappa_{Fe}}{z_2 F q_{Fe}} \int_0^{T_j} J_{S2}(x, \tau) d\tau}{(1 - \epsilon(x, T_j))^{2/3} + \frac{S_v(x, T_j) \epsilon(x, T_j)}{z_2 F q_{Fe}} \int_0^{T_j} J_{S2}(x, \tau) d\tau},$$

а для вычисления $\varepsilon(x, T_j)$, $S_v(x, T_j)$, $v(x, T_j)$ и $K_m(x, T_j)$ использовались формулы

$$\varepsilon(x, T_j) = \varepsilon_0 - \frac{M(x, T_j)}{\rho};$$

$$S_v(x, T_j) = \frac{4(1 - \varepsilon(x, T_j))}{d} \cdot \sqrt{1 + \frac{M(x, T_j)}{\rho(1 - \varepsilon(x, T_j))}};$$

$$v(x, T_j) = \frac{m_v}{\varepsilon(x, T_j)};$$

$$K_m(x, \tau) = \frac{a(\rho m_v)^b}{(\rho \varepsilon_0 - M(x, t))^b},$$

где ρ – плотность металлического осадка;
 m_v – объемная скорость потока раствора;
 q_{Fe} – удельный вес металлического осадка;
 $M(x, T_j)$ – количество осажденного металла в слое единичного сечения с координатой x в момент времени T_j ;

$$M(x, T_j) = m_v dx \int_0^{T_j} \frac{dc(x, \tau)}{dx} d\tau.$$

Приведенная математическая модель использовалась нами при разработке комплекса программ для расчета распределения электрохимического процесса по толщине электрода в динамике: потенциала, концентрации, локальной плотности тока по каждому электроактивному компоненту, локальной скорости потока раствора, электропроводности электрода и др.

11.2. Некоторые особенности численного моделирования процесса

В работе [100] доказана неустойчивость решения системы уравнений, моделирующей процесс электролиза по толщине электрода L . Неустойчивость решения приводит к сложностям численного интегрирования системы стандартными методами для достаточно больших L . В силу этого обстоятельства, в качестве основного численного метода авторами использовался метод решения «жестких систем» в одной из его модификаций *GEAR* [149]. Необходимо отметить, что рассматриваемая система не является

«жесткой» в классическом смысле, так как якобиан ее содержит собственное значение с положительной действительной частью (что порождает неустойчивость начальной системы), хотя наблюдается:

$$\max|\operatorname{Re}\lambda_1|/\min|\operatorname{Re}\lambda_1| \gg 1.$$

Этой особенностью математической модели определился выбор численного метода решения. Для получения оценочных характеристик решений проведены численные эксперименты в реальных диапазонах параметров для задачи (11.1) – (11.2). Расчеты проводились по методам *GEAR* и Рунге – Кутты (*RK*), который наиболее часто используется при решении подобных задач. При этом используется известный в вычислительной математике метод «стрельб»: задается некоторое пробное значение для функции в начале интервала интегрирования, которое затем корректируется до «попадания» значения искомой функции на конце интервала интегрирования в окрестность краевого значения – второе соотношение из группы (11.4).

11.3. Функциональное назначение программного комплекса, область применения

Программный комплекс предназначен для расчета и анализа параметров электрохимического процесса осаждения металлов из растворов электролитов на проточный электрод из УВМ. Расчет ведется для одного или нескольких металлов. Программы адаптированы к изменениям характеристик электрода и электролита во времени. Программы позволяют рассчитывать процесс электроосаждения при параллельном и взаимно-перпендикулярном направлении линий тока и скорости протока раствора, при реверсированной подаче раствора в электрод, в условиях рециркуляционной подачи раствора.

Входными данными для расчета являются параметры осаждаемого компонента (валентность ионов, коэффициент диффузии), концентрация осаждаемого компонента в растворе, скорость протока раствора, коэффициент массопереноса, электропроводность твердой и жидкой фаз системы электрод – раствор, габаритная плотность тока, параметры электрода (пористость, радиус волокна, толщина электрода), время электролиза.

Входные данные хранятся в файле данных и могут редактироваться пользователем в оболочке программы.

Результатами расчета являются: концентрации ионов металлов (расчет может вестись для одного или двух ионов металлов, содержащихся в растворе); распределение по толщине (объему) электрода электропроводности

металлов; скорость протока электролита; коэффициенты массопереносов металлов; коэффициент массопереноса для кислорода; потенциал; профили тока по металлам; профиль тока по кислороду; профиль тока по водороду; приведенные профили тока по металлам.

Результаты расчёта сохраняются в текстовый файл с именем, заданным пользователем.

Программный комплекс обладает следующими функциональными возможностями:

- реализован удобный ввод и редактирование данных (данные хранятся в текстовом файле, доступ к ним осуществлен в интерфейсе программы, рис. 11.1);

- производится расчет приведенных выше параметров; при этом возможен расчет с текущими данными или предлагается выбрать файл с данными;

- реализован анализ значений параметров, находящихся в результирующем файле; показано в виде таблиц и графиков изменение рассчитанных параметров в зависимости от времени, наглядно демонстрирующих характер распределения параметров; осуществлена графическая имитация распределения металла по электроду (рис. 11.2, 11.3);

- реализован сравнительный анализ значений параметров – одновременно могут сравниваться данные из 5 файлов (рис. 11.4);

- результаты анализа могут быть сохранены в формате xls.

11.4. Используемые технические средства и интерфейс программы

Программный комплекс разработан в системе Delphi 7 и Fortran power station 4.0.

Программный комплекс занимает 966 Кб дискового пространства. Для эксплуатации данного программного продукта особых требований к клиентской компьютерной технике не предъявляется, он может эксплуатироваться на стандартном офисном компьютере, например, Pentium IV или аналогичный AMD.

Система является кроссплатформенной и может быть установлена на компьютер с любой операционной системой: Mac OS, Linux, UNIX, Windows 95, 98, 2000, Me, NT, XP, Vista, Windows 7. Установка иного программного обеспечения не требуется.

На рис. 11.1–11.4 приведены иллюстрации к интерфейсу программы.

Данные

Данные (1) | Данные (2)

Габаритная плотность тока

| | | | | | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| -0.25 | -0.25 | -0.25 | -0.25 | -0.25 | -0.25 | -0.25 | -0.25 | -0.25 | -0.25 | -0.25 | -0.25 |

Начальная концентрация 1-го компонента: 0.00016

Начальная концентрация 2-го компонента: 0.000001

Число массопереноса 1-го компонента: 0.3

Число массопереноса 2-го компонента: 0.1

Валентность ионов 1-го компонента: 2

Валентность ионов 2-го компонента: 2

Коэффициент диффузии 1-го компонента: 0.00006

Коэффициент диффузии 2-го компонента: 0.00001

Плотность тока обмена 1-го компонента: 0.00002

Плотность тока обмена 2-го компонента: 0.00000

Равновесный потенциал 1-го компонента: 0.3

Равновесный потенциал 2-го компонента: -0.

Плотность тока обмена по водороду: 0.0000000001

Равновесный потенциал выделения кислорода: 0.68

Равновесный потенциал выделения водорода: 0.0

Коэффициент переноса кислорода: 0.409

Концентрация кислорода: 0.00002

Скорость протока раствора: -0.400

Ток обмена кислорода: 0.0000000001

Коэффициент диффузии кислорода: 0.000003

Валентность ионов кислорода: 2

Сохранить данные

Рис. 11.1. Окно редактирования данных

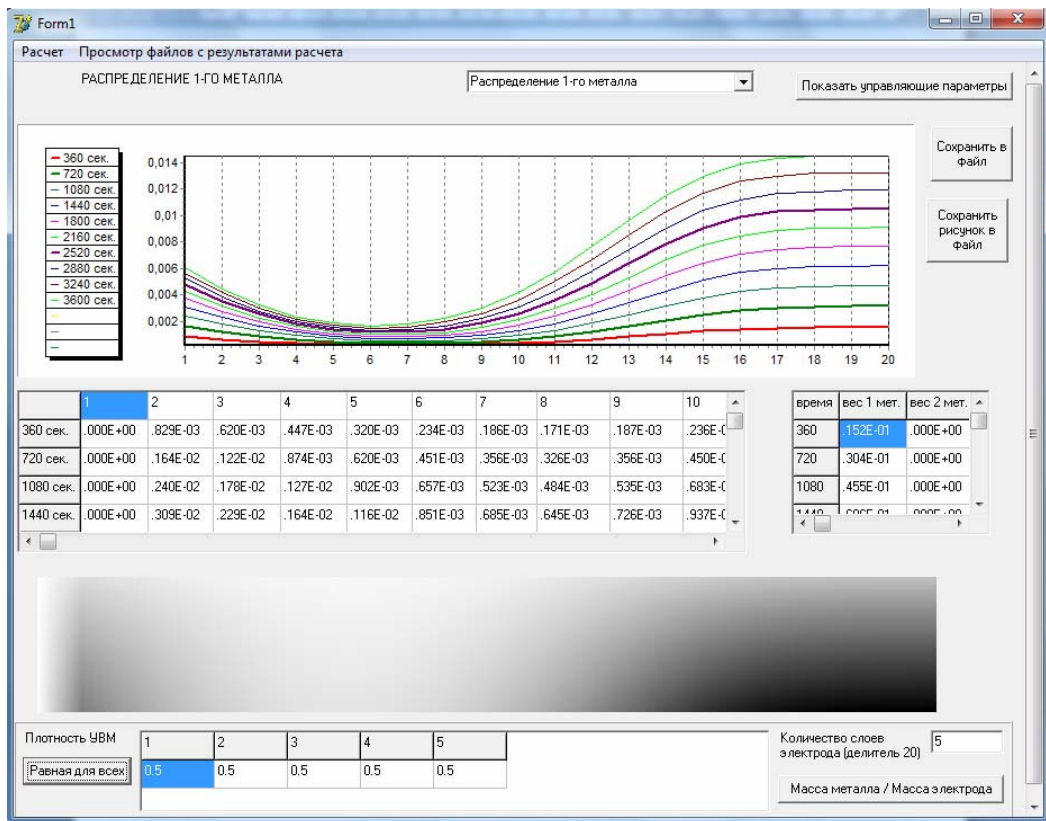


Рис. 11.2. Анализ результатов, полученных при расчете

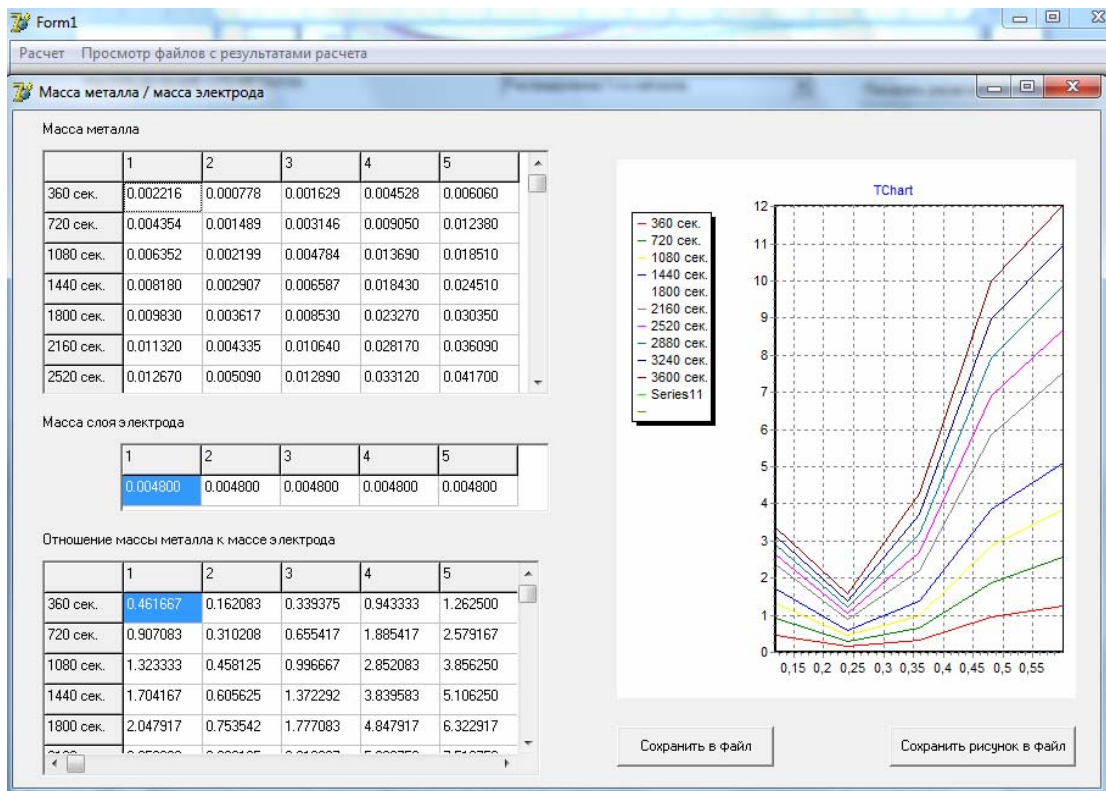


Рис. 11.3. Расчет дополнительных параметров

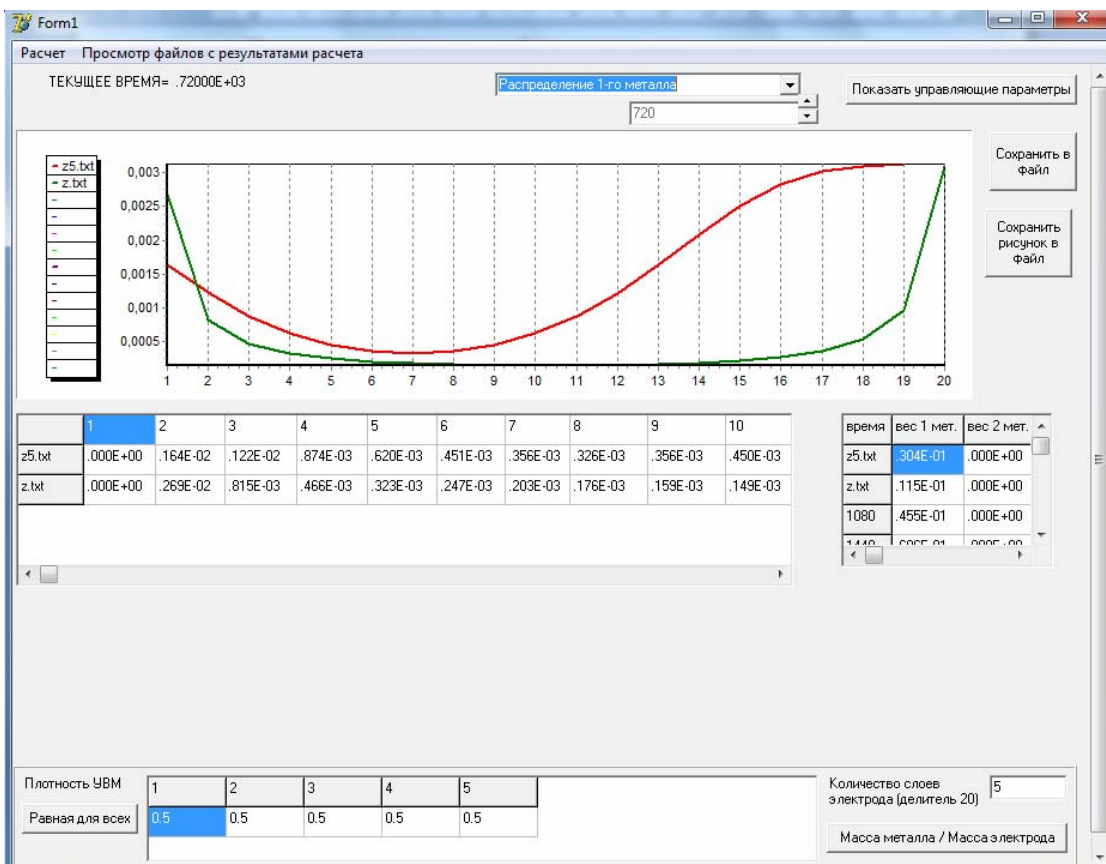


Рис. 11.4. Сравнение значений двух результирующих файлов

Многочисленные расчеты, проведенные с использованием описанного комплекса программ, свидетельствуют о сопоставимости результатов расчетов и экспериментальных данных. Это позволяет изучать электрохимические процессы, происходящие в проточных трехмерных электродах, методом математического моделирования с учетом изменения основных характеристик электрохимической системы (удельной поверхности, электропроводности, пористости электрода, коэффициента массопереноса) по толщине электрода в процессе осаждения металла, а также рассчитывать эффективные значения технологических параметров процессов для использования этих значений при управлении электрохимическим реактором с проточными трехмерными электродами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной монографии обобщены результаты наших многолетних исследований, направленных на модификацию свойств различных углеродных материалов электрохимическими методами в водных растворах электролитов. Исследования эти были начаты в начале 1980-х годов прошлого столетия в связи с разработкой технологических процессов электроизвлечения и электроосаждения благородных и цветных металлов из различных растворов на проточные трехмерные электроды из УВМ. Поэтому на этих материалах получены наиболее полные результаты. Исследования выполнены на тканых, нетканых, комбинированных (совмещающих тканые и нетканые) материалах. Содержание графита в них составляет: в карбонизованных – 80–85 %, графитированных – до 99,9 %. В дальнейшем расширение вида использованных нами углеродных материалов обусловило применение ранее разработанных подходов, методов и оборудования для модификации (активации и функционализации) наноуглеродных материалов и углеродных материалов сотовой структуры. Для оценки влияния электрохимической обработки на изменение свойств углеродных материалов, наряду с химическими, использовали современные физико-химические методы.

Показано, что электрохимическая поляризация УВМ приводит к модификации поверхности волокон, качественному и количественному изменению пор на поверхности волокон, изменению поверхностного химического состава (причем катодная и анодная обработки приводят к различным эффектам), массы и реакционной поверхности углеродного волокнистого материала. В результате этого изменяются электрохимические характеристики УВМ: удельная электропроводность, стационарный электродный потенциал, удельная электрохимическая емкость, перенапряжение выделения водорода на УВМ. Катодная поляризация смещает стационарный электродный потенциал УМ в отрицательную сторону, анодная – в положительную. Полученные результаты показали возможность существенного влияния электрохимической обработки на свойства углеродных волокнистых материалов.

Установлено также, что изменение поверхностных свойств углеродных волокнистых материалов может происходить «автоматически» при использовании УВМ в различных окислительно-восстановительных процессах. Так, выявлено значительное изменение электропроводности УВМ при: 1) катодной поляризации в фоновых электролитах электроосаждения металлов; 2) циклическом осаждении и растворении металлов с УВЭ в различных электролитах; 3) катодном восстановлении $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$ в серноокислых растворах; 4) анодном окислении $\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Ce(IV)}$ и др.

Электрохимическую обработку углеродных материалов осуществляли в различных по природе и концентрации водных растворах электролитов (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , Li_2SO_4 , KOH , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, фоновых растворах электролитов гальванотехники и др.) в зависимости от условий электролиза (соотношения и величины катодной и анодной составляющих, времени электролиза).

Проведенные исследования показали, что анодная обработка УВМ, а также использование их в качестве анодов приводит к изменению свойств УВМ, в частности, к увеличению их удельного электрического сопротивления. В процессе электролиза в щелочных растворах происходит заметное разрушение материалов, в кислых растворах стойкость УВМ значительно выше. Кроме того, показано, что во всех случаях графитированные материалы более стойкие, чем карбонизованные, их свойства и изменение массы претерпевают меньшие изменения.

Использование проточных углеродных материалов в качестве анодов для целевых реакций, например, окисления Ce(III) или Ir(II) , не приводит к заметному разрушению материала анода, в отличие от анодной обработки в индифферентных растворах.

Катодная обработка углеродных волокнистых материалов в сернокислых растворах не оказывает существенного влияния на их удельную электропроводность. Электролиз в условиях, соответствующих выделению водорода, приводит к продольному растрескиванию волокон и их последующему разрушению. В щелочных растворах и электролитах, моделирующих промывные растворы гальванического производства, при катодной поляризации наблюдается уменьшение электропроводности УВМ в процессе электролиза. Установлено, что во всех изученных случаях при катодной обработке без выделения металла происходит протравливание поверхности волокон материалов.

Увеличение массы УВМ в результате электродной обработки в ряде случаев (растворы H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , Li_2SO_4 и др.), очевидно, обусловлено образованием интеркаляционных соединений.

Весьма эффективным является циклическая катодно-анодная (в различных вариантах) обработка углеродных материалов, обеспечивающая более эффективную модификацию в результате «тренировки» и очистки поверхности материала.

Важное значение имеют результаты исследования влияния катодной и анодной поляризации на удельную электропроводность УВМ, так как показывают возможность получения углеродных волокнистых электродов с изменяющейся по толщине электрода удельной электропроводностью. Практическое значение имеет факт неизменности полученного профиля электропроводности УВМ в течение длительного времени. В идеальном случае это позволит создавать неизоэлектропроводные электроды с заданным профилем электропроводности по толщине электрода. **Такого рода**

данные для электродных материалов из УВМ впервые были получены авторами настоящей монографии.

Создание профиля электропроводности по толщине электрода катодной и (или) анодной поляризацией УВМ в различных растворах имеет самостоятельное значение как для создания неизоэлектропроводных электродов, так и для понимания закономерностей работы углеродных волокнистых электродов. Эти данные позволяют прогнозировать возможные изменения свойств УВМ в окислительно-восстановительных процессах, в том числе, связанных с электроосаждением или электрорастворением с УВЭ металлов и их сплавов, более корректно интерпретировать результаты исследований, связанных с поведением УВЭ в различных электрохимических процессах. Например, теоретически обоснованный и экспериментально подтвержденный факт образования анодных зон на катодно поляризованном УВМ в ряде случаев может быть связан с изменением свойств УВМ в процессе электролиза.

Как с позиций создания неизоэлектропроводного УВМ, в том числе и УВЭ, так и с позиций модификации свойств этих материалов или создания материалов с новыми свойствами, определяющее значение имеет распределение электрохимического процесса по толщине УВЭ. Получено достаточно хорошее соответствие между профилем электропроводности по толщине УВЭ, созданным в результате электрохимической обработки, и профилем поляризации, полученным расчетным методом. Это позволяет предположить возможность теоретического предсказания изменения ряда свойств УВМ, подвергнутых электродной поляризации в водных растворах индифферентных электролитов. При этом возможно использовать физико-математические модели, предложенные в настоящей монографии.

Экспериментально установлено, что электрохимическое активирование поверхности углеродных материалов катодной и анодной поляризацией в растворах индифферентных электролитов является эффективным способом модификации исходных свойств УВМ, получения материалов с высокой удельной активированной поверхностью, высокой электрохимической емкостью, заданной удельной электропроводностью, профилем электропроводности по толщине материала, стабильными характеристиками.

Наглядно показана **перспективность электрохимической функционализации наноуглеродных материалов** в различных растворах электролитов. Результаты обработки наноуглеродных волокон (мехактивация; химическая – в азотной и уксусной кислотах, растворе сернокислого церия; электрохимическая – в растворах: H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CH_3COOH , $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) и наноуглеродных трубок (химическая: $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3 = 3 : 1$, – и электрохимическая: 0,25 М H_2SO_4) показали, что наиболее эффективной является электрохимическая активация. Сопоставление результатов функционализации наноуглеродных материалов этими методами в различных растворах показало несомненные преимущества электрохимической обра-

ботки, которая проводится в течение 20–25 минут в растворах с низкой концентрацией реагентов и приводит к удалению частичек катализатора. В результате электрохимической обработки количество образующихся функциональных групп больше, масса УНВ и УНТ не уменьшается, в ряде случаев отмечено ее увеличение.

Электрохимическая обработка УНВ не приводит к агломерации волокон, сохраняется ориентация графеновых слоев, волокна остаются достаточно длинными. При электрохимической обработке УНТ происходит «перестраивание» слоев, которые остаются в составе единой нанотрубки и оканчиваются замкнутыми полусферами. Электрохимическая обработка «залечивает» открытые концы нанотрубок, которые смыкают поврежденные слои, в отличие от химической, которая увеличивает число открытых нанотрубок.

На поверхности волокон УНВ и УНТ обнаружены сера и химически связанный кислород (микрорентгеновский анализ), который обусловлен наличием эфирных, спиртовых и кетонных форм углерода. Это является доказательством образования поверхностных соединений углерода с кислородом и возможности образования интеркаляционных соединений с сульфогруппами. Аналогичные данные были получены на УВМ. Выявлено образование карбоксильных и фенольных групп (химическим методом), улучшающих адгезионные свойства УМ. Циклическая катодно-анодная обработка приводит к наибольшему изменению массы УНВ и УНТ и наибольшему количеству образовавшихся функциональных групп.

Выявлены также преимущества электрохимической обработки УНТ и УНВ при последующем использовании их в углеродно-эпоксидных композитах, при этом улучшаются термическая стабильность и прочностные характеристики.

Результаты исследований свидетельствуют о перспективности электрохимической функционализации УНВ и УНТ с целью расширения использования различных электролитов и режимов процесса. Очевидно, что использование электрохимической функционализации может оказать влияние на свойства композитов с наноуглеродными материалами.

Рассмотрено влияние целенаправленного изменения свойств проточных углеродных материалов электрохимической обработкой (катодной, анодной и их комбинацией) в растворах электролитов на последующие электрохимические процессы (электровосстановление, электросорбцию, электроокисление).

Электрохимическая обработка углеродных материалов позволяет придавать им ионообменные свойства, регулировать состав и количество поверхностных кислородсодержащих соединений (карбоксильных, фенольных и др.), обеспечивающих адгезионные свойства, которые являются определяющими при создании композитов и нанокомпозитов на основе трехмерных углеродных материалов.

Исследована возможность и показаны перспективы получения композиционных и наноконпозиционных материалов электрохимическими методами (электроосаждением, электросорбцией) на основе различных проточных углеродных систем: углеродных волокнистых материалов, наноконпозиционных материалов (УНТ и УНВ), углеродных материалов сотовой (регулярной) структуры. **Особенностью рассматриваемых процессов является предварительная электрохимическая обработка (активация или функционализация) углеродных материалов перед нанесением на их поверхность металлов, сплавов металлов или их соединений.**

Преимущество электрохимических методов состоит в возможности управления процессом за счет параметров процесса электролиза. Например, можно осаждать металлы на УМ как в виде наноразмерных частичек, так и покрывать их поверхность сплошным слоем заданной толщины.

Одним из важных новых выводов, полученных в результате исследований, является следующий: предварительная электрохимическая активация УВМ влияет на кинетику электроосаждения металлов, морфологию осадка, равномерность его распределения по толщине электрода, адгезию осадка к волокнам, скорость осаждения металла, его выход по току. В процессе этих исследований показано также, что активация поверхности волокон УВМ влияет на адсорбцию ПАВ, на процесс восстановления ионов водорода, что, связано с изменением перенапряжения этой реакции.

Композиционные материалы, полученные таким способом, перспективны для различных целей: каталитически активные материалы, суперконденсаторы, электроды для химических источников электрической энергии и др. Наряду с электрохимическими методами нанесения на активированную поверхность УМ металлов и их соединений возможно использование других методов, например, химических, термических.

Каталитические свойства наноконпозиционных материалов на основе предварительно электрохимически активированных УВМ и ЭСС с осадками металлов подтверждены результатами экспериментальных исследований окисления органических соединений, окисления $\text{Ce}(\text{III})$. Эффективность электросорбции поверхностно-активных веществ на электрохимически активированных УВМ показана на примере электроосаждения кадмия. Окиснорутениевые и окиснокобальтовые электроды на основе УВМ показали хорошие результаты при обезвреживании цианистых и цианисто-роданистых растворов золотодобывающих предприятий.

Экспериментально показана возможность получения композитов путем нанесения на поверхность углеродных материалов (УВМ, УНТ, УНВ, ЭСС) гидроксидов и оксидов различных металлов: Mn , Ni , Co , Ru , Ti , смеси Ti и Ru , Zn и др. – из различных растворов, в том числе из коллоидных. Осаждение гидроксидов металлов осуществляли различными способами: электросорбцией, термическим путем, в процессе электролиза. При этом

наиболее эффективным является их осаждение на предварительно электрохимически активированные углеродные материалы.

На примере гидроксида марганца показана эффективность нанесения гидроксидов металлов на **электрохимически активированные волокна УВМ** различными методами: 1) электросорбцией $\text{MnO}(\text{OH})_2$ из его коллоидного раствора, 2) синтезом $\text{MnO}(\text{OH})_2$ непосредственно на образце УВМ, 3) пропиткой коллоидным раствором $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Наилучшие результаты получены при электросорбции. Данных по электросорбции гидроксидов металлов на электрохимически активированный УВМ нами в литературе не найдено. Это позволяет сделать заключение, что этот способ предложен и реализован авторами настоящей монографии.

Лучшие результаты получаются при электросорбции $\text{MnO}(\text{OH})_2$ на УВМ, подвергнутом предварительной анодной или катодно-анодной электродной поляризации. Количество и равномерность распределения по толщине электрода электросорбированного диоксида марганца зависят от исходной концентрации коллоидного раствора, плотности тока, вида используемого УВМ, вида предварительной электродной обработки УВМ.

Данные микрорентгеновского анализа показали, что после высушивания образца УВМ с сорбированным диоксидом марганца при температуре 165–185 °С отношение кислорода к марганцу составляет 2,1–3,5. Удельная емкость композиционного материала УВМ – MnO_2 зависит от массовой доли MnO_2 , изменяясь в интервале 40–170 Ф/г композита. Для ряда образцов синтезированных композитов удельная ёмкость в растворе серной кислоты составила 200–350 Ф/г.

Выявлен требующий изучения эффект увеличения более чем на порядок удельной емкости композита УВМ, АНМ : $\text{MnO}_2 = 0,61 : 0,39$ в процессе 150 циклов разряд – заряд в растворе 3,5 М H_2SO_4 .

Исследованы характеристики нового вида углеродных композитов регулярной (сотовой) структуры с позиций использования их в качестве проточных трехмерных электродов: удельная реакционная поверхность, удельная электрическая проводимость, пористость. Показано, что по указанным характеристикам ЭСС могут обеспечивать интенсификацию электрохимических окислительно-восстановительных процессов.

На примере катодного осаждения меди из сернокислых растворов показано, что ЭСС эффективны для извлечения металлов из растворов, обеспечивают повышение скорости извлечения металла по сравнению с электролизом на плоских электродах, расширяют область применения ПТЭ в сторону более высоких концентраций металла.

На *предварительно электрохимически активированных* ЭСС осуществлено электроосаждение заданного количества серебра, равномерно распределенного по толщине электрода с определенным размером наночастичек: 200–300 Å и 400–500 Å.

Показана возможность использования ЭСС в качестве проточных анодов на примере окисления Ce(III) до Ce(IV) в растворе серной кислоты, в том числе **на электроде, модифицированном электролитически осажденной платиной.**

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования ЭСС для: во-первых, совершенствования теории жидкостных проточных электродов; во-вторых, для разработки новых и совершенствования существующих электрохимических процессов; в-третьих, для создания новых конструкций электрохимических реакторов на основе ЭСС.

Важность исследования динамики электроосаждения металлов на трехмерные углеродные электроды очевидна. Для этих целей были использованы катоды из отечественных углеродных волокнистых материалов с удельной электропроводностью в диапазоне от 0,46 См/см (ВНГ-50) до 0,008 См/см (КНМ). Изучена динамика электроосаждения меди из сернокислых и сернокисло-сульфатно-аммониевого раствора в зависимости от габаритной плотности тока, скорости протока раствора, исходного профиля электропроводности электрода. Приведены результаты исследования динамики совместного электроосаждения золота и серебра из сернокислого тиомочевинного раствора на УВЭ с постоянной исходной по толщине электрода электропроводностью.

Установлено, что в ходе электроосаждения металлов на УВЭ как с исходной постоянной, так и с исходной переменной удельной электропроводностью (профили удельной электропроводности: возрастающий, убывающий параболический, обратная парабола) меняется профиль осадка металла по толщине электрода, характерный для каждого набора условий электролиза, исходного профиля удельной электропроводности. При этом показатели, характеризующие процесс осаждения металла (равномерность распределения металла по толщине электрода, скорость осаждения металла, выход его по току), индивидуальны для каждого профиля и меняются в процессе электролиза. Следует отметить, что до начала наших работ результатов систематизированных экспериментальных исследований динамики электроосаждения металлов на трехмерные углеродные электроды нами в литературе не найдено.

Результаты исследований, а также наши ранее опубликованные данные численных и экспериментальных исследований показывают, что исходный профиль электропроводности проточного трехмерного электрода из УВМ в совокупности с условиями эксперимента оказывает существенное влияние на указанные выше показатели процесса электроосаждения металла **от начала до конца процесса – (зарастание электрода осадком металла) на протяжении всего процесса электролиза.** На динамику и на показатели процесса осаждения металла, распределение его по толщине электрода оказывают влияние реакции восстановления: предшествующая (кислорода) и параллельная (ионов водорода).

Мало изученным, но перспективным вопросом в теории и практике электролиза с проточными углеродными электродами является использование нестационарных режимов электролиза в окислительно-восстановительных процессах с ионами металлов. В данной монографии и наших публикациях приводятся результаты эффективного использования нестационарных режимов для модификации свойств углеродных материалов.

На примере электровосстановления на УВЭ шестизарядного хрома в сернокислых растворах, образующихся в процессах хромирования и пассивирования осадков металлов и подлежащих обезвреживанию, показаны возможности предотвращения образования осадков гидроксидов металлов на поверхности волокон УВМ при использовании режима электролиза с реверсом тока. В результате этих исследований показана возможность осаждения гидроксидов металлов на поверхности волокон УВМ, которые изменяют свои свойства – модифицируются в процессе электролиза. Получение композиционных материалов, включающих гидроксиды цветных металлов, представляет самостоятельную проблему, связанную, например, с получением суперконденсаторов, катализаторов.

Эффективность использования импульсного режима электролиза показана для процесса регенерации электролитов железнения на проточных углеродных волокнистых электродах при восстановлении Fe(III) до Fe(II). В этом случае предотвращается блокирование поверхности проточного электрода в результате побочного процесса осаждения металлического железа. Одним из параметров оптимального управления этим процессом является, наряду с величиной габаритной плотности тока, скорость протока раствора сквозь объем электрода.

Одно из перспективных направлений в электрохимии – непрямой электросинтез органических соединений или деструкции токсичных органических соединений в отработанных промышленных растворах. Возможность электролиза с ПТЭ из УВМ для этих целей показана на примере анодного окисления Ce(III) → Ce(IV). Исследовано влияние условий электролиза, состава раствора, различных видов УВМ (карбонизованных, графитированных), ЭСС на эффективность процесса. Хорошие результаты получены на **модифицированных УМ**, в том числе с **электролитически осажденными наночастицами** платины, выявлен каталитический эффект.

Процесс электрохимической генерации Ce(IV) на электродах из УВМ осуществляется с низким расходом электроэнергии и высоким выходом по току. Лучшие результаты получены на графитированных УМ, а также на электродах, модифицированных платиной. По сравнению с плоским анодом, скорость окисления Ce(III) возрастает в 50–100 раз.

Приведенные в настоящей монографии и ранее опубликованные нами результаты экспериментальных исследований и промышленного использования технологических процессов с ПТЭ свидетельствуют о широких возможностях использования трехмерных углеродных материалов для ре-

шения различных практических задач, связанных как с электрохимической модификацией их свойств, так и с их применением в процессах электролиза (электроизвлечение и электроосаждение благородных и цветных металлов из разнообразных растворов, лабилизация комплексов металлов, обезвреживание токсичных соединений в растворах), для электросорбции, для создания композиционных, наноконпозиционных, каталитически активных, ионообменных и др. материалов.

Разноплановость решаемых при этом задач и эффективность процессов с проточными трехмерными электродами из углеродных материалов зависят от многочисленных факторов: токового и гидродинамического режимов ведения процесса, свойств системы электрод – раствор, кинетики электродных процессов, конструкции электродной системы; при этом процесс распределен во времени и в объеме электрода. В связи с этим вопросы оптимизации электрохимических процессов в проточных трехмерных электродах и выбор критерия оптимизации занимают важное место в теоретических и прикладных исследованиях. Критерий оптимизации и параметры управления процессом – функции времени и условий электролиза. Кроме того, рассматривают, наряду со стационарными, нестационарные режимы электролиза, в частности, реверс тока, импульсный ток, а также регулирование электропроводности и состава раствора, регулирование исходных параметров электрода по его толщине (электропроводность, пористость, и др.), соотношения векторов тока и скорости протока раствора, его реверса.

В связи с этим в монографии рассмотрены возможные направления в решении различных перечисленных выше технологических задач с использованием оптимального управления процессами электролиза на проточных трехмерных электродах из углеродных материалов (УМ).

Приведенные выше результаты, а также ранее опубликованные данные исследований свидетельствуют о широких возможностях управления процессами электролиза с проточными трехмерными электродами из углеродных материалов изменением исходных параметров системы и условий электролиза, что является определяющим при разработке технологических процессов и реакторов с трехмерными проточными электродами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия [Текст] / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1965. – 510 с.
2. Бакланова, О.Н. Применение электродных блоков сотовой структуры в электрохимических процессах [Текст] / О.Н. Бакланова, В.К. Варенцов, В.К. Дуплякин // Блочные носители и катализаторы сотовой структуры: тез. докл. междунар. семинара, С.-Петербург, 1995 г. – СПб., 1995. – Ч. 2. – С. 43.
3. Баннов, А.Г. Оценка различных методов окислительной обработки нановолокнистого углерода [Текст] / А.Г. Баннов, В.К. Варенцов, Е.В. Городилова, Г.Г. Кувшинов // Современная техника и технологии: сб. тр. 16 Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 12–16 апр. 2010 г.: в 3 т. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2010. – Т. 3. – С. 313–314.
4. Баннов, А.Г. Сравнительный анализ способов окислительной модификации углеродных нановолокон [Текст] / А.Г. Баннов, В.К. Варенцов, И.С. Чуканов, Е.В. Городилова, Г.Г. Кувшинов // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2012. – Т. 48, № 2. – С. 179–186.
5. Бек, Р.Ю. Коэффициент массопередачи и доступная электролизу поверхность проточных волокнистых углеграфитовых электродов [Текст] / Р.Ю. Бек, А.П. Замятин // Электрохимия, 1978. – Т. 14. – С. 1196–1201.
6. Бек, Р.Ю. Математическое моделирование процесса электролитического выделения металла в порах проточного объемно-пористого электрода [Текст] / Р.Ю. Бек, А.П. Замятин, А.Н. Кошев, Н.П. Поддубный // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук. – 1980. – № 2. – С. 110–115.
7. Бек, Р.Ю. Перспективы использования электродов с развитой поверхностью в гидрометаллургии [Текст] / Р.Ю. Бек // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1977. – № 6. – С. 11–20.
8. Бокрис, Дж. Современные аспекты электрохимии [Текст] / Дж. Бокрис, Б. Конуэ; пер. с англ. Г.Г. Коссого, В.А. Шепелина, А.Н. Чемоданова; под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Мир, 1967. – 509 с.
9. Боровер, Г.Ю. Влияние электрохимической обработки на структуру и свойства угля СИТ-1 [Текст] / Г.Ю. Боровер, М.М. Гольдин, Е.И. Школьников // Электрохимия, 1989. – Т. 25, № 3. – С. 565–570.
10. Варенцов, В.К. Влияние анодной поляризации углеродного волокнистого электрода в щелочных и кислых растворах на распределение электрической проводимости по толщине электрода [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, № 4. – С. 585–588.
11. Варенцов, В.К. Влияние катодной и анодной поляризации на электрическую проводимость карбонизованных углеродных волокнистых ма-

териалов [Текст] / В.К. Варенцов, Л.А. Гнездилова, В.И. Варенцова // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, Вып. 10. – С. 1648–1652.

12. Варенцов, В.К. Влияние катодной обработки углеродных волокнистых материалов в растворах серной кислоты и гидроксида калия на изменение электрической проводимости по толщине электрода [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, № 10. – С. 1661–1664.

13. Варенцов, В.К. Влияние плотности тока и скорости протока раствора на динамику осаждения меди на электроды из углеродных волокнистых материалов [Текст] / В.К. Варенцов, С.И. Юсин, В.И. Варенцова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17, № 4. – С. 349–358.

14. Варенцов, В.К. Влияние предварительной катодной обработки УВМ на электролитическое осаждение меди из сернокислого раствора [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, № 2. – С. 217–221.

15. Варенцов, В.К. Влияние технологических параметров на окисление цианид-роданид ионов на оксидных анодах [Текст] / В.К. Варенцов, З.Т. Белякова // Цветные металлы. – 1984. – № 2. – С. 95–97.

16. Варенцов, В.К. Возможности и перспективы электролиза в гидрометаллургии золота и серебра [Текст] / В.К. Варенцов // Химия, технология и анализ золота и серебра: тез. докл. 1 Всесоюз. совещ. Новосибирск, июль 1983 г. – Новосибирск, 1983. – С. 134.

17. Варенцов, В.К. Извлечение кадмия из аммиакатных промывных растворов электролизом с углеродными проточными электродами [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2005. – Т. 13, № 3. – С. 26–32.

18. Варенцов, В.К. Извлечение меди из электролитов никелирования на УВЭ [Текст] / В.К. Варенцов, А.А. Юдкина // Гальванотехника и обработка поверхностей. – 1993. – № 1. – С. 31–34.

19. Варенцов, В.К. Извлечение цветных металлов из разбавленных растворов гальванохимических и гидрометаллургических производств [Текст] / В.К. Варенцов, В.В. Прокофьев // Цветная металлургия. – 1990. – № 12. – С. 12–15.

20. Варенцов, В.К. Изменение свойств углеродных волокнистых материалов при катодной обработке в кислых и щелочных растворах [Текст] / В. К. Варенцов, В. И. Варенцова // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 4. – С. 605–609.

21. Варенцов, В.К. Использование проточных объёмно-пористых электродов для интенсификации электрохимических процессов [Текст] / В.К. Варенцов // Интенсификация электрохимических процессов: сб. ст. / сост. А.П. Томилов. – М.: Наука, 1988. – С. 94–118.

22. Варенцов, В.К. Использование углеродных волокнистых материалов для восстановления электролитов железнения [Текст] / В.К. Варенцов,

О.В. Ковалёва // Электронная обработка материалов. – 1988. – № 3. – С. 55–58.

23. Варенцов, В.К. Исследование поведения благородных металлов и железа при гидрометаллургической переработке трудновскрываемого сырья [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова, В.О. Лукьянов // Известия СО АН СССР, Сер. химических наук. – 1985. – № 4. – С. 59–62.

24. Варенцов, В.К. Исследование работы волокнистых углеродных катодов на предельном диффузионном токе [Текст] / В.К. Варенцов, А.Ф. Жеребилов // Известия СО АН СССР. Сер. химических наук, 1983. – № 7. – С. 112–116.

25. Варенцов, В.К. Локальное извлечение золота и серебра из растворов, используемых в производстве радиоэлектронных изделий [Текст] / В.К. Варенцов, З.Т. Белякова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – Т. 2, № 4. – С. 73–80.

26. Варенцов, В.К. Математическое моделирование электрохимических процессов в проточных трехмерных электродах [Текст] / В.К. Варенцов, А.Н. Кошев // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1988. – № 17. – С. 117–125.

27. Варенцов, В.К. Металло-оксидные электроды на основе углеродных волокнистых материалов [Текст] / В.К. Варенцов // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: материалы IV Междунар. науч.-техн. конф. Иваново, 1–5 октября 2012 г. – Иваново: Изд-во Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2012. – С. 66.

28. Варенцов, В.К. Модификация волокнистых углеродных материалов электролизом в водных растворах электролитов [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова, И. А. Батаев, С.И. Юсин // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства : материалы междунар. конф., Владимир, 17–19 ноября 2010 г. – Владимир : Изд-во Владимир. гос. ун-та, 2010. – С. 62–63.

29. Варенцов, В.К. Модификация электродных свойств углеродных волокнистых материалов электролизом в водных растворах [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Электрохимия, 2001. – Т. 37, № 7. – С. 811–820.

30. Варенцов, В.К. Наноматериалы: электродная обработка и нанесение на поверхность наноматериалов металлов и их соединений [Текст] / В.К. Варенцов, А.Н. Кошев // Региональная архитектура и строительство. – 2011. – № 1. – С. 40–44.

31. Варенцов, В.К. Обезвреживание хромсодержащих промывных растворов гальванических производств электролизом на углеродных волокнистых электродах [Текст] / В.К. Варенцов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. – № 7. – С. 29–33.

32. Варенцов, В.К. Очистка сточных вод и регенерация компонент электрохимическими методами [Текст] / В. К. Варенцов // Окружающая

среда и экологическая обстановка в Новосибирском научном центре СО РАН: сб. ст. / сост. В.П. Ермиков. – Новосибирск: Наука, 1995. – С. 154–160.

33. Варенцов, В.К. Применение оксидных анодов на основе титана при электролитической очистке цианид-тиоцианатных растворов [Текст] / В.К. Варенцов, З.Т. Белякова // Цветные металлы, 1984. – № 10. – С. 21–22.

34. Варенцов, В.К. Применение проточных электродов регулярной структуры из углеродных композитов для электроосаждения металлов [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – Т. 18, № 3. – С. 14–21.

35. Варенцов, В.К. Применение электрохимических процессов и реакторов с трехмерными электродами для решения экологических проблем гальванотехники [Текст] / В.К. Варенцов // Журнал экологической химии. – 1993. – № 4. – С. 335–341.

36. Варенцов, В.К. Промышленные испытания технологии электролитического извлечения золота из отработанных солянокислых растворов аффинажа [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова, В.И. Каблуков // Цветные металлы. – 1997. – № 1. – С. 31–35.

37. Варенцов, В.К. Растворение палладия, осажденного на УВК, в растворе HNO_3 за счет работы КЭС [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Журнал прикладной химии, 2003. – Т. 76, Вып. 11. – С. 1788–1793.

38. Варенцов, В.К. Регенерация благородных металлов из солянокислых растворов аффинажа золота электролизом с УВЭ [Текст] / В.К. Варенцов, В. И. Варенцова // Химия в интересах устойчивого развития, 1997. – № 3. – С. 265–272.

39. Варенцов, В.К. Регенерация кадмия и изменение свойств углеродного волокнистого электрода в процессе электролитической переработки аммонийных промывных растворов кадмирования [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Журнал прикладной химии, 2007. – Т. 80. – № 2. – С. 242–248.

40. Варенцов, В.К. Синтез композита углеродный волокнистый материал – диоксид марганца для ионисторов электросорбцией $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова, И.А. Батаев, С.А. Серенко // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства : материалы 7 Междунар. конф., Владимир, 17–19 нояб. 2010 г. – Владимир : Изд-во Владимир. гос. ун-та, 2010. – С. 64–65.

41. Варенцов, В.К. Современные проблемы технической электрохимии. Ч. I. Трёхмерные проточные электроды [Текст]: учеб. пособие / В.К. Варенцов. – Новосибирск: НГТУ, 2005. – 120 с.

42. Варенцов, В.К. Современные проблемы технической электрохимии. Ч. II. Электролиз с проточными углеродными электродами в гальванотех-

нике: учебное пособие [Текст] / В.К. Варенцов. – Новосибирск: НГТУ, 2005. – 120 с.

43. Варенцов, В.К. Современные проблемы технической электрохимии. Ч. III. Электрохимические реакторы и процессы с проточными углеродными электродами: учебное пособие [Текст] / В.К. Варенцов. – Новосибирск: НГТУ, 2007. – 124 с.

44. Варенцов, В.К. Создание, промышленное освоение и перспективы развития высокоэффективных электрохимических методов и аппаратуры с объемно-пористыми электродами для извлечения металлов из растворов [Текст] / В.К. Варенцов // Развитие производительных сил Сибири: сб. ст. Сер. химическая. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 121–126.

45. Варенцов, В.К. Теоретические основы и моделирование электрохимических процессов в системах с проточными трехмерными электродами [Текст]: моногр. / В.К. Варенцов, А.Н. Кошев, И.Ф. Сухов, В.В. Кузина. – Пенза: ПГУАС, 2014. – 128 с.

46. Варенцов, В.К. Теоретическое и экспериментальное исследование совместного электроосаждения золота и серебра [Текст] / В.К. Варенцов, А.Н. Кошев, З.Т. Белякова // Химия, технология и анализ золота и серебра : тез. докл. 1 Всесоюз. совещ., Новосибирск, июль 1983 г. – Новосибирск: Наука, 1983. – С. 134.

47. Варенцов, В.К. Углеродистые волокнистые материалы новые электроды для извлечения металлов из разбавленных растворов 1. Нетканые материалы [Текст] / В.К. Варенцов, А.Ф. Жеребилов, М.Д. Малей // Известия СО АН СССР. Сер. химических наук, 1984. – № 17, вып. 6. – С. 120–127.

48. Варенцов, В.К. Устойчивость УВМ при катодной поляризации в растворах азотной кислоты [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова, Э.В. Ренард // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, № 1. – С. 60–62.

49. Варенцов, В.К. Электроизвлечение палладия из аммиачных реакторов на углеродные проточные электроды [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Цветные металлы. – 2004. – № 1. – С. 43–45.

50. Варенцов, В.К. Электролиз в растворах электролитов – эффективный способ модификации свойств углеродных волокнистых материалов [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – № 3. – С. 353–362.

51. Варенцов, В.К. Электролиз с объемно-пористыми проточными электродами в гидрометаллургии благородных металлов [Текст] / В.К. Варенцов // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – № 17, вып. 6. – С. 106–120.

52. Варенцов, В.К. Электролиз с проточными углеродистыми электродами в решении вопросов извлечения благородных металлов из отходов ювелирного производства [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – № 3. – С. 293–303.

53. Варенцов, В.К. Электролиз с трехмерными электродами в процессах регенерации металлов из промывных растворов гальванических производств [Текст] / В.К. Варенцов // Известия СО АН СССР. Сер. химических наук. – 1988. – Вып. 3. – С. 124–138.

54. Варенцов, В.К. Электролиз с УВЭ – эффективный способ регенерации серебра и растворов фото- и кинокопировальной промышленности [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Химия в интересах устойчивого развития, 1996. – № 4. – С. 181–185.

55. Варенцов, В.К. Электролиз с УВЭ в решении вопросов ресурсосбережения и обезвреживания металлосодержащих растворов в производстве печатных плат [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Гальванотехника и обработка поверхности, 1998. – № 2. – С. 36–46.

56. Варенцов, В.К. Электролиз серебра из тиомочевинных растворов [Текст] / В.К. Варенцов, З.Т. Белякова // Журнал прикладной химии. – 1983. – № 7. – С. 1554–1559.

57. Варенцов, В.К. Электролитическое извлечение благородных металлов из щелочных элюатов на углеграфитовом катоде [Текст] / В.К. Варенцов, Н.В. Благинина, В.О. Лукьянов // Цветные металлы. – 1984. – № 3. – С. 37–39.

58. Варенцов, В.К. Электролитическое извлечение меди из разбавленных серноокислых растворов на проточные катоды из волокнистых углеродных материалов [Текст] / В.К. Варенцов, А.Ф. Жеребилов, Р.Ю. Бек // Электрохимия. – 1982. – Т. 18, вып. 3. – С. 366–370.

59. Варенцов, В.К. Электролитическое извлечение платиновых металлов на углеродные волокнистые электроды из нитритно-нитратных растворов [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. Материалы IV Междунар. науч.-техн. конф. Иваново, 1–5 октября 2012 г. – Иваново: Изд-во Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2012. – С. 67.

60. Варенцов, В.К. Электроосаждение родия из комплексов Rh(III) в азотноокислых растворах на катодах из углеродного волокнистого материала [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Электрохимия. – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 779–781.

61. Варенцов, В.К. Электросорбция диоксида марганца на электрохимически модифицированные нетканые углеродные волокнистые материалы [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова, И.А. Батаев // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 8. – С. 1282–1287.

62. Варенцов, В.К. Электросорбция наночастиц гидроксида марганца на углеволокнистый материал [Текст] / В.К. Варенцов, С.А. Серенко // Современная техника и технологии: сб. тр. XIV Междунар. науч.-практ. конф. «Современная техника и технологии» Томск, 12–16 апр. 2010 г. – Изд-во Том. политехн. ун-та, 2010. – Т. 3. – С. 379–380.

63. Варенцов, В.К. Электрохимическая модификация волокнистых и наноуглеродных материалов в водных растворах электролитов [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова, И.А. Батаев, И.С. Чуканов // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: 2 Междунар. науч.-техн. конф.: тез. докл., Ивановская обл., Плес, 21–25 июня 2010 г. – Плес, 2010. – С. 110.

64. Варенцов, В.К. Электрохимические процессы и аппаратура с объёмно-пористыми проточными электродами для извлечения металлов из разбавленных растворов [Текст]: дис. ... д-ра техн. наук / В.К. Варенцов. – Свердловск. – 1990. – 452 с. – С. 429–452.

65. Варенцов, В.К. Электрохимические реакторы с УВЭ: разработка и использование [Текст] / В.К. Варенцов // Химия в интересах устойчивого развития, 1997. – № 2. – С. 147–156.

66. Варенцова, В.И. Влияние состояния поверхности углеродного волокнистого электрода на электроосаждение меди из серноокислого раствора [Текст] / В.И. Варенцова, В.К. Варенцов, И.А. Батаев // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 1. – С. 40–44.

67. Варенцова, В.И. Извлечение серебра из растворов цианирования флотоконцентратов и обезвреживание растворов электролизом на ПТЭ [Текст] / В.И. Варенцова, В. К. Варенцов // Цветные металлы. – 1999. – № 10. – С. 24–27.

68. Варенцова, В.И. Исследование процесса регенерации цинка на УВЭ и работы КЭС [Текст] / В.И. Варенцова, В.К. Варенцов // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 70, № 1. – С. 83–86.

69. Варенцова, В.И. Образование поверхностных оксидов в процессе электродной поляризации УВМ в растворах серной кислоты и их влияние на ионообменные и электрохимические свойства [Текст] / В.К. Варенцов, В.И. Варенцова // Журнал прикладной химии, 2005. – Т. 78, № 3. – С. 433–437.

70. Варенцова, В.И. Осаждение диоксида марганца на волокнистые и наноуглеродные материалы [Текст] / В.И. Варенцова, В.К. Варенцов, И.А. Батаев // «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»: тез. докл. 2 Междунар. научно-технической конференции, Иванов. обл., Плес, 21–25 июня 2010 г. Плес: – Изд-во Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2010. – С. 111.

71. Варенцова, В.И. Перспективы использования углеродных волокнистых электродов для интенсификации процесса электрогенерации Ce(IV) в серноокислом растворе Ce(III) [Текст] / В.И. Варенцова, В.К. Варенцов // Химия в интересах устойчивого развития, 2009. – Т. 17. – С. 257–264.

72. Варенцова, В.И. Электролитическое извлечение платины и рения на проточные углеграфитовые катоды из солянокислых растворов [Текст] / В.И. Варенцова, В.К. Варенцов // Цветные металлы, 1997. – № 1. – С. 46–48.

73. Васильев, Ю.Б. Электрохимические свойства образцов стеклоуглерода, полученные при разных температурах [Текст] / Ю.Б. Васильев, Л.С. Каневский, В.И. Лушников, Скундин А.М. // Электрохимия, 1977. – Т.13, № 3. – С 440–445.

74. Гвоздева, И.Г. Управление электрохимическим реактором с проточными трехмерными электродами за счет оптимального распределения электропроводности системы [Текст] / И.Г. Гвоздева, А.Н. Кошев, В.К. Варенцов // Управление большими системами: сб. трудов института проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН, 2010. – № 29. – С. 184–200.

75. Гнусин, Н.П. Основы теории расчета и моделирования электрических полей в электролитах [Текст] / Н.П. Гнусин, Н.П. Поддубный, А.И. Маслий. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1972. – 275 с.

76. Гуревич И.Г. Жидкостные пористые электроды [Текст] / И.Г. Гуревич, Ю.М. Вольфович Минск: Наука и техника, 1974. – 248 с.

77. Даниэль-Бек, В.С. К вопросу о поляризации пористых электродов [Текст] / В.С. Даниэль-Бек // Журнал физической химии, 1948 – Т. 22. – С. 697–710.

78. Даниэль-Бек, В.С. Влияние сопротивления твердой фазы на распределение потенциала и тока в электроде [Текст] / В.С. Даниэль-Бек // Электрохимия, 1966. – Т. 2, Вып. 6. – С. 672–677.

79. Делахей, Поль. Двойной слой и кинетика электродных процессов: пер. с англ. [Текст] / П. Делахей; под ред. А.Н. Фрумкина. – М.: Мир, 1967. – 351 с.

80. Дильман, В.В. Методы модельных уравнений и аналогий в химической технологии [Текст] / В.В. Дильман, А.Д. Полянин. – М.: Химия, 1988. – 304 с.

81. Дубинин, М.М. Поверхностные окислы и сорбционные свойства активных углей [Текст] / М.М. Дубинин // Успехи химии, 1955. – Т. 24, Вып. 5. – С. 513–520.

82. Дуплякин В.К. Углерод – углеродные композиционные изделия сложной геометрической формы [Текст] / М.М. Дубинин, О.Н. Бакланова, Г.В. Плаксин // Хим. промышленность. – 1996. – № 4 (255) – С. 43–46.

83. Ермоленко, И.Н. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы [Текст] / И.Н. Ермоленко, И.П. Люблинер, Н.В. Гулько. – Минск: Наука и техника, 1982. – 272 с.

84. Жеребилов, А.Ф. Влияние соотношения электропроводностей твердой и жидкой фаз на толщину проточного электрода, работающего на предельном диффузионном токе [Текст] / А.Ф. Жеребилов, В.К. Варенцов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – № 17, Вып. 6. – С. 28–32.

85. Жеребилов, А.Ф. К вопросу распределения поляризации внутри проточного объемно-пористого электрода [Текст] / А.Ф. Жеребилов, А.Н. Кошев, В.К. Варенцов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – Вып. 2. – С. 43–48.

86. Жеребилов, А.Ф. Экспериментальное изучение распределения поляризации по глубине проточных объемно-пористых электродов из углеродных волокнистых материалов [Текст] / А.Ф. Жеребилов, В.К. Варенцов // Известия СО АН СССР. Сер. химических наук. – 1987. – № 2. – Вып. 1. – С. 19–24.

87. Жеребилов, А.Ф. Экспериментальное подтверждение наличия анодных зон на катоде из углеграфитовых волокнистых материалов [Текст] / А.Ф. Жеребилов, В.К. Варенцов // Известия СО АН СССР. Сер. химических наук. – 1985. – № 8. – Вып. 3. – С. 35–39.

88. Земскова, Л.А. Окисно-марганцевые углеродные волокнистые электроды [Текст] / Л.А. Земскова [и др.] // ЖПХ. – 2008. – Т. 81. – Вып. 7. – С. 1109–1114.

89. Исмагилов, З.Р. Приготовление и исследование нового блочного катализатора для очистки газовых выбросов от монооксида углерода и органических соединений [Текст] / З.Р. Исмагилов [и др.] // Кинетика и катализ. – 1998. – Т. 39. – № 5. – С. 665–670.

90. Камбург, В.Г. Математическое моделирование процесса электроосаждения металлов на проточные объемно-пористые электроды при произвольном расположении скорости потока раствора и электрического поля [Текст] / В.Г. Камбург, В.К. Варенцов // Электрохимия в решении проблем экологии: сб.ст / сост. М.В. Певницкая. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1990. – С. 105–112.

91. Камбург, В.Г. Некоторые особенности численного моделирования процессов электролиза на проточные объемно-пористые электроды [Текст] / В.Г. Камбург, В.К. Варенцов, А.Н. Кошев // Электрохимия в решении проблем экологии: сб.ст / сост. М.В. Певницкая. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1990. – С. 112–116.

92. Карякин, Ю.В. Чистые химические реактивы [Текст] / Ю.В. Карякин. – М.: Госхимиздат, 1947. – 574 с.

93. Клетеник, Ю.Б. Датчик с обновляемым металлическим электродом для автоматического электроанализа [Текст] / Ю.Б., Клетеник, Р.Ю. Бек, Л.Ю. Полякин, А.П. Замятин // Известия СО АН СССР. Серия хим. наук. – 1985. – В. 1, № 2. – С 93–97.

94. Конкин, А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы [Текст] / А.А. Конкин. – Мн.: Наука и техника, 1982. – 272 с.

95. Корниенко, В.Л. Электросинтез в гидрофобизированных электродах [Текст] / В.Л. Корниенко, Г.А. Колягин, Ю.В. Салтыков. / отв. ред. А.П. Томилов. – Рос. академ наук. Сиб. отд-ние, Институт химии и химической технологии. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 170 с.

96. Костин, Н.А. // Электрохимия. – 1980. – Т. 16. – Вып.10. – С. 1506–1511.

97. Кошев, А.Н. Анализ математических моделей и теория распределения поляризации проточных объемно-пористых электродов [Текст] /

А.Н. Кошев, В.К. Варенцов, М.А. Чиркина // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45. – № 4. – С. 441–448.

98. Кошев, А.Н. Влияние заполнения проточного объемно-пористого катода осаждающимся металлом на электропроводность твердой фазы системы электрод-электролит [Текст] / А.Н. Кошев, В.К. Варенцов, Г.Н. Глейзер // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – № 8. – С. 1170–1176.

99. Кошев, А.Н. Влияние способа подачи электролита на показатели электрохимического процесса в проточном объемно-пористом электроде [Текст] / А.Н. Кошев, В.К. Варенцов // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № 8. – С. 903–908.

100. Кошев, А.Н. К вопросу об оптимальном по критерию равномерности выборе распределения электропроводности углеграфитового материала по толщине проточного объемно-пористого электрода [Текст] / А.Н. Кошев, И.Г. Гвоздева, В.К. Варенцов // Электрохимия, 1999. – Т. 35. – № 6. – С. 784–788.

101. Кошев, А.Н. К вопросу оптимального управления электролизом на проточных объемно-пористых электродах [Текст] / А.Н. Кошев, В.К. Варенцов, Г.Н. Глейзер, Г.Ф. Троян // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – Вып. 9. – С. 1265–1271.

102. Кошев, А.Н. Математическое моделирование электроосаждения металлов из многокомпонентных систем на проточные объемно-пористые электроды [Текст] / А.Н. Кошев, В.К. Варенцов, В.Г. Камбург // Известия СО АН СССР. Сер. химических наук. – 1984. – № 17. – Вып. 6. – С. 24–27.

103. Кошев, А.Н. Математическая модель для расчета распределения электрохимического процесса в ОПЭ при произвольном размещении токоподвода и границы подачи электролита [Текст] / А.Н. Кошев, В.Г. Камбург, В.К. Варенцов // Электрохимия. – 1991. – Т. 27. – Вып. 9. – С. 1189–1192.

104. Кошев, А.Н. Математическая модель процесса электролиза на проточном объемно-пористом электроде при переменной электропроводности системы [Текст] / А.Н. Кошев, Г.Н. Глейзер, В.К. Варенцов // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – Вып. 8. – С. 1130–1134.

105. Кошев, А.Н. Математическое моделирование и теория распределения поляризации в электрохимических реакторах с проточными объемно-пористыми катодами [Текст] / А.Н. Кошев, В.К. Варенцов, М.А. Чиркина, В.Г. Камбург // Математическое моделирование. – 2011. – Т. 23. – № 8. – С. 110–126.

106. Кошев, А.Н. Математическое моделирование процесса электроосаждения металлов из многокомпонентных систем на проточные объемно-пористые электроды [Текст] / А.Н. Кошев, В.К. Варенцов, В.Г. Камбург // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – Вып. 6. – С. 24–27.

107. Кошев, А.Н. Нестационарные математические модели электрохимических процессов в реакторах с проточными объемно-пористыми элект-

тродами [Текст] / А.Н. Кошев, М.А. Чиркина, В.К. Варенцов // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – № 11. – С. 1372–1378.

108. Кошев, А.Н. О влиянии газообразования в порах проточного объемно-пористого катода на электропроводность электролита [Текст] / А.Н. Кошев, Г.Н. Глейзер, В.К. Варенцов // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – № 8. – С. 1160–1170.

109. Кошев, А.Н. Процессы в пористом электроде в случае распределенной скорости протока электролита [Текст] / А.Н. Кошев, В.К. Варенцов, И.Ф. Сухов, И.Г. Гвоздева // Математическое моделирование. – 2013. – Т. 24. – № 2. – С. 87–101.

110. Кошев, А.Н. Теоретические основы расчета проточных объемно-пористых катодов из углеграфитовых волокнистых материалов [Текст] / А.Н. Кошев, А.А. Давыденко, В.К. Варенцов // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № 1. – С. 20–25.

111. Крешков, А.П. Основы аналитической химии: кн. 2 [Текст] / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1965. – 376 с.

112. Кузина, В.В. Математические модели в задачах вольтамперометрического анализа [Текст] / В.В. Кузина, А.П. Замятин, А.Н. Кошев // Экологические системы и приборы. – М.: Научтехлитиздат, 2006. – № 8. – С. 37–42.

113. Кузина, В.В. Математические модели для автоматизированного контроля концентрации ионов металлов в промышленных стоках [Текст] / В.В. Кузина, А.П. Замятин, А.Н. Кошев // Автоматизация и современные технологии. – М.: НТИ «Машиностроение», 2008. – № 11. – С. 38–43.

114. Лежнев, Н.Н. О химической природе поверхности сажи / Н.Н. Лежнев, А.П. Терентьев, И.С. Новикова, Т.А. Кобзева // Каучук и резина. – 1961. – № 11. – С. 21–27.

115. Липатова, Т.В. Соркин Г.Н., Поддубный Н.П., Кошев А.Н. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. наук. – 1979. – Вып. 6. – С. 36.

116. Маслий, А.И. Динамика заполнения пористого катода осажденным металлом [Текст] / А.И. Маслий, Н.П. Поддубный, А.Ж. Медведев // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – № 3. – С. 333–342.

117. Маслий, А.И. Об эффективности работы пористых электродов с неравномерным распределением сопротивления основы [Текст] / А.И. Маслий, Н.П. Поддубный. – Электрохимия, 1978. – Т. 14. – С. 149–151.

118. Маслий, А.И. Сравнение эффективности работы пористых электродов с постоянной и переменной электропроводностью твердой фазы [Текст] / А.И. Маслий, Н.П. Поддубный, А.Ж. Медведев, А.В. Панасенко // Электрохимия. – 1995. – Т. 31. – № 5. – С. 526–528.

119. Моисеев, Н.Н. Элементы теории оптимальных систем [Текст] / Н.Н. Моисеев – М.: Наука. Главная редакция физ.-мат. литературы. – М.: Наука. – 1975. – 527 с.

120. Николаев, В.Г. Гемосорбция на активированных углях [Текст] / В.Г. Николаев, В.В. Стрелко. – Киев: Наукова думка. – 1979. – 285 с.
121. Ньюмен, Дж. // Электрохимические системы. – М.: Мир, 1977. – С. 463.
122. Огнев, А.Ю. Влияние поверхностной модификации углеродных нанотрубок на прочность полимерного нанокомпозита в условиях сжатия [Текст] / А.Ю. Огнев [и др.] // Научный вестник НГТУ. – 2010. – № 4 (41). – С. 97–102.
123. Огнев, А.Ю. Влияние поверхностной модификации углеродных нанотрубок на прочность полимерного нанокомпозита [Текст] / А.Ю. Огнев, В.К. Варенцов, В.М. Александрова, В.В. Базаркина, В.А. Батаев // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства : материалы 7 Междунар. конф., Владимир, 17–19 нояб. 2010 г. – Владимир: Изд-во Владимир. гос. ун-та, 2010. – С. 260–263.
124. Понтрягин, Л.С. Обыкновенные дифференциальные уравнения [Текст] / Л.С. Понтрягин. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. – 255 с.
125. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены [Текст] / Э.Г. Раков. – М.: Логос, 2006. – 374 с.
126. Ротинян, А.Л. Теоретическая электрохимия [Текст] / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина. – Л.: Химия, 1981. – 424 с.
127. Рудой, В.М. Нестационарная модель роста осадка на неэквипотенциальном электроде / В.М. Рудой, Петрова Н.А. // Электрохимия. – 1983. – Т. 19. – С. 737–741.
128. Рычагов, А.Ю. Малообратимые процессы заряжения на высокодисперсных углеродных электродах [Текст] / А.Ю. Рычагов, Ю.М. Вольфович // Электрохимия, 2009. – Т. 45. – № 3. – С. 323–329.
129. Рычагов, А.Ю. Особенности взаимодействия активированных углей с растворами серной кислоты [Текст] / А.Ю. Рычагов, Ю.М. Вольфович // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – № 11. – С. 1343–1349.
130. Симамура, С. Углеродные волокна [Текст]: пер. с япон. / С. Симамура [и др.]; ред. С. Симамура. – М.: Мир, 1987. – 304 с.
131. Справочник по электрохимии [Текст] / под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия. – 1981. – 488 с.
132. Тарасевич, М.Р. Электрохимически управляемая гемосорбция [Текст] / М.Р. Тарасевич, М.М. Гольдин, Е.А. Лужников, Р.А. Богдановская // Итоги науки и техники: ВИНТИ. Сер. Электрохимия, 1990. – Т. 31. – С. 12–150.
133. Тарасевич, М.Р. Электрохимия углеродных материалов [Текст] / М.Р. Тарасевич. – М.: Наука, 1984. – 253 с.
134. Тарковская, И.А. Окисленный уголь [Текст] / И.А. Тарковская. – Киев: Наукова думка, 1981. – 200 с.

135. Татарчук, В.В. Аprobация экстракционного процесса и аффинажа осколочного палладия из имитационных нитратно-нитритных растворов [Текст] / В.В. Татарчук, И.А. Дружинина, Т.М. Корда, В. К. Варенцов, Э.В. Ренард, В.Г. Торгов. // Химия в интересах устойчивого развития, 2003. – № 4. – С. 659–666.

136. Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения, технология, Конструктивные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства [Текст] // Материалы седьмой Междунар. конф. Владимир. 17–19 ноября 2010 г. – Владимир: ВГУ, 2010. – 488 с.

137. Феттер, К. (Klaus J. Vetter). Электрохимическая кинетика [Текст]: пер с нем / К. Феттер; общ ред. Н.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1967. – 856 с.

138. Фиалков, А.С. Углерод в химических источниках тока [Текст] / А.С. Фиалков // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. – № 4. – С. 389–413.

139. Фиалков, А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе [Текст] / А.С. Фиалков. – М.: Аспект-Пресс, 1997. – 718 с.

140. Чизмаджев, Ю.А. Макрокинетика процессов в пористых средах [Текст] / Ю.А. Чизмаджев, В.С. Маркин, М.Р. Тарасевич, Ю.Г. Чирков. – М.: Наука, 1971. – 451 с.

141. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений [Текст] / Г. Шарло. – М.: Химия, 1969. – 430 с.

142. Якименко, Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии [Текст] / Л.М. Якименко. – М.: Химия, 1977. – 285 с.

143. Alkire, R. Flow-through porous electrodes / R. Alkire, B. Grason // J. Electrochem. Soc. – 1975. – V. 122, № 12. – P. 1594–1601.

144. Chen, Yi-Shiun. Capacitive and textural characteristics of manganese oxide prepared by anodic deposition effects of manganese precursors and oxide thickness / Yi-Shiun Chen, Chi-Chang Hu, Yung-Tai Wu // Journal of Solid State Electrochem. – 2004. – V.8, № 7. – P. 467–473.

145. Coeuret F., Oltveria V.F. // Entropie. – V. 195. – 1996. – P. 21-30.

146. Derec, Pletcher. Studies of the Ce(III)/Ce(IV) couple in multiphase systems containing a phase transfer reagent – II. Indirect oxidation and the electrolytic preparation on ceric nitrate / Derec Pletcher, Erika M. Valdes // Electrochim Acta. – 1988. – V. 33, № 4. – P. 509–515.

147. Derec, Pletcher. Studies of the Ce(III)/Ce(IV) couple in multiphase systems containing a phase transfer reagent – I. Conditions for the extraction of Ce(IV) and electrode kinetics / Derec Pletcher, Erika M. Valdes // Electrochim Acta. – 1988. – V. 33, № 4. – P. 499–507.

148. Doherty, T. An improved model of potential and current distribution within a flow-through porous electrode / T. Doherty, J.G. Sunderland, P.L. Roberts, D.J. Pickett // Electrochim. Acta. – 1996. – V. 41, № 4. – P. 519–526.

149. Hindmarch A. C. Gear: ordinary differential equation system solver. LLL Report. UCSD-30001, 1974 – Rev. 3.

150. Hirokazu, Kawaoka. Nanostructure and high-rate discharge-charge property of manganese oxide/acetylene black nanocomposite synthesized by sonochemical method / Hirokazu Kawaoka, Mitsuhiro Hibino, Haoshen Zhou and Itaru Homma // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176, № 5–6. – P. 421–428.

151. Hu, Chi-Chang. Nanostructures and capacitive characteristics of hydrous manganese oxide prepared by electrochemical deposition / Chi-Chang. Hu, Chen-Chin. Wang, // *Journal Electrochem Soc.* – 2003. – V.150. – № 8. – A1079-A1084.

152. Ibl, N. // *Surface Technology*. – V.10, № 2. – 1980. – P. 81–104.

153. Jannakoudarkis, P.D. Electrochemical oxidation of carbon fibres in aqueous solutions and analysis of the surface oxides / P.D. Jannakoudarkis, A.D. Jannakoudarki, E.Theodoridou, J.O. Besenhard // *J. Appl. Electrochem.* – 1989. – V. 19. – P. 341–350.

154. Konno, H. / H. Konno, M. Nagayama // *Electrochem. Acta.* – 1978. – V. 23. – № 10. – P. 1001.

155. Koshev, A.N. Analysis of mathematical models and a theory of polarization distribution in continuous 3d-porous electrodes / A.N. Koshev, V.K. Varentsov, M.A. Chirkina // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – USA, 2009. – Vol. 45, №. 4. – P. 494–500.

156. Kreh, R.P. Mediated electrochemical synthesis of aromatic aldehydes, ketones and quinones using ceric methane sulfonate / R.P. Kreh, R.M. Sponitz, J.T. Lundquist // *J. Org. Chem.* – 1989. – V. 54, № 7. – P.152–1531.

157. Kuvshinov, G.G. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G.G. Kuvshinov, Yu.I. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, D.Yu. Ermakov, M.A. Ermakova, N.A. Salanov, N.A. Rudina // *Carbon*. – 1998. – V. 36, № 1 – 2. – P. 1239–1246.

158. Mahmoud, M. Saleh. Mathematical modeling of gas evolving flow-through porous electrodes / M. Saleh. Mahmoud M. Saleh. // *Electrochimica acta.* – 1999. – № 45. – P. 959–967.

159. Naoi, K. New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors / K. Naoi, P. Simon // *Electrochem Soc. Interface*. – 2008. – V. 17, № 1. – P. 34-38.

160. Newman, J.S. Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes/ J.S. Newman, C.W. Tobias // *J. Electrochim Soc*, 1962. – V. 109. – P. 1183–1191.

161. Olive, N. Application of volumetric electrodes to the recuperation of metal in industrial effluents / N. Olive, G. Lacoste // *Electrochem Acta.* – 1979. – V. 24, № 10. – P. 1109– 1114.

162. Pollard, R. Analysis of the flow-through porous trielectrode reactor / R. Pollard, J. A. Trainham // *J. Electrochem. Soc.* – 1983. – V. 130, № 7. – P. 1531–1535.

163. Randle, T.H. The influence of platinum (phase) oxide on the manganese (III) / manganese (II) and cerium(IV)/cerium(III) redox couples in sulphuric acid // T.H. Randle, A.T. Kuhn / *Electrochim Acta.* – 1986. – V. 31, № 7. – P. 739 – 744.

164. Sabramanian, Balaji, Mediated Electrochemical Oxidation Process: Electro-oxidation of Cerium(III) to Cerium (IV) in Nitric Acid Medium and a Study on Phenol Degradation by Cerium (IV) Oxidant / Balaji Sabramanian, Joon Chung Sang, Thiruvengatachari Ramesh // *Chem. Eng. J.* – 2007. – V. 126, № 1. – P. 51–57.
165. Sang-Bok, Electrochemical properties of manganese oxide coated onto carbon nanotubes for energy-storage applications / Sang-Bok Ma, Kung-Wan Nam, Won-sub Yoon, Xiao-Qing Yang // *Journal of Power Sources.* – 2008. – V. 178. – P. 483-489.
166. Schmal, O. Mass transfer at carbon fibre electrodes / O. Schmal, J. Ercel, P. Van Puin // *J. Appl. Electrochem.* – 1986. – V. 16. – P. 422-430.
167. Sioda, R.E. Flow through electrodes composed of parallel screens / R.E. Sioda // *Electrochim. Acta.* – 1977. – V. 22, № 4. – P. 439-443.
168. Sioda, R.E. Mass transfer problem in electrolysis with flowing solution on single and spaced screens / R.E. Sioda // *J. Electroanal. Chem.* – 1976. – V. 70, № 1. – P. 49–54.
169. Sioda, R.E. Current – potential dependence in the porous electrode under conditions of flow electrolysis / R.E. Sioda // *Electrochim. Acta.* – 1971. – V. 16. – P. 1569–1576.
170. Sponitz, R.M. Mediated electrosynthesis with cerium(IV) in methanesulphonic acid / Sponitz R.M., Kreh R.P., Lundquist J.T., Press P.J. // *J. of Appl. Electrochem.* 1990. – V. 20, № 2. – P. 209–215.
171. Tarik, Bordjiba. Direct redox deposition of manganese oxide on multiscale carbon nanotube/microfiber carbon electrode for electrochemical capacitor / Bordjiba. Tarik, Belange. Daniel // *Journal of the Electrochemical Society.* – 2009. – V. 156, № 5. – A378-A384.
172. Vilar, E.O. Mass transfer to flow-through thin porous electrodes under laminar flow / E.O. Vilar, F. Ceuret // *Electrochimica Acta.* – 1995. – V. 40, № 5. – P. 585–590.
173. Wei, Y. Electrolytic of Ce(III) in nitric acid and sulfuric acid media using a flow type cell / Wei Y., B. Fang, T., Arai, M. Kumaga // *J. of Appl. Electrochem.* – 2005. – V. 35, № 6. – P. 561 – 566.
174. Weinberg, B.L. Electrochemical oxidation of the surface of graphite fibres / B.L. Weinberg, T.B. Reddy // *J. Appl. Electrochem.* – 1973. – V. 3. – P. 73–77.
175. West, W.C. Electrodeposited amorphous manganese oxide nanowire arrays for high energy and power density electrodes / W.C. West, N.V. Myung, J.F. Whitacre, B.V. Ratnakumar. // *Journal Power Sources.* – 2004. – V. 126. – P. 203–209.
176. Zhou, B.L. Hydrous manganese oxide/carbon nanotube composite electrodes for electrochemical capacitors / B.L. Zhou, F.B. He, H.L. Zhang // *Journal Solid State Electrochem.* – 2004. – V. 8. – P. 482–487.

СПИСОК ТЕРМИНОВ

Электролиз, электрохимическая функционализация, активация, модификация, поверхностные кислородные соединения, углеродные нанотрубки, нановолокна, электроды сотовой структуры, нанокомпозиты, композиты, удельная электропроводность, удельная емкость, катодная, анодная поляризация, проточные трехмерные углеродные материалы, углеродные волокнистые материалы, металлы, оксиды металлов, нестационарный электролиз, растворы, суперконденсаторы, электроды, катализаторы, неизоэлектропроводный электрод, математические модели, оптимизация, динамика осаждения металлов, нестационарность процесса, индифферентные электролиты, золото, серебро, медь, хром, поляризация, потенциал, плотность тока, математическая модель.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ПРЕДИСЛОВИЕ | 3 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ | 12 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ..... | 13 |
| 1. МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ..... | 14 |
| 1.1. Электрохимическая модификация углеродных волокнистых материалов в растворах индифферентных электролитов | 16 |
| 1.1.1. Изменение свойств УВМ при катодной поляризации в растворах кислот и щелочей | 19 |
| 1.1.2. Изменение свойств УВМ при анодной поляризации в растворах кислот и щелочей | 22 |
| 1.2. Влияние катодной и анодной поляризации в растворах индифферентных электролитов на электрохимические характеристики УВМ | 27 |
| 1.2.1. Изменение стационарного электродного потенциала | 27 |
| 1.2.2. Влияние электродной обработки УВМ на их электрохимическую емкость | 29 |
| 2. СОЗДАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРОФИЛЕМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПО ТОЛЩИНЕ МАТЕРИАЛА ПОСРЕДСТВОМ ИХ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ..... | 33 |
| 2.1. Влияние катодной поляризации УВМ на распределение удельной электропроводности по толщине | 34 |
| 2.2. Влияние анодной поляризации УВМ на распределение удельной электропроводности по толщине | 37 |
| 2.3. Влияние электродной поляризации УВМ в растворах Li_2SO_4 на распределение электропроводности по толщине электрода..... | 40 |
| 2.4. Изменение электропроводности УВМ нанесением на волокна металла или сплава металлов..... | 45 |
| 3. ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ УВМ, ИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПРИ КАТОДНОЙ И АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ | 50 |
| 4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ УВМ НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКОН И ПОКАЗАТЕЛИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ СЕРНОКИСЛОГО И АММОНИЙ-СЕРНОКИСЛОГО РАСТВОРА | 60 |
| 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТРЕХМЕРНЫХ ПРОТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ..... | 70 |

| | |
|--|------------|
| 5.1. Электросорбция диоксида марганца на электрохимически активированные углеродные волокнистые материалы | 70 |
| 5.2. Оценка возможности использования композита MnO_2 – УВМ для суперконденсаторов | 77 |
| 5.3. Перспективы использования углеродных волокнистых электродов для интенсификации процессов непрямого электрохимического окисления (электрогенерации $Ce(IV)$ в сернокислых растворах $Ce(III)$)..... | 83 |
| 5.4. Проточные трехмерные электроды сотовой структуры из углеродных композитов в электрохимических процессах..... | 96 |
| 5.5. Композиты и нанокompозиты на основе электрохимически активированных трехмерных углеродных материалов | 105 |
| 6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ | 120 |
| 6.1. Электрохимическая обработка в растворах индифферентных электролитов | 120 |
| 6.1.1. Углеродные нановолокна | 120 |
| 6.1.2. Углеродные нанотрубки | 129 |
| 6.2. Нанесение на поверхность электрохимически активированных наноуглеродных материалов металлов и их соединений..... | 132 |
| 7. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА ПРОТОЧНЫЕ ТРЕХМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ | 136 |
| 7.1. Динамика электроосаждения одного металла на электроды из углеродных волокнистых материалов | 137 |
| 7.1.1. Электроды с исходной постоянной электропроводностью по толщине электрода | 137 |
| 7.1.2. Электроды с исходной переменной электропроводностью по толщине электрода (с градиентом электропроводности по толщине электрода)..... | 150 |
| 7.2. Динамика электроосаждения двух металлов на электроды из углеродных волокнистых материалов | 166 |
| 7.2.1. Математическая модель процесса электролиза из многокомпонентного раствора..... | 167 |
| 7.2.2. Проверка адекватности математических моделей..... | 171 |
| 7.2.3. Результаты и их обсуждение | 173 |
| 7.3. Влияние перенапряжения выделения водорода на электроосаждение металлов на трехмерные углеродные электроды | 183 |
| 8. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТОВ И ОПТИМИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РЕАКТОРЕ С ПРОТОЧНЫМИ ТРЕХМЕРНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ | 189 |
| 8.1. Об оптимальном управлении процессами электролиза в проточных трехмерных электродах из углеродных материалов | 189 |

| | |
|--|-----|
| 8.2. Математическое описание нестационарных процессов в ПТЭ | 191 |
| 8.3. Моделирование краевых условий и параметров дифференциальных уравнений, описывающих процессы в проточном трехмерном электроде | 194 |
| 8.4. Решение задачи выбора электропроводности электрода как решения задачи математического программирования | 204 |
| 8.4. Решение задачи выбора электропроводности электрода как решения задачи математического оптимального управления с применением принципа максимума С.Л. Понтрягина..... | 213 |
| 8.6. Анализ результатов численного решения и экспериментальных исследований, полученных при решении задачи оптимизации электропроводности ПТЭ | 219 |
| 9. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ ПРОТОКА ЭЛЕКТРОЛИТА В ОБЪЕМЕ ПТЭ В ТЕЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА..... | 222 |
| 10. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОТОЧНЫХ ТРЕХМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ..... | 234 |
| 10.1. Экспериментальное исследование нестационарных режимов ведения процесса электролиза в проточных трехмерных электродах | 235 |
| 10.1.1. Исследование режима электролиза с реверсом тока при электровосстановлении хрома(VI) в сернокислом растворе..... | 236 |
| 10.1.2. Исследование нестационарного режима электролиза при электровосстановлении электролитов железнения..... | 239 |
| 10.2. Математическое моделирование процесса осаждения металла на ПТЭ при нестационарном токовом режиме..... | 247 |
| 11. ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В РЕАКТОРЕ С ПРОТОЧНЫМ ТРЕХМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ | 252 |
| 11.1. Математическая модель | 252 |
| 11.2. Некоторые особенности численного моделирования процесса..... | 254 |
| 11.3. Функциональное назначение программного комплекса, область применения | 255 |
| 11.4. Используемые технические средства и интерфейс программы..... | 256 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 260 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | 269 |
| СПИСОК ТЕРМИНОВ | 284 |

Научное издание

Варенцов Валерий Константинович
Кошев Александр Николаевич
Варенцова Валентина Ивановна

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА
И ЗАДАЧИ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ В РЕАКТОРАХ
С ТРЕХМЕРНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Монография

В авторской редакции
Верстка Т.А. Лильп

Подписано в печать 10.06.15. Формат 60×84/16.

Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.

Усл.печ.л. 16,74. Уч.-изд.л. 18,0. Тираж 500 экз. 1-й завод 100 экз.

Заказ №216.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.