

УДК 541.138.3:546.13

Б.А.Бутылин, В.П.Глыбин,  
И.М.Жарский, В.И.Лашук,  
Л.И.Хмылко

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРА НА УГЛЕРОДИСТЫХ ТКАНЯХ

В последние годы все более возрастает интерес к проблеме высокоэффективного преобразования энергии [1-3].

Необходимо отметить, что возможно промышленное использование только таких топливных элементов, которые способны давать значительные токи, сохраняя в то же время достаточно высокое рабочее напряжение. Этим условиям не всегда отвечают токообразующие реакции, протекающие в топливном эле-

менте вследствие поляризации электродов и омических потерь.

Использование хлора в качестве окислителя с целью улучшения параметров топливного элемента привлекает в последнее время внимание широкого круга исследователей [4 - 5]. Объясняется это рядом достоинств хлора: высоким электродным потенциалом, высокой электрохимической активностью, удобством хранения, дешевизной и т. д.

На углеродных материалах потенциал хлорного электрода быстро устанавливается, хорошо воспроизводится и практически совпадает с термодинамическим значением потенциала хлорного электрода, рассчитанным по уравнению Нернста [6].

Следует отметить, что если вопросу поведения активных углей и графитов в качестве материала хлорного электрода посвящен целый ряд работ [8 - 10], то исследования, освещающие поведение углеродных тканей как материала хлорного электрода, в литературе почти отсутствуют [7, 11].

Вместе с тем применение угольных волокон в качестве электродных материалов топливных элементов представляет несомненный интерес, так как позволяет не только улучшить удельные характеристики электродов, но и решить ряд других, не менее важных технических задач.

Нас в первую очередь интересовала электрохимическая активность указанных материалов в плане практической реализации хлорного электрода. С помощью потенциостата П-5848 были сняты вольт-амперные кривые для следующих марок тканей: ПАН-90, УУТ-2/4, ТГН-2М.

Для этого использовалась ячейка ЯСЭ-2. Электролитом служила 6N соляная кислота. Выбор именно такой концентрации кислоты обусловлен ее максимальной электропроводностью и наибольшей растворимостью в ней хлора [12]. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный хлоросеребряный электрод (потенциал относительно Н.В.Э. составлял 0,202 в), противоэлектрода — гладкая платина. Причем в процессе измерений через ячейку все время барботировался хлор, получаемый электролизом соляной кислоты. Перемешивание электролита осуществлялось магнитной мешалкой при постоянном числе оборотов. Площадь тканевого электрода составляла  $1 \text{ см}^2$ , скорость развертки тока — 0,08 ма/с; температура раствора поддерживалась  $20 \pm 0,5^\circ \text{C}$ . Концентрация хлора в насыщенном растворе при наших условиях равнялась 0,2 N, что соответствовало содержанию хлора 7,69 г/л.

Контакт углеродистой ткани с токоотводом осуществлялся через графитовое кольцо, вмонтированное в специальную оправку из винипласта.

На всех марках тканей устанавливался равновесный потенциал, близкий к рассчитанному по формуле Нернста. Однако в отличие от плотного графита время его установления было гораздо больше ( $\approx 30$  мин) [11].

Были изучены образцы тканей как необработанные, так и обработанные в атмосфере различных газов (рис. 1).

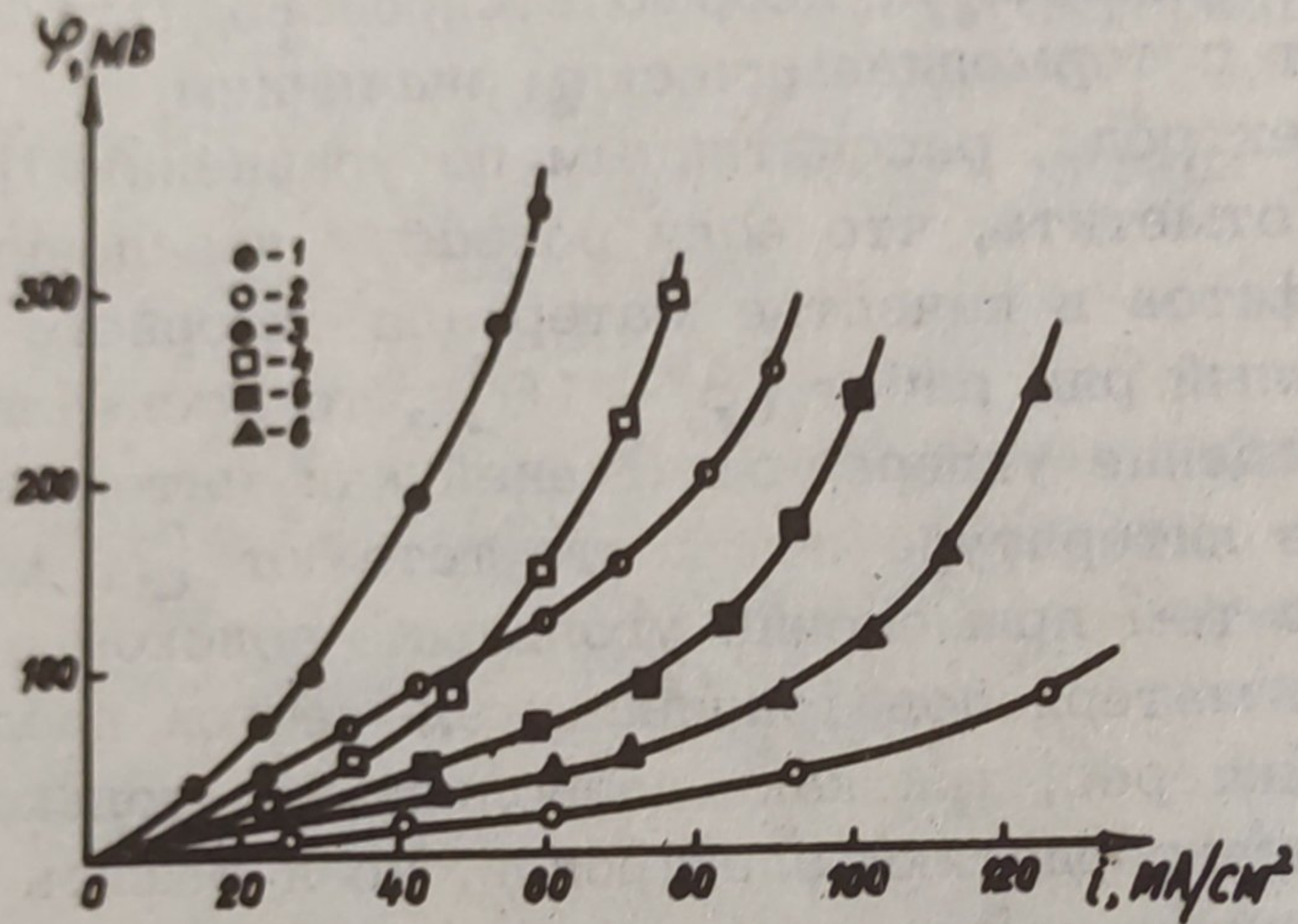


Рис. 1. 1 – ПАН-90, обработанная в токе ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ),  $T = 700^\circ\text{C}$ ; 2 – ТГН-2М, обработанная в токе ( $\text{H}_2$ ),  $T = 1100^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4\text{ч}$ ; 3 – УУТ-2/4 без обработки; 4 – УУТ-2/4, обработанная в токе ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ),  $T = 700^\circ\text{C}$ ; 5 – ТГН-2М без обработки; 6 – ПАН-90 (угольная) без обработки.

Из анализа полученных данных видно, что ткань ТГН-2 М, обработанная в токе водорода при  $T = 1100^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, наименее поляризуется, и при поляризации 100 мВ плотность тока составляет  $125 \text{ mA/cm}^2$ .

Сопоставляя кривые 1,2,4 и 3,5,6 можно заключить, что обработка тканей различными газами приводит к уменьшению поляризации электродов при одной и той же плотности тока. Это может быть связано как с увеличением удельной поверхности (что было нами установлено при изучении данного процесса на различных марках графита), так и с увеличением концентрации активных центров, ответственных за процесс ионизации элементарного хлора.

Нами дополнительно изучен ресурс работы хлорного электрода на основе ткани ТГН-2М, обработанной в атмосфере водорода при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 4 ч (площадь электрода состав-

ляла  $7 \text{ см}^2$ , плотность тока —  $40\text{--}50 \text{ мА/см}^2$ ); всего наработано 30 А-ч, общее время работы электрода 75 ч. При этом было отмечено, что поляризация электрода вначале возросла от 80 до 180 мВ, а затем в течение длительного времени оставалась на данном уровне.

Основываясь на проведенных исследованиях и анализе имеющихся данных, можно полагать, что использованию указанных марок тканей в качестве электродного материала в топливном элементе в некоторой мере препятствует специфика структуры этих тканей, обуславливающая проявление анизотропии ряда свойств, в том числе и удельного сопротивления, что нами и было установлено при использовании данных тканей в работающем топливном элементе.

Выводы. Методом снятия вольт-амперных кривых изучены графитированные ткани ПАН-90, УУТ-2/4, ТГН-2М.

Показана перспективность их использования в качестве хлорного электрода топливного элемента.

#### Л и т е р а т у р а

1. Фильштих В. Топливные элементы. М., 1968, с. 9. 2. Топливные элементы. Под ред. В.Митчелла и др. М., 1966, с. 8. 3. Эрдеи-Груз Т. Химические источники энергии. М., 1974, с. 15. 4. Фрумкин А.Н., Тедорадзе Г.А. Кинетика ионизации молекулярного хлора. — ДАН СССР, 1958, 118, № 3, с. 530. 5. Беркман Е.А., Барсуков В.А., Иванов Е.Г. Кинетика ионизации молекулярного хлора. — Сб. работ по хим. источникам тока. Л., № 9, 1974, с. 180. 6. Паботин В.А., Козмичева О.Ф., Селеменов А.П. Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1976, с. 3. 7. Делимарский Ю.К. и др. Ионные расплавы. Киев, 1974, №2, с. 176. 8. Пат. США № 3972730, опубл. 3.08.1976. 9. Бутылин Б.А. и др. Электрохимическое восстановление хлора на углеродистых тканях. — Тез. докл. Всесоюзн. научн.-техн.совещ. "Углеродное волокно в электротехнике". М., 1977, с. 13. 10. Якименко Л.М., Пасманик М.И. Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлор-продуктов. М., 1976, с. 4.