

Сравнив рис. 1 и 2 можно утверждать, что скорость электрохимических процессов на свинце оксиде (IV) больше чем на платине, и они протекают при меньших потенциалах анодной поляризации. Это указывает на перспективность использования свинца оксида (IV) в качестве анодного материала для электролиза водных растворов CH_3COOH .

Выводы. Для электрохимического синтеза ПОУК необходимо применение анодных материалов с высоким перенапряжением выделения кислорода и высокими адсорбционными свойствами в отношении ацетат-ионов. Исследования кинетики электролиза растворов CH_3COOH показали, что использование свинца оксида (IV) в качестве анодного материала позволяет получить более высокие плотности тока при меньших энергетических затратах по сравнению с платиной.

ЛИТЕРАТУРА

1 Горбачов А.К. Технічна електрохімія. Ч. I. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів: Підручник / За ред. д-ра техн. наук, проф. Б.І. Байрачного. – Х.: ВАТ «Видавництво «Прапор»», 2002. – 254 с.

2 Хидиров Ш.Ш., Хибиев Х.С. Реакция электросинтеза Кольбе в условиях модифицирования поверхности платинового анода SCN^- ионами / Ш.Ш. Хидиров, Х.С. Хибиев // Электрохимия. – 2005. – Т.41. – С. 1319-1322.

3 Пат. 2216537 Россия, МПК⁷ С 07 С 409/24. Способ получения пероксиуксусной кислоты.

УДК 621.35

А.А. Терещенко, асп.; Ю.В. Мирошниченко, асп.;
Г.Г. Тульский, проф., д-р техн. наук;
С.А. Лещенко, доц., канд. техн. наук
(НТУ «ХПИ», г. Харьков)

АКТИВАЦИЯ ГАЗОДИФФУЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА

Вступление. Значительное снижение удельного расхода электроэнергии при электрохимическом синтезе водорода возможно лишь за счет изменения природы анодного процесса, например, при реализации сульфатнокислотного цикла с деполяризацией анодного процесса SO_2 . Практическое внедрение сульфатнокислотного цикла сдерживается из-за отсутствия доступных каталитически активных электродных материалов и стойких протонпроводящих материалов для разделения катодного и анодного пространств.

Для технической реализации газодиффузионного анода перспективным является использование графитового токоподвода с каталитически активным покрытием в реакции окисления SO_2 [1]. Так как поверхность чистого графита является инертной в данной реакции, то для интенсификации процесса окисления SO_2 , увеличения каталитической активности, а также удельной поверхности анода в порах графитовых электродов осаждали активный углерод (АУ). После чего на развитую поверхность наносилось небольшое количество катализаторов (платины и оксидов переходных металлов – RuO_2 , MoO_3 , WO_3).

Методика эксперимента. Электроды были изготовлены из графита марки ПГ–50, имели вид цилиндра диаметром 20 мм и толщиной 5 мм. Графитовую основу пропитывали в растворах, г/дм³: 1) 100 H_2PtCl_6 , 3...5 изопропилового спирта; 2) 130...150 $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, 30...36 HCl , 3...5 изопропилового спирта; 3) 350...400 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 10...16 NH_4OH ; 4) 350...400 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, 10...16 NH_4OH . После пропитки графитовый анод подвергают термическому разложению без доступа кислорода при температуре 500...600 К. Это позволяет получить в порах анода слой Pt, RuO_2 , MoO_3 или WO_3 , соответствующий раствору, в котором проводилась пропитка.

Электродные процессы изучали в растворах сульфатной кислоты с концентрацией 0,5...10 моль/м³ при температурах от 293...360 К в пределах плотностей тока от 10 до 5000 А/м², при которых омические составляющие анодного потенциала не превышали 50 мВ. Температура электролиза составляла 298 ± 3 К.

Подачу SO_2 осуществляли под давлением до начала появления первых пузырьков на фронтальной поверхности анода, таким образом обеспечивался газодиффузионный режим по всему объему анода.

Электрохимический синтез водорода с деполяризацией анодного процесса SO_2 протекает, в основном, в стационарном режиме, поэтому для изучения кинетических параметров анодного окисления SO_2 на платиновых электродах, а также на композиционных газодиффузионных графитовых электродах использовали метод стационарной вольтамперометрии. В работе использовался метод гальваностатических и потенциостатических поляризационных измерений.

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с применением ячейки ЯСЕ-2 и варьированием скорости развертки потенциала в диапазоне от 1 до 5 мВ/с. Электродные потенциалы пересчитаны относительно нормального водородного электрода [2].

Результаты исследований. Для исследования кинетических показателей анодного процесса использовались покрытия RuO_2 , MoO_3 , WO_3 и АУ, нанесенные на полированную платину. Поляриза-

ционные зависимости, полученные в растворе 1 моль/дм³ H₂SO₄, при температуре 293 К показывают, что все, использованные в качестве активаторов, вещества катализируют процесс окисления SO₂ в сравнении с графитом.

Исследованные анодные материалы можно расположить по убыванию их каталитической активности следующим образом Pt > RuO₂ > MoO₃ > WO₃ > АУ (рис. 1).

Поляризационные зависимости для всех исследуемых материалов, имеют тафелевский участок до 1500 А/м². Коэффициент *b* тафелевского уравнения на этом участке составил 65...70 мВ. Учёт омических составляющих для приведенных поляризационных зависимостей на всем исследованном диапазоне плотностей тока (до 4300 А/м²) показал, что лимитирующей является электрохимическая стадия. Омическая природа данных составляющих анодного потенциала подтверждается их линейной зависимостью в координатах ток – падение за меренного напряжения между анодом и электродом сравнения.

Следующий этап исследований проводился на анодах из графита марки ПГ–50, активированных АУ, Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃. Показано, что все вещества, использованные в качестве активаторов, способствуют снижению анодного потенциала окисления SO₂ в сравнении с графитом. По каталитической активности их можно разместить в следующем порядке Pt > RuO₂ > MoO₃ > WO₃ > АВ.

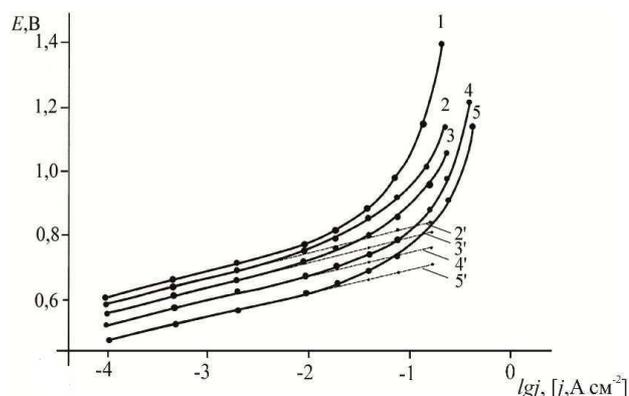


Рисунок 1 – Анодные поляризационные зависимости в растворе 1 моль/дм³ H₂SO₄ при 293 К: 2',3',4',5' – с учетом омических составляющих; 1,2,3,4 – без учета омических составляющих; 1 – активированный уголь, 2 – WO₃, 3 – MoO₃, 4 – RuO₂, 5 – Pt

Нанесение активных покрытий в виде композиций АУ с Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃ дало синергетический эффект, что позволило снизить анодный потенциал по сравнению с покрытием индивидуальными Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃ на 120...130 мВ.

Композиционные покрытия с применением WO_3 и MoO_3 выявили каталитическую активность при потенциалах анода до 0,6...0,7 В. При более высоких потенциалах, структура этих оксидов приближалась к стехиометрической, что приводило к снижению каталитической активности этих оксидов и возрастанию электрического сопротивления. Установлено содержание компонентов композиционного покрытия, что соответствует максимальному значению каталитической активности, (мг/см^2): АУ – 35...39; WO_3 – 3,8...4,0; MoO_3 – 13...15.

Дальнейшие исследования были проведены на пористых графитовых анодах, активированных композициями АУ + Pt и АУ + RuO_2 .

Подтверждено, что использование композиции АУ + RuO_2 позволило получить такие же высокие кинетические показатели процесса окисления SO_2 , как и использование композиции АУ + Pt.

Исследование влияния количества RuO_2 в композиционном покрытии были проведены аналогично исследованиям количества платины. Установлено, что увеличение содержания RuO_2 в композиционном покрытии до 1,8...2,0 мг/см^2 способствует снижению анодного потенциала. Дальнейшее увеличение количества RuO_2 в композиционном покрытии не влияет на значение анодного потенциала.

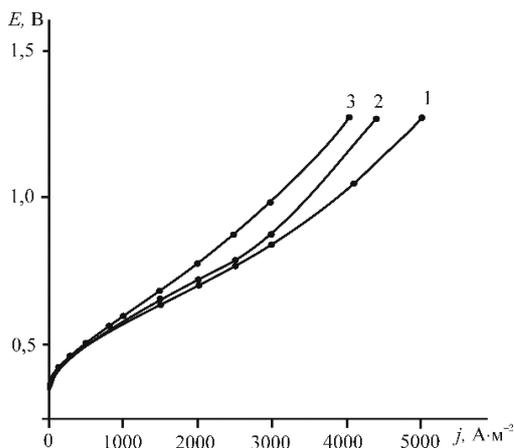


Рисунок 2 – Влияние количества Pt (мг/см^2) на вольтамперные зависимости: 1 – 1,8; 2 – 3,0; 3 – 5,6

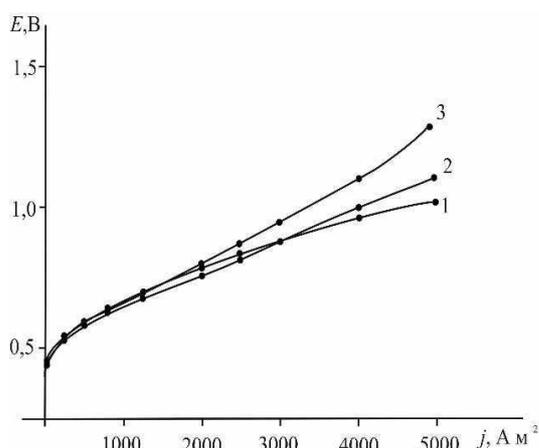


Рисунок 3 – Влияние количества RuO_2 (мг/см^2) на вольтамперные зависимости: 1 – 1,8; 2 – 3,0; 3 – 5,6

Для исследований использовали аноды с активным покрытием состава: АУ – 35...39 мг/см^2 , RuO_2 – 1,8...2,0 мг/см^2 .

Влияние количества RuO_2 на вольтамперные зависимости приведены на рис. 2.

Выводы. Обоснован состав активных покрытий газодиффузионных электродов, которые обеспечивают максимальное снижение потенциала электрода, его высокую электропроводность и износостойкость. Установлено, что для гетерофазного окисления SO_2 целесооб-

разно использовать газодиффузионный анод на основе ПГ-50 со следующим содержанием активирующих добавок, (мг/см²): АУ – 35...39; WO₃ – 3,8...4,0; Pt – 1,8...2,0; MoO₃ – 13...15; RuO₂ – 1,8...2,1.

ЛИТЕРАТУРА

1 Staser J.A. Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer. / J.A. Staser, M.B. Gorenssek, J.W. Weidner // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 6 (157). – P 952 – 958.

2 Тульская А.Г. Композиционные газодиффузионные аноды для реализации сульфатнокислотного способа получения водорода / Б.И. Байрачный, А.Г. Тульская, В.Б. Байрачный // Журнал прикладной химии. – Санкт-Петербург. – 2013. – Т. 86. – Вып. 11. – С. 1780-1785.

УДК 544.653.23

Л.В. Ляшок, проф. канд. техн. наук; В.П. Гомозов, доц. канд. техн. наук
(НТУ «ХПИ» г. Харьков);

Л.И. Скатков («Agro» Ltd г. Беэр-Шева, Израиль);

С.А. Водолажченко, магистрант (НТУ «ХПИ» г. Харьков)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Электрохимический метод формирования пористых анодных оксидных пленок (АОП) на вентильных металлах (Al, Ti, Nb, Ta и др.) привлекает внимание многих исследователей, т.к. позволяет создавать оксидные материалы с управляемой наноструктурированной морфологией поверхности [1, 2].

Нанопористый оксид ниобия и тантала обладает уникальными свойствами (поры нанометрового размера, высокая химическая и термическая стойкость, каталитическая активность и др.), что делает его перспективным с практической точки зрения. Данные материалы характеризуются возможностью эффективного их применения для создания широкого спектра устройств, таких как газовые сенсоры, солнечные батареи, катализаторы, тонкопленочные литиевые аккумуляторы и др. Следовательно, разработка технологии электрохимического формирования пористых АОП на ниобии и тантале исследование их свойств имеет существенную научно-техническую значимость.

Опубликованные исследования по синтезу и управлению морфологией пористого оксида ниобия ПОН и тантала ПОТ немногочисленны, поскольку они являются сравнительно новыми материалами. Известно, что в зависимости от условий электролиза на ниобии и тан-