

Г. И. НОВИКОВ, В. П. ГЛЫБИН, Б. А. БУТЫЛИН, И. М. ЖАРСКИЙ

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРА НА АКТИВИРОВАННЫХ ГРАФИТОВЫХ И ГРАФИТО-УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

Исследовано влияние условий активации и природы активирующего агента на электрохимическую активность графитовых и графито-угольных электродов. Установлено, что при активации графитовых и графито-угольных электродов различными газами лучшие результаты достигаются при использовании CO_2 , NH_3 и их парогазовых смесей. Оптимальной температурой активации графито-угольных электродов является 800—850°C.

Применение хлора в химических источниках тока привлекает большое внимание [1, 2, 8]. Был разработан ряд систем, использующих хлорный электрод, причем материалами электрода, как правило, служили пористый графит и активированный уголь. Однако при работе элемента на углеродных материалах поляризация хлорного электрода часто достигает значительной величины. Например, для системы $\text{Zn}-\text{Cl}_2$ (электролит — водный раствор ZnCl_2) при плотности тока 50 мА/см² поляризация превышает 300 мВ [3].

Поскольку электрохимическая активность графита и активированного угля обусловлена комплексом физико-химических свойств, то и условия активации этих материалов играют важную роль. Если для кислородного электрода условия активации углеродных материалов хорошо изучены [4, 5], то применительно к хлорному электроду данных в литературе недостаточно.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния условий активации на электрохимическую активность некоторых марок графитовых и графито-угольных электродов.

Измерения проводились в 6 н. растворе соляной кислоты, насыщенной хлором, при 20°C. Выбор такой концентрации кислоты обусловлен максимальной электропроводностью раствора и наибольшей растворимостью хлора в области концентраций 5—7 моль/л [2]. В процессе измерений через электролит постоянно барботировался хлор.

Исследуемый электрод представлял собой прямоугольную графитовую пластинку толщиной 1 мм и площадью 4 см², которая прикреплялась с помощью держателя к платиновой проволоке. В качестве противоиэлектрода использовалась пластинка из гладкой платины. Исследуемый электрод отделялся от вспомогательного стекляннным фильтром. Продувка хлора через электролит осуществлялась с помощью стеклянного патрубка. Потенциалы электродов определялись по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения ($\varphi = +0,202\text{В}$).

Хлор получался электролизом химически чистой 25%-ной соляной кислоты при анодной плотности тока 0,05 А/см². Катодом в электролизере служил графитовый стержень $d=20$, $l=250$ мм, а анодом — графитовый полый цилиндр $d=80$ и $l=300$ мм. Анодное и катодное пространство были отделены друг от друга керамической пористой диафрагмой, изготовленной в виде цилиндра.

Активация электродов осуществлялась двумя путями.

По первому способу активация электродов проводилась в трубчатой кварцевой печи в течение 5—6 часов при различных температурах в токе активирующих газов и их смесей. Измерение температуры осуще-

ставлялось платина-платинародиевой термпарой и потенциометром ПП-63. Расход газа составлял 2 мл/сек.

Второй способ активации заключался в анодном окислении графитовых электродов в концентрированной азотной кислоте при температуре $-10 \dots -15^\circ\text{C}$ и плотности тока $8-10 \text{ мА/см}^2$. Продолжительность окисления варьировалась от 20 до 50 минут. После окончания окисления электрод выдерживался под дистиллированной водой в течение суток. Затем проводился обжиг электрода в атмосфере азота при $550-600^\circ\text{C}$ в течение 20-30 минут.

Изучена электрохимическая активность следующих марок графита: МПГ (пористость 25%), МГ спектральной чистоты (пористость 20-27%), ПГ-50 (пористость 50%).

Так же как и для платины, на указанных графитовых материалах потенциал хлорного электрода устанавливается быстро, хорошо воспроизводится и практически совпадает с термодинамическим значением потенциала хлорного электрода, рассчитанным по уравнению Нернста

$$\varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

вытекающему из равновесия $\text{Cl}_{2(\text{P-P})} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$.

Рассчитанное значение потенциала хлорного электрода для исследуемой системы $\varphi_{\text{P}} = +1,237 \text{ В}$, а измеренные значения $\varphi_{\text{изм(С)}} = +1,240 \text{ В}$, $\varphi_{\text{изм(Рт)}} = +1,242 \text{ В}$.

Из сравнения поляризационных кривых (1-4), приведенных на рис. 1, видно, что среди изученных марок графита лучшие показатели имеет графит марки ПГ-50. В катодной области на электродах из данного графита достигается плотность тока 50 мА/см^2 при поляризации 300 мВ. Поэтому в дальнейшем исследования проводились на графите ПГ-50.

На рис. 2 сопоставлены поляризационные кривые для графита ПГ-50, в зависимости от природы активируемого агента. Так, при электрохимическом методе активации графита ПГ-50 током с единицы поверхности увеличивается в три раза по сравне-

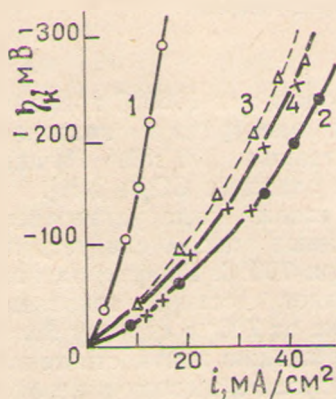


Рис. 1. Поляризационные кривые ионизации хлора на графитах различных марок, активированных в токе CO_2 при 700°C . 1 — неактивированный графит МГ спектральной чистоты; 2 — ПГ-50; 3 — МГ спектральной чистоты; 4 — МПГ ($\eta_{\text{к}}$ — перенапряжение катодного процесса ионизации Cl_2)

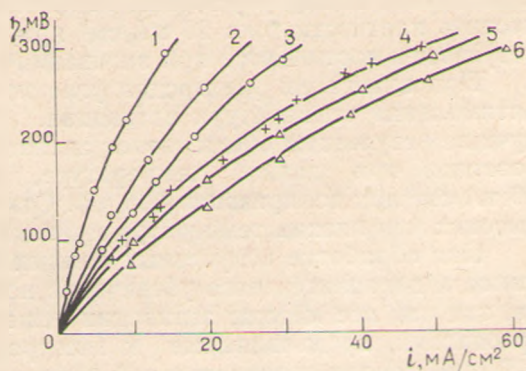


Рис. 2. Поляризационные кривые ионизации хлора на активированном графите ПГ-50. 1 — неактивированный образец; 2 — активация H_2SO_4 при 350°C ; 3 — электрохимическая активация; 4 — активация CO_2 при 700°C ; 5 — активация $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ при 1100°C ; 6 — активация $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при 700°C

НННО с исходным образцом и достигает 30 мА/см^2 при поляризации 300 мВ .

Активация газами проводилась с учетом имеющихся в литературе сведений [6, 7]. Было замечено, что применение в качестве активирующих агентов чистых газов в отдельности дает худшие результаты, чем применение их смесей. Так, например, при активации чистыми CO_2 и NH_3 (рис. 2, кр. 4) достигалась плотность тока 50 мА/см^2 при поляризации 300 мВ , а при активации в токе влажных CO_2 и NH_3 (рис. 2, кр. 5, 6) плотность тока составляет 60 мА/см^2 при той же поляризации.

Активация в смеси CO_2 и CCl_4 , а также CO_2 с последующей обработкой в токе H_2 при 900°C (рис. 3, кр. 5, 4) позволяет достичь плотности тока 60 мА/см^2 , в токе «эндогаза»* (кр. 3) — 40 мА/см^2 .

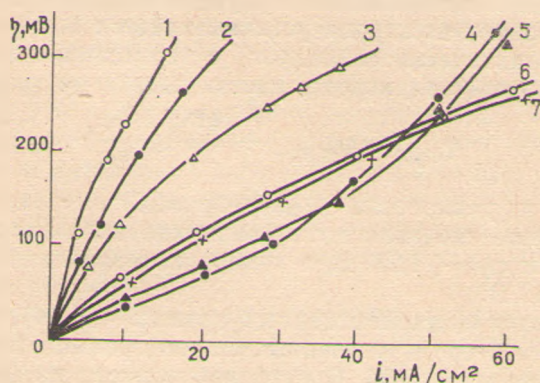


Рис. 3. Поляризационные кривые ионизации хлора на активированном графите ПГ-50. 1 — неактивированный образец; 2 — активация Cl_2 при 1000°C ; 3 — «эндогаз» при 1100°C ; 4 — CO_2 при 700°C , H_2 при 700°C ; 5 — $\text{CO}_2 + \text{CCl}_4$ при 700°C ; 6 — графито-угольный электрод (активация CO_2 при 700°C); 7 — графито-угольный электрод (активация CO_2 и HNO_3)

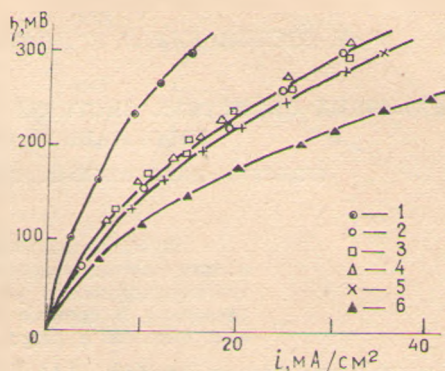
Активация серной кислотой при 350°C , хлором при 1000°C приводит к незначительному улучшению характеристик электрода и позволяет достичь плотности тока 20 мА/см^2 при поляризации 300 мВ . Лучшие результаты достигаются при активации в токе влажных CO_2 и NH_3 .

При активации электродов углекислым газом была установлена оптимальная температура активации. Из данных рис. 4 следует, что лучшие результаты обеспечивает активация при 700°C . Графит, активированный при данной температуре, позволяет достичь токосъема 50 мА/см^2 при поляризации 300 мВ . Отклонение от 700° в сторону более высоких или низких температур приводит к снижению плотности тока.

При обработке полученных данных мы пришли к выводу о необходимости дополнительного увеличения поверхности графитового электрода, так как все методы активации еще не позволяют удовлетворить требования, предъявляемые к электроду гальванического элемента (100 мА/см^2 при незначительной поляризации). Это было достигнуто на так называемых графито-угольных электродах [4], которые представляют собой пористый графит, в порах которого тем или иным методом осажден активированный уголь. При введении активированного угля из

* Состав «эндогаза», %: CO_2 1,5, CO 17,7, H_2 36,8, CH_4 44.

Рис. 4. Поляризационные кривые ионизации хлора на графите ПГ-50, активированном в токе CO_2 при различных температурах. 1 — неактивированный; 2 — 500°C ; 3 — 800°C ; 4 — 1000°C ; 5 — 750°C ; 6 — 700°C



сахарного кокса по описанной методике [9] нами была достигнута плотность тока 70 мА/см^2 .

Проводилась и дополнительная активация полученных таким образом графито-угольных электродов концентрированной азотной кислотой. Готовый электрод пропитывался концентрированной азотной кислотой и обжигался в атмосфере водорода при 850°C в течение 10 часов. Дополнительная активация графито-угольного электрода азотной кислотой приводит к увеличению снимаемой плотности тока до 75 мА/см^2 при той же поляризации.

Было установлено, что оптимальной температурой активации графито-угольных электродов, способствующей достижению высоких плотностей тока, является $800\text{--}850^\circ\text{C}$.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать заключение о том, что методы активации графитовых и графито-угольных материалов, ранее предложенные для кислородного электрода, оказываются приемлемыми и в случае хлорного электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давтян О. К. Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. М., Изд. АН СССР, 1947, с. 89—92.
2. Фильштин В. Топливные элементы. М., «Мир», 1968, с. 305.
3. Von Winbuch S., Sammels A. J. Electrochem. Soc., 1976, vol. 123, N 5, p. 650—653.
4. Колесников И. П., Ткач Ю. Т., Кузина Р. И. Укр. хим. ж., 1973, т. 39, вып. 11, с. 1118—1121.
5. Колесников И. П., Ткач Ю. Т., Кузина Р. И. Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 1972, т. 15, вып. 5, с. 705—707.
6. Таушканова В. П., Кузин И. А., Миронов М. С. Ж. прикл. химии, 1975, т. 47, вып. 4, с. 954.
7. Василенко И. И., Нечипоренко Н. Н., Бугай Н. М. Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 1972, т. 15, вып. 3, с. 1125.
8. Беркман Е. А., Барсуков В. А., Иванов Е. Г. Сборник работ по химическим источникам тока. Вып. 9. Л., «Энергия», 1974, с. 180.
9. Нечипоренко Н. Н., Бугай Н. М., Василенко И. И. Материалы научно-технической конференции по итогам научных работ за 1969 год. Харьков, Изд. Харьковск. ун-та, 1970, с. 195.

Кафедра общей
и неорганической химии

Поступила в редакцию
11 декабря 1978 года