

УДК 621.35

Е.С. Рутковская, асп.; Г.Г. Тульский,  
д-р. техн. наук, проф.;  
В.Б. Байрачный, кан. техн. наук, доц.;  
А.Г. Тульская кан. техн. наук, доц.  
(НТУ “ХПИ”, г. Харьков)

## ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ГАЗОДИФФУЗИОННОГО КАТОДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

**Введение.** Современные тенденции развития науки и техники обуславливают потребность в получении и исследовании материалов с новыми характеристиками для усовершенствования существующих электрохимических производств и создание новых технологий. При электрохимическом производстве гипохлорита натрия важным направлениям усовершенствования процесса и снижения себестоимости продукции является снижение удельных расходов электроэнергии, повышение селективности электродных процессов, повышения стабильности и срока эксплуатации электродов. Наиболее перспективным путем усовершенствования производства гипохлорита натрия путем электролиза водного раствора хлорида натрия является применение кислородной (воздушной) деполяризации катодного процесса. Такой электролиз дает возможность получать более высокие концентрации водных растворов гипохлорита натрия при значительно более низких потенциалах катода, что должно привести к резкому снижению напряжения на электролизере в целом [1–2].

**Методика.** Для исследования кинетики электродных процессов использовали графитовый газодиффузионный электрод. В качестве пористого токоподвода для проведения исследований использовали пористый графит ПГ–50 с закрепленной с фронтальной стороны сеткой полотняного плетения из 08Х18Н10Т. Графит ПГ–50 обладает высокой химической стойкостью в широком диапазоне концентраций, пористость составляет 50 %, что позволяет использовать его в качестве основы газодиффузионного электрода. Катодный процесс протекал в гетерофазной среде на поверхности сетки полотняного плетения из 08Х18Н10Т. Поверхность сетки активировалась каталитическими в кислородной реакции материалами: оксиды

марганца, оксиды кобальта, оксиды рутения, кобальт, кобальт-молибден, кобальт-молибден-оксид титана.

Получение каталитически активного слоя оксиднометаллических покрытий осуществлялось методом термического разложения покровных растворов. Такой метод полностью соответствует требованиям, предъявляемым к малоизнашиваемым оксиднометаллическим электродам для электролиза водных растворов хлорида натрия: возможность регулирования состава композиционного покрытия в широком диапазоне концентраций компонентов.

Подача кислорода была организована от воздушного компрессора с тыльной стороны графитового электрода с возможностью управления подаваемого объемом воздуха.

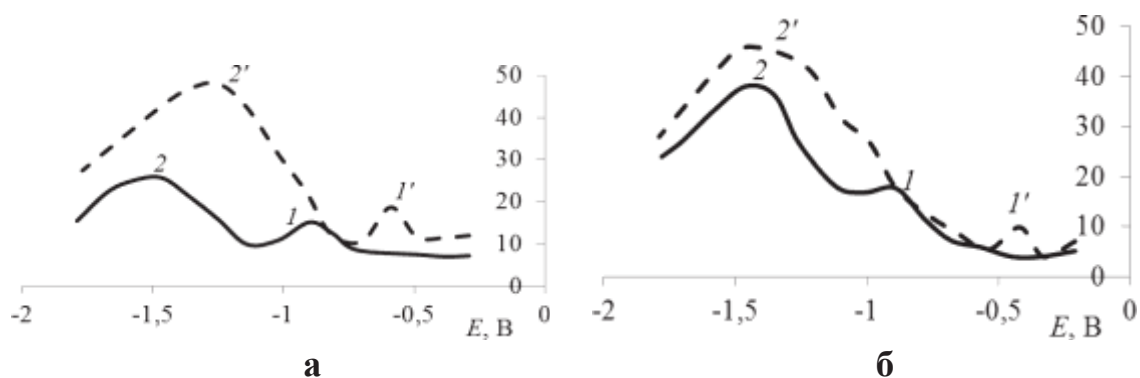
Влияние материала электрода на катодные поляризационные зависимости исследовано в водном растворе 3 моль/дм<sup>3</sup> NaCl. Вольтамперные зависимости получали с помощью импульсного потенциостата МТех PGP-550М. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Катод – газодиффузионный, анод – платиновый. Электрод сравнения – хлорид-серебряный. Все значения потенциалов пересчитаны относительно водородного электрода.

**Результаты исследования.** Для исследования кинетики совмещенных катодных процессов в водном растворе 3 моль/дм<sup>3</sup> NaCl были получены вольтамперные зависимости. Для анализа этих зависимостей и оценки влияния исследуемых электродных материалов на протекающие катодные процессы полученные вольтамперные зависимости были перестроены в дифференциальные (табл). Пики потенциалов дифференциальных зависимостей позволяют оценить каталитическую активность исследовательских материалов в реакции катодного восстановления кислорода (рис.).

Таблица – Потенциалы пиков восстановления кислорода в 3 моль/дм<sup>3</sup> NaCl в зависимости от материала газодиффузионного электрода

Покрытие	Пик 1, E, В		Пик 2, E, В	
	Без возд.	Возд.	Без возд.	Возд.
08X18H10T	-0,7	-0,5	-1,3	-1,45
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,5	-0,54	-0,7	-0,89
MnO <sub>2</sub>	-0,77	-0,67	-1,4	-1,15
RuO <sub>2</sub>	-0,22	-0,22	-0,61	-0,6
Co	-0,9	-0,59	-1,47	-1,25
Co-Mo	Пик отсут.	Пик отсут.	–	–
Co-Mo-TiO <sub>2</sub>	-0,9	-0,42	-1,47	-1,46

По значению деполяризации катодного процесса кислородом воздуха рассчитанной как разница между потенциалами пика первой и второй волны, исследуемые материалы можно расположить в следующий ряд:  $\text{Co-Mo-TiO}_2 > \text{Co} > \text{Co}_2\text{O}_3$  (табл.). По значению  $dj/dE$  при потенциалах пиков восстановления кислорода исследуемые материалы можно расположить в следующий ряд:  $\text{Co} > \text{Co}_2\text{O}_3 > \text{Co-Mo-TiO}_2$  (табл.). На других исследуемых материалах ( $\text{Co-Mo}$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $08\text{X18H10T}$ ) восстановление кислорода тормозилось преимущественным процессом выделения водорода.



**Рисунок – Дифференциальные кривые в  $3 \text{ моль/дм}^3$   $\text{NaCl}$  без воздуха (1) и с воздухом (2): а –  $\text{Co}$ , б –  $\text{Co-Mo-TiO}_2$ .**

В исследуемом растворе кислород восстанавливается в две стадии [2]:



Каждая из стадий соответствует пикам на дифференциальных кривых в координатах  $(E-dj/dE)$ . Первый пик (Рис. а, б, 1, 1') соответствует реакции образования пероксида водорода. Второй пик (Рис. а, б, 2, 2') соответствует второй стадии процесса.

Применение анализа вольт-амперных и дифференциальных зависимостей протекания совмещенных процессов позволили обосновать выбор катодного материала для газодиффузионного электрода.

**Выводы.** По каталитической активности при катодном восстановлении кислорода воздуха при использовании газодиффузионного катода исследуемые материалы можно расположить в следующий ряд:  $\text{Co-Mo-TiO}_2 > \text{Co} > \text{Co}_2\text{O}_3$ . Для разработанного газодиффузионного катода рекомендованная

плотностью тока составляет  $15 \text{ mA/cm}^2$  при температуре 291...293 К. Катодное восстановление гипохлорит-ионов, при этих условиях, снижается на 55...60 %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тульская А.Г. Композиционные газодиффузионные аноды для реализации сульфатнокислотного способа получения водорода / А.Г. Тульская, Б.И. Байрачный, В.Б. Байрачный // ЖПХ. – С-Пб. – 2013. – Т. 86 (11). – С. 1780–1785.
2. Тарасевич М.Р. Оптимизация газодиффузионного катода для щелочного электролита / М.Р. Тарасевич, Б.В. Клейменов, П.В. Мазин, Л.Н. Кузнецова // Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т. 8, № 3. – С.174–179.
3. Штефан В.В. Вольтамперометрия осаждения сплаву Со–Мо / В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, О.В. Кобзєв, М.М. Метеньканич // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ «ХПІ». –2018. – № 39 (1315). – С. 80–83. doi: 10.20998/2079-0821.2018.39.16.
4. Nefedov V.G. Analysis of the conditions of the formation of gas bubble nuclei in the course of water electrolysis / V.G. Nefedov, A.G. Atapin // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2019. – No. 4. – pp. 120– 126.