

Таблица 1 – Влияние материала газодиффузионного электрода на водородосорбционную емкость в потенциодинамическом режиме

Скорость развертки, мВ/с	Потенциал пика, мВ	Максимальная плотность тока, мА/см ²	Водородосорбционная емкость, мКл/см ²
20	-440	4	106,6
50	-440	6,5	168
100	-360	7	186

На кривых видны две области – I (десорбция водорода), II (адсорбция и выделение водорода). Максимальный ток десорбции составил 10,4 мА при потенциале -400 мВ. При сдвиге потенциала в область электроположительных значений и достижении потенциала 450 мВ на электроде начинается процесс выделения кислорода.

Вторым этапом исследования являлось изучение заряд-разрядных характеристик. Зарядку производили в потенциостатическом режиме при потенциалах $E_z = -0,8 \text{ В}, -0,9 \text{ В}, -1,0 \text{ В}, -1,2 \text{ В}$ и разрядку в гальваностатическом режиме. Регистрацию потенциала рабочего электрода осуществляли с помощью рН-метр-милливольтметр рН-150. Напряжение на ячейке контролировали при помощи вольтметра М2018. Полученные экспериментальные результаты для различных электродных материалов представлены в таблице 2.

Используя полученные данные, рассчитывали водородосорбционную емкость газодиффузионных электродов на единицу поверхности по формуле

$$C_p = I_p \cdot \tau / S, \quad (1)$$

где I_p – ток разряда, мА;
 τ – время разряда, с;
 S – площадь электрода, см².

Таблица 2 – Влияние материала газодиффузионного электрода на водородосорбционную емкость в потенциостатическом режиме

Материал электрода	Ток разряда, мА/дм ²	Потенциал заряда, В	Водородосорбционная емкость, мКл/см ²
Никель пористостью 15%	0,4	-1,52	0,72
Никель губчатый	1,2	-1,0	1,86
Никель пористостью 20%	0,6	-1,62	1,98
Графит МПГ	0,7	-1,0	2,9
Никель гладкий	2,8	-1,0	4,0
Сталь X18Н10Т (сетка) + Ni (90,2%)+ УНМ (9,8%)	0,2	-1,41	6,24
Сталь X18Н10Т (сетка)	100	-1,2	42
Сталь X18Н10Т (сетка) + Ni (85%)+ УНМ (15%)	220	-1,1	1320

Наибольшей водородосорбционной емкостью обладает композиционный электрод сталь X18Н10Т (сетка)–Ni(85%)–УНМ(15%). Таким образом, введение углеродных наноматериалов в состав композиционного покрытия электрода из нержавеющей стали значительно повышает его водородосорбционную емкость и ток адсорбции водорода и позволяют рекомендовать для использования в качестве водородного электрода для химических источников тока.

УДК 621.35.035.032.22

Композиционные аноды на основе оксидов кобальта для электрохимического получения гипохлорита натрия

Студенты ХТиТ Булавко Е.И., Лисовская Т.Ч.
 Научные руководители – Иванова Н.П., Великанова И.А.
 Белорусский государственный технологический университет
 г.Минск

Среди четырёх неорганических гипохлоритов, имеющих промышленное значение, гипохлорит натрия является безусловным лидером, занимая 91 % мирового рынка. Около 67 % всего гипохлорита натрия используется в качестве отбеливателя и 33 % для нужд дезинфекции и очистки. Раствор гипохлорита натрия (3 – 6 %) находит широкое применение в бытовой химии и входит в качестве активного ингредиента много-

численных средств, предназначенных для отбеливания, очистки и дезинфекции различных поверхностей и материалов. В современной медицинской практике антисептические растворы гипохлорита натрия (0,06 %) используются, в основном, для наружного и местного применения в качестве противовирусного, противогрибкового и бактерицидного средства при обработке кожи, слизистых оболочек и ран. Раствор гипохлорита натрия (10 – 12 %) широко используется в качестве отбеливателя и пятновыводителя в текстильном производстве и промышленных прачечных и химчистках; в целлюлозно-бумажной промышленности для отбелики древесной массы; для дезинфекции питьевой воды перед подачей в распределительные системы городского водоснабжения; воды плавательных бассейнов и прудов; для обработки бытовых и промышленных сточных вод, очистки от органических и неорганических примесей; в пищевой промышленности – для дезинфекции систем, трубопроводов, резервуаров.

Для электрохимического производства гипохлорита натрия к электродным материалам предъявляется ряд требований, которые определяют качество продукта. Это и низкая поляризация электрода, и селективность по отношению к выделению хлора, и высокая коррозионная стойкость. Этим условиям в полной мере удовлетворяют графитовые, оксидные рутениево-титановые и платино-титановые электроды. Однако выше перечисленные электроды имеют ряд недостатков, ограничивающих их использование. В настоящее время представляют интерес композиционные аноды с активным слоем из оксидов кобальта ввиду их высокой электрокаталитической активности и селективности к реакциям выделения хлора.

Целью настоящей работы является синтез композиционных электродных материалов на основе оксидов кобальта, исследование их электрохимических свойств при получении водного раствора гипохлорита натрия.

В качестве электродной основы использовали пластины из гладкого титана ВТ 1-0. Подготовка поверхности титана заключалась в обезжиривании в растворе Na_2CO_3 – 30 г/л в течение 10 мин при температуре 40 – 60 °С и травлении в смеси серной (50 масс.%) и плавиковой (50 масс.%) кислот в течение 2 – 3 мин при температуре 20 – 25 °С. Композиционные аноды готовили путем термолиза растворов ацетата кобальта, гидроксохлорида рутения и тетрахлорида титана. Необходимое содержание кобальта, рутения и титана в активном слое обеспечивали соответствующим выбором концентрации растворов ацетата кобальта, гидроксохлорида рутения и тетрахлорида титана и объемом наносимого раствора. Покрытие наносили в 4 слоя. Каждый нанесенный слой раствора высушивали в муфельной печи при температуре 150 °С в течение 5 мин. После нанесения последнего слоя электрод подвергали заключительному обжигу при температуре 350 °С в течение 1,5 часов.

Исследование полученных образцов проводили с помощью потенциостата ПИ – 50-1-1 и программатора ПР – 8. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М1, в качестве вспомогательного – пластину из нержавеющей стали. Информацию о каталитической активности полученных электродных материалов изучали

методом снятия потенциостатических поляризационных кривых в растворе хлорида натрия натрия концентрацией 50 г/л.

Оксидно-кобальтовые аноды обладают довольно низким перенапряжением и высокой селективностью к реакциям выделения хлора. Каталитическую и электрохимическую активность покрытия можно объяснить наличием структурных дефектов в решетке $\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ – катионных вакансий, возникающих при изготовлении электрода. Электрокаталитическая активность оксидно-кобальтового анода может быть повышена введением диоксида рутения. Установили, что высокую электрохимическую активность в растворе хлорида натрия 50 г/л при плотности тока 100 мА/см² проявляет оксидный кобальто-рутениевый электрод с содержанием оксида RuO_2 – 2 масс.%. Это обусловлено высокой каталитической активностью диоксида рутения к реакции выделения хлора.

С целью увеличения коррозионной стойкости электродов в активное покрытие вводили диоксид титана. Содержание TiO_2 в активном покрытии несколько увеличивает поляризацию электрода, но при этом оксидный кобальто-рутениево-титановый электрод обладает удовлетворительными характеристиками, позволяющие использовать синтезируемый электрод при электрохимическом способе получения гипохлорита натрия.

При сравнении оксидных кобальто-рутениевого и кобальто-рутениево-титанового электродов между собой (рис. 1) выяснили, что наибольшую активность и селективность для процесса получения гипохлорита натрия проявляет оксидный кобальто-рутениевый анод с содержанием оксида рутения 2 масс.%, так как для него характерна самая низкая анодная поляризация, т. е. становится возможным достижение больших токов при сравнительно невысоких потенциалах.

При использовании оксидного кобальто-рутениевого электрода (RuO_2 – 2 масс.%) в качестве анода средний выход по току гипохлорита натрия составляет 72,98 %, а содержание гипохлорита натрия в растворе изменяется в интервале 0,615 – 6,947 г/л в течение 5 часов электролиза в 50 г/л NaCl при плотности тока 100 мА/см².

Высокую активность проявляют также электроды с содержанием в покрытии диоксида титана (оксидный кобальто-рутениево-титановый электрод, $\text{Co-Ru:Ti} = 90:10$ мол.%). Выход по току на этом электроде

в среднем составляет 84,60 %, спустя 3 часа электролиза в 50 г/л NaCl и анодной плотности тока 100 мА/см² происходит повышение концентрации гипохлорита натрия от 0,931 до 4,936 г/л.

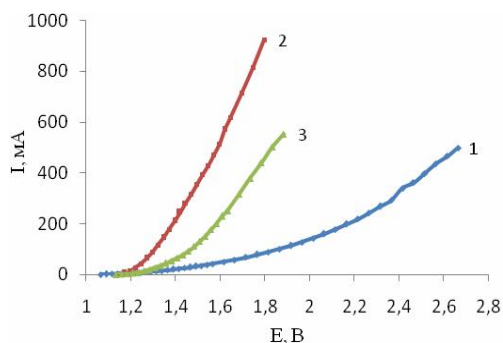


Рисунок 1 – Поляризационные кривые анодного процесса: 1 – оксидный кобальтовый электрод; 2 – оксидный кобальто-рутениевый электрод (RuO₂ – 2 масс. %); 3 – оксидный кобальто-рутениево-титановый электрод

Для сравнения, выход по току на оксидном кобальтовом электроде составляет 71,10 %, а концентрация гипохлорита натрия в растворе изменяется в интервале 0,981 – 5,493 г/л в течение 3 часов электролиза в 50 г/л NaCl при плотности тока 100 мА/см².

Таким образом, высокая селективность и стабильность композиционных анодов на основе оксидов кобальта делают их перспективными электродными материалами для процесса получения растворов гипохлорита натрия.

УДК 621.744

Технология получения наноструктурированных порошков гидроксида алюминия

Студент группы 104615 Маскаленко Н.С.,¹

Научный руководитель – Судник Л.В.²

¹Белорусский национальный технический университет г. Минск

²ГНУ «Институт порошковой металлургии НАН Беларуси»
г. Минск

Актуальность разработки. Развитие электронной, приборостроительной, ядерной техники и энергетики приводят к возрастающей роли оксидной керамики, наиболее перспективной из которой является алюмооксидная. Оксид алюминия обладает термической, химической и механической устойчивостью, высокой технологичностью, позволяющей изготавливать из оксида алюминия разнообразные изделия от беспористых (спеченные материалы) до высокопористых (теплоизоляционных), при этом могут использоваться все известные способы формования. Основные области практического применения гидроксидов и оксидов алюминия: керамические, композиционные, электроизоляционные, абразивные, адсорбционные, каталитические и другие материалы.

Методика проведения эксперимента. Анализ имеющихся данных позволил выбрать метод гидротермального синтеза при повышенных температурах и давлении в качестве перспективного для получения порошков гидроксида алюминия в ультра- и нанодисперсном состоянии. Получение гидроксида алюминия включает приготовление суспензии мелкодисперсного порошкообразного алюминия в воде, создание в специальном реакторе давления насыщенных паров, распыление суспензии в реактор высокого давления, вывод из реактора гидроксида алюминия в приемное устройство. При этом осуществляют контроль температуры и давления газовой смеси в реакторе.

При сверхкритических параметрах воды ($T_{кр} = 374,2$ °С, $P_{кр} = 217,6$ атм) почти полностью разрушаются водородные связи и молекулы воды не проявляют взаимосвязанности. Из полярной жидкости вода превращается в неполярную среду, в которой скорость диффузии возрастает, а окисляющая способность среды резко повышается. В водных средах, при сверхкритических параметрах состояния, коэффициенты диффузии характеризуются высокими значениями, а сопротивление массообмену практически отсутствует, так что обеспечиваются все условия для протекания реакций с высокой скоростью.

В ходе проведения экспериментальных исследований определяли парциальное давление насыщенного водяного пара в реакторе и парциальное давление водорода. Учитывая свободный объем реактора и массу вводимого в состав суспензии алюминия, по установленным зависимостям производили регулировку давления и температуры в реакторе. В данной работе проведены исследования фазового состава получаемых по-