

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2020.2.9>

УДК 621.35

РУТКОВСЬКА К. С., ТУЛЬСЬКИЙ Г. Г., ГОМОЗОВ В. П.,
ВОРОНА Т. В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

КІНЕТИКА СУМІЩЕНИХ КАТОДНИХ ПРОЦЕСІВ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ NaCl

Мета. Дослідження кінетики суміщених катодних процесів в електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію. Інтенсифікація процесу відновлення молекулярного кисню у водному розчині NaCl для удосконалення електрохімічного синтезу гіпохлориту натрію із застосуванням газодифузійного катоду. Дослідження впливу газодифузійного режиму на кінетику катодних процесів, визначення діапазонів потенціалів та густин струму перебігу суміщених катодних реакцій.

Методика. Циклічна вольтамперометрія для дослідження кінетичних параметрів катодного процесу із застосуванням імпульсного потенціостата MTech PGP-550M. Йодометричне титрування для визначення концентрації гіпохлориту натрію.

Результати. Встановлені діапазони потенціалів перебігу суміщених катодних процесів в умовах без подачі повітря і з подачею повітря через газодифузійний електрод. Показана можливість деполяризації киснем повітря катодного процесу із застосуванням газодифузійного режиму роботи поруватого графітового електроду. Для більшого розуміння впливу подачі повітря на перебіг суміщених катодних процесів побудовано сумарну та парціальні (відновлення кисню і виділення водню) поляризаційні залежності без подачі повітря та при подачі повітря у водному розчині 3 моль/дм³ NaCl. Одержані поляризаційні залежності доводять, що подача повітря в газодифузійний електрод призводить до зростання граничної густини струму відновлення кисню з 2 до 8 мА/см², що вказує на перспективу застосування газодифузійного катоду.

Наукова новизна. Зміна природи катодного процесу дозволяє значно знизити різницю електродних потенціалів. Керуючі швидкістю подачі кисню, можна перешкоджати підводу ClO⁻ до поверхні катоду.

Практична значимість. Для галузі електрохімічних виробництв полягає в удосконаленні електрохімічного синтезу гіпохлориту натрію за рахунок підвищення виходу за струмом та зниження питомих витрат електроенергії. При зміні природи катодного процесу з виділення водню на відновлення підведеного до границі катод-електроліт кисню, за допомогою газодифузійного катоду буде вирішена проблема катодного відновлення ClO⁻, без забруднення кінцевих розчинів гіпохлориту натрію.

Ключові слова: відновлення кисню, газодифузійний електрод, електросинтез, деполяризація, гіпохлорит натрію, вольт-амперна залежність.

Вступ. Лімітуючим фактором одержання висококонцентрованих розчинів гіпохлоритів в без діафрагмовому електрохімічному синтезі водних розчинів гіпохлоритів є катодне відновлення гіпохлорит - іонів [1–3]. Цю проблему вирішують шляхом додавання у вихідні водні розчини хлориду натрію сполук кальцію, магнію або хрому (VI). В умовах проведення катодного процесу ці елементи утворюють нерозчинні сполуки на поверхні катоду, що не перешкоджає видаленню водню, але частково гальмує катодне відновлення гіпохлорит - іонів. Даний метод не може бути використаний при одержанні товарного розчину гіпохлориту натрію [4–7]. Тому актуальним є проведення досліджень з можливості застосування газодифузійного катоду для підвищення концентрації цільового продукту в технології електрохімічного синтезу водних розчинів гіпохлоритів.

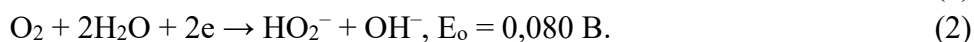
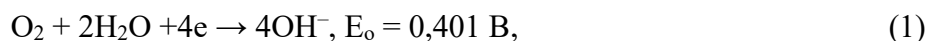
Постановка завдання. Для встановлення можливості застосування газодифузійного катоду в електрохімічному синтезі водних розчинів гіпохлоритів необхідно дослідити вплив

газодифузійного режиму на кінетику катодних процесів, визначити діапазони потенціалів та густини струму перебігу суміщених катодних реакцій. Для інтенсифікації електрохімічного синтезу водних розчинів гіпохлоритів необхідно підібрати електродні матеріали з низькою перенапрягою кисню і, одночасно, з високою перенапрягою водню.

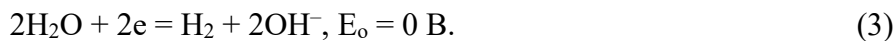
Методика експерименту. Для дослідження кінетики електродних процесів використовували графітовий газодифузійний електрод [8–10]. В якості основи електродів використовувався поруватий графіт ПГ–50. Графіт ПГ–50 має високу хімічну стійкість в широкому діапазоні концентрацій. Його поруватість становить 50 %, що дозволяє встановити баланс між дисперсністю пухирців повітря та ефективністю газопроникнення через поруватий електрод. Графітовий газдифузійний електрод монтувався в корпусі титанового струмовідводу [10].

Вольт-амперні залежності отримували за допомогою імпульсного потенціостата MTech RGP-550M. Швидкість розгортки потенціалу 50 мВ/с. Катод – газодифузійний, анод – платиновий. Електрод порівняння – хлорид-срібний. Всі значення потенціалів перераховані щодо водневого електрода.

Результати експерименту та їх обговорення. При катодній поляризації у водних розчинах до потенціалів виділення водню на катоді можливий перебіг наступних реакцій [9]:



Виділення водню на катоді перебігає за наступною реакцією:



Для аналізу циклічних вольт-амперних залежностей (рис. 1) потрібно враховувати значення рівноважних потенціалів кожного з наведених процесів для визначення діапазонів потенціалів і густин струму перебігу цих процесів.

Отримані циклічні залежності на графітовому електроді дозволили визначити діапазони потенціалів і густин струмів для різних режимів роботи газодифузійного електрода.

На циклічній залежності можна виділити ділянки, які вказують на перебіг 2х різних процесів. Перша ділянка починається від рівноважних потенціалів і проходить до –0,4 В. В діапазоні цих потенціалів єдиним можливим процесом є відновлення кисню.

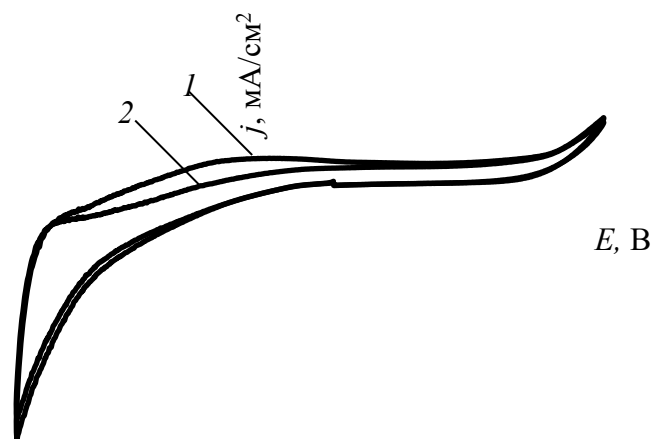


Рис. 1. Циклічні вольт-амперні поляризаційні залежності у водному розчині 3 моль/дм³ NaCl: 1 – без подачі повітря; 2 – з подачею повітря

При потенціалах менше за $-0,4$ В процеси відновлення кисню та виділення водню перебігають суміщено. Потім хід вольт-амперної залежності різко змінюється, починається значне зростання густини струму, що відповідає, переважно, процесу виділення водню.

Одержані результати дозволили побудувати сумарні та парціальні залежності для суміщених реакцій які перебігають на катоді у водному розчині 3 моль·дм⁻³ NaCl (рис. 2, а) без подачі повітря та з подачею повітря (рис. 2, б).

З одержаних залежностей можна встановити діапазони потенціалів перебігу суміщених катодних процесів в умовах без подачі повітря і з подачею повітря через газодифузійний електрод. Так, в умовах без подачі повітря (рис. 2, а), в діапазоні потенціалів від рівноважного ($0,65 \pm 0,03$ В) до $0,4$ В перебігає єдиний можливий процес відновлення кисню, який перебігає з граничною густиною струму близько $1,8 \dots 2,0$ мА/см². Значення граничної густини струму залежить від швидкості розгортки потенціалу, що вказує на концентраційні або дифузійні ускладнення для реакції (1).

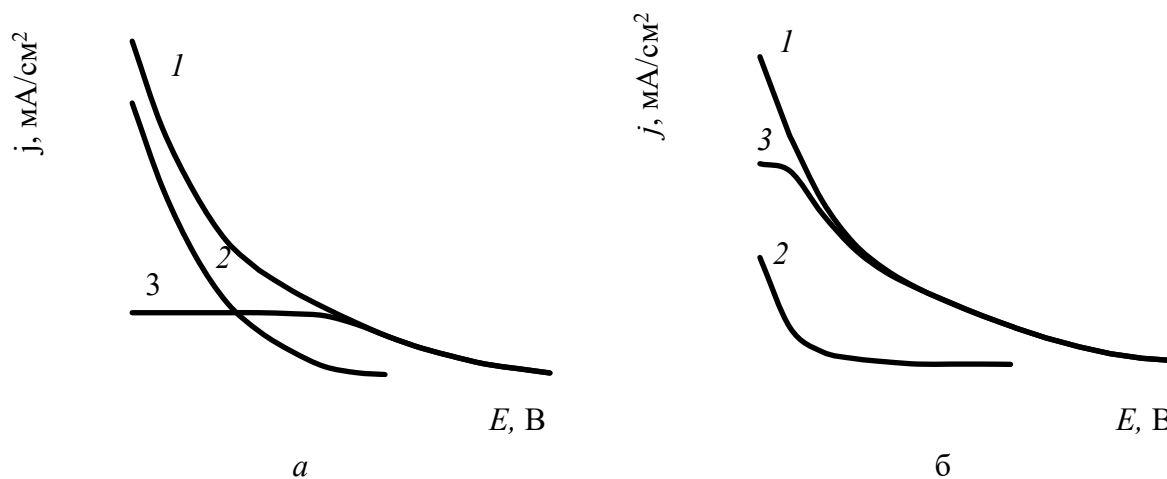


Рис. 2. Сумарні та парціальні залежності у водному розчині 3 моль/дм³ NaCl без подачі повітря (а) та з подачею повітря (б)

З одержаних залежностей можна встановити діапазони потенціалів перебігу суміщених катодних процесів в умовах без подачі повітря і з подачею повітря через газодифузійний електрод. Так, в умовах без подачі повітря (рис. 2, *a*), в діапазоні потенціалів від рівноважного ($0,65 \pm 0,03$ В) до 0,4 В перебігає єдиний можливий процес відновлення кисню, який перебігає з граничною густиною струму близько $1,8 \dots 2,0$ mA/cm^2 . Значення граничної густини струму залежить від швидкості розгортки потенціалу, що вказує на концентраційні або дифузійні ускладнення для реакції (1).

Зі зміщенням потенціалу в більш негативну область спостерігається зміна ходу вольт-амперної залежності до потенціалів 0,7...0,8 В. Для цієї області потенціалів доведено відновлення розчиненого кисню до HO_2^- , яке відбувається паралельно з відновленням кисню за реакцією (1).

Значне зростання швидкості катодного процесу, при подальшому зміщенні потенціалу в негативну область відповідає перебігу реакції електрохімічного виділення водню. Сумарна катодна залежність (рис. 2, *a*, лінія 1) і парціальні залежності виділення водню (рис. 2, *a*, лінія 2) та відновлення кисню (рис. 2, *a*, лінія 3) добре ілюструють діапазони перебігу суміщених катодних процесів та вклад парціального струму в кожен з цих процесів.

В умовах подачі повітря хід загальної вольт амперної залежності практично не змінюється (рис 2, *б*, лінія 1). Більш значні зміни відбуваються в ході парціальних залежностей (рис. 2, *б*, лінія 2, 3). Газодифузійний режим роботи катоду приводив до зсуву потенціалу виділення водню на 350...400 мВ та зростанню граничної густини струму відновлення кисню з 2 до 8 mA/cm^2 . Ці дослідження показали високу ефективність газодифузійного режиму роботи катоду для гальмування електрохімічного відновлення водню за рахунок деполяризації катодного процесу.

На рис. 3 наведено вплив потенціалу катоду та газодифузійного режиму роботи катоду на сумарну густину струму (лінія 1, 2) роботи катоду на сумарну густину струму (лінія 1, 2) і на вихід за струмом (BC) відновлення кисню (лінія 1', 2').

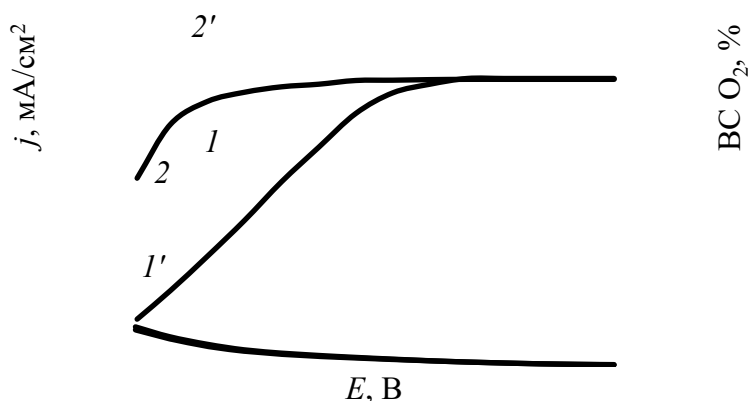


Рис. 3. Вплив потенціалу катоду та газодифузійного режиму роботи катоду на сумарну густину струму (1, 2) і на вихід за струмом (BC) відновлення кисню (1', 2')

Встановлено, що до потенціалу $\approx -0,7$ В відновлення кисню перебігає практично з 100 % BC, а до потенціалу $\approx -1,0$ В BC відновлення кисню складає не менше 90 %. При потенціалах, які перевищують $-1,0$ В BC відновлення кисню різко знижується через зростання

ВС відновлення водню. Тому, вважаємо за недоцільну роботу катоду при потенціалах, більших за $-1,0$ В.

Результати дослідження впливу газодифузійного режиму роботи графітового катоду на кінетику кисневої реакції дозволили обґрунтувати робочі діапазони катодних потенціалів в водному розчині, що містить ClO^- . Вольт-амперними дослідженнями було встановлено значне зростання катодної густини струму у модельному розчині із додаванням гіпохлориту натрію, в обраному діапазоні потенціалів (табл). Гіпохлорит натрію був утворений в результаті електрохімічного без-діафрагмового електролізу розчину $3 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$.

Таблиця

Результати дослідження впливу газодифузійного режиму роботи графітового катоду на кінетику кисневої реакції

Катодна густина струму, А/см^2	Склад електроліту			
	$3 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$		$2.9 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl} + 0.1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaClO}$	
	Електродний потенціал, В		Електродний потенціал, В	
	Без деполяризації	З деполяризацією	Без деполяризації	З деполяризацією
3.0	-0.65	-0.70	-0.20	-0.33
5.0	-0.88	-0.91	-0.32	-0.44
7.0	-0.99	-1.02	-0.39	-0.50
9.0	-1.08	-1.10	-0.46	-0.55

З наведених в таблиці даних видно, що в електроліті з генерованим гіпохлоритом натрію в досліджувальному діапазоні катодних густин струму електродні потенціали значно зміщуються в електропозитивну область. Крім того, збільшилась різниця між електродними потенціалами при деполяризації катодного процесу киснем повітря. Це вказує на значну перебудову границі електрод-електроліт. Для обраного діапазону густин струму потенціали катодних процесів відповідають реакціям відновлення кисню до гідроксид іонів (1) та перексид іонів (2). Наведені дані підтверджують ефективність застосування газодифузійного режиму роботи катоду при електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію.

Висновки. Досліджено кінетику суміщених катодних процесів на графітовому електроді у водному розчині $3 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaCl}$, визначені діапазони електродного потенціалу та густину струму перебігу реакції відновлення кисню та суміщеного відновлення кисню і виділення водню.

Застосування газодифузійного режиму роботи поруватого графітового електроду дозволило підвищити граничну густину струму відновлення кисню в досліджуваному розчині з 2 до 8 мА/см^2 .

Показана можливість деполяризації киснем повітря катодного процесу в діапазоні потенціалів $-0,6 \dots -1,2$ В з виходом за струмом відновлення кисню не менше за 80 %, що вказує на перспективу застосування газодифузійного катоду при електрохімічному синтезі водного розчину гіпохлориту натрію.

Література

1. Гиренко Д.В. Влияние условий получения на образования гипохлорита и хлората при электролизе низкоконцентрированных растворов хлорида натрия / Д.В. Гиренко, А.А. Пилецкая, А.Б. Величенко // *Вопр. химии и хим. технологии* – 2014 – №1 – С. 138–144;
2. Katashynski A. S., Barsukov V. Z., Khomenko V.G., Reduction of molecular oxygen on the surface of transition metal complex oxide // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* – 2016 – Vol. 47 – P. 112–119;
3. Королянчук Д.Г. Влияние температуры на электропроводность в тонких слоях электролита на границе с воздухом / Д.Г. Королянчук, В.Г. Нефедов // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2012. – № 1. – С. 172–175;
4. Нефедов В.Г. Оценка факторов, влияющих на аномалии электропроводности тонких слоев жидкости у поверхности воздух-электролит / В.Г. Нефедов, Д.В. Бондарь // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2007. – № 4. С 121–126;
5. Смирнов О.О. Электролизная установка для синтеза концентрированных розчинів NaClO та ClO₂ / О.О. Смирнов, Г.Г. Тульский, С.Г. Дерібо, Хассан Муса Діаб // *Вісник НТУ «ХП»*. – Харків: НТУ «ХП». – 2011. – № 31. – С. 148 – 151;
6. Jung Y.J., Baek K.W., Oh B.S. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: the effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies // *Water Res.* – 2010. – Vol. 44. – P. 5345–5355;
7. Staser J.A., Gorenssek M.B., Weidner J.W. Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, Vol. 6 (157), pp. 952–958;
8. Saldan I., Girella A., Milanese C., Fratini E., Dobrovetska O., Levchuk I., Kuntzi O. Size and distribution of palladium nanoparticles electrodeposited on graphite. *Functional materials*. 2018, vol. 25, no1, pp 82–87;
9. Tulskiy G. Electrochemical synthesis of hydrogen with depolarization of the anodic process / G. Tulskiy, A. Tulskaia, L. Skatkov, V. Gomoiov, S. Deribo // *Electrochemical Energy Technology*. – De Gruyter, 2016. – № 2. P. 13–16;

References

1. Girenko D. V., Nikolenko N. V., Velichenko A. B. (2014). Vliianie uslovii polucheniia na obrazovaniia gipokhlorita i khlorata pri elektrolize nizkokontcentrirovanykh rastvorov khlorida natriia [Influence of production conditions on the formation of hypochlorite and chlorate during electrolysis of low-concentrated sodium chloride solutions] *Vopr. khimii i khim. Tekhnologii, 1, 138–144* [in Russian];
2. Katashynski A. S., Barsukov V. Z., Khomenko V.G., Reduction of molecular oxygen on the surface of transition metal complex oxide // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* – 2016 – Vol. 47 – P. 112–119;
3. Korolyanchuk D.G., Nefedov V.G. (2012) Vliianie temperatury na elektroprovodnost' v tonkikh sloyakh elektrolita na granitse s vozdukhom [The effect of temperature on electrical conductivity in thin layers of electrolyte at the interface with air] *Vopr. khimii i khim. Tekhnologii, 1, 172–175* [in Russian];
4. Nefedov V.G., Bondar' D.V. (2007) Otsenka faktorov, vliyayushchikh na anomalii elektroprovodnosti tonkikh sloev zhidkosti u poverkhnosti vozdukh-elektrolit [Assessment of factors affecting the anomalies in the electrical conductivity of thin layers of liquid at the air-electrolyte surface] *Vopr. khimii i khim. Tekhnologii, 4, 121–126* [in Russian];
5. Smyrnov O.O., Tulskeyi H.H., Deribo S.H., Diab Khassan Musa (2011). Elektrolizna ustanovka dlia syntezu kontsentrovanykh rozchyniv NaClO ta ClO₂ [Electric installation for the synthesis of concentrated solutions of NaClO and ClO₂] *Kharkiv: NTU «KhPI», 31, 148–151* [in Ukraine];
6. Jung Y.J., Baek K.W., Oh B.S. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: the effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies // *Water Res.* – 2010. – Vol. 44. – P. 5345–5355;
7. Staser J.A., Gorenssek M.B., Weidner J.W. Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, Vol. 6 (157), pp. 952–958;
8. Saldan I., Girella A., Milanese C., Fratini E., Dobrovetska O., Levchuk I., Kuntzi O. Size and distribution of palladium nanoparticles electrodeposited on graphite. *Functional materials*. 2018, vol. 25, no1, pp 82–87;
9. Tulskiy G. Electrochemical synthesis of hydrogen with depolarization of the anodic process / G. Tulskiy, A. Tulskaia, L. Skatkov, V. Gomoiov, S. Deribo // *Electrochemical Energy Technology*. – De Gruyter, 2016. – № 2. P. 13–16;
10. Bairachnyi B.I., Tulskaia A.G., Bairachnyi V.B. (2013) Kompozitsionnye gazodiffuzionnye anody dlia

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

realizacii sulfatnokislотноgo sposоba polucheniiа vodoroda [Composite gas diffusion anodes for implementing the sulfate-acid method for producing hydrogen] Zhurnal prikladnoi khimii, Vol. 86, 1780–1785 [in Russian].

RUTKOVSKA KATERINA

rutkovskaya9@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0460-1906>

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

HOMOZOV VALERII

vp.gomozov@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2014-0919>

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

TULSKYI HENNADII

tgg@kpi.kharkov.ua

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2662-8333>

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

VORONA TETIANA

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

Institute»

КИНЕТИКА СОВМЕЩЕННЫХ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ NaCl

РУТКОВСКАЯ Е.С., ТУЛЬСКИЙ Г. Г., ГОМОЗОВ В. П., ВОРОНА Т. В.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Цель. Исследование кинетики совмещенных катодных процессов в электрохимическом синтезе гипохлорита натрия. Интенсификация процесса восстановления молекулярного кислорода в водном растворе NaCl для совершенствования электрохимического синтеза гипохлорита натрия с применением газодиффузионного катода. Исследование влияния газодиффузионного режима на кинетику катодных процессов, определения диапазонов потенциалов и плотностей тока течения совмещенных катодных реакций.

Методика. Циклическая вольтамперометрия для исследования кинетических параметров катодного процесса с применением импульсного потенциостата MTech PGP-550M. Йодометрическое титрование для определения концентрации гипохлорита натрия. **Результаты.** Установлены диапазоны потенциалов протекания совмещенных катодных процессов в условиях без подачи воздуха и с подачей воздуха через газодиффузионный электрод. Показана возможность деполяризации кислородом воздуха катодного процесса с помощью газодиффузионного режима работы пористого графитового электрода. Для большего понимания влияния подачи воздуха на ход совмещенных катодных процессов построено суммарную и парциальные восстановления (восстановления кислорода и выделения водорода) поляризационные зависимости без подачи воздуха и при подаче воздуха в водном растворе 3 моль/дм³ NaCl. Полученные поляризационные зависимости доказывают, что подача воздуха в газодиффузионный электрод приводит к росту предельной плотности тока восстановления кислорода с 2 до 8 мА/см², что указывает на перспективу применения газодиффузионного катода

Научная новизна. Изменение природы катодного процесса позволяет значительно снизить разницу электродных потенциалов. Управляя скоростью подачи кислорода, можно препятствовать подводу ClO⁻ к поверхности катода.

Практическая значимость. Для области электрохимических производств заключается в совершенствовании электрохимического синтеза гипохлорита натрия за счет повышения выхода по току и снижение удельных расходов электроэнергии. При изменении природы катодного процесса выделения водорода на восстановление подведенного к границе катод-электролит кислорода, с помощью газодиффузионного катода будет решена проблема катодного восстановления ClO⁻ без загрязнения конечных растворов гипохлорита натрия.

Ключевые слова: восстановление кислорода, газодиффузионный электрод, электросинтез, деполяризация, гипохлорит натрия, вольт-амперная зависимость.

KINETICS OF COMBINED CATHODE PROCESSES IN AQUEOUS NaCl SOLUTION RUTKOVSKA K., TULSKYI H., HOMOZOV V., VORONA T.

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

Purpose. Investigation of the kinetics of combined cathode processes in the electrochemical synthesis of sodium hypochlorite. Intensification of the process of molecular oxygen reduction in aqueous NaCl solution to improve the electrochemical synthesis of sodium hypochlorite using a gas diffusion cathode. Investigation of the effect of the gas diffusion regime on the kinetics of cathode processes, determination of the ranges of potentials and current densities of combined cathode reactions.

Methodology. Cyclic voltammetry for the study of kinetic parameters of the cathode process using the MTech PGP-550M pulse potentiostat. Iodometric titration to determine the concentration of sodium hypochlorite.

Findings. Ranges of potentials of combined cathode processes in conditions without air supply and with air supply through a gas diffusion electrode the possibility of depolarization by air oxygen of the cathode process using the gas diffusion mode of operation of a porous graphite electrode is shown. Total and partial reductions (oxygen reduction and hydrogen evolution) polarization dependences without air supply and with air supply in an aqueous solution of 3 mol/dm³ NaCl are constructed to better understand the effect of air supply on the course of combined cathode processes. The obtained polarization dependences prove that the air supply to the gas diffusion electrode leads to an increase in the limiting density of the oxygen reduction current from 2 to 8 mA/cm², which indicates the prospect of using a gas-diffusion cathode.

Scientific novelty. Changing the nature of the cathode process can significantly reduce the difference in electrode potentials, and by controlling the oxygen supply rate, ClO⁻ can be impeded to the cathode surface.

Practical significance. For the field of electrochemical production, it consists in improving the electrochemical synthesis of sodium hypochlorite by increasing the current efficiency and reducing specific electricity consumption. By changing the nature of the cathode process of hydrogen evolution for the reduction of oxygen brought to the cathode-electrolyte interface using a gas diffusion cathode, the problem of cathode reduction of ClO⁻ will be solved without contamination of the final solutions of sodium hypochlorite.

Keywords: oxygen reduction, gas diffusion electrode, electrosynthesis, depolarization, sodium hypochlorite, current-voltage dependence.