

Г.Г. Тульский, проф., д-р техн. наук;  
Т.А. Белоус, асп.; О.Л. Матрунчик, асп.; М.П. Османова, асп.  
(НТУ "ХПИ", г. Харьков)

## **ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА АНОДА НА КИНЕТИКУ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

**Введение.** Пероксиуксусная кислота (ПОУК) относится к группе сильных окислителей и является источником активного кислорода. Используется как противомикробное средство для обработки медицинского оборудования, дезинфицирующее средство, пастеризатор на пивоваренных и винных заводах, в промышленности для синтеза эпоксидных соединений, и т. п.

При электролизе растворов карбоновых кислот и их солей на платиновом аноде возможно протекание нескольких конкурирующих реакций: выделение кислорода; реакция Кольбе; образование пероксидных соединений. На механизм этих реакций существенное влияние оказывают концентрация ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и наличие добавок, которые, встраиваясь в двойной электрический слой, меняют механизм и кинетику электродного процесса.

Известно, что роданиды тормозят процесс выделения кислорода [1] и в их присутствии полностью подавляется реакция Кольбе [2], что облегчает электрохимический синтез ПОУК [3]. Перспективной является замена платины на более доступные материалы, которые позволят повысить эффективность электрохимического синтеза.

Применение электрохимических технологий для получения ПОУК непосредственно на месте применения исключает потери целевого продукта в результате его хранения.

**Методика эксперимента.** Вольт-амперные зависимости получали с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

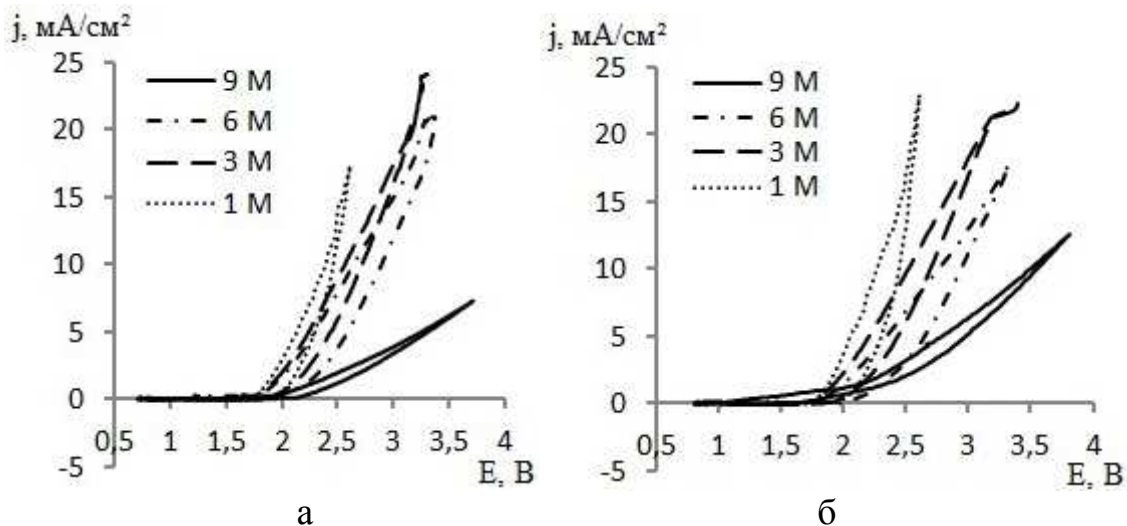
Поляризационные исследования проводили в электрохимической ячейке при температуре 18-22 °С. Анод: 1) платиновая пластина с рабочей поверхностью 1,32 см<sup>2</sup>; 2) металлическая пластинка с покрытием из свинца оксид (IV) с рабочей поверхностью 1 см<sup>2</sup>. В качестве вспомогательного электрода использовали платину. Электрод сравнения – хлорид-серебряный. Все значения потенциалов пересчитаны относительно водородного электрода.

Электролиты готовили из концентрированной уксусной кислоты марки «хч». рН растворов уксусной кислоты определяли на рН-150 М.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Для реализации анодного процесса были выбраны электродные материалы с высоким

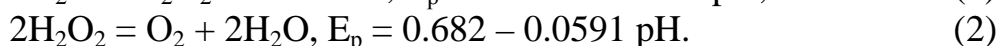
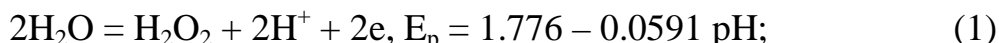
перенапряжением выделения кислорода – платина и свинец оксид (IV). Эти материалы обладают высокой стойкостью в исследуемых растворах.

На рис. 1 представлены анодные потенциодинамические зависимости, снятые на платиновом электроде в растворах уксусной кислоты без добавки (а) и с добавкой (б) роданида калия.



**Рисунок 1 – Анодные поляризационные зависимости на платине в растворах  $\text{CH}_3\text{COOH}$  без добавки (а) и с добавкой (б) роданида калия**

Подъём тока начинается при потенциалах выше 1,7 В (рис. 1, а) и сопровождается только выделением кислорода. В рассматриваемом диапазоне потенциалов этот процесс, возможно, протекает через образование пероксида водорода:



Значения равновесных потенциалов и рН для исследуемых растворов уксусной кислоты приведены в табл. 1.

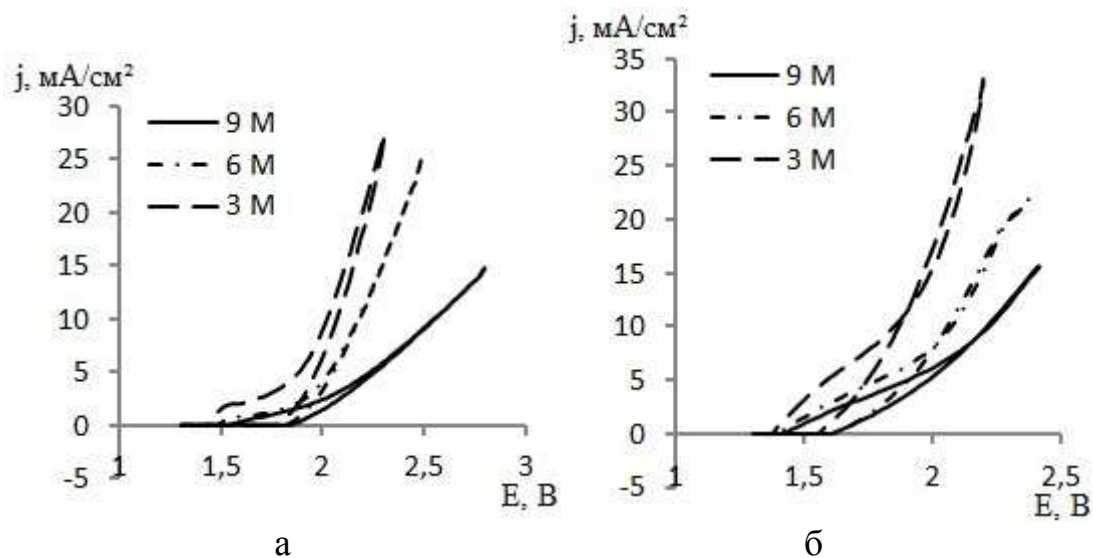
Известно, что платина является катализатором разложения пероксида водорода [1]. Поэтому единственным продуктом анодной реакции является  $\text{O}_2$ . С целью торможения выделения кислорода целесообразно проводить процесс электролиза в концентрированных растворах уксусной кислоты с добавкой промоторов образования перекисной группы.

Известно, что роданид калия тормозит процесс выделения кислорода, адсорбируясь на поверхности электрода. Поскольку скорость электрохимического процесса в растворах с добавкой возросла (рис. 1, б), можно утверждать, что добавление в раствор  $\text{KCNS}$  облегчает про-

течение образования пероксида водорода. Что и было подтверждено качественным анализом.

**Таблица 1 – Значения равновесных потенциалов с учетом pH**

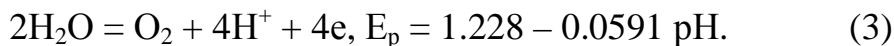
Концентрация CH <sub>3</sub> COOH, моль · дм <sup>-3</sup>	pH	$E_{H_2O/H_2O_2}^p$ , В	$E_{O_2/H_2O_2}^p$ , В	$E_{H_2O/O_2}^p$ , В
9	1,91	1,663	0,569	1,116
6	2,00	1,658	0,564	1,110
3	2,14	1,650	0,555	1,101
1	2,38	1,635	0,541	1,087



**Рисунок 2 – Анодные поляризационные зависимости на свинце оксид (IV) в растворах CH<sub>3</sub>COOH без добавки (а) и с добавкой (б) роданида калия**

На рис. 2 представлены анодные потенциодинамические зависимости, снятые на электроде из свинца оксид (IV) в растворах уксусной кислоты без добавки (а) и с добавкой (б) роданида калия.

Подъем тока начинается при потенциалах выше 1,4 В и сопровождается процессом выделения кислорода:



Подъем тока при потенциалах выше 1,7 В связан с совмещенным протеканием процессов (1) и (2).

Более положительные значения потенциалов обратного хода на анодах из свинца оксид (IV) в сравнении с прямым указывают на то, что десорбция роданида с поверхности оксидносвинцового электрода требует больших энергетических затрат чем адсорбция. Постепенное уменьшение разницы между адсорбцией и десорбцией при увеличении концентрации уксусной кислоты связано с конкурентной адсорбцией роданида и молекул CH<sub>3</sub>COOH.

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  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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  $\text{SCN}^-$ -ионами / Ш.Ш. Хидиров, Х.С. Хибиев // Электрохимия. – 2005. – Т.41. – С. 1319-1322.

3 Пат. 2216537 Россия, МПК<sup>7</sup> 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  $\text{SO}_2$ . Практическое внедрение сульфатнокислотного цикла сдерживается из-за отсутствия доступных каталитически активных электродных материалов и стойких протонпроводящих материалов для разделения катодного и анодного пространств.