

**К. С. РУТКОВСЬКА, А. Г. ТУЛЬСЬКА, І. В. СІНКЕВИЧ, О. Ю. БРОВІН, О. Ю. БІЛОЗЬОРОВ**

### **МЕТОДОЛОГІЯ АКТИВАЦІЇ ПОРИСТИХ ГРАФІТОВИХ ЕЛЕКТРОДІВ**

Для удосконалення існуючих процесів електрохімічного синтезу і створення нових електрохімічних технологій є розробка електродних матеріалів, що володіють високою електрокаталітичною активністю, стабільністю та повинні складатися з недефіцитних вихідних компонентів. Показана перспективність використання поруватих графітових електродів з каталітично активними покриттями платиною, оксидами вольфраму і молібдену. В якості основи електродів використовувався поруватий графіт. З метою інтенсифікації процесу проводили активацію графіту ПГ-50. Для збільшення каталітичної активності, а також питомої поверхні електрода на поверхню графітових електродів осаджували активний вуглець (АВ). Наступною стадією активації було нанесення на розвинену вуглецеву поверхню активуючих компонентів (платина і оксиди перехідних металів – RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>). Суттєвий вплив на електрохімічну активність катодів робить ступінь обгару вугілля в порах, що підвищується за рахунок збільшення числа просочень електродів розчином концентрованої азотної кислоти з випалом після кожного просочення. Наступний етап активації електроду – нанесення каталітично активного шару Pt, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> методом термічного розкладання. Метод повністю відповідає вимогам, що пред'являються до оксидно-металевих електродів для електролізу водних розчинів хлориду натрію. Крім того, метод дозволяє регулювати кількість активних добавок які наносяться. Випробування зносостійкості проводили в лабораторних умовах гравіметричним методом. Наведені дані дозволяють обґрунтувати технологічні параметри електролізу і прогнозувати тривалість роботи композиційного катодного покриття. При зносі покриття вище 40...45 % відбувається різке зростання потенціалу катоду, що вказує на необхідність зупинки електролізера і проведення робіт з нанесення активного композиційного покриття на графітову основу. По розрахункам струму обміну каталітично активні покриття розташувалися в наступний ряд АВ+RuO<sub>2</sub> > АВ+Pt > АВ+MoO<sub>3</sub> > АВ+WO<sub>3</sub> > АВ. Це вказує, що найбільшу каталітичну активність мають композиційні покриття на основі активованого вуглецю у суміші з RuO<sub>2</sub>.

**Ключові слова:** графітовий електрод, газодифузійний електрод, каталітичне покриття, активація, осадження, активні добавки.

**Е. С. РУТКОВСКАЯ, А. Г. ТУЛЬСКАЯ, И. В. СЕНКЕВИЧ, А. Ю. БРОВИН, А. Ю. БЕЛОЗЁРОВ**

### **МЕТОДОЛОГИЯ АКТИВАЦИИ ПОРИСТЫХ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

Для усовершенствования существующих процессов электрохимического синтеза и создания новых электрохимических технологий является разработка электродных материалов, обладающих высокой электрокаталитической активностью, стабильностью и должны состоять из дефицитных исходных компонентов. Показана перспективность использования пористых графитовых электродов с каталитически активными покрытиями платиной, оксидами вольфрама и молибдена. В качестве основы электродов использовался пористый графит. С целью интенсификации процесса проводили активацию графита ПГ-50. Для увеличения каталитической активности, а также удельной поверхности электрода на поверхность графитовых электродов осаждали активный углерод (АВ). Следующей стадией активации было нанесение на развитую углеродную поверхность активизирующих компонентов (платина и оксиды переходных металлов – RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>). Существенное влияние на электрохимическую активность катодов делает степень обгара угля в порах, что повышается за счет увеличения числа пропиток электродов раствором концентрированной азотной кислоты с обжигом после каждого пропитки. Следующий этап активации электрода - нанесение каталитически активного слоя Pt, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> методом термического разложения. Метод полностью соответствует требованиям, предъявляемым к оксидно-металлическим электродам для электролиза водных растворов хлорида натрия. Кроме того, метод позволяет регулировать количество активных добавок, которые наносятся. Испытания износостойкости проводили в лабораторных условиях гравиметрическим методом. Приведенные данные позволяют обосновать технологические параметры электролиза и прогнозировать продолжительность работы композиционного катодного покрытия. При износе покрытия выше 40...45 % происходит резкий рост потенциала катода, что указывает на необходимость остановки электролизера и проведения работ по нанесению активного композиционного покрытия на графитовую основу. По расчетам Потребляемый ток обмена каталитически активные покрытия расположились в следующий ряд АУ+RuO<sub>2</sub> > АУ+Pt > АУ+MoO<sub>3</sub> > АУ+WO<sub>3</sub> > АУ. Это указывает, что наибольшую каталитическую активность имеют композиционные покрытия на основе активированного углерода в смеси с RuO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** графитовый электрод, газодиффузионный электрод, каталитическое покрытие, активация, осаждение, активные добавки.

**K. S. RUTKOVSKA, A. G. TULSKAYA, I. V. SENKEVICH, A. Y. BROVIN, A. Y. BELOZEROV**

### **ACTIVATION OF POROUS GRAPHITE ELECTRODES**

The development of electrode materials is necessary to improve the existing processes of electrochemical synthesis and the creation of new electrochemical technologies. Electrode materials must have high electrocatalytic activity, stability and consist of deficient initial components.. Prospects for the use of porous graphite electrodes with catalytically active coatings of platinum, tungsten and molybdenum oxides are showed. Porous graphite was used as the basis of the electrodes. The activation of graphite PG-50 was carried out with the aim of intensifying the process. Active carbon (AH) was precipitated on the surface of graphite electrodes to increase the catalytic activity as well as the specific surface of the electrode.. The next stage of activation was the deposition of activating components onto the developed carbon surface (platinum and oxides of transition metals – RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>). A significant influence on the electrochemical activity of cathodes makes the degree of coal burnout in pores. The degree of burning increases by increasing the number of impregnations of the electrodes with a solution of concentrated nitric acid with roasting after each impregnation. The next stage of electrode activation is the deposition of a catalytically active layer of Pt, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> by the method of thermal decomposition. The method fully complies with the requirements for oxide metal electrodes for the electrolysis of aqueous solutions of sodium chloride. In addition, the method allows you to adjust the amount of active additives that are applied. Tests of wear resistance were performed under laboratory conditions by the gravimetric method. These data allow us to justify the technological parameters of electrolysis and predict the duration of the composite cathode coating. When the coating is worn above 40...45 %, a sharp increase in the cathode potential occurs. This indicates the need to stop the electrolyzer and work on the application of the active composite coating on a graphite base. According to calculations, the consumed exchange current of the catalytically active coatings is located in the next row AH+RuO<sub>2</sub> > AH+Pt > AH+MoO<sub>3</sub> > AH+WO<sub>3</sub> > AH. This indicates that composite coatings based on activated carbon mixed with RuO<sub>2</sub> have the highest catalytic activity.

**Keywords:** graphite electrode, gas diffusion electrode, catalytic coating, activation, deposition, active additives.

© Рутковська К. С., Тульська А. Г., Сінкевич І. В., Бровін О. Ю., Білозьоров О. Ю., 2019

**Вступ.** Одним із шляхів удосконалення існуючих електрохімічних виробництв і створення нових електрохімічних технологій є розробка електродних матеріалів, що володіють високою електрокаталітичною активністю, стабільністю та повинні складатися з недефіцитних вихідних компонентів. Важливою властивістю є також специфічність електрокаталітичної дії і селективне прискорення електродом-каталізатором даної електрохімічної реакції. Застосування каталізаторів на основі благородних металів для великомасштабного виробництва недоцільно через їхню дороговизну й дефіцитність.

В області технічного електролізу найбільш важливим завданням являються економія електроенергії, підвищення селективності, стабільності і зниження вартості електродів. Можливі два шляхи досягнення зазначеної мети. Удосконалення електролізерів і технологій існуючих способів електролізу. А також, шляхом заміни одного електродного процесу іншим з отриманням тих же або більш цінних продуктів електрохімічного синтезу [1]. Більш перспективним є другий шлях, який дозволить досягти докорінного поліпшення показників в частині зниження витрат електроенергії. Одним з таких шляхів є застосування кисневої (повітряної) деполяризації на пористих електродах [2]. Такий спосіб електролізу дає можливість отримувати більш високі концентрації водних розчинів гіпохлориту натрію при значно нижчих потенціалах катода, що має привести до різкого зниження напруги на електролізері в цілому.

Більшість зазначених вимог може бути задоволено при створенні електродів на основі вуглецевих матеріалів. Тому в електрохімічних процесах поширене використання електродного графіту у якості катодного матеріалу [3–5]. Такий електрод має добре розвинену реакційну поверхню, що дозволяє підвищити продуктивність процесу електролізу. Для підвищення продуктивності анодного процесу необхідно досліджувати вплив «активного вуглецю», нанесеного на поверхню пористого графіту для збільшення адсорбційної здатності. Вуглецеві нановолокна і нанотрубки мають на своїй поверхні велику кількість ненасичених зв'язків, що робить їх більш активними з хімічної точки зору в порівнянні з іншими вуглецевими матеріалами [6–8].

Для інтенсифікації електрохімічних процесів використовують різні типи пористих електродів. Виконаними раніше дослідженнями показано [2], що серед усіх видів графіту найбільш підходящим є графіт ПГ–50, що має високу (~50 %) і однорідну поруватість. Порівняно однорідна поруватість цього виду графіту дозволяє використати його для роботи в газодифузійному режимі.

**Методика.** В якості основи електродів використовували пористий графіт. Графіт випускається у вигляді циліндрів діаметром 100, 130, 155, 200, 230, 270, 300 мм і висотою 160–260 мм. Графіт ПГ–50 має високу хімічну стійкість в широкому діапазоні концентрацій. Його поруватість становить 50 %, що дозволяє використовувати його в якості основи газодифузійного електроду. Геометрія заготовок графіту

передбачає виготовлення електродів і електролізних осередків круглої форми.

При виробництві графіту марки ПГ–50 в шихту вводяться спеціальні пороутворюючі добавки, які при випалюванні та графітації випаровуються, що призводить до утворення великої кількості наскрізних макропор, що забезпечують розвинену поверхню. Властивості поруватого графіту ПГ–50 наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Властивості поруватого графіту ПГ–50

Показники	Параметри	
Густина, кг/м <sup>3</sup>	950...1100	
Поруватість, %	48...57	
Межа міцності при стисненні, 10 <sup>-6</sup> Н·м <sup>-2</sup>	8...14	
Модуль пружності, Н·м <sup>-2</sup>	1,1...1,5	
Питома теплоємність, Дж м <sup>-1</sup> ·ч <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	500 °С	0,29
	1500 °С	0,41
Коефіцієнт теплопровідності	500 °С	100,5
	1500 °С	53,6
Середній коефіцієнт термічного розширення, 1 К	500 °С	4,3
	1500 °С	5,7

Недоліком графіту є його інертність в електрохімічних процесах [9–11]. З метою інтенсифікації процесу проводили активацію графіту ПГ–50. Для збільшення каталітичної активності, а також питомої поверхні електрода на поверхню графітових електродів осаджували активний вуглець (АВ).

Наступною стадією активації було нанесення на розвинену вуглецеву поверхню активуючих компонентів (платина і оксиди перехідних металів – RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>).

Осадження АВ в порах і його активацію здійснювали за наступною методикою. Зразки з графіту ПГ–50 просочували під вакуумом 0,075–0,15 Па у розчині, що містить 800–1000 г/дм<sup>3</sup> цукру, до припинення газовиділення. З зовнішньої поверхні заготовки знімали плівку розчину фільтрувальної папером. Потім просочені електроди сушили до повного видалення вологи й далі нагрівали в електропечі до 300–400 °С. За цієї температури висаджений у порах графіту цукор перетворюється у вугілля. Обвуглювання вели до припинення газовиділення. Експериментально встановлено, що дворазова просочення графіту розчином полісахаридів з подальшим обвуглюванням дозволяє отримати заготовки з вмістом неактивного вуглецю в порах графіту 15–18 % від початкової ваги електрода.

У літературі наведено найбільш поширені методи активації вуглецю [7, 10], де в якості активатора при високій температурі застосовують водяну пару, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> і т.д. Високо активований вуглець також може бути отриманий при певній обробці неактивного вугілля концентрованої нітратної кислотою з подальшим випалюванням. Тому активування вуглецю в образах здійснювалося просоченням електродів з неактивним вуглецем концентрованої нітратної кислотою протягом 10 хвилин з наступним прожарю-

ванням в атмосфері азоту при температурі 1100...1150 К тривалістю в 30 хвилин. В цьому випадку процес активації зводиться до взаємодії між нітратною кислотою і продуктами її розкладання з поверхнею вуглецю і видалення неактивних плівок вуглеводнів з утворенням великої кількості макропор. Кислота і її продукти розпаду, що утворюються у великій кількості при високій температурі, є дуже сильними активаторами. Так як розчин кислоти при просочуванні проникає на всю глибину електрода, активування вуглецю відбувається у всьому обсязі пор.

Суттєвий вплив на електрохімічну активність катодів робить ступінь обгару вугілля в порах, що підвищується за рахунок збільшення числа просочень електродів розчином концентрованої азотної кислоти з випалом після кожного просочення. Як показали проведені досвіди, активність підвищується зі збільшенням ступеня обгару від 21 до 66 %. Підвищення ступеня обгару до 80 % приводить до погіршення характеристик електрода.

Наступним етапом активації електрода було нанесення каталітично активного шару Pt, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> методом термічного розкладання [7, 12]. Такий метод повністю відповідає вимогам, що пред'являються до малозношувальних оксиднометалевих електродів для електролізу водних розчинів хлориду натрію: можливість регулювання складу композиційного покриття в широкому діапазоні концентрацій компонентів. Крім того, метод дозволяє регулювати кількість активних добавок, що наносяться.

Для нанесення WO<sub>3</sub> на пористі графітові електроди їх просочували насиченим розчином вольфраму амонію, сушили до постійної ваги при температурі 370–380 К. Потім обробляли концентрованою хлорводневою кислотою для одержання з вольфраму амонію вольфрамової кислоти й сушили до постійної ваги. Таку обробку повторювали до нанесення необхідної кількості вольфрамової кислоти. Після цього електроди піддавали термічній обробці при 620–673 К. Зміст оксиду вольфраму визначали за різницею в масі активованих електродів і графітових матриць до обробки. Одержували електроди зі змістом WO<sub>3</sub> від 0,5 до 1,90 %.

Аналогічний метод застосовували для активації електродів оксидами молібдену. Для активації використали молібдат амонію – (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O. Після термообробки на електродах виявлене утворення не тільки MoO<sub>3</sub> але й деяка кількість продуктів його часткового відновлення, тобто утворилася, судячи з кольорів, молібденова синь, що представляє суміш оксидів молібдену, у яких ступінь його окислювання становить +5 й +6.

Активацію електродів платиною проводили шляхом просочення під вакуумом графітових електродів з активованим вугіллем у водяному розчині платинохлористоводневої кислоти з наступним сушінням і термічною обробкою в атмосфері водню при температурі 673 К. Одержували електроди зі змістом платини від 0,16 до 3 мг·см<sup>-1</sup>. Для активації електродів оксидами рутенію просочення електродів проводили в кислому розчині оксихлориду рутенію с наступною термічною обробкою на повітрі за температури 673–723 К. Вміст каталізатора в анодах в перерахунку на RuO<sub>3</sub> склав 0,07–2 мг·см<sup>-2</sup>.

Графітову основу, активовану АУ, просочують в розчині для отримання каталітично активного шару платини або оксиду металу. Склад розчинів наведено в табл. 2.

Таблиця 2 – Склад розчинів для нанесення активного оксиднометалевого покриття

Покриття	Компоненти розчину	Зміст компонентів, (г·дм <sup>-3</sup> )
Pt	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	100
	Ізопропиловий спирт	3...5
RuO <sub>2</sub>	Ru(OH)Cl <sub>3</sub>	130...150
	HCl	30...36
	Ізопропиловий спирт	3...5
MoO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub>	350...400
	NH <sub>4</sub> OH	10...16
WO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	350...400
	NH <sub>4</sub> OH	10...16

Після просочення графітовий катод знову піддають термічному розкладанню без доступу кисню при температурі 500...600 К. Це дозволяє отримати в порах катоду шар Pt, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> або WO<sub>3</sub>, відповідний розчину, в якому проводилася обробка.

Для визначення кінетичних параметрів процесу вище перелічені каталітичні покриття наносилися на електрод з полірованої платини з поверхнею 1 см<sup>2</sup>.

**Методика електрохімічних випробувань.** Дослідження кінетики відновлення кисню на пористих активованих графітовуглецевих катодах і виділення водню на різних катодних матеріалах проводили методом потенціодинамічних вимірів із застосуванням потенціостату ПІ-50-1.

Електрохімічна ячійка представляла U-образну посудину, розділену двома скляними діафрагмами для відділення католіту від аноліту. У між діафрагмовий простір подавали електроліт, протиток якого перешкоджав проникненню катодних продуктів електролізу в анодний простір. Досліджуваний електрод діаметром 20–26 мм і товщиною 4–5 мм укріплювався у касеті із фторопласту, що забезпечувало герметичність і можливість швидкої зміни електродів.

В якості електрода порівняння використовувався хлоридсрібний електрод. Ячійка й електрод порівняння термостатували в термостаті. При знятті гальваностатичних залежностей замірювання потенціалів проводилося з точністю до 1 мВ, причому потенціал електрода вважався сталим, якщо зміна його за 5 хвилин не перевищувала 1–2 мВ. Значення потенціалів у всіх випадках виражено у вольтах щодо нормального водневого електрода. При вивченні катодної деполаризації повітря подавали до тильної сторони електрода, що працює в газодифузійному режимі. Електродні процеси вивчали в 3 моль·дм<sup>-3</sup> розчині хлориду натрію при температурах від 20 до 80 °С.

Для пояснення особливостей механізму електродних процесів знімали циклічні вольтамперні залежності. Циклограми одержували на потенціостаті ПІ-50-1. Циклічні вольтамперні характеристики знімали від стаціонарного потенціалу в катодну область до потенціалів виділення водню, потім змінювали полярність і поляризували електрод в анодну область до

потенціалів розчинення металу або виділення кисню. Швидкість розгорнення від 1 до 40 мВ/с. Запис вольтамперної характеристики повторювали не менш 3-х разів.

Методика дослідження зносостійкості матеріалів. Дослідження зносостійкості проводили на зразках матеріалів у лабораторних умовах. Основним фактором, що визначає можливість використання пористого графіту ПГ-50 в якості катодного матеріалу, є його стійкість в хлоридних розчинах.

Зразки матеріалів випробовували гравіметричним й електрохімічним методами. Вагові випробування проводили в скляних колбах у розчині хлориду натрію. Для підтримки заданої температури колби термостатували. Зразки металевих сплавів випробовували шліфовані або в стані поставки. Найбільш перспективні з погляду застосування зразки матеріалів випробовували при накладенні катодної поляризації. Поруваті матеріали після випробувань промивали дистильованою водою, вимочували, змінюючи воду, до нейтральної реакції, сушили до постійної ваги. По втраті зразків у масі обчислювали ваговий показник швидкості показник швидкості:

$$K_g = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (1)$$

де  $K_g$  – ваговий показник швидкості зносу,  $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ ;  
 $\Delta m$  – втрати зразка в масі, г;  
 $S$  – площа зразка,  $\text{м}^2$ ;  
 $\tau$  – тривалість випробувань, години.

**Результати дослідження.** Кількість АУ, нанесеного за один цикл активації, становило 9...12  $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$  зразка ПГ-50. Зміст АУ в порах має суттєвий вплив на електрохімічний активність електродів. Зміст АУ підвищується за рахунок збільшення кількості просочень електродів розчином концентрованої нітратної кислоти з термічним розкладанням після кожної просочення.

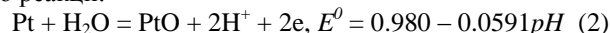
На підставі експериментальних даних було встановлено, що активність підвищується зі збільшенням вмісту АУ від 10 до 35  $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ . Збільшення вмісту АУ вище 40  $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$  призводить до погіршення характеристик електрода.

При оптимальному вмісті АУ близько 35...39  $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$  для вільного протікання реакції стає доступною найбільша частина поверхні електрода. Подальше збільшення кількості АУ призводить до вигорання дрібних пор, які надають розвинену поверхню поруватій структурі катоду.

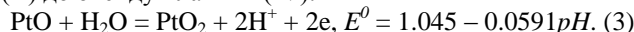
Для дослідження впливу активації поверхні ПГ-50 наступними речовинами Pt, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> і АУ їх наносилися на поліровану платину. Поляризаційні залежності, отримані в розчині 3 моль/дм<sup>-3</sup> хлориду натрію, при температурі 293 К показують, що всі, використані в якості активаторів, речовини каталізують процес виділення кисню в порівнянні з графітом.

Платина була обрана як матеріал, механізм і кінетика електродного процесів на якому в хлоридних розчинах добре вивчені. Отримані циклічні залежності на полірованій платині показують, що зростання анодної щільності струму відбувається при

$E > 0,7...0,8$  В. Такому зростанню щільності струму в хлоридном розчині відповідає формування на поверхні полірованої платини моношару оксиду платини (II) по реакції:



Кількість моно шарів PtO збільшується з ростом потенціалу. Максимум щільності струму доводиться на 1,05 В, що відповідає окисленню оксиду платини (II) до оксиду платини (IV):



При подальшій поляризації поверхня платинового електрода пасивується аж до потенціалів виділення кисню. Пік на зворотному ході циклічної залежності при 0,9 В викликаний відновленням оксидів на поверхні Pt електрода. При катодній поляризації, в діапазоні потенціалів відновлення кисню, електродні процеси відбуваються на поверхні платини.

При збільшенні вмісту АУ до 35  $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$  відбувається активація поверхні пор в обсязі графітового зразка. Збільшення вмісту активованого вугілля понад 39  $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$  призводить до зниження швидкості процесу за рахунок забивання дрібних пор графітового зразка і зниження робочої поверхні поруватого катоду, а також за рахунок збільшення гідрофобності покриття.

Для з'ясування можливості подальшої інтенсифікації катодного процесу після активації АУ вивчали вплив добавок, які мають іншу природу. Циклічні вольтамперні залежності показали, що при використанні платини починаючи з другого циклу циклічних досліджень процес протікає на окисленій платиновій поверхні. Тому для дослідження, крім платини, було обрано такі матеріали: оксиди рутенію, вольфраму і молібдену.

Кількість платини для активації було вибрано в діапазоні 1,8...2,1  $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ . Подальше збільшення вмісту платини не приводило до підвищення каталітичної активності катоду в досліджуваному процесі

Подальші дослідження спрямовані на вивчення каталітичної активності композиційних покриттів на основі активованого вугілля і RuO<sub>2</sub>. Дослідження впливу кількості діоксиду рутенію в композиційному покритті були проведені аналогічно дослідженням кількості платини.

Встановлено, що збільшення вмісту діоксиду рутенію в композиційному покритті до 1,8...2,1  $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$  сприяє зниженню анодного потенціалу. Подальше збільшення кількості RuO<sub>2</sub> в композиційному покритті не впливає на значення катодного потенціалу. Тому подальші дослідження проводилися в композиційному покритті складу: АУ – 35...39  $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ , RuO<sub>2</sub> – 1,8...2,0  $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Аналіз результатів по дослідженню каталітичної активності оксиднометалічних покриттів газодифузійних катодів показав, що композиції АУ+WO<sub>3</sub> і АУ+MoO<sub>3</sub> виявляють більш низьку активність виділення кисню в розчинах хлориду натрію, ніж композиції АУ+Pt, АУ+RuO<sub>2</sub>.

Збільшення вмісту каталітично активних добавок в зразках графітових електродів призводило до зростання каталітичної активності катодів до досягнення

максимального значення. Встановлено кількість добавок, які відповідають максимальним значенням каталітичної активності, ( $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ): активоване вугілля – 35...39;  $\text{WO}_3$  – 3,8...4,0; Pt – 1,8...2,0;  $\text{MoO}_3$  – 13...15;  $\text{RuO}_2$  – 1,8...2,1.

Для технічної реалізації процесу важливе значення має стійкість застосовуваних анодних матеріалів в концентрованих розчинах хлориду натрію.

Випробування зносостійкості проводили в лабораторних умовах. Для дослідження використовували зразки поруватого графіту ПГ–50, активовані і активовані композиціями  $\text{AU}+\text{Pt}$ ,  $\text{AU}+\text{RuO}_2$ ,  $\text{AU}+\text{WO}_3$ ,  $\text{AU}+\text{MoO}_3$ . Результати випробувань зносостійкості досліджуваних електродних матеріалів стійкості графіту ПГ–50 гравіметричним методом в діапазоні концентрацій  $\text{NaCl}$  і з урахуванням подачі повітря наведені в табл. 3.

Наведені дані показують, що збільшення температури призводить до зростання зносу композиційного покриття. Найбільш істотний знос відповідає температурі 298 К. Отримані результати дозволяють обґрунтувати технологічні параметри електролізу і прогнозувати тривалість роботи композиційного покриття.

При зносі покриття вище 40...45 % відбувається різке зростання потенціалу анода, що вказує на необхідність зупинки електролізера і проведення робіт з нанесення активного композиційного покриття на графітову основу.

Таблиця 3 – Вплив концентрації  $\text{NaCl}$  і подачі повітря на зносостійкість газодифузійного електроду

Вид електроду	Умови випробувань		Тривалість випробувань, ч	Ваговий показник швидкості зносу, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$
	Концентрація $\text{NaCl}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Температура, К		
ПГ–50	3	290...298	240	0,004...0,005
ПГ–50, АВ+ Pt				0,009...0,011
ПГ–50, АВ+ $\text{RuO}_2$				0,01...0,012
ПГ–50, АВ+ $\text{MoO}_3$				0,044...0,052
ПГ–50, АВ+ $\text{WO}_3$				0,017...0,02

**Висновки.** Обґрунтовано склад активних покриттів газодифузійних електродів, які забезпечують максимальне зниження потенціалу електрода, його високу електропровідність і зносостійкість.

По розрахункам стуму обміну каталітично активні покриття розташувалися в наступний ряд  $\text{AB}+\text{RuO}_2 > \text{AB}+\text{Pt} > \text{AB}+\text{MoO}_3 > \text{AB}+\text{WO}_3 > \text{AB}$ . Це вказує, що найбільшу каталітичну активність мають композиційні покриття на основі активованого вуглецю у суміші з  $\text{RuO}_2$ . На підставі отриманих результатів, найбільш перспективними для подальших досліджень обрані аноди на основі ПГ–50 з композиціями  $\text{AU}+\text{Pt}$  і  $\text{AU}+\text{RuO}_2$ .

Для проведення електролізу з метою отримання водню з мінімальною витратою електроенергії в якос-

ті анода рекомендується графітова основа, активована композицією  $\text{AU}$  ( $35\text{...}39 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ) +  $\text{RuO}_2$  ( $1,8\text{...}2,1 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ).

#### Список літератури

1. Гиренко Д. В., Николенко Н. В., Величенко А. Б. Электролиз разбавленных растворов  $\text{NaCl}$  в присутствии гидрокарбоната натрия в электролизере с диафрагмой // *Вопр. химии и хим. технологии*. 2015. № 3. С. 4–9.
2. Рутковська К. С., Тульський Г. Г., Сінкевич І. В., Артеменко В. М. Застосування газодифузійного катоду в електрохімічному синтезі гіпохлориту натрію. Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. Харків: НТУ «ХПІ». 2018. № 39 (1271). С. 23–26.
3. Гиренко Д. В., Пилецкая А. А., Величенко А. Б. Электролиз низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с неразделенным электродным пространством. Влияние концентрации  $\text{NaCl}$  // *Вопр. химии и хим. технологии*. 2013. № 3. С. 199–204.
4. Kushmyruk A. I., Kosohin O. V., Linyucheva O. V., Reveko V. A., Miroschnichenko Yu. S. Electrochemical behavior of porous titanium electrodes in phosphoric acid. *Materials Science*. 2015, vol. 51, no. 3, pp. 429–435.
5. Kushmyruk A. I., Linyucheva O. V., Kosohin O. V., Miroschnichenko Yu. S., Kushmyruk T. S. Electrochemical Behavior of Porous Titanium Structures in Phosphoric Acid in the Presence of Ions of Copper (II). *Materials Science*. 2017, vol. 52, no. 5, pp. 675–679.
6. Воробец В. С., Колбасова И. Г., Линючева О. В., Карпенко С. В., Алонцева В. В. Синтез и электрокаталитические свойства наноструктурных пленок на основе  $\text{TiO}_2\text{-Nd}$ . Хімія, фізика та технологія поверхні. 2016. Т. 6, № 1. С. 59–64.
7. Бервицкая О. С., Полищук Ю. В. Композиционные покрытия никель углеродный материал. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph*. Kyiv: KNUITD. 2016, pp. 122–126.
8. 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, no 157, pp. 952–958.
9. Saldan I., Dobrovetska O., Sus L., Makota O., Pereviznyk O., Kuntiy O. Electrochemical synthesis and properties of gold nanoparticles. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, vol 22, no 3, pp. 637–656.
10. Saldan I., Girella A., Milanese C., Fratini E., Dobrovetska O., Levchuk I., Kuntiy O. Size and distribution of palladium nanoparticles electrodeposited on graphite. *Functional materials*. 2018, vol. 25, no1, pp 82–87.
11. Gupta S., Zhao S., Ogoke O. Lin Y., Xu H., Wu G. Engineering Favorable Morphology and Structure of Fe-N-C Oxygen-Reduction Catalysts through Tuning of Nitrogen/Carbon Precursors. *ChemSusChem*. 2017, vol 10, no 4, pp. 774–785.
12. Chen Y., Ji S., Wang Y., Dong J., Chen W., Li Z., Shen R., Zheng L., Zhuang Z., Wang D., Li Y. Isolated single iron atoms anchored on N-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*. 2017, vol. 56, no 24, pp. 6937–6941.

#### References (transliterated)

1. Girenko D. V., Nikolenko N. V., Velichenko A. B. Elektroliz razbavlenykh rastvorov  $\text{NaCl}$  v prisutstvii gidrokarbonata natriya v elektrolizere s diafragmoy [The electrolysis of dilute  $\text{NaCl}$  solutions in the presence of sodium hydrocarbonate in an electrolytic cell with a diaphragm]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2015, no. 3, pp. 4–9.
2. Rutkovska K. S., Tulsy G. G., Sinkevich I. V., Artemenko V. M. Zastosuvannya gazodifuzijnogo katodu v elektrohimiichnomu sintezi gipohloritu natriyu. [Application of a gas diffusion cathode in electrochemical synthesis of sodium hypochlorite] *Visnyk NTU "KhPI" Seriya: Himiya, himichna tekhnologiya ta ekologiya* [Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and ecology], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2018, no 39 (1271), pp. 23–26.
3. Girenko D. V., Piletska A. O., Velichenko A. B. Elektroliz nizkokontsentryrovannykh rastvorov khlorida natriya v elektrolizere s nerazdelennym elektrodnyim prostranstvom. Vliyaniye kontsentratsii  $\text{NaCl}$  [Electrolysis of sodium chloride dilute solutions

- in an undivided cell. NaCl concentration influence]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2013, no. 3, pp. 199–204.
4. Kushmyruk A. I., Kosohin O. V., Linyucheva O. V., Reveko V. A., Miroshnichenko Yu. S. Electrochemical behavior of porous titanium electrodes in phosphoric acid. *Materials Science*. 2015, vol.51, no.3, november., pp. 429–435.
  5. Kushmyruk A. I., Linyucheva O. V., Kosohin O. V., Miroshnichenko Yu. S., Kushmyruk T. S. Electrochemical Behavior of Porous Titanium Structures in Phosphoric Acid in the Presence of Ions of Copper (II). *Materials Science*. 2017, vol. 52, no.5, pp. 675–679.
  6. Vorobec V. S., Kolbasova I. G., Linyucheva O. V., Karpenko S. V., Alonceva V. V. Sintez i ehlektrokataliticheskie svojstva nanostrukturnykh plenok na osnove TiO<sub>2</sub>-Nd [Synthesis and electrocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-Nd nanostructured films]. *Chemistry, physics and surface technology*. 2016, vol. 6, №1, pp. 59–64.
  7. Bervickaya O. S., Polishchuk Y. V. Kompozicionnye pokrytiya nikel' uglerodnyj material [Composite nickel coatings carbon material]. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry: Monograph*. Kyiv: KNUTD. 2016, pp. 122–126.
  8. Staser J. A., Gorensk M. B., Weidner J. W. Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer. *Journal of the Electrochemical Society*. 2010, vol. 6, no 157, pp. 952–958.
  9. Saldan I., Dobrovetska O., Sus L., Makota O., Pereviznyk O., Kuntiyi O. Electrochemical synthesis and properties of gold nanomaterials. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, vol 22, no 3. pp. 637–656.
  10. Saldan I., Girella A., Milanese C., Fratini E., Dobrovetska O., Levchuk I., Kuntiyi O. Size and distribution of palladium nanoparticles electrodeposited on graphite. *Functional materials*. 2018, vol. 25, no1, pp 82–87..
  11. Gupta S, Zhao S, Ogoko O, Lin Y, Xu H, Wu G. Engineering Favorable Morphology and Structure of Fe-N-C Oxygen-Reduction Catalysts through Tuning of Nitrogen/Carbon Precursors. *ChemSusChem*. 2017, vol 10, no 4, pp. 774–785.
  12. Chen Y., Ji S., Wang Y, Dong J., Chen W., Li Z., Shen R., Zheng L., Zhuang Z., Wang D., Li Y. Isolated single iron atoms anchored on N-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie International Edition*. 2017, vol. 56, no 24, pp. 6937–6941.

Надійшла (received) 2.02.2019.

### *Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors*

**Рутковська Катерина Сергіївна (Rutkovskaya Ekaterina Sergeevna, Rutkovska Kateryna Sergeyevna)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0460-1906>; e-mail: [rutkovskaya9@gmail.com](mailto:rutkovskaya9@gmail.com).

**Тульська Альона Геннадіївна (Tul'skaya Al'ena Gennadiyevna, Tul'skaya Alena Gennadiyevna)** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3982-6996>; e-mail: [fuel.khpi@gmail.com](mailto:fuel.khpi@gmail.com).

**Сінкевич Ірина Валеріївна (Senkevich Irina Valerievna, Senkevich Irina Valerievna)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технологія переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6089-0266>; e-mail: [ivsaam@gmail.com](mailto:ivsaam@gmail.com).

**Бровін Олександр Юрійович (Brovin Aleksandr Yurievych, Brovin Aleksandr Yurievych)** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9064-1199>; e-mail: [postbox.brovin@gmail.com](mailto:postbox.brovin@gmail.com).

**Білозьоров Олександр Юрійович (Belozerov Aleksandr Yurievych, Belozerov Aleksandr Yurievych)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; м. Харків, Україна; e-mail: [leshuy.alex@gmail.com](mailto:leshuy.alex@gmail.com).