Сопротивление пористых пленок, сформированных в электролитах, содержащих фторид-ионы меньше на порядок, чем у барьерных пленок. Значение емкости барьерного слоя наоборот уменьшается с повышением напряжения анодирования (рис. 4.2), указывая на увеличение толщины оксида.

Таким образом, использование электрохимического моделирования позволило выделить и рассчитать в исследуемых анодных оксидах ниобия электрические параметры, соответствующие различным слоям покрытия, изучить особенности структуры и морфологии синтезированных оксидных пленок ниобия.

ЛИТЕРАТУРА

1 Получение нанопористого оксида ниобия / Б. И. Байрачный, Л. В. Ляшок, И. А. Токарева // Перспективные материалы. — 2014. — № 2. — С. 66–70.

2. Poinern G., Ali N., Fawcett D. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development // Materials. – 2011. – Vol. 4, № 3. – P. 487-526

3. Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? // Materials Science and Engineering B. – 2007. – Vol. 139. – P. 1–23.

4. Ou J.Z., Rani R.A., Ham M.H. Elevated temperature anodized Nb_2O_5: a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies // Acsnano. – 2012. – Vol. 6, № 5. – P. 4045–4053.

УДК 621.35

Е.С. Рутковская, асп., И.Х. Шахин, кан. тех. наук, доц.,
С.А. Лещенко, кан. тех. наук, доц., Я.Ф. Михайлов, студ.
НТУ “ХПИ”, Харьков

АКТИВАЦИЯ ГРАФИТА В ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Введение. Одним из путей усовершенствования существующих электрохимических производств и создание новых технологий является разработка электродных материалов, обладающих высокой электрокаталитической активностью, стабильностью и должны состоять из недефицитных исходных компонентов. Также важным свойством является селективное ускорение электродом-катализатором данной электрохимической реакции.

В области технического электролиза наиболее важной задачей являются экономия электроэнергии, повышение селективности, стабильности и снижение стоимости электродов.

Большинство указанных требований может быть удовлетворено при создании электродов на основе углеродных материалов. Поэтому в электрохимических процессах распространено использование графита в качестве катодного материала.

Для интенсификации электрохимических процессов используют различные типы пористых электродов. Выполненными ранее исследованиями показано, что среди всех видов графита наиболее подходящим является графит ПГ-50, который имеет высокую (~50 %) и однородную пористость [1]. Сравнительная однородная пористость этого вида графита позволяет использовать его для работы в газодиффузионном режиме.

Для промышленного производства наибольший интерес представляют неплатиновые электрокатализаторы. Поэтому исследования были направлены на изучение возможности активации графитовой поверхности материалами на основе активного углерода.

Методика. В качестве основы электродов использовался пористый графит. Графит выпускается в виде цилиндров диаметром 100, 130, 155, 200, 230, 270, 300 мм и высотой 160–260 мм. Графит ПГ-50 обладает высокой химической стойкостью в широком диапазоне концентраций. Геометрия заготовок графита предусматривает изготовление электродов и электролизных ячеек круглой формы.

Недостатком графита является его инертность в электрохимических процессах. 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 (АУ) [1].

Следующей стадией активации было нанесение на развитую углеродную поверхность активирующих компонентов (платина и оксиды переходных металлов – RuO_2, MoO_3, WO_3).

Осаждение АУ в порах и его активацию осуществляли по следующей методике. Образцы из графита ПГ-50 пропитывали под вакуумом 0,075–0,15 Па в растворе, содержащем 800–1000 г/дм^3 сахара, до прекращения газовыделения. С внешней поверхности заготовки снимали пленку раствора фильтровальной бумагой. Затем пропитанные электроды сушили до полного удаления влаги и нагревали в электропечи до 300–400 °С. Обугливание производили до полного прекращению газовыделения. Экспериментально

установлено, что двукратная пропитка графита раствором полисахаридов с последующим обугливанием позволяет получить заготовки с содержанием неактивного углерода в порах графита 15–18 % от исходного веса электрода. В литературе описаны различные методы активации углерода, где в качестве активатора при высокой температуре применяют водяной пар, CO_2, NH_3, SO_2 и т.д. Активный углерод также может быть получен при определенной обработке неактивного угля концентрированной азотной кислотой с последующим обжигом. Поэтому активации углерода в образцах осуществлялось пропиткой электродов с неактивным углеродом концентрированной азотной кислотой в течение 10 минут с последующим прокаливанием в атмосфере азота при температуре 1100...1150 К длительностью 30 минут. В этом случае процесс активации сводится к взаимодействию между азотной кислотой и продуктами ее разложения с поверхностью углерода и удаления неактивных пленок углеводородов с образованием большого количества макропор. Кислота и ее продукты распада, образующиеся в большом количестве при высокой температуре, очень сильными активаторами. Так как раствор кислоты при пропитке проникает на всю глубину электрода, активации углерода происходит во всем объеме пор.

Существенное влияние на электрохимическую активность катодов делает степень обжига угля в порах, что повышается за счет увеличения числа пропиток электродов раствором концентрированной азотной кислоты с обжигом после каждого пропитки. Как показали проведенные опыты, активность повышается с увеличением степени обжига от 21 до 66 %. Повышение степени обжига до 80 % приводит к ухудшению характеристик электрода.

Следующим этапом активации электрода было нанесение каталитически активного слоя Pt, RuO_2, MoO_3, WO_3 методом термического разложения [2]. Такой метод полностью соответствует требованиям, предъявляемым к малоизнашиваемым оксидно-металлическим электродам: возможность регулирования состава композиционного покрытия в широком диапазоне концентраций компонентов, достаточно высокая устойчивость в условиях электролиза, стабильное значение потенциала при длительной эксплуатации, механическая прочность и высокая степень сцепления с основанием, высокая электропроводность. Кроме того, метод позволяет регулировать количество активных добавок, которые наносятся.

Графитовую основу, активированную АУ, пропитывают в растворе для получения каталитически активного слоя платины или оксида металла. Состав растворов приведен в табл. 1.

Таблица 1 – Состав растворов для нанесения активного оксиднометаллического покрытия

Покрытие	Компоненты раствора	Содержание компонентов, ($г \cdot дм^{-3}$)
Pt	H_2PtCl_6 Изопропиловый спирт	100 3…5
RuO_2	$Ru(OH)Cl_3$ HCl Изопропиловый спирт	130...150 30...36 3...5
MoO_3	$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ NH_4OH	350...400 10...16
WO_3	$(NH_4)_2WO_4$ NH_4OH	350...400 10...16

После пропитки графитовый катод снова подвергают термическому разложению без доступа кислорода при температуре 500...600 К. Это позволяет получить в порах катода слой Pt, RuO_2, MoO_3 или WO_3, соответствующий раствора, в котором проводилась обработка.

Результаты исследования. Исследовалась стойкость пористого графита ПГ-50, а также газодиффузионных графитовых анодов, активированных АУ и композициями АУ+Pt, АУ+RuO_2, АУ+MoO_3, АУ+WO_3.

Пористые материалы после испытаний промывали дистиллированной водой, вымачивали, меняя воду до нейтральной реакции, сушили до постоянного веса. Используя значение убыли массы образцов вычисляли весовой показатель скорости износа:

$$K_в = \frac{\Delta m}{S \cdot t},$$

где: Δm – потери образца в массе, г;

S – площадь образца, $м^2$;

t – длительность испытаний, часы.

Результаты испытаний износостойкости исследуемых электродных материалов устойчивости графита ПГ-50, гравиметрическим методом с концентрацией NaCl 3 $моль \cdot дм^{-3}$ и с учетом подачи воздуха приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Влияние концентрации NaCl и подачи воздуха на износостойкость газодиффузионного электрода

Вид электрода	Условия испытаний		Продолжительность испытаний, ч	Массовый показатель скорости износа, $г·м^{-2}·ч^{-1}$
	Концентрация NaCl, $моль·дм^{-3}$	Температура, К		
ПГ–50	3	290	240	0,004...0,005
ПГ–50, АВ+ Pt				0,009...0,011
ПГ–50, АВ+RuO_2				0,01...0,012
ПГ–50, АВ+MoO_3				0,044...0,052
ПГ–50, АВ+ WO_3				0,017...0,02

Приведенные данные позволяют обосновать технологические параметры электролиза и прогнозировать продолжительность работы композиционного покрытия.

Выводы. По расчетам потребляемый ток обмена каталитически активные покрытия расположились в следующий ряд АВ+RuO_2 > АВ+Pt > АВ+MoO_3 > АВ+WO_3 > АВ. Это указывает, что наибольшую каталитическую активность имеют композиционные покрытия на основе активированного углерода в смеси с RuO_2.

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. Tulskiy G. Electrochemical synthesis of hydrogen with depolarization of the anodic process / G. Tulskiy, A. Tulskaya, L. Skatkov, V. Gomozov, S. Deribo // Electrochemical Energy Technology. – De Gruyter, 2016. – № 2. P. 13–16.