

УДК 621.35

*Г. Г. ТУЛЬСКИЙ, А. А. ТЕРЕЩЕНКО, А. Г. ТУЛЬСКАЯ, И. С. БЕРЕЗОВСКИЙ***ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СВОЙСТВА
ГАЗОДИФфуЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА**

Досліджено процес електровідновлення кисню до пероксиду водню в кислих розчинах із застосуванням газодифузійного електрода. Швидкість накопичення пероксиду водню визначається в більшій мірі швидкістю подальшого відновлення H_2O_2 до води, яка в свою чергу залежить від концентрації перекису і катіонів водню в обсязі електрода. Обґрунтовано вибір матеріалу робочого електрода при електрохімічному синтезі H_2O_2 . Для досліджень був обраний газодифузійний електрод, який складається з вуглецевого матеріалу з нанесеним на його поверхню катализатором. В якості каталітично активних покриттів в даній роботі були використані наступні матеріали: RuO_2 , MoO_3 , WO_3 і активний вуглець (АВ).

Ключові слова: газодифузійний електрод, пероксид водню, електрохімічний синтез, катализатор, анодний процес, активний вуглець (АВ).

Исследован процесс электровосстановления кислорода до пероксида водорода в кислых растворах с применением газодиффузионного электрода. Скорость накопления пероксида водорода определяется в большей мере скоростью дальнейшего восстановления H_2O_2 до воды, которая в свою очередь зависит от концентрации перекиси и катионов водорода в объеме электрода. Обоснован выбор материала рабочего электрода при электрохимическом синтезе H_2O_2 . Для исследований был выбран газодиффузионный электрод, состоящий из углеродного материала с нанесенным на его поверхность катализатором. В качестве каталитически активных покрытий в данной работе были использованы следующие материалы: RuO_2 , MoO_3 , WO_3 и активный углерод (АУ).

Ключевые слова: газодиффузионный электрод, пероксид водорода, электрохимический синтез, катализатор, анодный процесс, активный углерод (АУ).

The process of electrochemical reduction of oxygen to hydrogen peroxide in acidic solutions with the use of electron-gas diffusion electrode. The rate of accumulation of hydrogen peroxide is determined to a greater extent the further recovery rate of H_2O_2 to water which in turn, depends on the concentration of hydrogen peroxide and cations in the bulk of the electrode. The choice of the working electrode material in the electrochemical synthesis of H_2O_2 . Substantiated structure of gas diffusion electrode active coatings that provide the maximum reduction in electrode potential, its high electrical conductivity and durability. Substantiated structure of gas diffusion electrode active coatings that provide the maximum reduction in electrode potential, its high electrical conductivity and durability. For selected studies was a gas diffusion electrode composed of carbon material coated with catalyst on its surface. RuO_2 , MoO_3 , WO_3 and active carbon (AC): The following materials were used as catalytically active coating in the paper.

Keywords: a gas diffusion electrode, hydrogen peroxide, electrochemical synthesis, catalyst, anodic process, active carbon (AC).

Введение. Одним из наиболее распространенных и экологически чистых реагентов, которые применяются во многих областях человеческой деятельности, является пероксид водорода, так как при его разложении получают «активный» кислород и вода. Интерес к электрохимическому способу получения H_2O_2 проявляется уже давно. В качестве материала для данного типа электродов большой интерес представляет пористый графит, который позволяет реализовать депляризацию катодного процесса с получением пероксида водорода. Такой электрод обладает хорошо развитой реакционной поверхностью, что позволит повысить производительность процесса электролиза и высокой каталитической активностью протекания целевого процесса [1].

Изучение кинетики электродного процесса позволит обосновать технологические параметры электрохимического синтеза пероксида водорода.

Методика. Электроды были изготовлены из графита марки ПГ-50, он обладает высокой химической стойкостью в растворах сульфатной кислоты в широком диапазоне концентраций. Пористость составляет

50 %, что позволяет использовать его в качестве основы газодиффузионного анода.

С целью интенсификации процесса, проводили активацию поверхности электродов. Для увеличения каталитической активности, а также удельной поверхности электрода в порах графитовых электродов осаждали активный углерод (АУ).

Затем на развитую поверхность наносили небольшое количество катализаторов путем пропитки в растворах соединений Mo , W , Ru и Pt . После пропитки электрод подвергают термическому разложению без доступа кислорода при температуре 500...600 К. Это позволяет получить в порах электрода слой MoO_3 , WO_3 , RuO_2 или Pt .

Осаждение АУ в порах и его активацию осуществляли по следующей методике. Образцы из графита ПГ-50 пропитывали под вакуумом 1,3...2,6 кПа в растворе, содержащем 800...1000 $кг\cdot м^{-3}$ полисахаридов, до прекращения газовой выделения. С наружной поверхности заготовки снимали пленку раствора фильтровальной бумагой. Затем пропитанные электроды сушили до полного удаления влаги и нагревали в печи

до 600...700 К. При этой температуре высаженные в порах графита полисахариды превращаются в уголь. Обугливание вели до прекращения газовой выделенной. Экспериментально установлено, что двукратная пропитка графита раствором полисахаридов с последующим обугливанием позволяет получить заготовки с содержанием неактивного углерода в порах графита 15...18 % от начального веса электрода.

Активирование углерода в образцах осуществлялось пропиткой электродов с неактивированным углеродом концентрированной нитратной кислотой в течение 10 минут с последующим прокаливанием в атмосфере азота при температуре 1100...1150 К длительностью в 0,5 ч.

Данный метод активации поверхности электродов позволяет получить высокую каталитическую активность, механическую прочность и высокую степень сцепления с основой, возможность регулирования состава композиционного покрытия и его толщины в широком диапазоне, стабильное значение потенциала при длительной эксплуатации.

Вольтамперные измерения проводили на образцах из пористого графита марки ПГ-50, покрытых композиционным каталитически активным покрытием. Электроды имели форму цилиндра диаметром 20 мм и толщиной 5 мм. Они вставлялись в специальный токоподвод, состоящий из токоподводящей трубки с приваренным держателем образцов. Образцы в держателе фиксировались накидной гайкой. Материал токоподвода – титан с защитным покрытием из фторопласта. Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата ПШ-50-1.1 с применением ячейки ЯСЕ-2 и варьированием скорости развертки потенциала в диапазоне от 1 до 5 мВ·с⁻¹. Электродные потенциалы пересчитаны относительно нормального водородного электрода.

Экспериментальная часть. Для исследования кинетики анодного процесса RuO₂, MoO₃, WO₃ и АУ наносились на полированную платину.

Поляризационные зависимости, полученные в растворе 1 моль·дм⁻³ сульфатной кислоты, при температуре 293 К. По каталитической активности исследованные анодные материалы можно расположить в следующий ряд Pt > RuO₂ > MoO₃ > WO₃ > активированный уголь (рис. 1). Все поляризационные зависимости, полученные на исследуемых анодных материалах, имеют тафелевский участок до 1500 А·м⁻². Коэффициент *b* тафелевского уравнения на этом участке составил 65...70 мВ. Учёт омических составляющих для приведенных поляризационных зависимостей на всем исследованном диапазоне плотностей тока поверхности электродов (до 4300 А·м⁻²) показал, что

лимитирующей является электрохимическая стадия. Подтверждением омической природы этих составляющих анодного потенциала является их линейная зависимость в координатах ток – падение замеренного напряжения между анодом и электродом сравнения.

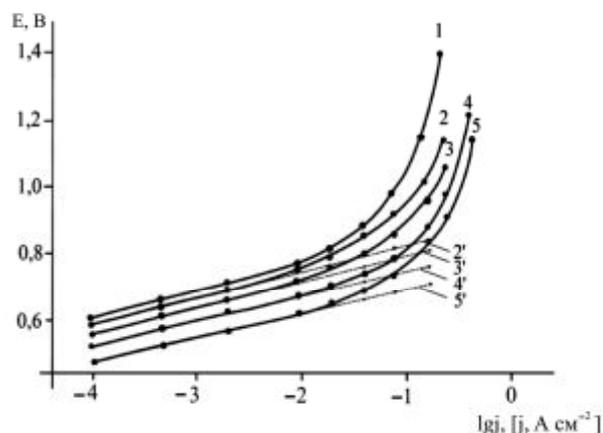


Рис. 1 – Анодные поляризационные зависимости в растворе 1 моль·дм⁻³ H₂SO₄ при 293 К: 2', 3', 4', 5' – с учетом омических составляющих; 1, 2, 3, 4 – без учета омических составляющих; 1 – активированный уголь, 2 – WO₃, 3 – MoO₃, 4 – RuO₂, 5 – Pt.

Омическое сопротивление растет в ряду Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃ в соответствии с данными об электрической проводимости этих веществ. Измерение омической составляющей для неактивированных графитовых электродов и электродов, активированных активным углем, не позволило получить результаты с хорошей воспроизводимостью и поэтому они не приведены на рисунке 1. Полученные результаты показывают, что использование Pt и RuO₂ не дает существенных отличий в сравнении с MoO₃ и WO₃. Поэтому дальнейшие исследования целесообразно проводить на электродах, изготовленных из пористой токоподводящей основы (ПГ-50) с каталитически активными покрытиями MoO₃ и WO₃.

Каталитическая активность WO₃ обусловлена формированием нестехиометрических соединений системы WO_{2,1} – WO_{2,95}, активность MoO₃ обусловлена формированием нестехиометрических оксидов системы MoO_{2,75} – MoO_{2,76}. С целью повышения каталитической активности в состав оксидно-металлического покрытия вводился активированный уголь (АУ) по методике, описанной в работе [2].

Анализ результатов по исследованию каталитической активности оксиднометаллических покрытий газодиффузионных анодов показал, что композиции АУ + WO₃ и АУ + MoO₃ проявляют более высокую активность, в сравнении с покрытиями из индивидуальных MoO₃ и WO₃. Окончание тафелевского участка поляризационных зависимостей приходится на потен-

циалы, при которых повышается стехиометричность оксидов молибдена и вольфрама. С ростом стехиометричности этих оксидов резко возрастает их сопротивление, что ограничивает область потенциалов, где применение этих оксидов может быть эффективно.

Полученные поляризационные зависимости подтвердили ранее сделанные предположения об активности оксидов WO_3 и MoO_3 за счёт образования оксидов нестехиометрического состава в области потенциалов до 0,6 В.

Исследования износостойкости электродов проводили гравиметрическим и электрохимическим мето-

дами. Для исследования использовали образцы пористого графита ПГ-50, неактивированные и активированные композициями $AU + Pt$, $AU + RuO_2$, $AU + WO_3$, $AU + MoO_3$. Испытания проводились по следующей методике. Электрод закрепляли в специальной фторопластовой кассете. Заданный потенциал выдерживали в течение 10...30 мин. Ток считался установившимся, если его изменение в течение 5 минут не превышало $(5...10) \cdot 10^{-6}$ А. Исследования проводили в интервале температур 293...353 К.

Результаты гравиметрических испытаний в зависимости от температуры электролиза при наложении потенциала приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние температуры электролиза на износостойкость газодиффузионного электрода

Вид электрода	Температура, К	Весовой показатель скорости износа $г \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$, при потенциалах анода, В			
		0,6	0,8	1,0	1,2
ПГ-50	293	0,006	0,006	0,033	0,056
	327	0,011	0,011	0,038	0,100
	353	0,112	0,72	1,12	1,430
ПГ-50, активированный $AU + Pt$	293	0,020	0,032	0,22	0,560
	323	0,038	0,042	0,224	0,781
	333	0,112	0,224	0,772	0,791
ПГ-50, активированный $AU + RuO_2$	293	0,031	0,036	0,223	0,616
	323	0,031	0,45	0,266	0,851
	333	0,126	0,265	0,812	0,851
ПГ-50, активированный $AU + WO_3$	293	0,011	0,17	0,556	2,239
	323	0,011	0,206	0,893	2,507
	333	0,537	0,963	2,670	2,507
ПГ-50, активированный $AU + MoO_3$	293	0,022	0,345	2,16	5,597
	323	0,022	0,354	2,194	7,646
	333	1,110	2,194	7,187	7,646

Приведенные данные показывают, что увеличение температуры приводит к росту износа композиционного покрытия. Наиболее существенный износ соответствует температуре 333 К. Полученные результаты позволяют обосновать технологические параметры электролиза и прогнозировать длительность работы композиционного покрытия.

При износе покрытия выше 40...45 % происходит резкий рост потенциала, что указывает на необходимость остановки электролизера и проведению работ по нанесению активного композиционного покрытия на графитовую основу. Показатели скорости износа представлены в таблице 2 ($T = 298$ К). Данные таблицы 2 позволяют отнести исследованные газодиффузионные электроды к стойким материалам.

Наибольшую стойкость имеют электроды активированные оксидом вольфрама поверхности электродов $AU + Pt$ и $AU + RuO_2$.

Выводы.

Обоснован состав активных покрытий газодиф-

фузионных электродов, которые обеспечивают максимальное снижение потенциала электрода, его высокую электропроводность и износостойкость.

Таблица 2 – Данные износостойкости электродов с разным покрытием

Вид электрода	Показатель скорости износа, $г \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$
ПГ-50	0,0050
ПГ-50, $AU + Pt$	0,0096
ПГ-50, $AU + RuO_2$	0,0106
ПГ-50, $AU + WO_3$	0,0127
ПГ-50, $AU + MoO_3$	0,034

По каталитической активности в процессе электросинтеза пероксида водорода исследованные материалы были расположены в следующий ряд $MoO_3 > WO_3 > ПГ-50$.

Для реализации газодиффузионного электрода на основе ПГ-50 рекомендуется следующее содержание активирующих добавок, ($мг \cdot см^{-2}$): $WO_3 - 3,8...4,0$; $MoO_3 - 13...15$.

Список литературы

1. 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 (157), pp. 952 – 958.
2. Тульская А. Г. Композиционные газодиффузионные аноды для реализации сульфатнокислотного способа получения водорода / Б. И. Байрачный, А. Г. Тульская, В. Б. Байрачный // ЖПХ. – С-Пб. – 2013. – Т. 86 (11). – С. 1780 – 1785.

References (transliterated)

1. 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 (157), pp. 952 – 958.
2. Tul'skaia A. G., Bayrachniy B. I., Bayrachniy V. B. *Composite gas diffusion anodes sulfatnokislotochno to implement a method for producing a hydrogen*. Journal of Applied Chemistry, Saint Petersburg, 2013, Vol. 86 (11), pp. 1780 – 1785.

Поступила (received) 30.11.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Вплив каталітично активних покриттів на властивості газодифузійного електрода / Г. Г. Тульський, А. А. Терещенко, А. Г. Тульська, І. С. Березовський // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 107 – 110. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

Влияние каталитически активных покрытий на свойства газодиффузионного электрода / Г. Г. Тульський, А. А. Терещенко, А. Г. Тульська, І. С. Березовський // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 107 – 110. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

Influence catalytically active coating on the properties of the gas diffusion electrode / G. G. Tul'skiy, A. A. Tereshchenko, A. G. Tul'skaia, I. S. Berezovskyi // Bulletin of NTU «KhPI». – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU «KhPI». – 2016. – No 35 (1207). – P. 107 – 110. – Bibliogr.: 2 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Тульський Геннадій Георгійович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри технічної електрохімії; тел.: (050) 288-98-21; e-mail: TGG@kpi.kharkov.ua

Тульський Геннадій Георгієвич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заведующий кафедрой технической электрохимии; тел.: (050) 288-98-21; e-mail: TGG@kpi.kharkov.ua

Tul'skiy Gennadiy Georgievich – Doctor of Technical Sciences, Professor, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Head of the Department of technical electrochemistry; tel.: (050) 288-98-21; e-mail: TGG@kpi.kharkov.ua

Терещенко Анастасія Артурівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант, тел.: (050) 680-85-61; e-mail: blitzt5269@gmail.com

Терещенко Анастасія Артуровна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант; тел.: (050) 680-85-61; e-mail: blitzt5269@gmail.com

Tereshchenko Anastasiia Arturovna – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», postgraduate student; tel.: (050) 680-85-61; e-mail: blitzt5269@gmail.com

Тульська Альона Геннадіївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент; тел.: (050) 923-43-84; e-mail: Fuel.khpi@gmail.com

Тульская Алена Геннадьевна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», асистент; тел.: (050) 923-43-84; e-mail: Fuel.khpi@gmail.com

Tul'skaia Alena Gennadevna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», assistant; tel.: (050) 923-43-84; e-mail: Fuel.khpi@gmail.com

Березовський Ігор Сергійович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», методист II категорії відділу аспірантури; тел. (068) 613-66-85; e-mail: 6139866542@i.ua

Березовський Ігорь Сергеевич – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», методист II категории отдела аспирантуры; тел. (068) 613-66-85; e-mail: 6139866542@i.ua

Berezovskyi Ihor Sergeevich – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», II category methodist of Postgraduate Department; tel.: (068) 613-66-85; e-mail: 6139866542@i.ua