

*Т.В. Лук'яненко, В.О. Книш, О.Б. Шмичкова, О.Б. Веліченко*

## МАЛОЗНОШУВАНІ АНОДИ З АКТИВНИМ ШАРОМ НА ОСНОВІ PbO<sub>2</sub>

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”, м. Дніпро

В роботі було виявлено, що використання перехідного шару, одержаного комбінованим електрохімічно-піролітичним методом, дозволяє створити малозношувані аноди з активним шаром на основі PbO<sub>2</sub> з достатнім терміном слугування. Спосіб створення перехідного шару полягає в електроосажденні тонкого несущого шару платини (2 мг/см<sup>2</sup>) на поверхню металевої (Ti) підложки з наступним термообробленням в повітряній атмосфері, що дозволяє формувати оксидтитанову матрицю, у якій диспергована металева платина. Термін слугування МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаного електроосадженням з метансульфонатних електролітів, практично не залежить від товщини покриття і модифікування його іонними добавками, однак для нанокмпозиційних покриттів PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> зростає приблизно в 2,5 рази в умовах прискорених випробувань при анодній густині струму 500 мА/см<sup>2</sup>. Максимальний ресурс роботи анодів спостерігався при температурі оброблення 410°C при використанні титану в якості підложки. Максимальна тривалість роботи анода в режимі прискорених випробувань при 500 мА/см<sup>2</sup> становила близько 800 годин з активним покриттям PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, що перевершує стандартну систему в 40 разів, відповідно. Необхідно відзначити, що часткове або повне руйнування активного покриття на титановій підложці не приводить до руйнування перехідного шару. Одержані результати дозволяють вважати розроблені аноди перспективними для промислового застосування.

**Ключові слова:** плюмбум(IV) оксид, метансульфонатний електроліт, малозношуваний анод, перехідний шар, ресурсні випробування.

### *Вступ*

Складові малозношувані аноди (МЗА) являють собою підложку з інертного матеріалу, що має задовільну електропровідність і стійкість при анодній поляризації (колектор струму), на поверхню якої нанесено оксидне покриття, що є електрокаталізатором цільового процесу. Типовим прикладом даного типу електродів є оксидно-рутенієвий титановий анод (ОРТА), де в якості підложки використовують металевий титан, а каталітично активного покриття – суміш рутеній(IV) оксиду і титан(IV) оксиду [1–2]. У даний момент ОРТА є одним з найбільше широко використовуваних МЗА, промислове застосування якого нараховує більш 50 років. На основі цього анода була створена велика кількість клонів, які відрізняються природою і складом каталітично активного покриття і призначені для використання в різноманітних процесах, що перебігають при високих анодних потенціалах. Накопичений досвід у розробці і використанні МЗА розвіяв, принаймні, два раніше існуючі міфи, які стримували розвиток як електрокаталізу, так і прикладної електрохімії: 1 – можливе

створення універсального анодного матеріалу, який дозволить реалізувати на практиці всі необхідні технології тільки лише за рахунок зміни режимів електролізу і складу електроліту; 2 – за всяку ціну необхідно зменшувати вміст благородних металів в активному покритті або перехідному шарі, а в ідеалі взагалі відмовитися від їх використання. Практика показала, що при досягненні порівнянної вартості підложки і активного покриття подальші зусилля зі зменшення вмісту благородних металів в активному або перехідному шарі є безглуздою втратою часу і ресурсів. Таким чином, не існує ні універсального анодного матеріалу, ні універсальної стратегії створення МЗА. Можливість застосування тих або інших оксидних систем при високих анодних потенціалах буде визначатися їх відповідністю основним вимогам, пропонованим до електродів у промисловості [1].

Незважаючи на досить високу електрокаталітичну активність матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду стосовно реакцій з перенесенням кисню, що перебігають при високих анодних потенціалах, їх практичне застосування усе ще не вийшло за рамки лабораторно-

го масштабу, що обумовлене складностями при створенні МЗА даного типу. Основна проблема полягає в значних відмінностях у механічних властивостях металевої підложки і плюмбум(IV) оксиду, відсутністю можливості одержувати покриття останнього товщиною більш 50 мкм із низькими внутрішніми напруженнями, а також дифузією кисню через  $PbO_2$  до титанової підложки з наступним її окисненням і блокуванням титан(IV) оксиду (напівпровідник n-типу). Тому в даній роботі розглянемо деякі питання створення МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду на титановій підложці.

#### Методика експерименту

Для виконання роботи були використані реактиви марок «х.ч.», «ч.д.а.» і бідистильована вода, одержана шляхом подвійної перегонки води за допомогою скляного бідистилатора типу БС. Температура розчинів становила  $(20 \pm 2)^\circ C$ .

Електроліти готували з розчинів відомих концентрацій шляхом відбору аликвоти з наступним розведенням водою до необхідного об'єму. Для одержання анодів з активним покриттям на основі плюмбум(IV) оксиду як базовий електроліт осадження використовували розчини наступного складу:  $Pb(CH_3SO_3)_2 - 0,1$  моль/дм<sup>3</sup>;  $CH_3SO_3H - 1$  моль/дм<sup>3</sup>.

Колоїдний розчин титан(IV) оксиду готували згідно з методикою, що описана у літературі [3].  $Ti(IV)$ -ізопропілат в ізопропіловому спирті додавали краплями в 0,1 М  $CH_3SO_3H$  при перемішуванні ( $T=80^\circ C$ ). В одержаний колоїдний розчин  $TiO_2$  вводили відповідну кількість іонів  $Pb^{2+}$  для одержання електроліту осадження необхідного складу.

У більшості випадків покриття осаджували в гальваностатичних умовах при анодній густині струму 5 або 10 мА/см<sup>2</sup> і температурі 20–25°C. Час осадження становив від 0,5 до 2,0 год залежно від призначення покриття. Товщина покриттів становила 20–2000 мкм. Осадження проводили в термостатованій триелектродній електрохімічній комірці. Як підложку при одержанні анодів на основі  $PbO_2$  використовували платинований титан. Останній являв собою пластинки з титану ВТ1-0 з струмопідводом із титанового дроту з нанесеним платиновим підшаром за оригінальною методикою, що включає стадії попередньої підготовки титанової підложки з наступним гальванічним нанесенням платинового покриття за методикою [4]. Кількість платини на титановій підложці становила 2 мг/см<sup>2</sup> видимої поверхні електрода.

Прискорені ресурсні випробування анодів з активним шаром на основі  $PbO_2$  здійснювали в 1 М  $H_2SO_4$ , при анодній густині струму 500 мА/см<sup>2</sup>.

Морфологію поверхні електроосадженого

плюмбум(IV) оксиду досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням растрового електронного мікроскопа SEM-106I або LEICA S360, що працює із вторинними електронами.

Поверхня покриттів була також досліджена методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії за допомогою РНІ 5000 спектрометра з використанням монохроматичного AlK $\beta$  випромінювання або надвисоковакуумного сканувального зондового мікроскопа JSPM-4610 з роздільною здатністю 0,14 нм по горизонталі та 0,01 нм по вертикалі. Величина енергії зв'язку для C(1s) становила  $284,8 (\pm 0,3)$  еВ. Граничний залишковий тиск у колоні мікроскопа не перевищував  $3,0 \cdot 10^{-8}$  Па.

#### Результати та їх обговорення

Швидкість механічного руйнування оксидного шару складеного малозношуваного анода пропорційна інтенсивності виділення кисню. При цьому слід зазначити, що при значних щільностях струму і наявності високого електричного опору на міжфазній межі метал–оксид може спостерігатися локальний розігрів електрода, що через відмінності в коефіцієнтах лінійного розширення металу і оксиду приводить до відшарування покриття від підложки (рис. 1).

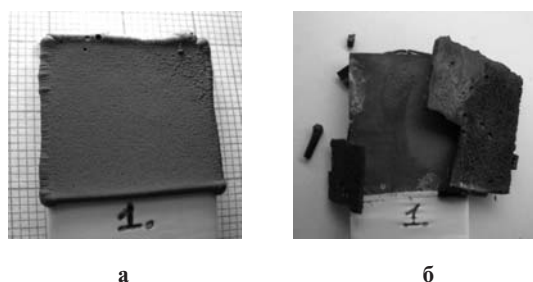


Рис. 1. Фотографії покриттів плюмбум(IV) оксиду на платинований титановій підложці до прискорених випробувань (а) і після їх завершення через механічне руйнування активного шару (б)

Для усунення виникаючих складностей необхідно розв'язати дві групи проблем: 1 – розробити склад електролітів і умов осадження для одержання матеріалів на основі плюмбум(IV) оксиду значної товщини, що мають задовільні механічні властивості, із заданою електрокаталітичною активністю і селективністю стосовно цільового процесу; 2 – створення на титановій основі перехідного шару, що забезпечує надійну адгезію активного шару до підложки, низький електричний опір у зоні контакту, а також прийнятні напівпровідникові властивості підшару між підложкою і електрокатализатором.

Перша проблема була вирішена за рахунок використання сучасних екологічно безпечних

метансульфонатних електролітів, що дозволяє одержувати покриття на основі плюмбум(IV) оксиду товщиною до 2 мм із низькими внутрішніми напругами, а також варіювати склад, фізико-хімічні властивості і електрокаталітичну активність одержаних матеріалів у широких межах.

Для оцінювання впливу складу активного шару на термін слугування анодів, були здійснені прискорені ресурсні випробування в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при анодній густині струму 500 мА/см<sup>2</sup>. Розігрів електроліту до 40–50°C у процесі роботи анодів приводив до більш жорстоких умов випробувань. Термін слугування електродів являє собою час безперервної поляризації, протягом якого потенціал практично не змінюється. Різке зростання потенціалу свідчить про вихід електрода з ладу, навіть якщо при цьому не видно значних механічних ушкоджень активного покриття. Експлуатація такого електрода вважається неможливою через істотне зростання напруги на електроді.

На рис. 2 наведені результати прискорених випробувань анодів з активним покриттям на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаних з метансульфонатних електролітів.

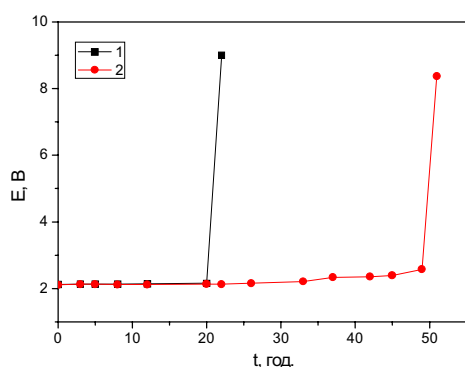


Рис 2. Залежність потенціалу від часу поляризації при 500 мА/см<sup>2</sup> в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для електродів, одержаних з електролітів складу: 1 – 0,1 М Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+0,1 CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H; 2 – 0,1 М Pb(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+0,1 CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H+2 г/дм<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub>

У якості підложки був використаний титан, підготовлений традиційним чином, на поверхню якого електролітично наносили несуттєвий перехідний шар платини (2 мг/см<sup>2</sup>). Як впливає з одержаних даних (рис. 2, кр. 1), ресурс роботи таких анодів становить близько 20 год. При цьому необхідно відзначити, що зазвичай діоксидносвинцеві електроди експлуатують при густинах струму 20–50 мА/см<sup>2</sup>. За таких режимів експлуатації термін слугування електродів у порівнянні з даними, одержаними в прискорених випробуваннях, зростає від 10 до 100 раз, що обумовлено суттєвим зниженням швидкості механічного руйнування і розігрівання пе-

рехідного шару. Однак, навіть у цьому випадку не можна визнати отриманий результат задовільним, що становить інтерес для створення промислових анодів.

Варіювання товщини покриття в межах 20–2000 мкм не привело до помітної зміни ресурсу роботи, як і модифікування плюмбум(IV) оксиду іонними добавками. Разом з тим, при використанні в якості активного шару композиційного матеріалу PbO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> (рис. 2, кр. 2) термін слугування анода зростає до 50 год, збільшуючись приблизно в 2,5 рази в порівнянні із традиційним діоксидносвинцевим покриттям. Спостережуваний ефект, імовірно, пов'язаний зі зменшенням внутрішніх напружень у композиті через наявність нанорозмірних часточок оксиду вентильного металу, який має значення наповнювача, що збільшує його стійкість до механічного руйнування.

Необхідно відзначити, що колектор із платинованого титану без активного покриття плюмбум(IV) оксиду прослужував у таких же умовах менше години. Порушення суцільності діоксидносвинцевого покриття за рахунок появи тріщин і наскрізної пористості приводить до швидкої пасивації підложки за рахунок її окиснення і збільшення перехідного опору. Аналогічний ефект, тільки більш розтягнутий у часі, буде виявляти можлива дифузія кисню до підложки через оксид активного покриття.

У зв'язку із цим необхідність розв'язку проблеми перехідного шару виходить на перший план, оскільки це є одним з основних факторів, що впливають на термін слугування МЗА в реальних умовах експлуатації. У цей час при створенні МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду, в основному, використовують титанову підложку, на яку як перехідний шар наносять шар металевої платини (електроосадженням або піролізом) або станум(IV) оксид, модифікований оксидом сурми для збільшення числа носіїв у напівпровіднику типу п-типу. Кожний із цих способів має серйозні недоліки, що не дозволяє забезпечити значний ресурс роботи анодів. У першому випадку, перехідний шар, як і раніше, залишається металевим, що не дозволяє забезпечити надійну адгезію оксиду до основи. Крім цього, дефекти в платиновому шарі і дифузія кисню через плюмбум(IV) оксид ведуть у часі до окиснення титанової підложки з утворенням блокувального перенесення струму титан(IV) оксиду. При цьому відбувається зменшення реальної площі струмопідводу і збільшення локальної густини струму в перехідному шарі, що викликає розігрівання металу підложки і активного покриття. В результаті виникають зв'язки, що сколюють напруги в металу і оксиді, з більшими відмінно-



стями в коефіцієнтах лінійного розширення, що призводить до інтенсивного механічного руйнування плюмбум(IV) оксиду і значного зростання потенціалу через пасивацію підложки. При нанесенні в якості перехідного шару станум(IV) оксиду, модифікованого оксидом сурми в якості донора електронів напівпровідника, основна проблема пов'язана з падінням числа носіїв у часі через добір кисню, що дифундує через плюмбум(IV) оксид. Це призводить до значного зростання потенціалу МЗА в часі, що навіть при задовільній цілісності активного шару призводить до виходу анода з ладу.

Таким чином, для розробки МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксид виникає необхідність створення перехідного шару на титані, який був би позбавлений описаних вище недоліків.

У нашому випадку був використаний комбінований метод формування перехідного шару, при якому спочатку на поверхню титану шляхом електроосадження наносили невелику кількість платини ( $2 \text{ мг/см}^2$ ), що не дозволяло утворити суцільне покриття, а потім для формування оксидного перехідного шару систему термічно обробляли в атмосфері повітря. Цей спосіб дозволяє суттєво розширити можливості одержання оксидного перехідного шару, варіюючи за рахунок термооброблення на повітрі його склад і властивості.

Як впливає з даних СЕМ, гальванічні покриття металом не є суцільними, становлячи собою острівці платини на титані (рис. 3,а), що дозволяє одержати досить розвинену поверхню перехідного шару. Разом з тим, залишається відкритою частина поверхні титану, яка може бути окиснена як електрохімічно, у процесі електроосадження плюмбум(IV) оксиду, так і хімічно за рахунок проникнення кисену, що утворюється на аноді, через активний шар при роботі МЗА. У першому випадку, навряд чи можна очікувати утворення стехіометричного титан(IV) оксиду, який створить проблеми при подальшій експлуатації анода. Це обумовлене незначним часом контакту відкритих ділянок титану з електролітом, оскільки вони будуть досить швидко закриті суцільним шаром плюмбум(IV) оксиду, що утворився в процесі електроосадження. Разом з тим, одержане покриття не зможе перешкоджати хімічному окисненню титану до  $\text{TiO}_2$ . Таким чином, через якийсь час експлуатації МЗА через розігрівання перехідного шару почнеться відшаровування плюмбум(IV) оксиду і втрата електричного контакту острівців платини з титаном, що ще більше зменшить термін слугування анода. Для моделювання подібних проблем платинована титанова підложка була використана в якості анода

в 1 М хлорній кислоті при  $100 \text{ мА/см}^2$  протягом 60 год. Як впливає з одержаних даних (рис. 3,б), частина платини втратила контакт із титаном і відшарувалася, суттєво збільшивши частку оксидів титану на поверхні підложки. Для перехідних шарів даного типу при анодній поляризації МЗА через якийсь час експлуатації відбувається механічне відшаровування активного покриття разом із частиною, що втратила контакт із титаном платини.

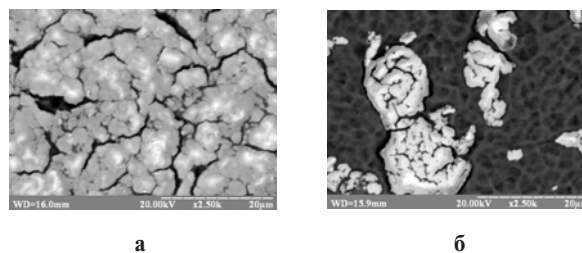


Рис. 3. Мікрофотографії СЕМ Ti/Pt: а – відразу після осадження Pt; б – після анодної поляризації електрода при  $100 \text{ мА/см}^2$  протягом 60 год

Хімічний склад поверхні платинованого титану був визначений за допомогою рентген-фотоелектронної спектроскопії (РФС). На поверхні присутні сполуки, до складу яких входить платина, титан і кисень.

Титан є як у вигляді металу, так і в окисненій формі Ti(IV) (титан(IV) оксид). Останній легко утворюється в місцях, які не займає платина, за рахунок окиснення металевого титану киснем повітря. Платина на поверхні представлена тільки металом. Оксигеновмісні сполуки на поверхні існують у двох формах: оксиди і гідроксиди. Наявність гідроксидної форми оксигену не викликає подив, оскільки вона часто спостерігається на поверхні більшості металів і оксидів, які перебувають на повітрі або в розчині тривалий час.

В процесі електроосадження платини на титан може формуватися деяка кількість інтерметаліду  $\text{Ti}_x\text{Pt}_y$  з невеликим вмістом платини.

Така будова перехідного шару не може забезпечити тривалий ресурс роботи МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду через зростання в часі експлуатації проблем, обумовлених збільшенням кількості титан(IV) оксиду на поверхні металевої підложки і як наслідок, зростання потенціалу анода і механічне руйнування активного шару. Крім цього, руйнування активного шару МЗА призведе до необоротної пасивації підложки, у тому числі і втрати значної частини платини, що унеможливить повторне використання платинованого підшару при повторному нанесенні електрокатализатора на титанову підложку.

На відміну від процесів добору оксигену при

кімнатній температурі в умовах анодної поляризації електрода, термооброблення покриття в оксигеновмісній атмосфері повинна приводити не тільки до окиснення поверхні, але і до більш рівномірного розподілу платини по поверхні за рахунок термодифузії. Зроблене припущення підтверджується даними СЕМ, наведеними на рис. 4.

Дані РФС вказують на збільшення вмісту оксигену не тільки в поверхневому шарі, але і в об'ємі зразка, що обумовлено більш високою швидкістю окиснення титану при підвищених температурах з формуванням його оксидів.

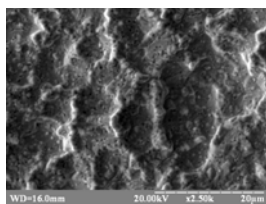


Рис. 4. Мікрофотографії СЕМ Ti/Pt після термооброблення на повітрі при 410°C протягом 1 год

Закономірності зростання титан(IV) оксиду при цьому описуються параболічним законом у діапазоні температур 140–400°C, а наявність у повітрі азоту трохи збільшує швидкість їх утворення в порівнянні з атмосферою чистого кисню завдяки утворенню дефектів у решітці оксиду. При цьому до 400°C нітриди титану не утворюються через низьку дифузії азоту в метал.

Необхідно відзначити, що згідно з даними РФС у процесі термооброблення вміст платини на поверхні трохи знижується, а її розподіл за обсягом стає більш рівномірним. При цьому частка металевого титану в поверхневому шарі є незначною і він, в основному, наданий у чотиривалентній формі у вигляді титан(IV) оксиду.

Таким чином, термічне оброблення в повітряній атмосфері приводить до утворення на поверхні титанової підложки композиційного перехідного шару, що містить металеву платину і титан(IV) оксид з перевагою останнього. Перехідний шар формується в результаті високо-температурного окиснення титану з однієї сторони і термодифузії платини, як по поверхні, так і в об'єм покриття, з іншої. Виходячи із цього, електрохімічні властивості одержаного покриття можуть суттєво відрізнятися від платинованого титану. При цьому перехідний шар повинен виявитися стійким до доокиснення оксигеном, оскільки оксидною фазою композиту є титан(IV) оксид. Виходячи з того, що основою перехідного шару є титан(IV) оксид, він повинен забезпечити надійну адгезію осажденного плюмбум(IV) оксиду і навіть у процесі розігри-

вання міжфазної межі перехідний шар – активне покриття перешкодити появі напруг, що сколюють, завдяки близькості коефіцієнтів лінійного розширення двох оксидних матеріалів.

Наявність титан(IV) оксиду в покритті, перехідному шарі або підложці впливає на електрохімічну поведінку анодів з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду [4,5]. Напівпровідникові властивості титан(IV) оксиду і матеріалів на його основі визначаються способом одержання, товщиною оксидної плівки, її стехіометрії і алотропною формою оксиду [6–9].

Одержані в результаті термооброблення платинованого титану перехідні шари не схильні до пасивації при анодній поляризації і можуть становити значний інтерес при створенні МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду. Для вибору оптимальних умов створення перехідних шарів даного типу здійснені прискорені ресурсні випробування в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при анодній густині струму 500 мА/см<sup>2</sup>.

Як впливає з рис. 5, спостерігається істотне зростання терміну слугування анодів для перехідних шарів, одержаних комбінованим електрохімічно-піролітичним способом. При цьому збільшення температури оброблення веде до зростання ресурсу роботи анодів, що, швидше за все, пов'язане з утворенням композиційного покриття системи Ti–Pt–O, який забезпечує високу адгезію плюмбум(IV) оксиду на границі з перехідним шаром. Крім цього, збільшується число носіїв у напівпровіднику і потенціал плоских зон, а також знижується схильність підложки до пасивації за рахунок добору оксигену при порушенні суцільності активного покриття. Необхідно також відзначити зниження потенціалу анодів даного типу в умовах експлуатації, а також відсутність зростання поляризації навіть при порушенні суцільності активного покриття. Стрілки на рис. 5 вказують не на зростання потенціалу анода, а на порушення суцільності діоксидносвинцевого покриття, тому час виходу анода з ладу є досить умовним. У цьому випадку термін слугування анодів в реальності є більшим, оскільки електрод ще якийсь час буде перебувати в частково працездатному стані.

Таким чином, як впливає з наведених даних (рис. 5), використання запропонованого способу одержання перехідного шару веде до збільшення терміну слугування анодів від 7,5 до 17,5 раз при тому ж вмісті платини в перехідному шарі.

Як і у випадку традиційного способу одержання перехідного шару (рис. 2), на термін слугування анодів практично не впливає товщина покриттів, одержаних з метансульфонатних електродитів, а також їх модифікування іонними добавками. Разом з тим, як впливає з рис. 6, ре-

сурс роботи анодів зростає більш ніж в 2 рази при використанні в якості активного покриття композита  $PbO_2-TiO_2$ .

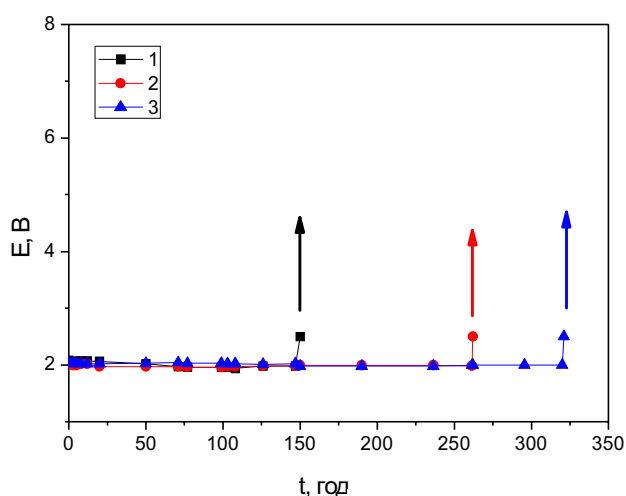


Рис. 5. Залежність потенціалу від часу поляризації при  $500 \text{ mA/cm}^2$  в  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  для електродів, одержаних з електроліту складу:  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , на різних підложках: 1 – Ti-Pt ( $230^\circ\text{C}$ ); 2 – Ti-Pt ( $310^\circ\text{C}$ ); 3 – Ti-Pt ( $410^\circ\text{C}$ )

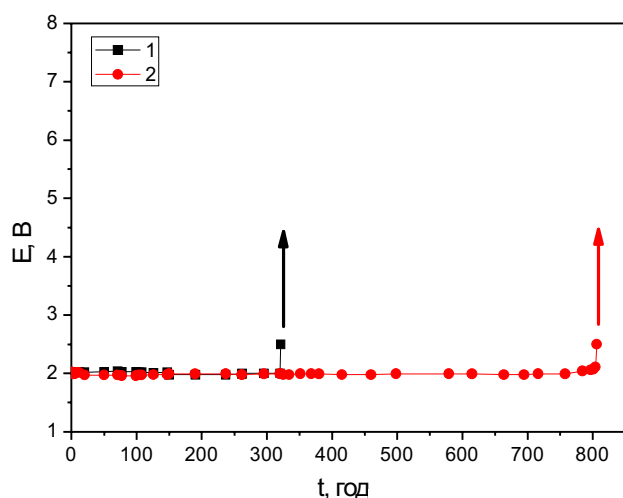


Рис. 6. Залежність потенціалу від часу поляризації при  $500 \text{ mA/cm}^2$  в  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  для електродів, одержаних з електролітів складу: 1 –  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ; 2 –  $0,1 \text{ M Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,1 \text{ M CH}_3\text{SO}_3\text{H} + 2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$  осаджених на підложку Ti/Pt, термооброблену при  $410^\circ\text{C}$

Таким чином, використання перехідних шарів на титані, одержаних комбінованим електрохімічно-піролітичним методом і композиту  $PbO_2-TiO_2$ , осадженого із суспензійних метансульфонатних електролітів, дозволяє збільшити термін слугування анодів приблизно в 40 раз. Одержані результати дозволяють вважати роз-

роблені аноди перспективними для промислового застосування. Навіть повне механічне руйнування активного шару не приводить до деструктивних змін перехідного шару, що дає можливість багаторазового використання титанової підложки з перехідним шаром даного типу при виготовленні МЗА з активним покриттям на основі плюмбум(IV) оксиду.

### Висновки

Використання комбінованого електрохімічно-піролітичного методу, що полягає в електроосадженні тонкого несущільного шару платини ( $2 \text{ г/см}^2$ ) на поверхню металевої (Ti) підложки з наступним термообробленням в повітряній атмосфері дозволяє формувати композиційні перехідні шари, що представляють собою оксидтитанову матрицю, у якій диспергована металева платина.

Хімічний і фазовий склад одержаного шару, його фізико-хімічні, а також електрокаталітична активність стосовно реакції виділення кисню залежать від температури оброблення на повітрі. Напівпровідникові властивості композиційних перехідних шарів  $Ti_xO_y/Pt$  обумовлені утворенням титан(IV) оксиду, що є напівпровідником n-типу. Термін слугування МЗА з активним шаром на основі плюмбум(IV) оксиду, одержаного електроосадженням з метансульфонатних електролітів, практично не залежить від товщини покриття і модифікування його іонними добавками, однак для наноконпозиційних покриттів  $PbO_2-TiO_2$  зростає приблизно в 2,5 рази в умовах прискорених випробувань при анодній густині струму  $500 \text{ mA/cm}^2$ .

Максимальний ресурс роботи анодів спостерігався при температурі оброблення  $410^\circ\text{C}$  при використанні титану в якості підложки. Максимальна тривалість роботи анода в режимі прискорених випробувань при  $500 \text{ mA/cm}^2$  становила близько 800 год з активним покриттям  $PbO_2-TiO_2$ , що перевершує стандартну систему в 40 разів, відповідно. Необхідно відзначити, що часткове або повне руйнування активного покриття на титановій підложці не приводить до руйнування перехідного шару. Одержані результати дозволяють вважати розроблені аноди перспективними для промислового застосування.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Trasatti S.* Electrocatalysis: understanding the success of DSA // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol. 45. – № 25-26. – P.2377-2385.
2. *Trasatti S., Lodi G.* Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxide anodes // *Electrodes of conductive metallic oxide. Part B.* – Amsterdam. – Oxford. – New York. – 1981. – P.521-626.

3. *Electrodeposition* of composite PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> materials from colloidal methanesulfonate electrolytes / V. Knysh, T. Luk'yanenko, O. Shmychkova, R. Amadelli, A. Velichenko // *J. Solid State Electrochem.* – 2016. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3394-1>. DOI 10.1007/s10008-016-3394-1.

4. Velichenko A.B., Shmychkova O.B., Luk'yanenko T.V. The Influence of Deposition Conditions on Phase Composition of Lead Dioxide Based Materials // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* – 2015. – Vol.51. – № 4. – P.593-599.

5. Devilliers D., Mahe E. Modified titanium electrodes: Application to Ti/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> dimensionally stable anodes // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol.55. – P.8207-8214.

6. Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C. The photoelectrochemistry of thin passive layers. Investigation of anodic oxide films on titanium metal // *Electrochim. Acta.* – 1993. – Vol.38. – P.29-35.

7. Sellers M.C.K., Seebauer E.G. Measurement method for carrier concentration in TiO<sub>2</sub> via the Mott-Schottky approach // *Thin Solid Films.* – 2011. – Vol.519. – P.2103-2110.

8. Blackwood D.J. Influence of the space-charge region on electrochemical impedance measurements on passive oxide films on titanium // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol.46. – P.563-569.

9. Munoz A.G. Semiconducting properties of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol.52. – P.4167-4176.

Надійшла до редакції 12.12.2016

## DIMENSIONALLY STABLE PbO<sub>2</sub>-BASED ANODES

T.V. Luk'yanenko, V.A. Knysh, O.B. Shmychkova, A.B. Velichenko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

*It has been found that the use of the transition layer plated by the combined electrochemically-pyrolytic method allows creating dimensionally stable PbO<sub>2</sub>-based anodes (DSA) with the sufficient life term. The method of the transition layer deposition presupposes the electrodeposition of a thin and not continuous platinum layer (2 mg cm<sup>-2</sup>) on the metal surface (Ti) substrate, followed by the heat treatment in the air atmosphere that allows producing a titanium oxide matrix in which the metallic platinum is dispersed. The life term of DSA based on lead (IV) oxide obtained by the electrodeposition from methanesulfonate electrolytes does not depend on the thickness of the coating and its modification with ionic additives; but for nanocomposite coatings PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> it increases approximately up to 2.5 times in terms of accelerated tests at the anode current density of 500 mA cm<sup>-2</sup>. The maximum life term of the anode was observed at 410°C treatment using titanium as a substrate. The maximum duration of the PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coating application during accelerated testing at 500 mA cm<sup>-2</sup> was about 800 hours that exceeds standard systems by 40 times. It is noteworthy that the partial or total destruction of active coating on titanium substrate does not lead to the transition layer destruction. Obtained results allow one to suggest promising anodes designed for industrial applications.*

**Keywords:** lead dioxide; methanesulfonate electrolyte; dimensionally stable anode; transition layer; life term test.

## REFERENCES

1. Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA. *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 45, pp. 2377-2385.

2. Trasatti S., Lodi G., *Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxide anodes.* In: *Electrodes of conductive metallic oxide.* Part B. Amsterdam, Oxford, New York, 1981, pp. 521-626.

3. Knysh V., Luk'yanenko T., Shmychkova O., Amadelli R., Velichenko A. Electrodeposition of composite PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> materials from colloidal methanesulfonate electrolytes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3394-1>.

4. Velichenko A.B., Shmychkova O.B., Luk'yanenko T.V. The influence of deposition conditions on phase composition of lead dioxide based materials. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, vol. 51, pp. 593-599.

5. Devilliers D., Mahe E. Modified titanium electrodes: application to Ti/TiO<sub>2</sub>/PbO<sub>2</sub> dimensionally stable anodes. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, pp. 8207-8214.

6. Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C. The photoelectrochemistry of thin passive layers. Investigation of anodic oxide films on titanium metal. *Electrochimica Acta*, 1993, vol. 38, pp. 29-35.

7. Sellers M.C.K., Seebauer E.G. Measurement method for carrier concentration in TiO<sub>2</sub> via the Mott-Schottky approach. *Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, pp. 2103-2110.

8. Blackwood D.J. Influence of the space-charge region on electrochemical impedance measurements on passive oxide films on titanium. *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 46, pp. 563-569.

9. Munoz A.G. Semiconducting properties of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Electrochimica Acta*, 2007, vol. 52, pp. 4167-4176.