

УДК 541.138.2

О.И. КАСЬЯН, Т.В. ЛУКЬЯНЕНКО, А.Б. ВЕЛИЧЕНКО

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ Cr(III)

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Исследовано электрохимическое поведение различных анодных материалов в электролитах на основе солей Cr(III). Определены выходы по току соединений Cr(VI) на различных анодах. Исследованы полупроводниковые свойства ТДМА, Ebonex^Т и композиционных титан-платиновых электродов.

Введение

Использование растворов, основными компонентами которых являются соли Cr(III) и комплексообразователи, вместо токсичных и агрессивных электролитов на основе хромовой кислоты позволяет значительно облегчить очистку сточных вод. Одной из проблем, препятствующей промышленному использованию процессов данного типа,

является отсутствие приемлемых анодов. Поскольку, электроосаждение хрома из таких растворов весьма чувствительно к изменению их состава, к анодному материалу предъявляются жесткие требования. Он должен обладать высокой коррозионной стойкостью; вещества, переходящие в раствор при разрушении электрода не должны оказывать влияние на катодный процесс; нежелатель-

ные реакции окисления компонентов электролита, приводящие к изменению его состава должны протекать с незначительными скоростями, либо не протекать вообще. Выбор анода усложняется еще и тем обстоятельством, что электроосаждение хрома из растворов его трехвалентных солей проводят в слабокислых электролитах, где выбор приемлемых материалов, устойчивых в таких условиях, весьма ограничен. Согласно литературным данным, в таких растворах устойчивы металлы платиновой группы и их оксиды, материалы на основе вентильных металлов, диоксиды свинца, олова и марганца [1,2]. В связи с этим в данной работе исследовано анодное поведение ряда перспективных электродных материалов в электролитах на основе солей Cr(III).

Методика эксперимента

В качестве исходных реагентов использовали реактивы марок «ч.д.а.» и «х.ч.» рН электролитов контролировали при помощи универсального иономера ЭВ-74, оснащенного стеклянным электродом ЭСЛ-63-07.

Электрохимическое окисление ионов Cr³⁺ осуществляли в термостатированной ячейке с разделенными пористой мембраной анодным и катодным пространствами при температуре 25±1⁰С с использованием электролита следующего состава: 1 М КСr(SO₄)₂·12Н₂О+0,15 М Al₂(SO₄)₃+ +0,3 М Na₂SO₄+0,5 М Н₃ВО₃+0,6 М НСООН+0,5 М (NH₂)₂СО, рН=1,5. В качестве катода использовали медную пластинку видимой площадью 1 см². Выходы по току реакции образования ионов Cr(VI) в электролите рассчитывали по изменению их концентрации, определяемой амперометрическим титрованием [3].

Композиционные TiO_x/PtO_y-электроды получали электроосаждением на предварительно зачищенную и протравленную в разогретой до кипения 8 М НСl титановую подложку тонкого слоя платины (1–4 мкм) из электролита состава: K₂PtCl₆ – 25,004 г/л; NaNO₂ – 100 г/л; раствор NH₃ (γ=0,915 г/см³) – 20 мл при катодной плотности тока 20–30 мА/см² и температуре 70⁰С [4]. Полученные электроды далее электрохимически или химически окисляли в смеси (1:1) концентрированных растворов H₂SO₄ и H₂O₂ или термически обрабатывали на воздухе в трубчатой печи при температуре 310⁰С в течение одного часа.

Титан-диоксидомарганцевые аноды (ТДМА) изготавливали по методике описанной в [5].

Поляризационные кривые получали в растворе следующего состава: 0,1 М КСr(SO₄)₂·12Н₂О+ +3 М (NH₄)₂SO₄, рН=1,5 с использованием потенциостата ПИ–50–1.1 в трехэлектродной ячейке с Pt-электродом в качестве вспомогательного.

Импедансные измерения проводили в растворе 1 М НСlО₄ с использованием потенциостата GAMRY Potentiostat/Galvanostat/ZRA Reference 3000.

Обсуждение результатов

При электролизе растворов, содержащих соединения Cr(III), основными анодными процессами являются выделение кислорода и окисления ионов Cr³⁺ [6,7]. Как известно [5–7], накопление соединений Cr(VI) в объеме электролита приводит к снижению технологических показателей процесса хромирования, что существенно ограничивает выбор возможных анодных материалов по данному показателю. Таким образом, селективность анодов по отношению к процессам окисления соединений Cr(III) является необходимым условием при отборе приемлемых материалов.

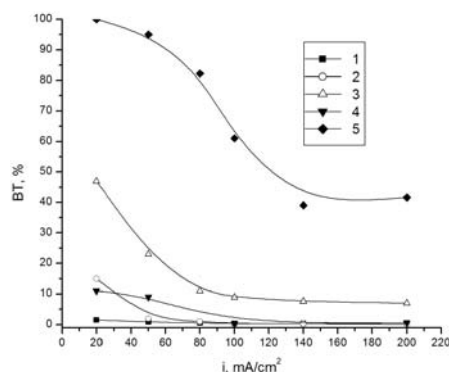


Рис. 1. Зависимость ВТ соединений Cr(VI) от анодной плотности тока на различных анодах: 1 – ОРТА; 2 – ЕвопехТ; 3 – РbO₂; 4 – ТДМА; 5 – Pt

На рис. 1 представлена зависимость выходов по току (ВТ) соединений Cr(VI) от анодной плотности тока для различных анодных материалов. В общем случае ВТ Cr(VI) снижается с увеличением плотности тока, что, согласно [5–7], обусловлено возрастанием скорости реакции выделения кислорода с увеличением анодной плотности тока в большей степени, чем процесса окисления Cr³⁺-ионов. Как следует из полученных данных, большинство материалов, за исключением платины, характеризуются относительно невысокими ВТ Cr(VI), особенно в области средних плотностей тока (от 50 до 200 мА/см²). При этом необходимо отметить, что селективность по отношению к процессу электроокисления Cr(III) является далеко не единственным и явно недостаточным условием для выбора приемлемого анодного материала. Довольно важным параметром является ресурс работы анода. Исходя из этого критерия большинство оксидных материалов находятся в зоне риска, поскольку наличие в электролитах значительного количества восстановителей приводит к высоким скоростям разрушения диоксидов свинца и марганца как при стационарных потенциалах, так и при анодной поляризации. Помимо этого, увеличение анодной плотности тока более 50 мА/см² провоцирует значительное увеличение механического разрушения оксидного слоя выделяющимся кислородом. В случае оксидно рутени-

евых-титановых анодов (ОРТА) основной причиной их низкого ресурса работы является достижение критических потенциалов, при которых диоксид рутения электрохимически растворяется с образованием соединений более высокой валентности. Процессы данного типа особенно легко проходят в электролитах, не содержащих хлоридов. Таким образом, выбор приемлемого анодного материала для электролитов на основе солей Cr(III) обусловлен разумным компромиссом между селективностью и ресурсом работы.

Особый интерес представляют аноды под коммерческим названием Ebonex^Т, которые представляют собой керамический материал, состоящий из фаз Магнели (субстехиометрических фаз оксидов титана общей формулы Ti_nO_{2n-1} , где $n=4-10$) [8]. ВТ Cr(VI) на таких материалах близок к нулю во всем исследуемом диапазоне плотностей тока. Необходимо также отметить весьма продолжительный срок службы таких анодов. Вместе с тем на данном этапе возникают определенные технические сложности при использовании этих материалов в промышленных условиях из-за их высокой хрупкости и высоких потенциалов даже при низких плотностях тока. Последнее приведет к существенным затратам электроэнергии.

В связи с тем, что Pt-анод характеризуется высокими скоростями окисления соединений Cr(III) его использование в электролитах данного типа нецелесообразно. Однако, как показали предварительные исследования [9], композиционные титан-платиновые аноды представляют определенный интерес для исследований, поскольку, скорости окисления компонентов электролита на таких электродах могут оказаться приемлемыми. Следует отметить, что селективность композиционных титан-платиновых электродов по отношению к реакции окисления ионов Cr^{3+} определяется способом получения электрода и толщиной активного слоя (количеством платины) (рис. 2).

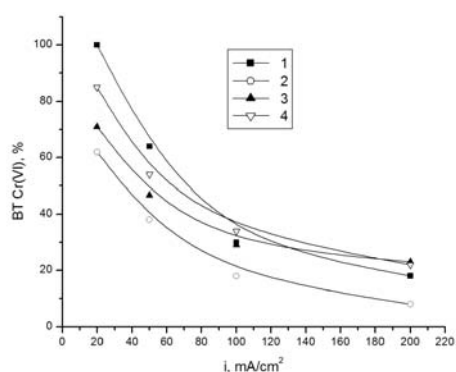


Рис. 2. Зависимость ВТ соединений Cr(VI) от анодной плотности тока на композиционных титан-платинированных электродах с толщиной активного слоя: 1, 4 — 1 мкм; 2, 3 — 4 мкм; 2, 4 — термообработанные при 310°C

Установлено, что ВТ Cr(VI) снижаются с увеличением толщины активного слоя. По данным СЭМ материалы с тонким активным слоем являются пористыми и представляют собой островки платины на титане. В связи с этим увеличение ВТ для анодов с тонким слоем платины может быть обусловлено развитой поверхностью активного слоя. ВТ Cr(VI) на термообработанном электроде с толщиной активного слоя 1 мкм незначительно отличается от анода, который не подвергался обработке. Это может быть связано с тем, что при анодной поляризации активными центрами по-прежнему являются участки платины, количество которых одинаковое в обоих случаях. Для электродов с толстым слоем платины, значения ВТ Cr(VI) значительно уменьшаются в результате термической обработки. Это может быть связано как с изменением морфологии поверхности электрода, так и ее химического состава. Вероятно, процессы термической диффузии более выражены для материалов с большим количеством платины. Кроме того, при термическом воздействии возможно взаимодействие титана и платины с образованием как интерметаллических соединений, так и смешанных оксидов, кристаллизующихся в рутильной решетке.

Для характеристики электродных процессов были получены квазистационарные поляризационные кривые на различных анодных материалах (рис. 3). Поскольку, окисление трехвалентного хрома является не единственным процессом (протекает не со 100% ВТ), такие кривые являются суммарными и характеризуют одновременное протекание всех анодных реакций (как правило, выделение кислорода и образование соединений Cr(VI)). Как следует из рис. 3, поляризационные кривые для различных электродов существенно отличаются.

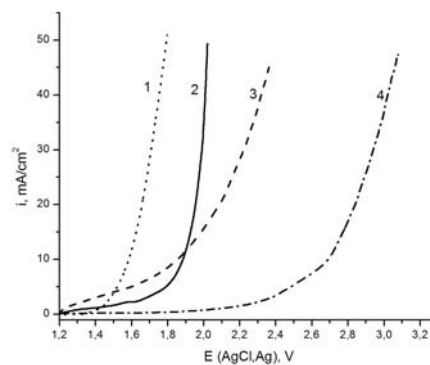


Рис. 3. Квазистационарные поляризационные кривые ($V=5$ мВ/с), полученные на различных электродах: 1 — ОРТА; 2 — PbO_2 ; 3 — ТДМА; 4 — Ebonex^Т

Для ТДМА и Ebonex^Т наблюдаются высокие перенапряжения и высокие наклоны поляризационных кривых, построенных в полулогарифмических координатах, что может быть обусловлено

как значительным сопротивлением, так и полупроводниковыми свойствами материалов. Поскольку для ТДМА и Ebonex^T были получены линейные зависимости перенапряжения от логарифма плотности тока, нами был сделан вывод об искажении поляризационных кривых, обусловленных появлением полупроводниковой составляющей емкости электрода. В связи с этим были проведены импедансные исследования полупроводниковых свойств ТДМА и Ebonex^T, результаты которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Величины наклона полулогарифмических зависимостей потенциала от логарифма плотности тока и полупроводниковые свойства различных электродов

| Электродный материал | b, В | Потенциал плоских зон, В | N |
|----------------------|-------|--------------------------|---------------------|
| Ebonex [®] | 0,582 | 0,422 | 8·10 ⁻²⁴ |
| MnO ₂ | 0,778 | 0,871 | 9·10 ¹⁹ |

Полученные данные указывают на то, обоих случаях изучаемые материалы являются полупроводниками n-типа и при их анодной поляризации выше потенциала плоских зон будет наблюдаться обеднение полупроводника носителями. Это в свою очередь приведет к уменьшению емкости полупроводниковой составляющей и, как результат, возрастанию наклона поляризационной кривой, построенной в полулогарифмических координатах. Данные, приведенные на рис. 3 (кр. 3 и 4) и в табл. 1, находятся в удовлетворительном согласии, поскольку рост потенциала плоских зон приводит к снижению перенапряжения, а возрастание числа носителей к падению наклона поляризационной кривой.

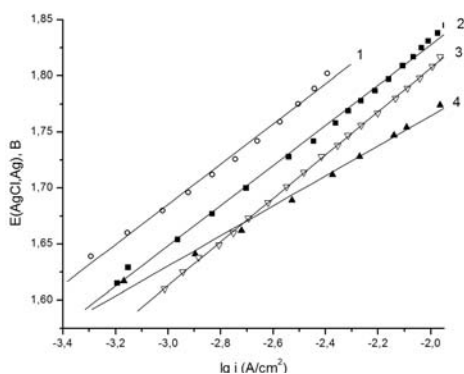


Рис. 4. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока для композиционных титан-платинированных электродов с толщиной активного слоя: 1, 2 — 1 мкм; 3, 4 — 4 мкм; 1, 3 — термообработанные при 310°C

На рис. 4 представлены поляризационные кривые, приведенные в полулогарифмических координатах, для композиционных титан-платиновых анодов. Наклон прямой, характеризующей электрод с толщиной активного слоя 4 мкм, составляет 0,121 В, что совпадает с теоретическим значением

Тафелевского коэффициента b для процессов в которых лимитирующей является стадия переноса первого электрона с образованием гидроксил-радикалов из воды [10]. Для остальных материалов наблюдается увеличение наклона выше максимального теоретически возможного значения, обусловленное наличием полупроводниковых эффектов.

Величины наклонов для электродов с тонким слоем платины совпадают (табл. 2), поскольку поверхность титана окислена (за счет анодной поляризации или за счет термического воздействия), а количество платины на поверхности таких электродов одинаковое. Однако, потенциал плоских зон электрода, не подвергавшегося термообработке значительно выше. Это может быть связано с тем, что оксидная пленка титана, образовавшаяся в результате анодной поляризации, является тонкой, более нестехиометричной и существенно отличается от таковой, полученной при термической обработке. Увеличение количества платины в активном слое, приводит к увеличению потенциала плоских зон, что и наблюдается для термообработанного электрода с толщиной слоя 4 мкм.

Таблица 2

Величины наклона полулогарифмических зависимостей потенциала от тока и полупроводниковые свойства композиционных титан-платиновых электродов

| Ti/Pt электроды | b, В | Потенциал плоских зон, В | N·10 ⁻²³ |
|---------------------------------|-------|--------------------------|---------------------|
| 1 мкм | 0,181 | 0,788 | 6,8 |
| 1 мкм термообработанный при 310 | 0,180 | 0,412 | 10,0 |
| 4 мкм термообработанный при 310 | 0,197 | 0,530 | 3,7 |

Как и в предыдущем случае, результаты, приведенные в рис. 4 и табл. 2 находятся в удовлетворительном согласии и дополняют друг друга, объясняя природу изменения наклона поляризационных кривых, приведенных в полулогарифмических координатах. Полученные данные указывают на то, что композиционные титан-платиновые электроды характеризуются полупроводниковыми свойствами, которые в значительной степени зависят от условий получения данных материалов.

Выводы

Как следует из полученных данных, ОРТА, РbO₂, ТДМА характеризуется относительно невысокими значениями ВТ Cr(VI), однако ресурс их работы также невелик, поэтому при получении твердых хромовых покрытий использование таких анодов нецелесообразно. Ebonex^T, который характеризуется высокой селективностью по отношению к реакции окисления воды и обладает значительным ресурсом работы, скорее всего не имеет перспектив его промышленного применения из-за высокой хрупкости и высоких потенциалов, при-

водящих к значительным затратам электроэнергии. Композиционные титан-платиновые электроды характеризуются приемлемыми значениями ВТ Cr(VI) при средних плотностях тока, высоким ресурсом работы, хорошей электропроводностью и являются перспективными анодными материалами для процессов хромирования из электролитов на основе солей Cr(III).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trasatti S., Lodi G.* Properties of conductive transition metal oxides with rutile-type structure. — In.: *Electrodes of conductive metallic oxides. Part A.* 1980. — 478 с.
2. *Яковлева А.А., Шуб Д.М.* Электрокаталитические явления в неорганических системах при высоких анодных потенциалах // *Проблемы электрокатализа.* — М.: Наука. — 1980. — С.197-233.
3. *Нашиванько Л.В., Лобода С.М., Плаксиенко И.Л.* Ускоренный амперометрический метод определения Cr(VI) и железа различной степени окисления в электролитах хромирования // *Полярграфия: тез. докладов VII Всесоюзного совещания.* — Днепропетровск: ДХТИ, 1984. — 63 с.
4. *Беленький М.А., Иванов А.Ф.* Электроосаждение металлических покрытий. Справочник. — М.: Металлургия, 1985. — 288 с.

5. *Danilov F.I., Velichenko A.B.* Electrocatalytic activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction // *Electrochimica Acta.* — 1993. — Vol.38. — № 2/3. — P.437-440.

6. *Окисление Cr⁺³ на диоксидно-марганцевом аноде / Данилов Ф.И., Величенко А.Б., Лобода С.М., Шалагинов В.В., Шуб Д.М.* // *Электрохимия.* — 1989. — Т.25. — № 2. — С.257-260.

7. *Выделение кислорода и окисление трехвалентного хрома на диоксидно-марганцевых анодах. / Данилов Ф.И., Величенко А.Б., Лобода С.М., Шалагинов В.В., Шуб Д.М.* // *Электрохимия.* — 1988. — Т.24. — № 6. — С.855-864.

8. *Walsh F.C., Wills R.G.A.* The continuing development of Magneli phase titanium sub-oxides and Ebonex^T electrodes // *Electrochimica Acta.* — 2010. — Vol.55. — P.6342-6351.

9. *Касьян О.И., Лукьяненко Т.В., Величенко А.Б.* Разрушение карбамида в электролитах хромирования на основе солей Cr(III) // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2010. — № 6. — С.131-134.

10. *Trasatti S., Lodi G.* Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxides // *Electrodes of conductive metallic oxides. Part B.* — Amsterdam: Elsevier, 1981. — P.521-626.

Поступила в редакцию 14.12.2011