

вов. – Киев: Наукова думка, 1996 – 236 с. **4.** *Заблудовский В.А., Грибок В.С., Штапенк Э.Ф. и др.* Электроосаждение металлических многослойников программным импульсным током // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ, 1999. – № 1. – С. 121 – 123. **5.** *Ван Ж.–Л., Ян Ю.–К., Жан Й.–Б. и др.* Исследование электроосаждения сплава цинк-никель из ванны с 1-гидроксиэтилен дифосфатом // Электрохимия. – М.: МАИК «Наука», 2006. – Т. 42. – № 1. – С. 25 – 30. **6.** *Роев В.Г., Кайдриков Р.А., Хакимуллин А.Б.* Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из щелочных электролитов // Электрохимия. – М.: МАИК «Наука», 2001. – Т. 37. – С. 882 – 885. **7.** *Петраускас А.В., Гринцявичене Л. С.* Потенциодинамические исследования электроосаждения Ni–Zn сплава // Защита металлов. – М.: МАИК «Наука», 2001. – Т. 37, № 6. – С. 641 – 646. **8.** *Шевляков И.А., Мандрыка М.М., Данилов Ф.И.* Осаждение цинк-никелевых покрытий из щелочных электролитов. Выбор условий и режима электролиза // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ, 1998. – № 2. – С. 14 – 15. **9.** Гальванотехника: Справ. Изд. / *Ажогин Ф.Ф., Бельский М.А., Галь И.Е. и др.* – М.: Металлургия, 1987. – 736 с. **10.** *Захаров М.С., Девяткова О.В., Поветкин В.В. и др.* Структура электролитических сплавов Cu–Ni, полученных из трилонатных растворов // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – Иваново: ГОУВПО «ИГХТУ», 2002. – Т. 45, № 6. – С. 82 – 86. **11.** *Эль–Шейх Ф.М., Эл–Хем М.Т., Минура Х. и др.* Электроосаждение и особенности морфологии сплавов на основе меди // Гальванотехника и обработка поверхности. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – Т. 12, № 4. – С. 14 – 23.

*Поступила редколлегию 28.02.08*

УДК 621.357.12

**Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ**, докт. техн. наук,  
**И.И. СТЕПАНОВА**, канд. техн. наук,  
**А.В. НАЗАРОВ**, НТУ “ХПИ”, г. Харьков

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОГО ОКСИДНОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО СВОЙСТВА**

Розроблено композиційні оксидні покриття мало зношуваних анодів для електрохімічного синтезу неорганічних речовин. Встановлено вплив співвідношення складових ОСТП й ОКТП на структуру композиційних покриттів, фізико-хімічні властивості й можливість керування ходом сполучених анодних процесів при електрохімічному синтезі неорганічних речовин.

Are developed composition oxides coverings DSA for an electrochemical synthesis of inorganic substances. Agency of proportions of ingredients OСТП and ОКТП on structure of composition coverings, physical and chemical properties and an opportunity of management is established by a course of the combined anodic processes at an electrochemical synthesis of inorganic substances.

**Постановка задачи.** Электросинтез таких соединений, как пероксодисерная кислота и ее соли, периодат и гипохлорит натрия проходит при потенциалах, значительно превышающих потенциал выделения кислорода. Исходя из этого, материал анода для такого синтеза должен обладать высокой селективностью, каталитической активностью по целевому продукту и высоким перенапряжением совмещенного процесса – выделения кислорода. На сегодняшний день в промышленности применяются аноды на основе платины для электролиза сульфатных растворов и диоксида рутения – для хлоридных. Наиболее перспективным является их замена на  $PbO_2$  и  $Co_3O_4$ , обладающими высокими каталитическими свойствами и хорошей электропроводностью в композиции с  $TiO_2$ , обладающим высокой стойкостью в агрессивных средах [1 – 5].

**Методика эксперимента.** Нанесение оксидного свинцево-титанового покрытия (ОСТП) и оксидного кобальтово-титанового покрытия (ОКТП) производили методом термического разложения покровных растворов  $Pb(NO_3)_2$ ,  $TiCl_4$  и  $Co(NO_3)_2$ ,  $TiCl_4$ . Особенностью нанесения ОСТП являлось применения реактора, в котором процесс термолиза протекал под давлением  $101,3 \cdot 10^6$  Па в атмосфере кислорода. Определение структуры и фазового состава оксидных покрытий осуществлялось по результатам рентгенофазовых (полученных на дифрактометре ДРОН 0.5 и ДРОН 1.5) и дифференциально-термографических исследований (полученных на дериватографе Q-1500).

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** По результатам рентгенофазовых исследований установлено, что покрытия состоят из нескольких кристаллических фаз: для ОСТП выявлены рутильные фазы  $b-PbO_2$  и  $TiO_2$ , для ОКТП – шпинельная фаза  $Co_3O_4$  и рутильная  $TiO_2$ . Также выявлена фаза  $TiO_2$  со структурой анатаза количество которой снижается при увеличении содержания второго компонента покрытия и практически исчезает при содержании  $PbO_2 \geq 50$  мол. % в ОСТП и  $Co_3O_4 \geq 25$  мол. % в ОКТП. Одновременно происходит значительное изменение удельного электрического сопротивления, скорости электродных процессов, износостойкости этих композиционных покрытий (рисунок). Исчезновение фазы  $TiO_2$  со структурой анатаза в композиционных покрытиях совпадает с улучшением физико-химических показателей этих покрытий. Поэтому для дальнейших исследований были выбраны такие составы ОСТП и ОКТП, где  $TiO_2$  существовал только в рутильной фазе.

Кроме кристаллических фаз в составе композиционных покрытий, как и в составе ОРТА, выявлен хлор в количестве 1,5...2,5 мол. %, который является продуктом термоллиза  $TiCl_4$ .

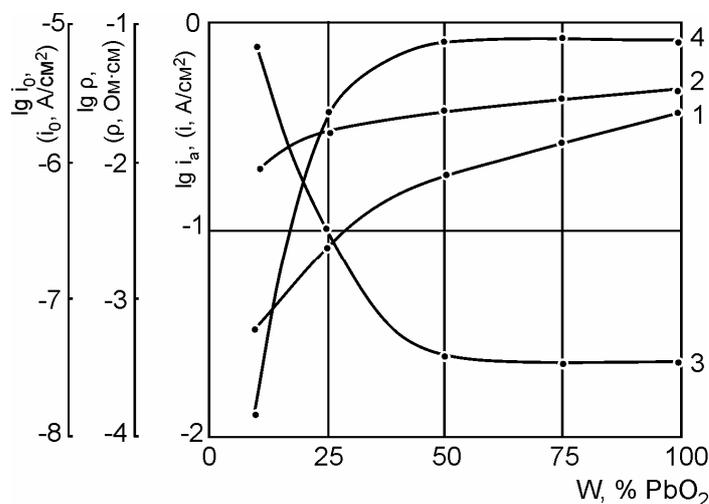


Рисунок. Влияние содержания  $PbO_2$  в ОСТП на:

- 1 –  $lg i_a$  при  $E_a = 2,2$  В (1 моль·дм<sup>-3</sup>  $H_2SO_4$ ,  $BC_{O_2} = 100\%$ );
- 2 –  $lg i_a$  при  $E_a = 2,2$  В (10 моль·дм<sup>-3</sup>  $H_2SO_4$ ,  $BC_{H_2S_2O_8} \geq 70\%$ ),
- 3 – удельное электрическое сопротивление ОСТП;
- 4 –  $lg i_0$  в растворе  $NaIO_3$

Для исследований кинетики анодных процессов в сульфатных и иодатных растворах было выбрано ОСТП с содержанием (мол. %):  $PbO_2$  – 50,  $TiO_2$  – 50 ( $\rho_0 = (4,06 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$  Ом·см), а в хлоридных – ОКТП с содержанием (мол. %):  $Co_3O_4$  – 30,  $TiO_2$  – 70 ( $\rho_0 = 1,41 \pm 0,04$  Ом·см). ОСТП и ОКТП наносили на титановый токоподвод с оксидным рутениево-титановым подслоем для предотвращения возникновения переходного сопротивления. Установлено, что  $RuO_2/TiO_2$  подслоя не принимает участия в анодных процессах на ОСТП и ОКТП.

Уменьшение содержания  $PbO_2$  и, соответственно, увеличение содержания  $TiO_2$  в композиционном анодном покрытии приводит к повышению анодного потенциала и поляризуемости анода. Влияние состава композиционного анодного покрытия различно в зависимости от концентрации серной кислоты, а значит и вида процессов, протекающих на аноде. В условиях выделения кислорода на ОСТП (1 моль·дм<sup>-3</sup>  $H_2SO_4$ ) увеличение содержания  $TiO_2$  оказывает тормозящее влияние на анодный процесс. В условиях преимущественного выделения активного кислорода (10 моль·дм<sup>-3</sup>  $H_2SO_4$ ) уве-

личение содержания  $\text{TiO}_2$  до 75 мол. % не влияет на поляризуемость ОСТП, а увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  до 65 мол. % даже повышает ВТ целевого продукта.

Уменьшение содержания  $\text{PbO}_2$  в композиционном анодном покрытии приводит к торможению анодного процесса. Однако, в случае выделения кислорода, при электролизе 1 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рисунок, кривая 1), торможение более выражено, чем в случае протекания на аноде совмещенных процессов выделения кислорода и образования  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , при электролизе 10 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рисунок, кривая 2). Видимо,  $\text{TiO}_2$  компонент ОСТП затрудняет рекомбинацию кислородсодержащих радикальных частиц в процессе образования молекулы кислорода на поверхности покрытия. Влияние массовой доли  $\text{TiO}_2$  в композиционном оксидном свинцовом титановом покрытии на торможение выделения кислорода аналогично его влиянию, как компонента оксидного рутениевого титанового покрытия.

Приведенные зависимости указывают на селективность ОСТП по отношению к процессу образования  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  при электролизе концентрированных сернокислых растворов при высоких плотностях тока, в сравнении с процессом выделения кислорода из неконцентрированных растворов серной кислоты во всем исследуемом диапазоне плотностей тока. Что позволяет управлять целевым процессом при электролизе сульфатных растворов на ОСТП.

Исследования кинетики совмещенных анодных процессов на ОКТП при электролизе водных растворов  $\text{NaCl}$  показали, что ОКТП, с содержанием 21...30 мол. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  практически не уступает покрытию из индивидуального  $\text{Co}_3\text{O}_4$  по каталитической активности в реакции выделения хлора при более высокой износостойкости. Увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  в ОКТП приводит к снижению количества активных центров  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на поверхности композиционного покрытия. Что, в свою очередь, является причиной значительного роста реальной плотности тока на активных  $\text{Co}_3\text{O}_4$  участках. Уменьшение содержания  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в ОСТП приводит к увеличению омических потерь напряжения. Значительные омические потери напряжения на ОКТП объясняются обеднением каталитического покрытия носителями заряда.

По величине перенапряжения (45...60 мВ) ОКТП является каталитически активным в реакции выделения хлора. Более высокая каталитическая активность ОКТП позволяет проводить электролиз разбавленных хлоридных растворов при более высоких, чем в случае применения ОРТА, плотностях

тока. Уже при плотности тока  $100 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$  в  $0,04 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$  водном растворе NaCl анодный потенциал на ОРТП приближается к критическому для  $\text{RuO}_2$  – 1,65 В. Достижение критического для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  потенциала, равного 1,70 В происходит при плотности тока более  $300 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ .

**Выводы.** Получены систематические данные относительно влияния соотношения составляющих ОСТП и ОКТП на структуру композиционных покрытий, физико-химические свойства и возможность управления ходом совмещенных анодных процессов при электрохимическом синтезе. По критериям однородности структуры, удельного электрического сопротивления, адгезии к основе и износостойкости при электрохимическом синтезе обоснован состав композиционных покрытий (мол. %):  $\text{PbO}_2/\text{TiO}_2$  – 50/50 и  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  – 30/70. Свойства индивидуальных оксидов, которые входят в состав ОСТП и ОКТП, дополняя друг друга, составляют весь комплекс свойств покрытия малоизнашиваемого анода.

**Список литературы:** 1. Мазанко М.Ф., Новиков Е.А., Эбериль Е.А. Металлоксидные аноды в хлорной промышленности: достижения, проблемы, перспективы // Научные труды НИИ “Синтез” – М.: Московская типография № 11, 1996. – С. 28 – 155. 2. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. – М.: Химия, 1985. – 256 с. 3. Якименко Л.М., Серышев Г.А. Электрохимические процессы в химической промышленности: Электрохимический синтез неорганических соединений. – М.: Химия, 1984. – 160 с. 4. Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA // *Electrochimica Acta*. – 1991. – V. 36. – P. 2377 – 2385. 5. Слипченко А.В., Максимов В.В., Кульский Л.А. Современные малоизнашиваемые аноды и перспективы развития электрохимических технологий водоподготовки // *Химия и технология воды*. – Днепропетровск: «Новая идеология», 1993. – Т. 15, № 3. – С. 180 – 231.

*Поступила в редколлегию 07.04.08*