



УКРАЇНА

(19) UA (11) 48368 (13) A

(51) B C25B11/10, C25D3/12,

3/30, 3/50, 9/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВІНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ОКСИДНОКОБАЛЬТОВОГО АНОДА

1

2

(21) 2001031665

(22) 12.03.2001

(24) 15.08.2002

(46) 15.08.2002, Бюл. № 8, 2002 р.

(72) Байрачний Борис Іванович, Майзеліс Захар  
Олександрович, Трубнікова Лариса Валентинівна(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"(57) Спосіб виготовлення оксиднокобальтового  
електрода катодним співосадженням металу і  
гідроксиду з водного розчину солі кобальту з на-  
ступним окислюванням покриття, який

відрізняється тим, що в електроліт додатково вводять цирконій сірчаноокислий чотири водний у кількості 2-15 г/дм<sup>3</sup>, натрій лимоннокислий три заміщений у кількості 20-150 г/дм<sup>3</sup> і в ньому здійснюють катодне співосадження кобальту, цирконію і їх гідроксидів при щільності струму 2-6 А/дм<sup>2</sup> і значенні рН електроліту 8,5-9,5, анодне доокиснення термообробленого після катодного співосадження покриття і нарощування оксидного покриття при співвідношенні площі анода до площі катода  $S_a : S_k = (2-10) : 1$ .

Вінахід відноситься до області електрохімічних виробництв, зокрема, до нанесення оксиднокобальтових покриттів з метою виготовлення каталізаторів різних хімічних реакцій, тепловідляючих елементів, а також малозношуваних анодів, призначених для електролізу хлоридних розчинів, кисневих електродів паливних елементів, окислювання закису вуглецю, деструкції барвників і ін. процесах очистки стічних вод.

Відомий спосіб виготовлення електрода, що має на основі з платини, титану, танталу, свинцю й ін. покриття оксидом кобальту анодним окислюванням розчину водорозчинної солі кобальту в діапазоні концентрацій від 0,001М до насичення, рН від 1 до 7 і діапазоні потенціалів 0,7 - 1,4В щодо насиченого каломельного електрода при анодній щільності струму менш 1А/дм<sup>2</sup> і температурі 20 - 80°C з використанням катодів з нержавіючої сталі [1]. Електрод, виготовлений цим способом, має низьку перенапругу при електролізі хлоридних розчинів. Однак вже в процесі одержання оксиднокобальтового покриття анодним окислюванням починається формування твердофазної межі, що містить оксиди титана і кобальту і у процесі експлуатації електрода збагачується менш електропровідними оксидами титана. Росте контактний опір, порушується зчеплення покриття з основою, особливо значне при перепадах температури.

Відомий спосіб виготовлення оксиднокобальтового електрода, по якому кожен електрод використовують як катод, потім як анод при співвідно-

шенні площі поверхні анода і катода  $S_a : S_k = 1 : (0,7 - 2,0)$ , а в розчин додатково вводять калій (натрій) двохромовокислий у кількості 0,5 - 10г/дм<sup>3</sup> [2]. Покриття, що формовані на аноді, відрізняються більш високою корозійною стійкістю й осаджуються з більшою швидкістю нарощування. Завдяки катодній активації поверхні титана (на етапі катодної обробки не відбувається осадження на титановому катоді ніякого покриття, а здійснюється відновлення іонів хрому і водню) покриття при виготовленні має краще зчеплення з основою, але що порушується, наприклад, при термоударі. До того ж, покриття високопористе. Це створює умови для наступного збагачення міжфазної межі менш електропровідними оксидами титана і скорочення терміну експлуатації електрода.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб виготовлення оксиднокобальтового електрода, що включає травлення титанової основи і нанесення покриття з водного розчину солі кобальту катодним соосадженням у віщій механічній суміші гідроксиду кобальту і кобальту при їх співвідношенні (3 - 6) : 1 з розчину з рН4 - 6 з використанням прямокутних імпульсів тривалістю 2 - 6мкс, шпаруватістю 3 - 6, щільністю струму в імпульсі 130 - 150А/дм<sup>2</sup> з наступною термообробкою в окисній атмосфері при 340 - 420°C протягом 10 - 30хв. [3]. Спосіб дозволяє підвищити корозійну стійкість оксиднокобальтового анода в умовах одержання хлору. Однак покриття пористе і при збільшенні його товщини погіршується зчеплення з основою

(13) A

(11) 48368

(19) UA

так, що неможливо осадити без пористе, добре зчеплене з основою покриття товщиною більш 20мкм, що обмежує струмове навантаження на електрод і термін його служби. Крім того, при здійсненні способу потрібно дороге устаткування (джерело живлення імпульсним струмом), кобальтові електроди.

Задачею, що вирішується даним винаходом, є зниження пористості покриття при збільшенні його товщини і міцності зчеплення з основою.

В основу винаходу покладена задача створення способу на основі катодного соосадження металу і гідроксиду з розчину солі кобальту з наступним окислюванням покриття.

Для рішення поставленої задачі запропонований спосіб, по якому в електроліт додатково вводять цирконій сірчаноокислий чотириводний у кількості  $2 - 15\text{г/дм}^3$ , натрій лимоннокислий тризаміщений у кількості  $20 - 150\text{г/дм}^3$  і в ньому здійснюють катодне соосадження кобальту, цирконію і їх гідроксидів при щільності струму  $2 - 6\text{А/дм}^2$  і значенні рН електроліту  $8,5 - 9,5$ , анодне доокислення термообробленого після катодного соосадження покриття і нарощування оксидного покриття при співвідношенні площі анода до площі катода  $S_a : S_k = (2 - 10) : 1$ .

Процес здійснюється таким чином.

Титанові електроди зачищають механічно (у випадку використання пластин з пористого титану їх знежирують хімічно, травлять у розчині 40%-ої сірчаної кислоти при температурі  $70 - 80^\circ\text{C}$  протягом  $5 - 10\text{хв.}$ ) У електролізер поміщають електроліт складу, г/дм<sup>3</sup>:

Кобальт сірчаноокислий семиводний	7 - 60
натрій лимоннокислий тризаміщений	20 - 150
цирконій сірчаноокислий чотириводний	2 - 15
рН	3,5 - 9,5

Підготовлений титановий електрод завішують на катодну штангу електролізера. При електроосажденні катодного покриття на перших електродах використовують титан-оксиднокобальтовий чи титановий анод при щільності струму менш  $1\text{А/дм}^2$ . Осаджують покриття, що включає кобальт, цирконій і їх гідроксиди, протягом часу, достатнього для досягнення заданої товщини шару, при температурі  $40 - 80^\circ\text{C}$  і перемішуванні. Термообробляють протягом  $2 - 5$  хвилин отримане на катоді покриття при  $200 - 300^\circ\text{C}$  для окислювання поверхневого шару. Потім електроди завішують на анодну штангу електролізера й окисляють покриття, що катодно отримане, до змішаного оксиду кобальту  $\text{CO}_3\text{O}_4$ , легованого діоксидом цирконію і нарощують оксидне покриття протягом часу, необхідного для одержання покриття заданої товщини<sup>\*)</sup> (\*<sup>\*)</sup> Зміст цирконію в покритті  $0,5 - 1,0\%$  (одночасно на катоді соосаджують кобальт, цирконій і їх гідроксиди на наступні електроди).

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що умови електролізу, що створилися, дозволяють знизити пористість покриття при збільшенні його товщини і міцності зчеплення з основою: використання в електроліті в якості ліганда для утворення комплексів з кобальтом і цирконієм натрію лимоннокислого тризаміщеного дозволяє стабілізувати розчин в об'ємі,

створити в сполученні з іншими умовами значну перенапругу при виділенні кобальту, забезпечивши тим самим його соосадження з цирконієм, а також дрібнокристалічність, безпористість і відмінне зчеплення з основою перших шарів покриття, а також забезпечити стабільні умови (у сукупності зі значенням щільності струму і співвідношення анодної і катодної площі поверхні) для утворення гідроксидів кобальту і цирконію в прикатодному шарі, окислювання отриманого покриття до змішаного оксиду кобальту, легованого діоксидом цирконію і дорощування шару до заданої товщини.

Реалізація запропонованого способу виробляється на стандартному устаткуванні при одночасності етапів обробки; анодного окислювання катодно осажденного на попередньому електроді покриття (а також нарощування оксидного покриття) і катодного соосадження кобальту, цирконію і їх гідроксидів на наступному електроді.

У технічному плані відмінною рисою запропонованого винаходу є те, що катодне соосадження роблять без використання імпульсного струму, з розчину, що додатково утримує натрій лимоннокислий три заміщений (тобто, не з простих іонів, а з комплексних) і цирконій сірчаноокислий (тобто, відбувається додаткове соосадження цирконію), при значенні рН розчину  $8,5 - 9,5$  (тобто, у лужному середовищі, на відміну від відомих електролітів для одержання оксиднокобальтових покриттів), при катодній щільності струму  $2 - 6\text{А/дм}^2$  (більш низкою, чим у прототипі); термообробка виробляється не з метою повного окислювання покриття, а тільки поверхневого шару (при меншій температурі і часі обробки); до окислення на катоді покриття роблять не термічно, а електрохімічно на аноді (при співвідношенні площі анода до площі катода  $S_a : S_k = (2 - 10) : 1$ ), на якому роблять і додаткове нарощування оксидного покриття до заданої товщини.

Відоме використання цитратів-іонів для осадження кобальтових покриттів, але не відомо їх використання для соосадження з цирконієм і їх гідроксидами в сполученні зі значенням катодної щільності струму і співвідношенням концентрацій компонентів. А саме виконання цих умов дозволяє досягти умов, що забезпечують соосадження кобальту, цирконію і їх гідроксидів такого складу і структури, що забезпечують істотне збільшення міцності зчеплення покриття з основою, його безпористість у перших шарах і можливість нанесення покриттів більшої товщини.

Відоме одержання оксидів кобальту анодним окислюванням кобальту в  $1 - 5\text{N}$  розчинах гідроксиду калію й анодним окислюванням гідроксиду кобальту. Однак невідомо анодне окислювання отриманих катодним соосадженням кобальту, цирконію і їх гідроксидів покриттів, поверхневий шар яких окислений короткочасною термообробкою. Експериментально виявлено, що саме при даному складі електроліту і співвідношенні площі анода і катода при анодній обробці не порушується міцність зчеплення покриття з основою і можливо подальше нарощування товщини шару.

Відоме введення оксиду цирконію в одержуваний термолізом оксиднокобальтовий каталізатор з метою підвищення його каталітичної активності.

Відомої введення до складу одержуваної термолізом електродної маси, крім змішаного оксиду кобальту, оксидів нікелю і цирконію з метою зниження енерговитрат при експлуатації електрода за рахунок зменшення перенапруги виділення хлору. Однак термічний спосіб їхнього одержання з азотнокислих солей металів викликає необхідність знешкодження отрутих оксидів азоту, що виділяються при цьому. Крім того, оксиди досить пористі, у наслідок чого в процесі експлуатації оксидів, що осаджені на титан, перехідний шар збагачується оксидами титана і погіршується зчеплення покриття з основою.

Відомо й одночасне використання катодного й анодного процесів, але не відомо одночасне осадження на катоді й аноді різних шарів того самого покриття.

Таким чином, зниження пористості оксиднокобальтового покриття при збільшенні його товщини і міцності зчеплення з титановою основою, що досягається тільки при виконанні сукупності умов: в електроліт додатково вводять цирконій сірчаноокислий чотириводний у кількості  $2 - 15 \text{ г/дм}^3$  і натрій лимоннокислий тризаміщений у кількості  $20 - 150 \text{ г/дм}^3$  і в ньому здійснюють катодне соосадження кобальту, цирконію і їх гідроксидів при щільності струму  $2 - 6 \text{ А/дм}^2$  і значенні рН електроліту  $8,5 - 9,5$ , анодне доокислення термообробленого після катодного соосадження покриття і нарощування оксидного покриття при співвідношенні площі анода до площі катода  $S_a : S_k = (2 - 10) : 1$  встановлено авторами вперше в процесі експериментів (див. приклади).

При використанні натрію лимоннокислого тризаміщеного в кількості менш  $20 \text{ г/дм}^3$  порушується хімічна стійкість електроліту, не досягаються умови соосадження кобальту з цирконієм, більш  $150 \text{ г/дм}^3$  - недоцільно, оскільки якість покриття не змінюється.

Уведення цирконію сірчаноокислого в концентрації менш  $2 \text{ г/дм}^3$  приводить до підвищення пористості покриття і погіршенню міцності їхнього зчеплення з основою, більш  $15 \text{ г/дм}^3$  - до порушення хімічної стійкості електроліту.

При значеннях рН менш  $8,5$  не відбувається соосадження кобальту, цирконію і їх гідроксидів, погіршується зчеплення покриття з основою. При значеннях рН більш  $9,5$  падає швидкість нарощування покриття.

При катодній щільності струму менш  $2 \text{ А/дм}^2$  у покритті росте чистка металевого кобальту, при анодній обробці спостерігається розчинення катодне отриманого покриття і падає швидкість нарощування покриття. При щільності струму більш  $6 \text{ А/дм}^2$  ростуть питомі витрати електроенергії за

рахунок падіння виходу суміші кобальту і гідроксиду по струму, покриття більш пористе.

Наслідком використання співвідношення  $S_a : S_k < (2 - 10) : 1$  є зниження міцності зчеплення покриття з основою. При  $S_a : S_k > (2 - 10) : 1$  падає швидкість нарощування покриття.

Тобто, підтримка виявлених експериментальне межа параметрів електролізу є істотно необхідним для реалізації способу.

Таким чином, порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом і іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляється, критеріям "новизна" і "істотні відмінності".

ПРИКЛАД 1 - 2 (див. табл.). Оксиднокобальтовий електрод виготовляють таким чином (спосіб прототип):

Титанову пластину з площею поверхні  $0,02 \text{ дм}^2$  травлять у  $10\%$  розчині щавлевої кислоти при  $90^\circ\text{C}$  протягом  $30 \text{ хв}$ . Суміш кобальту і гідроксиду кобальту осаджують з електроліту складу,  $\text{г/дм}^3$ : кобальт сірчаноокислий -  $150$ , кобальт двухлористий -  $20$ , кислота борна -  $15$ , рН  $5$  з використанням кобальтових анодів за допомогою прямокутних імпульсів тривалістю  $4 \text{ мкс}$  шпаруватістю  $4$ , пильністю струму в імпульсі  $140 \text{ А/дм}^2$ . Електрод термооброблюють в, електропечі СНОЛ-1625.1/11-43 при температурі  $380^\circ\text{C}$  протягом  $15 \text{ хв}$ . Товщина покриття  $15 \text{ мкм}$ .

Технічні показники способу приведеш в таблиці.

ПРИКЛАДИ 3 - 12 (див. табл.). Виготовлення оксиднокобальтового електрода здійснюють таким чином:

Титанові електроди зачитають механічно і завантажують катодом в електроліт складу,  $\text{г/дм}^3$ :

кобальт сірчаноокислий семиводний	7 - 60
натрій лимоннокислий тризаміщений	20 - 150
цирконій сірчаноокислий чотириводний	2 - 15
рН	8,5 - 9,5

Анод - титан з катодно отриманим покриттям кобальт - цирконій - гідроксиди  $S_a : S_k = (2 - 10) : 1$  при включенні струму осаджують при перемішуванні і температурі  $40 - 80^\circ\text{C}$  на катоді кобальт - цирконій - гідроксидне покриття, а на аноді окислюють отримане катодне на попередньому електроді і термооброблене покриття і нарощують оксидне покриття.

Корозійна стійкість -  $(1 - 3) * 10^{-3} \text{ мг/см}^2 \text{ год}$  (при анодній поляризації  $20 \text{ А/дм}^2$  у  $6 \text{ N}$  розчині хлоріда натрію).

Технічні показники способу приведені в таблиці.

Таблиця – Технологічні параметри і показники способу

Параметри і показники Процесу	№ приклада											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Склад електроліту, г/дм <sup>3</sup> :												
кобальт сірчаноокислий	150	150	35	7	60	35	35	35	35	35	35	35
кобальт двухлористий	20	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
борна кислота	15	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
натрій лимоннокислий	-	-	90	20	150	90	90	90	90	90	90	90
цирконій сірчаноокислий	-	-	8	2	15	8	8	8	8	-	8	8
РН	5,0	5,0	9,0	8,5	9,5	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	5,0
Температура термообробки, °С	380	380	250	200	300	250	-	250	-	250	380	250
Час термообробки, хв.	15	15	3,5	2	5	3,5	-	3,5	-	3,5	15	3,5
Д <sub>к</sub> , А/дм <sup>2</sup>	140	140	4	2	6	4	4	4	4	4	4	4
S <sub>к</sub> : S <sub>к</sub>	10	10	6	2	10	6	6	6	6	6	6	6
Товщина катодного покриття, мкм	15	20	15	2	30	5	15	16	0	15	15	15
Товщина анодно окисленого покриття, мкм	0	0	14	1,5	28	4	8	15	0	7	0	0
Товщина оксидного покриття, мкм	15	20	50	5	100	15	15	15	15	15	15	15
Міцність зчеплення, % *)	35	85	0	0	0	0	13	0	100	30	30	28
Швидкість нарощування, г/А год	0,55	0,4	1,2	1,2	1,2	1,2	0,55	0,5	0,8	0,5	0,5	0,45
Пористість, мг/см <sup>2</sup> год (**)	33	45	0	8	0	0	7	5	40	36	12	30

\*) Міцність зчеплення визначають методом термоудару (500 °С) з констатацією площі поверхні, що відшарувалася, %

\*\*) Пористість покриття оцінюють розчиненням у 5 %-ом розчині сірчаної кислоти при анодній щільності струму 1 А/дм<sup>2</sup> нікелевої основи через пори оксидно-кобальтових покриттів, отриманої на ній за тих самих умов, що і на титановій основі

Таким чином, зіставлення даних, приведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб не вимагає використання джерела живлення імпульсним струмом і кобальтовими катодами, а покриття осаджуються з більшої швидкістю нарощування і відрізняються меншою пористістю, більшою товщиною і більш міцно зчеплені з основою.

Економічна доцільність використання запропонованого способу обумовлена меншими витратами на електродні матеріали (немає необхідності в кобальтових анодах, а зміст іонів кобальту в розчині можна поповнювати, наприклад, гідроксидом кобальту, одержуваним при переробці відпрацьо-

ваних оксиднокобальтових каталізаторів) і устаткування (немає необхідності в джерелі живлення імпульсним струмом), зменшення питомих енерговитрат (як за рахунок одночасності анодної і катодної обробки так і більш ефективного анодного нарощування оксидного покриття), підвищення терміну служби нерозчинних анодів (за рахунок більшої товщини, меншої пористості і кращого зчеплення з основою), розширення сфери застосування одержуваного оксиднокобальтового покриття (за рахунок збільшення стійкості до термоудару і меншої пористості).

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сім'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71