

О.В. АНТОНОВ, асистент ХДУХТ, Харків

ВПЛИВ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ

ВЛАСТИВОСТІ АНОДУ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ПЛЮМБУМУ (IV)

Досліджено вплив складу електроліту на фізико-хімічні властивості осаду оксиду плюмбуму (IV) осажденного з нітратного, лужного, комплексного лужного електроліту, та лужного модернізованого електролітів, за допомогою електронної мікроскопії. Порівняно структуру і проведені ресурсні випробування отриманих осадів.

Исследовано влияние состава электролита на физико-химические свойства покрытия оксида свинца (IV) осаждённого из нитратного, щелочного, комплексного щелочного и щелочного модернизированного электролитов, с помощью электронной микроскопии. Было сравнено структуру и проведены ресурсные испытания полученных покрытий.

The Explored influence of the composition of the electrolyte on physico-chemical characteristic dioxide lead precipitated from nitrate, alkaline, complex alkaline electrolyte, and alkaline modernized electrolyte by means of electronic microscopy. Compared the structure and conducted resource tests of coatings obtained.

Вступ. Розробка нових та інтенсифікація існуючих технологій обумовлюють необхідність створення нових анодних матеріалів, що характеризуються спеціальними, іноді унікальними хімічними, фізичними й механічними властивостями. Для електролізу у нейтральному та слабко лужному середовищі у процесах електродіалізу, знезараження, дезодорації та електрохімічного пом'якшення води перспективним є застосування мало зношуваних анодів на основі оксиду плюмбуму (IV) [1].

На сьогодні існує проблема струмопідводу для анодного активного покриття на основі оксиду плюмбуму (IV). До струмопідводу висуваються наступні вимоги: стійким у робочих середовищах, висока питома електропровідність, недорогим і доступним. Тому вирішено було використати в якості струмопідводу леговану сталь, що дозволяє осадити двоокис свинцю без підшару оксиду рутенію, як у випадку з ОРТА. Для підвищення експлуатаційних властивостей електроліту і робочого шару оксиду плюмбуму (IV) було вирішено модернізувати електроліт шляхом додавання силікатної добавки.

Методика експерименту. Повнопрофільні рентгенівські дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів $5 < 2\theta < 140^\circ$ з дискретністю $0,02^\circ$ та часом на-

копичення 10 секунд у кожній точці для зразків 1, 2 та 4, та 30 секунд для зразка 3.

Методом електронної мікроскопії було досліджено морфологію осаду оксиду п्लомбуму (IV), отриманого шляхом електроосадження з комплексного лужного електроліту з вмістом ЕДТА (зразок 1) та зразка, отриманого з комплексного електроліту з силікатною добавкою (зразок 4).

Для порівняння зроблені відповідні мікрофотографії зразків оксиду п्लомбуму (IV), отриманих з лужного плюмбітного (зразок 2) та нітратного (зразок 3) електролітів. [2, 4]

Результати досліджень та їх обговорення. На лабораторній установці були отримані зразки покриття оксиду п्लомбуму (IV). Ці покриття потім були зняті з підкладинок та піддані рентгеноструктурному аналізу на порошковому дифрактометрі Siemens D500 з метою встановлення кристалічної модифікації електроосащеного оксиду п्लомбуму (IV).

Результати рентгенографічного аналізу та уточненні дифрактограми за методом Ритвельда зведені у таблиці.

Таблиця

Масова частка (ω) і середній розмір часток (δ) зразків PbO_2 за методом Ритвельда

Фаза	Номер зразка							
	1		2		3		4	
	ω , %	δ , нм	ω , %	δ , нм	ω , %	δ , нм	ω , %	δ , нм
α - PbO_2 (р)	85,0 \pm 2	35	96,4 \pm 1,5	18	6,4 \pm 0,2	10	89,0 \pm 2	32
β - PbO_2 (т)	–	–	–	–	93,6 \pm 1,7	79	–	–
Pb_3O_4	12,1 \pm 0,6	>500	1,6 \pm 0,2	–	–	–	11,0 \pm 0,6	>500
PbO	3,0 \pm 0,3	–	1,9 \pm 0,2	–	–	–	–	–
SiO_2	–	–	–	–	–	–	0,2 \pm 0,2	–

З наведених даних видно, що з лужних плюмбітного та комплексного електролітів, а також з лужного комплексного електроліту з силікатною добавкою під час електроосадження утворюється оксид п्लомбуму (IV) у вигляді орторомбічної α -модифікації. З нітратного електроліту осаджується в основному великокристалічна тетрагональна модифікація β - PbO_2 .

Проведене дослідження також виявило, що зразки, отримані з лужних плюмбітного та комплексних електролітів також не є однофазними. Домішками у цих зразках є свинцевий сурик Pb_3O_4 та масикот PbO .

У зразках 1 та 4 (класичний комплексний електроліт та такий самий електроліт з силікатною добавкою) основна фаза α - PbO_2 є дуже дефектною, а

середній розмір її зерен – 32...35 нм, ці рентгенограми взагалі є дуже подібними, наявність SiO_2 у зразку 4 на рентгенограмі не реєструється. Лише елементний аналіз показав, що оксид сіліцію присутній у покритті на межі чутливості методу ($0,2 \pm 0,2 \%$). У зразку 2 (лужний плюмбітний електроліт) дефектність основної фази є меншою, а нанокристалічність – більшою, середній розмір зерен становить 18 нм. У зразку 3 (нітратний електроліт) для $\alpha\text{-PbO}_2$ ці тенденції виражені ще більшою мірою, проте у цьому зразку зазначена фаза сама є домішкою, а основна фаза $\beta\text{-PbO}_2$ є добре структурованою тобто практично не містить дефектів та не проявляє потягу до розширення дифракційних ліній.

Наявність значної кількості домішок сурику та масикоту у зразках, отриманих з лужних електролітів, пояснюється включенням в осад під час електроосадження твердих та колоїдних домішок, присутніх в електроліті. Проте, на лабораторній установці отримати чисті зразки Pb (IV) – оксидного покриття не є можливим, оскільки процеси електроосадження та підживлення розчину відбуваються одночасно в одному посуді. Таким чином, нагальною вимогою до промислових установок є рознесення процесів електроосадження покриття, відновлення плюмбатів та підживлення розчину плюмбітами у різні апарати.

На мікрофотографіях осаду, отриманого з етилендіамінтетраацетатного електроліту видно ділянки компактного гладенького осаду PbO_2 , розділені сумішню дрібних кристалів PbO_2 , Pb_3O_4 , та PbO .

На мікрофотографії оксиду плюмбуму (IV), осадженого з плюмбітного електроліту простежуються шишковаті нарости – дефекти покриття.

При збільшенні у 10000 разів видно кристалічний характер покриття з розміром часток $0,1 \dots 0,25$ мкм. Чітко простежуються пори в оксидному покритті.

На електронній мікрофотографії осаду PbO_2 , отриманого з нітратного електроліту, видно великокристалічну структуру осаду оксиду плюмбуму (IV). Простежується наявність пор покриття та його шерехата поверхня.

Поверхня зразку оксиду плюмбуму (IV), отриманого з комплексного електроліту з силікатною добавкою, як свідчить мікрофотографія мало відрізняється від поверхні оксиду плюмбуму (IV), отриманого з комплексного електроліту без добавки SiO_2 . Але внутрішня структура покриття, отриманого з цього електроліту, на відміну від електроліту без силікатної добавки, на зламі має виражений стовпчастий характер.

Таким чином, електронне мікроскопіювання показує, що осади з лужних електролітів мають мікрокристалічну структуру а їх пористість менша, ніж у оксиду п्लумбуму (IV), отриманого з нітратного електроліту. Добавка SiO_2 до розчину практично не впливає на поверхню анодного покриття, проте, його внутрішня структура набуває суттєвих змін і стає колоноподібною та менш пористою.

Після дослідження властивостей лужних електролітів та властивостей електроосажденного покриття оксиду п्लумбуму (IV) були виготовлені лабораторні зразки анодів та проведені їх ресурсні випробування. Для електроосадження анодного покриття використовували класичний комплексний електроліт та комплексний електроліт з силікатною добавкою. Випробування проводилися у розчині сульфатної кислоти концентрацією 20 г/дм^3 , розчині сульфату натрію тієї ж концентрації та розчині, який імітував концентрат після зворотно осмотичного обезсолення природної води та містив (г/дм^3): $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 5$, $\text{NaCl} - 5$, $\text{NaHCO}_3 - 15$. Густина струму при ресурсних випробуваннях становила 1000 А/м^2 , тобто перевищувала промислову густину струму у процесі електрохімічного пом'якшення води приблизно у 20 разів. Критерієм початку виходу аноду з ладу слугувала поява в електроліті сполук тривалентного заліза та пов'язане з цим зростання оптичної густини розчину. Отримані з класичного електроліту зразки анодів виявилися практично нестійкими у розчинах сірчаної кислоти (час стійкості – 4 години) та сульфату натрію (час стійкості – 10 годин). Проте в останньому розчині, співвідношення солей в якому відповідає такому у більшості природних вод, зразок був стійким більше, ніж 400 годин, що відповідає більш, ніж 8000 годинам експлуатації у номінальному режимі.

Отримані в ході ресурсних випробувань результати можна інтерпретувати наступним чином. Незважаючи на значну товщину та блискучу поверхню, покриття PbO_2 має пори, що проникають до поверхні струмопідводу. На поверхні аноду під час електролізу утворюється атомарний кисень, частина якого крізь пори проникає до поверхні струмопідводу. Ця високоактивна речовина окислює залізо неіржавіючої сталі з утворенням оксиду та гідроксиду двовалентного заліза. Останні відновлюють внутрішню поверхню анодного покриття до PbO , внаслідок чого з часом покриття відшаровується від струмопідводу. Кількість атомарного кисену, що виділяється у порах анодного покриття, а отже, й швидкість процесу руйнування аноду, залежить від його потенціалу. У кислому середовищі (розчин сульфатної кислоти) потенціал

анодного виділення кисню значно позитивніший, ніж у розчині сульфату натрію, де сульфатна кислота невеликої концентрації утворюється внаслідок протікання анодного процесу. Тому швидкість руйнування активного покриття у розчині сульфатної кислоти значно більша, ніж у розчині сульфату натрію [5].

Наявність значної концентрації лужності (гідрокарбонат натрію) призводить до нейтралізації вільної сульфатної кислоти в аноліті. У присутності значної лужності сильні мінеральні кислоти утворитися не можуть. Потенціал виділення кисню у слабколужному середовищі менш позитивний, ніж у кислому. Отже, кількість атомарного кисню, що виділяється у порах покриття, значно менша, і у такому розчині руйнування аноду не відбувається. Додатковим чинником стабілізації анодів на основі підкладки з неіржавіючої сталі у нейтральному та слабколужному середовищі, очевидно, є відсутність вільної кислоти, яка може під час періодичних відключень проникати до поверхні струмопідводу та руйнувати його. Отже виготовлені нами зразки анодів стабільно працюють при електролізі слабо лужного середовища.

Аноди, покриття яких було осаджене з комплексного електроліту з силікатною добавкою, виявилися більш стійкими.

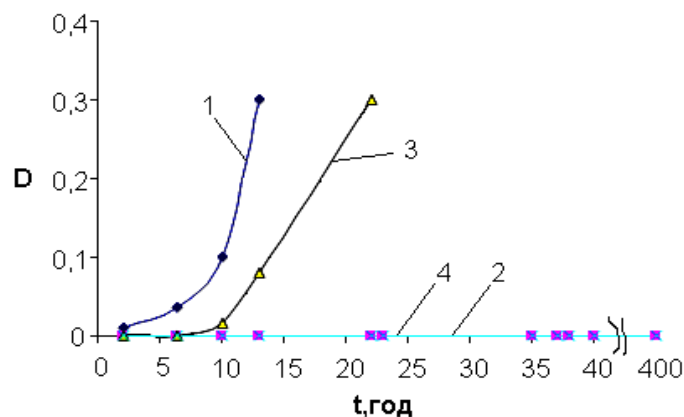


Рис. Ресурсні випробування у розчині хлориду натрію лабораторних зразків анодів, отриманих з комплексного класичного електроліту (криві 1, 2) та електроліту з силікатною добавкою (криві 3, 4). D – оптична густина розчину.

1, 3 – рН = 6,7; 2, 4 – рН = 8,5 – оптимальний для виробництва гіпохлориту натрію (добавка 20 г/дм³ NaHCO₃).

Проте, і ці аноди є нестійкими у розчині сірчаної кислоти (стійкість 8 годин) та сульфату натрію (стійкість близько 20 годин). Виконані ресурсні випробування анодів у хлоридних розчинах підтвердили зазначені тенденції.

У нейтральному середовищі анод на базі неіржавіючої сталі є фактично нестійким у чисто хлоридному розчині, оскільки працює протягом не більше 2 годин (крива 1). Якщо ж додати до розчину гідрокарбонат натрію, і, таким чином, зсунути його реакцію у лужну сторону, стійкість анодного зразка значно підвищується (крива 2). Аноди, покриття яких отримане з електроліту з силікатною добавкою, є більш стійкими. Отже, отримані електроди можна використовувати для локального виробництва гіпохлориту натрію на місці споживання. Таким чином, аноди та біполярні електроди, виготовлені за розробленою технологією, можуть використовуватися у процесах виробництва гіпохлориту натрію, електродіалізу, а також знезараження та електрохімічного пом'якшення води.

Висновки

1. Аноди з оксиду плюмбуму (IV), нанесеного товстим шаром на сталь 12Х18Н10Т, є стійкими у нейтральному та слабко лужному середовищі, і можуть використовуватися у процесах електродіалізу, виробництва гіпохлориту натрію, знезараження та електрохімічного пом'якшення води.

2. Додавання в розчин для електроосадження покриття оксиду плюмбуму (IV) силікатної добавки призводить до включення SiO_2 (приблизно 0,2 %) в осад. Це призводить до зміни мікроструктури осаду. При цьому активне анодне покриття стає більш стійким до зносу під час електролізу та гальмується окиснення сталевого струмопідводу, що підтверджено ресурсними випробуваннями.

3. За розробленою технологією виготовлені біполярні електроди для виробництва NaClO , електродіалізу, знезараження та електрохімічного пом'якшення води

Список літератури: 1. Пат. 38849 Україна, МКИ С25В 11/00. Спосіб електроосадження плюмбум двооксиду / *О.В. Антонов, В.Г. Михайленко, Г.Г. Тульський*; заявник та патентотримувач Харківський державний університет харчування та торгівлі. – № u200808705; заявл. 01.07.08; опубл. 26.01.09, Бюл. № 2. 2. *Пушаровский Д.Ю.* Рентгенография минералов / *Д.Ю. Пушаровский*. – М.: Геоинформмарк, 2000. – 288 с. 3. Пат. 53138 Україна, МКИ С25В 11/00. Спосіб електроосадження діоксиду плюмбуму / *О.В. Антонов, В.Г. Михайленко, Г.Г. Тульський*; заявник та патентотримувач Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАНУ. – № u201003586; заявл. 29.03.10; опубл. 27.09.10, Бюл. № 18. 4. *Filatov S.* High-pressure synthesis of $\alpha\text{-PbO}_2$ and its crystal structure at 293, 203, and 113 K from single crystal diffraction data / [*S. Filatov, N. Bendeliani, B. Albert et. all.*] // Solid State Sciences. – 2005. – № 7. – P. 1363 – 1368. 5. *Морозов О.В.* Структура и процессы формирования покрытий на основе оксидов иридия, титана, олова / *О.В. Морозов, Ю.Е. Рогинская, Г.В. Варламова* // Журнал неорганической химии. –1992. –Т. 37, № 9. – С. 1955 – 1961.