

О.И. Касьян, Т.В. Лукьяненко, А.Б. Величенко

## АНОДЫ НА ОСНОВЕ EBONEX®/PT ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХРОМИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ Cr(III)

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

Исследовано влияние температуры обработки и количества электроосажденной платины на электрокаталитическую активность Ebonex®/Pt-анодов по отношению к реакции окисления ионов трехвалентного хрома. Установлено, что выход по току Cr(VI), как правило, возрастает с увеличением количества платины на поверхности и температуры обработки анодов, что обусловлено изменениями морфологии поверхности, фазового состава и полупроводниковых свойств электродов. При этом максимальное значение выходов по току Cr(VI) в карбамидно-формиатных электролитах не превышает 12%, что позволяет использовать все разработанные материалы в качестве анодов в процессах хромирования. Помимо этого, аноды Ebonex®/Pt (2 мг/см<sup>2</sup>), полученные при температуре обработки 230°C, могут быть использованы в формиатных электролитах хромирования, поскольку накопление соединений шестивалентного хрома в этом случае не превышает допустимые нормы.

### Введение

Использование растворов, основными компонентами которых являются соли трехвалентного хрома и комплексообразователи, вместо токсичных и агрессивных электролитов на основе хромовой кислоты позволяет значительно облегчить очистку сточных вод. Одной из проблем, препятствующей промышленному использованию электролитов данного типа, является отсутствие приемлемых анодов. Учитывая, что 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; нежелательные реакции окисления компонентов электролита, приводящие к изменению его состава должны протекать с незначительными скоростями, либо не протекать вообще [1–3]. Особое внимание вызывает процесс окисления трехвалентного хрома, поскольку, согласно литературным данным [3–5], накопление в электролите даже небольших количеств соединений Cr(VI) существенно снижает технологические параметры процесса хромирования. Так, например, электроосаждение хрома из формиатного электролита полностью прекращается при концентрации соединений Cr(VI) выше 200 мг/л [1]. Выбор анода усложняется еще и тем обстоятельством, что электроосаждение хрома из растворов его трехвалентных солей проводят в слабокислых электролитах, где выбор приемлемых ма-

териалов, устойчивых в таких условиях, весьма ограничен. Согласно предварительным исследованиям весьма интересными в таких системах могут оказаться аноды на основе коммерческого материала Ebonex® [6]. Ebonex®, представляет собой керамический материал, состоящий из фаз Магнели (субстехиометрических фаз оксидов титана общей формулы Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, где n=4–10) [7]. Как показано ранее, ВТ Cr(VI) на таких материалах близок к нулю во всем исследуемом диапазоне плотностей тока [6]. Необходимо также отметить весьма продолжительный срок службы таких анодов. Вместе с тем, возникают определенные технические сложности при использовании таких анодов в промышленных условиях в связи с реализацией высоких потенциалов даже при низких плотностях тока, что приводит к существенным затратам электроэнергии. Следует отметить, что в сульфатных растворах значение потенциала растет во времени из-за пассивирования электрода за счет доокисления субоксидов титана в условиях анодной поляризации [7]. Избежать этого можно путем нанесения на поверхность Ebonex® тонкого слоя благородного металла, как правило, платины [8,9]. В этом случае дополнительной возможностью управления электрокаталитической активностью и селективностью может быть термическая обработка, которая позволит изменять физико-химические и электрохимические свойства исходных материалов в широких пределах. Следует отметить, что электроды Ebonex®/Pt будут характеризоваться большим ресурсом работы по сравнению с платинированным

титаном. В последнем случае металлическая подложка более склонна к пассивации в связи с образованием диоксида титана. При этом будет наблюдаться возрастание локальной плотности тока на островках платины, что приведет к увеличению скорости ее разрушения [10].

В работе исследовано влияние условий получения Ebonex®/Pt-анодов на их селективность в электролитах на основе солей трехвалентного хрома, поскольку соответствующие данные отсутствуют в литературе.

#### 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  $\text{Cr}^{3+}$  осуществляли в термостатированной ячейке с разделенными пористой мембраной анодным и катодным пространствами при температуре  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . При этом использовали формиатный электролит хромирования состава:  $0,5 \text{ M KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 2,0 \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,75 \text{ M HCOOH} + \text{NH}_4\text{OH}$  до  $\text{pH}=3$  [4,5] или формиатно-карбамидный электролит состава:  $1 \text{ M KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 0,15 \text{ M Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,5 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,6 \text{ M HCOOH} + 0,5 \text{ M } (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{pH}=1,5$  [11]. В качестве катода использовали медную пластинку видимой площадью  $1 \text{ cm}^2$ . Выходы по току реакции образования ионов  $\text{Cr}(\text{VI})$  в электролите рассчитывали по изменению их концентрации, определяемой амперометрическим титрованием солью Мора.

Исследования проводили на Ebonex®, производства Atraverda Ltd (Великобритания).

Электроды на основе Ebonex®/Pt с содержанием Pt равным 2 и  $8 \text{ mg/cm}^2$  получали по методу, описанному в [12,13]. Некоторые их электродов термообработывали в трубчатой печи при 230, 310 или  $410^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Поляризационные кривые получали в растворе  $1,0 \text{ M HClO}_4$  с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 в трехэлектродной ячейке с Pt-электродом в качестве вспомогательного.

Импедансные измерения проводили в растворе  $1,0 \text{ M HClO}_4$  с использованием потенциостата GAMRY Potentiostat/Galvanostat/ZRA Reference 3000, при частоте переменного тока равной 5 Гц.

Все потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

#### Обсуждение результатов

Поскольку электрокаталитическая активность анодных материалов в реакциях с переносом кислорода определяется химическими и структурными факторами, в первую очередь рассмотрим влияние условий получения на морфологию поверхности электродов и их фазовый состав.

Как следует из рис. 1,а исходный Ebonex® имеет типичную морфологию для материалов, получаемых из порошков путем спекания в инертной или восстановительной атмосфере и характеризуется довольно развитой пористой поверхностью.

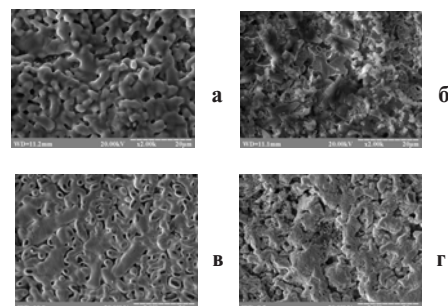


Рис. 1. Микрофотографии (СЭМ) поверхности Ebonex® (а), Ebonex®/Pt  $2 \text{ mg/cm}^2$  (б), Ebonex®/Pt  $8 \text{ mg/cm}^2$  (в) и Ebonex®/Pt  $8 \text{ mg/cm}^2$  термообработанного в течение 1 ч при  $410^\circ\text{C}$  (г)

При электрохимическом осаждении  $2 \text{ mg/cm}^2$  платины на поверхность Ebonex® покрытие не является сплошным и представляет собой отдельные островки металла со слабо выраженной кристаллическостью, навязанной подложкой (рис. 1,б).

Увеличение количества электроосажденной платины до  $8 \text{ mg/cm}^2$  приводит к существенному возрастанию сплошности покрытия (рис. 1,в), хотя даже в этом случае слой металла не является бездефектным и сплошным. Наблюдаются островки непрокрытий как в порах, так и на поверхности подложки. Увеличение температуры обработки ведет к дезинтеграции покрытия и снижению размеров поликристаллических блоков, а также визуальному уменьшению количества платины на поверхности подложки, что вызвано термической диффузией металла вглубь пористой подложки (рис. 1,г).

Как было показано ранее, термическая обработка Ebonex® ведет к существенным изменениям фазового состава [13]. Так, обработка Ebonex®/Pt при температурах выше  $230^\circ\text{C}$  ведет к появлению  $\text{TiO}_2$  в виде голландита и рутила, а в составе образцов, полученных при 310 и  $410^\circ\text{C}$ , были обнаружены новые фазы  $\text{Ti-O}$  и  $\text{Ti-Pt-O}$ , соответственно [13].

Таким образом, морфология поверхности электродов, как и их фазовый состав, зависят от содержания электроосажденной платины и температуры обработки.

При электролизе растворов солей трехвалентного хрома основными анодными процессами является окисление ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и выделение кислорода [1]. Как было указано раньше, одним из требований к анодам для таких систем является высокая их селективность к реакции выделения кислорода. В связи с этим нами были получены

поляризационные кривые для Ebonex®/Pt-электродов с содержанием платины 2 и 8 мг/см<sup>2</sup> в растворе 1 М хлорной кислоты (рис. 2,а и 2,б). Как следует из полученных данных, электрокаталитическая активность анодов в значительной степени зависит от способа их получения. Для электродов, с содержанием платины 8 мг/см<sup>2</sup> перенапряжение выделения кислорода растет с увеличением температуры и продолжительности обработки, что, вероятно, обусловлено термической диффузией Pt вглубь подложки. Во всех случаях наблюдаются высокие наклоны поляризационных кривых (табл. 1), построенных в полулогарифмических координатах. Значения наклонов, существенно превышающие теоретически возможные, и линейный характер приведенных зависимостей однозначно указывает на наличие полупроводниковой составляющей емкости электрода. В связи с этим были проведены исследования полупроводниковых свойств Ebonex®/Pt-электродов методом электродного импеданса. Согласно полученным данным, 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. С увеличением температуры обработки значение потенциала плоских зон, как правило, растет (табл. 1), что может быть обусловлено термической диффузией легирующего элемента (платины) вглубь Ebonex® и более равномерным его распределением с возрастанием температуры обработки. При этом снижается число носителей, что вызвано как окислением платины, так и самого Ebonex® в результате чего уменьшается число свободных электронов. Электроды, полученные термообработкой при 310°C выпадают из общей закономерности. Вероятно, это обусловлено образованием при данной температуре новой фазы Ti–O, которая может вносить свой вклад в полупроводниковые свойства полученных таким способом материалов.

Электрокаталитическая активность Ebonex®/Pt-электродов по отношению к реакции окисления ионов трехвалентного хрома, как и следовало ожидать, низкая. Так, ВТ Cr(VI) на таких материалах не превышают 12% (табл. 2). Для Ebonex®/Pt-анодов с содержанием платины 8 мг/см<sup>2</sup> во всем диапазоне плотностей тока наблюдается увеличение ВТ Cr(VI) с возрастанием температуры обработки. Как было указано ранее, перенапряжение кислорода для таких материалов также возрастает с температурой обработки. Из этого следует, что увеличение ВТ Cr(VI) вызвано торможением конкурирующего процесса выделения кислорода на термообработанных Ebonex®/Pt-анод-

ных материалах с большим содержанием Pt.

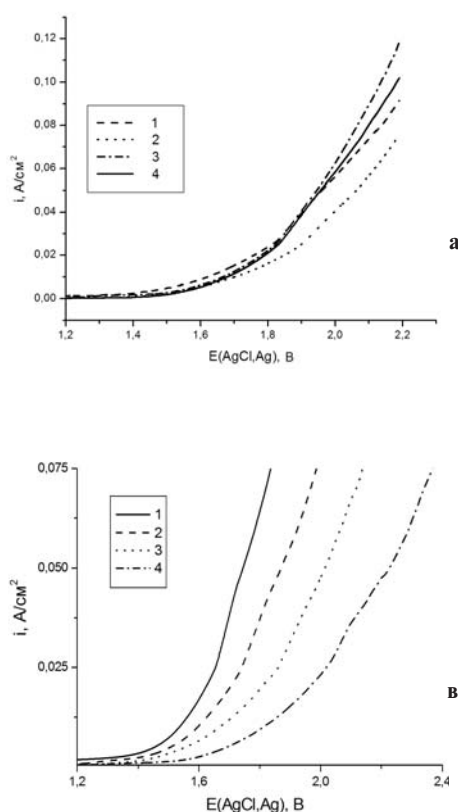


Рис. 2. Поляризационные кривые (5 мВ/с) в растворе 1М хлорной кислоты на Ebonex®/Pt электродах с содержанием Pt 2 (а) и 8 мг/см<sup>2</sup> (б): 1 – полученные без термообработки; 2 – термообработанные при 230°C; 3 – 310°C; 4 – 410°C

Таблица 1  
Величины наклона полулогарифмических зависимостей потенциала от тока (b) и полупроводниковые свойства Ebonex®/Pt-электродов, обработанных при различных температурах

Ebonex®/Pt - электрод		Величина наклона поляризационных кривых b, В	Полупроводниковые характеристики	
Pt, мг/см <sup>2</sup>	t, °C		E <sub>ФВ</sub> , В	N×10 <sup>23</sup> , см <sup>-3</sup>
2	–	0,381	0,550	74,000
	230	0,275	0,656	4,800
	310	0,314	0,833	9,000
	410	0,222	0,843	1,700
8	–	0,294	0,465	100,000
	230	0,307	0,570	28,000
	310	0,389	0,439	6,3000
	410	0,425	0,666	0,0270

Для Ebonex®/Pt-анодов с содержанием платины 2 мг/см<sup>2</sup> при низких плотностях тока ВТ Cr(VI) максимальный для электрода, термообработанного при 310°C. Как следует из рис. 3, при

низких перенапряжениях для такого электрода наблюдается площадка тока, соответствующая адсорбции промежуточных кислород содержащих частиц.

Таблица 2

**ВТ Cr(VI) в формиатно-карбамидном электролите на Ebonex®/Pt-анодах**

Ebonex®/Pt-электрод		ВТ Cr(VI), %	
Pt, мг/см <sup>2</sup>	t, °C	i <sub>a</sub> =20 мА/см <sup>2</sup>	i <sub>a</sub> =100 мА/см <sup>2</sup>
2	–	1	5
	230	1	<1
	310	4	<1
	410	<1	<1
8	–	<1	<1
	230	<1	<1
	310	4	10
	410	12	11

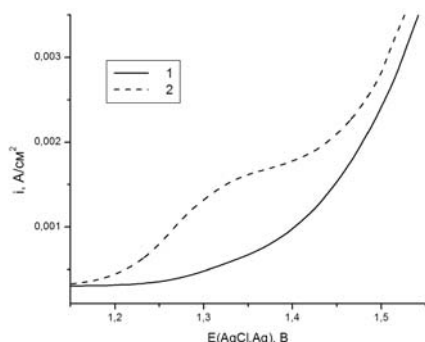


Рис. 3. Поляризационные кривые (5 мВ/с) в растворе 1М хлорной кислоты для Ebonex®/Pt электродов с содержанием Pt – 2 мг/см<sup>2</sup>, термообработанных при: 1 – 230; 2 – 310°С

Поскольку для остальных электродов такой площадки не наблюдалось, скорее всего, подобным образом проявляется добор кислорода новой фазой Ti–O, которая, как было указано ранее, появляется в результате термообработки Ebonex®/Pt при 310°С. Торможение реакции выделения кислорода является основной причиной увеличения ВТ Cr(VI).

Увеличение температуры обработки до 410°С, приводит к появлению рутила в составе электрода Ebonex®/Pt [13], что, согласно [1], ведет к торможению стадии переноса заряда процесса окисления Cr<sup>3+</sup>-ионов, которая является лимитирующей при низких перенапряжениях.

При высоких плотностях тока максимальное значение ВТ Cr(VI) наблюдается для Ebonex®/Pt-электрода, который не подвергался термообработке. Вероятно, это обусловлено тем, что активными центрами для такого материала являются островки Pt, на которых ВТ Cr(VI) значительный [6].

Из полученных данных следует, что ВТ

Cr(VI) на Ebonex®/Pt в формиатно-карбамидном электролите существенно ниже соответствующих величин для платинированных титановых анодов. В связи с этим такие материалы могут оказаться перспективными анодами при осаждении хрома из формиатного электролита. Для оценки количества соединений Cr(VI), которые образуются на Ebonex®/Pt из формиатного электролита, были выбраны Ebonex®/Pt-электроды, которые характеризуются низкими скоростями окисления Cr<sup>3+</sup>-ионов при высоких плотностях тока. При этом приоритетными были электроды, полученные при минимальных температурах обработки.

Как и ожидалось, ВТ Cr(VI) в формиатном электролите выше соответствующих величин для формиатно-карбамидного раствора (табл. 3). При этом для электрода с большим содержанием Pt скорость окисления Cr<sup>3+</sup>-ионов значительная, что может привести к нежелательному накоплению соединений Cr(VI) в объеме электролита.

Таблица 3

**ВТ Cr(VI) в формиатном электролите при 100 мА/см<sup>2</sup>**

Ebonex®/Pt-электрод		ВТ Cr(VI), %
Pt, мг/см <sup>2</sup>	t, °C	
2	230	6
8	–	32

ВТ Cr(VI) на Ebonex®/Pt-электроде, полученном термообработкой при 230°С, составляет всего 6%, что дает возможность рекомендовать данный материал в качестве анода для процессов хромирования из формиатных электролитов. Дополнительным преимуществом такого анода является низкое содержание благородного металла, что уменьшает его стоимость.

#### Выводы

Таким образом, морфология поверхности электродов Ebonex®/Pt, так же как и их фазовый состав, зависят от количества электроосажденной платины и температуры обработки. Аноды Ebonex®/Pt являются полупроводниками n-типа, для которых с увеличением температуры обработки потенциалы плоских зон возрастают, а числа носителей снижаются.

В большинстве случаев ВТ Cr(VI) возрастает с увеличением количества платины на поверхности и температуры обработки анодов Ebonex®/Pt. При этом максимальное значение ВТ Cr(VI) в карбамидно-формиатных электролитах не превышает 12%, что позволяет использовать все разработанные материалы в качестве анодов в процессах хромирования. Помимо этого, аноды Ebonex®/Pt (2 мг/см<sup>2</sup>), полученные при температуре обработки 230°С, могут быть использованы в формиатных электролитах хромирования, поскольку ВТ Cr(VI) в этом случае не превышает 6%. При этом накопление соединений шестивалентного хрома не превышает допустимые нормы.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. Kasian O., Luk'yanenko T., Velichenko A. Anodic decomposition of complexing agents in electrolytes based on Cr(III) salts at composite TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub> electrodes // *Chemistry & Chemical Technology.* – 2012. – Vol.6. – № 3. – P.241-244.
4. Окисление Cr<sup>+3</sup> 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.
5. 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.
6. Касьян О.И., Лукьяненко Т.В., Величенко А.Б. Анодное поведение различных электродных материалов в электролитах на основе солей Cr(III) // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 1. – С.168-172.
7. Walsh F.C., Wills R.G.A. The continuing development of Magneli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol.55. – P.6342-6351.
8. Farndon E.E., Pletcher D. Studies of platinized Ebonex® electrodes // *Electrochim. Acta.* – 1977. – Vol.42. – P.1281.
9. Dieckmann G.R., Langer S.H. Comparisons of Ebonex® and graphite supports for platinum and nickel electrocatalysts // *Electrochim. Acta.* – 1998. – Vol.44. – P.437-444.
10. Колотыркин Я.М., Лосев В.В., Чемоданов А.Н. Взаимосвязь процессов коррозии и выделения кислорода на анодах из благородных металлов и металлоксидных анодах на их основе // *Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии.* – 1986. – Т.12. – С.3-61.
11. Гордиенко В.О., Проценко В.С., Данилов Ф.И. Электроосаждение хромовых покрытий из формиатно-карбамидного электролита на основе сульфата хрома // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2010. – № 1. – С.164-166.
12. *Electrochemical properties of Ebonex®/Pt anodes* / O.I. Kasian, T.V. Luk'yanenko, R. Amadelli, A.B. Velichenko // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2013. – Vol.49. – № 6. – P.557-562.
13. *Electrochemical behavior of platinized Ebonex® electrodes* / O.I. Kasian, T.V. Luk'yanenko, R. Amadelli, A.B. Velichenko // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2012. – Vol.7. – P.7915-7926.

Поступила в редакцию 11.07.2013