

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

КАСЬЯН ОЛЬГА ІВАНІВНА

УДК 544.653.2

**КОМПОЗИЦІЙНІ АНОДИ Ti_xO_y/Pt
В ЕЛЕКТРОЛІТАХ ХРОМУВАННЯ НА ОСНОВІ СОЛЕЙ Cr(III)**

02.00.05 – електрохімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Державному вищому навчальному закладі “Український державний хіміко-технологічний університет” Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Веліченко Олександр Борисович
ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”,
професор кафедри фізичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Кублановський Валерій Семенович
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
завідувач відділом електрохімії водних розчинів

кандидат хімічних наук, доцент
Коробов Віктор Іванович
Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара,
доцент кафедри фізичної та неорганічної хімії

Захист відбудеться «26» жовтня 2012 р. об 13 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет” (м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8)

Автореферат розісланий «17» вересня 2012 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

В. С. Проценко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Розробка методів керованого синтезу нових матеріалів із заданими властивостями є одним із пріоритетних напрямів сучасної науки. Композиційні матеріали на основі оксидів титану та металів платинової групи знаходять широке застосування як фото- та електрокаталізатори, активного шару малозношуваних анодів для гальванотехніки і гідрометалургії, а також в електрохімічних процесах синтезу сильних окисників, руйнування речовин органічного та неорганічного походження, що забруднюють воду. Відомі різноманітні способи одержання таких матеріалів, наприклад, золь-гель технології, плазмохімічний метод, хімічне осадження з розчинів у присутності відновників та ін. Прямий або комбінований електрохімічні методи слід віднести до найбільш перспективних, які завдяки простоті реалізації та можливості зміни технологічних параметрів процесів дозволяють керувати складом і властивостями композитів у широких межах.

Слід зазначити, що не існує універсальних анодних матеріалів, які були б придатні для використання в будь-яких системах. Це пов'язано зі значними відмінностями як у складах розчинів, так і у вимогах до малозношуваних анодів. Наприклад, у гальванотехніці швидкості окиснення компонентів електроліту необхідно мінімізувати до рівня, коли основною реакцією є виділення кисню з води. Вищезазначене стосується і процесів гальванічного хромування із електролітів на основі солей Cr(III), які особливо чутливі до змін складу розчину. Так, накопичення в електроліті сполук Cr(VI), що утворюються на аноді при електроокисненні Cr³⁺ іонів, призводить до погіршення технологічних показників процесу. Перспективи впровадження нових технологій гальванічного хромування обмежені складнощами, які пов'язані з вибором придатних анодів та організацією анодних процесів. У зв'язку з цим виникає необхідність у розробці нових анодних матеріалів для процесів даного типу. До найбільш перспективних слід віднести аноди, активний шар яких складає композит оксиди титану–платина з низьким вмістом останньої. Однак, питання керованого синтезу матеріалів даного типу залишається не вирішеним, оскільки вплив умов одержання на склад, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, а також селективність таких електродів до анодних процесів в електролітах на основі солей Cr(III) вивчені недостатньо. Таким чином, виконання такої роботи є досить своєчасним та актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано відповідно до планів науково-дослідних робіт ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет", завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України "Електрохімічний синтез наноструктурних матеріалів в системах з метансульфонатними електролітами, що містять добавки ПАР" (2009 – 2011 рр.; номер держреєстрації № 0109U001259), "Нанокompозиційні оксидні електрокаталізатори для процесів окиснення за участю оксигенвмісних радикалів" (2012–2014 рр.; номер держреєстрації № 0112U002062).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є виявлення взаємозв'язку між умовами одержання активного шару оксиди титану – платина малозношуваного анода, його фізико-хімічними та електрохімічними властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Вивчити електрохімічну поведінку та здійснити оптимальний вибір перспективних анодних матеріалів для форміатно-карбамідних електролітів на основі сполук Cr(III), а також дослідити хімічні процеси у таких розчинах.

2. Встановити вплив умов одержання на морфологію поверхні та хімічний склад активного шару термообробленого платинованого титану, а також його напівпровідникові та електрохімічні властивості.

3. Встановити вплив температури і тривалості обробки на фазовий склад, фізико-хімічні та електрохімічні властивості системи субоксиди титану – платина, зокрема вихід за струмом процесу окиснення сполук Cr(III).

Об'єкт дослідження – електрохімічні процеси, які проходять на малозношуваних анодах, отриманих за різних умов.

Предмет дослідження – закономірності впливу умов одержання активного шару композиційного анода Ti_xO_y/Pt на його фізико-хімічні та електрохімічні властивості, а також селективність до анодних процесів в електролітах на основі солей Cr(III).

Методи дослідження – вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу, стаціонарна, циклічна та інверсійна вольтамперометрія, електродний імпеданс (вивчення електрохімічних процесів і напівпровідникових властивостей електродів); гравіметрія, амперометричне та потенціометричне титрування, спектрофотометрія (аналіз складу розчинів); скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, рентгенівська дифракція, рентген-фотоелектронна спектроскопія (вивчення морфології поверхні, структури композиційних матеріалів, складу поверхневого шару).

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі вперше:

– отримані комплексні дані стосовно впливу вмісту платини у поверхневому шарі та температури обробки на електрохімічну поведінку та напівпровідникові властивості електродів на підкладках титан та Ebonex[®] (субстехіометричні оксиди титану) з активним шаром Ti_xO_y/Pt . Показано, що зі збільшенням температури обробки величини потенціалів плоских зон збільшуються, в той час як число носіїв зростає для титанової підкладки та зменшується для Ebonex[®].

– встановлено, що при осадженні тонких шарів платини на титанову основу утворюється композиційне покриття, до складу якого входять оксиди титану, металічний титан, платина та інтерметалід Ti_xPt_y . Збільшення температури обробки Ti/Pt -електродів призводить до змін морфології за рахунок розподілу платини по поверхні та в об'ємі в результаті процесів дифузії та спікання.

– показано, що морфологія поверхні та фазовий склад електродів Ebonex[®]/ Pt залежать від кількості електроосадженої платини, температури та часу обробки. Встановлено, що при термообробці таких матеріалів утворюється фаза TiO_2 голландит ($> 503\text{ K}$) і дві, раніше невідомі, фази систем $Ti-O$ (583 K) та $Pt-Ti-O$ (683 K). Встановлено, що збільшення температури і тривалості обробки призводить до зростання розміру кристалітів платинового шару та зменшення внутрішніх напруг у покритті.

– запропоновано використовувати пік відновлення оксигенвмісних сполук платини на інверсійних вольтамперограмах як кореляційний параметр для

прогнозування електрокаталітичної активності термооброблених платинованих анодів на підкладках титан та Ebonex[®] за відношенням до реакції виділення кисню.

– отримані систематичні дані стосовно впливу густини струму, температури обробки та кількості платини на поверхні анодів на підкладках Ti та Ebonex[®] на виході за струмом (BC) сполук Cr(VI) в форміатно-карбамідних електролітах хромування. Показано, що BC Cr(VI) зростає зі збільшенням кількості електроосащеної платини на поверхні та температури обробки анодів Ebonex[®]/Pt. Показано, що BC Cr(VI) в таких розчинах не перевищує 12%.

Практичне значення одержаних результатів.

- Запропоновано комбінований метод одержання малозношуваних анодів з активним шаром Ti_xO_y/Pt на підкладках із металічного титану та субстехіометричних оксидів титану (Ebonex[®]), який включає гальванічне осадження тонкого шару платини з наступною термічною обробкою на повітрі, що дозволяє керувати складом та властивостями електродів.

- Електроди з активним шаром Ti_xO_y/Pt , отримані на титановій основі за температури обробки 683 К, а також всі матеріали на основі Ebonex[®] можуть бути рекомендовані як аноди у процесах хромування з форміатно-карбамідних електролітів Cr(III). Аноди Ebonex[®]/Pt (2 мг/см²), термооброблені при 503 К, можуть бути застосовані у форміатному електроліті хромування.

Особистий внесок здобувача полягав в аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень (вибір перспективних анодних матеріалів для форміатно-карбамідних електролітів хромування; одержання термооброблених платинованих титанових та Ebonex[®]/Pt анодів, дослідження їх фізико-хімічних властивостей та електрохімічної поведінки), обробці експериментальних даних. Постановка мети і задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів виконано здобувачем разом з науковим керівником, д.х.н., професором Веліченком О.Б. Обговорення результатів досліджень морфології поверхні матеріалів фізичними методами виконували сумісно з професором Амаделлі Р. (Університет Ферарри, м. Ферарра, Італія), а рентгенівських дифрактограм – з членом-кореспондентом НАН України, д.х.н., професором Гладишевським Р.Є. (Львівський національний університет).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертації доповідалися та обговорювалися на VI Українському з'їзді з електрохімії (Дніпропетровськ, Україна, 2011), 221st ECS Meeting (Seattle, USA, 2012), VIII Всеукраїнській конференції молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії (Харків, Україна, 2010), VII Регіональній конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, Україна, 2010), I Міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2010 (Львів, Україна, 2010), V Міжнародній конференції студентів та аспірантів з хімії та сучасних технологій (Дніпропетровськ, Україна, 2011), XIV Всеукраїнської научно-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Технологія-2011» (Северодонецьк, Україна, 2011), V Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю (Донецьк, Україна, 2011), II Міжнародній конференції молодих вчених ССТ-2011 (Львів, Україна, 2011), X Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії

(Харків, Україна, 2012), XIII Всеукраїнській конференції з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, Україна, 2012), X Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, Україна, 2012).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 16 працях, серед яких 5 статей в спеціалізованих наукових журналах і 11 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, переліку використаної літератури та додатків. Загальний обсяг дисертації складає 160 сторінок. Робота містить 15 таблиць, 77 рисунків і список літератури з 155 найменувань на 17 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** наведений огляд літератури за темою дисертації, в якому розглянуто електрокаталітичні процеси при високих анодних потенціалах, особливості малозношуваних анодів та електродні реакції в електролітах на основі солей Cr(III).

Як свідчить аналіз літератури, перспективи впровадження нових технологій гальванічного хромування обмежені проблемами, що пов'язані з вибором придатних анодів та організацією анодних процесів. Розробка електродів, активним шаром яких є композит оксиди титану – платина з низьким вмістом останньої є необхідним кроком на шляху вирішення вищезазначених проблем, а тематика досліджень без сумніву – актуальна. У завершальній частині літературного огляду сформульовано постановку задачі дослідження.

У **другому розділі** описано об'єкти і методи дослідження.

Платиновані титанові та Ebonex®/Pt-електроди одержували за оригінальною методикою, що включала стадії попередньої підготовки підкладки, електроосадження тонкого шару платини (2 або 8 мг/см²) з електроліту складу: K₂PtCl₆ – 25,004 г/л; NaNO₂ – 100 г/л; розчин NH₄OH ($\rho=0,915$ г/см³) – 20 мл, за катодних густин струму рівних 20 або 30 мА/см² та температури 343 К, термічну обробку на повітрі у трубчатій печі за температур 503, 583 або 683 К.

У роботі використовували форміатно-карбамідний електроліт складу: 0,5 М Cr₂(SO₄)₃ + 0,2 М Al₂(SO₄)₃ + 0,3 М Na₂SO₄ + 0,5 М H₃BO₃ + 0,62 М HCOOH + 0,5 М (NH₂)₂CO + H₂SO₄ до pH = 1,5, а також форміатний електроліт складу: 0,5 М KCr(SO₄)₂·12 H₂O + 2,0 М (NH₄)₂SO₄ + 0,75 М HCOOH + NH₄OH до pH = 3,0.

Усі потенціали наведені відносно хлорсрібного електрода порівняння.

Морфологію поверхні Ti/Pt та Ebonex®/Pt-електродів досліджено методом скануючої електронної мікроскопії. Склад активного шару платинованого титану встановлено методом рентген-фотоелектронної спектроскопії. Фазовий склад Ebonex®/Pt-електродів визначено методом рентгенівської дифракції.

У **третьому розділі** вивчена анодна поведінка різних електродних матеріалів в електролітах на основі солей Cr(III) та здійснено вибір перспективних анодів для форміатно-карбамідних електролітів хромування.

Встановлено, що основними анодними процесами у зазначених електролітах є реакції виділення кисню та окиснення Cr^{3+} іонів. Поляризація у хромвмісних розчинах значною мірою залежить від матеріалу електрода (рис. 1). Для титан діоксидноманганового анода (ТДМА) та Ebonex[®] (оксиди титану загальної формули $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, де $n = 4-10$) спостерігаються високі значення перенапруг та нахилів поляризаційних кривих, побудованих у напівлогарифмічних координатах. Це засвідчує наявність напівпровідникової складової ємності електродів. У зв'язку з цим методом електродного імпедансу були досліджені напівпровідникові властивості ТДМА та Ebonex[®]. Потенціали пласких зон і числа носіїв у напівпровідниках, розраховані із залежностей Мотта-Шоттки (рис. 2), складають для ТДМА 871 мВ та $9 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а для Ebonex[®] 422 мВ і $8 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$, відповідно. Отже, більший нахил поляризаційної кривої для ТДМА обумовлений меншим числом носіїв у напівпровіднику.

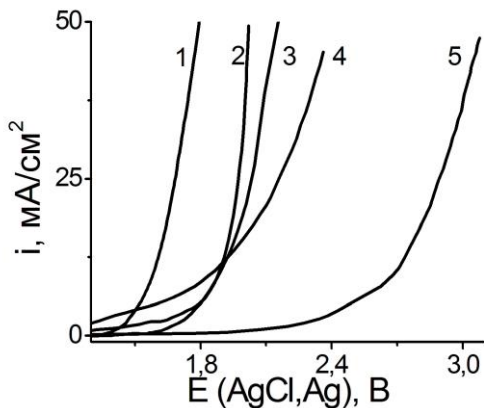


Рис. 1. Поляризаційні криві ($V=0,5$ мВ/с) на електродах: 1 – оксидно рутенієвий титановий анод (ОРТА); 2 – PbO_2 ; 3 – Pt; 4 – ТДМА; 5 – Ebonex[®]. Розчин – 0,1 М $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3 \text{ М } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{pH}=1,5$

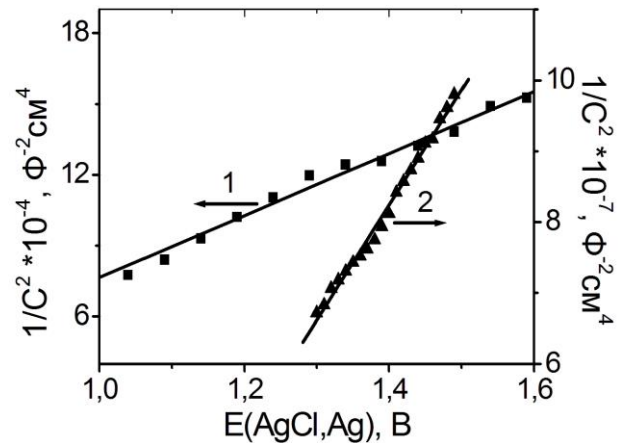


Рис. 2. Залежності Мотта-Шоттки для Ebonex[®] (1) і ТДМА (2). Частота змінного струму 5 Гц. Розчин – 1 М HClO_4

Оскільки накопичення в електроліті сполук Cr(VI) призводить до зниження технологічних показників процесу хромування, даний параметр є критично важливим, а низький ВС Cr(VI) є необхідною умовою для вибору перспективних для використання анодів.

На рис. 3 наведено залежність ВС Cr(VI) від анодної густини струму для різних анодів. У загальному випадку ВС Cr(VI) зменшується зі збільшенням густини струму, що обумовлено збільшенням швидкості реакції виділення кисню (РВК) з густиною струму більшою мірою, у порівнянні з процесом окиснення Cr^{3+} іонів, який контролюється дифузією. З отриманих даних випливає (рис. 3, 4), що в області середніх густин струму (50–200 mA/cm^2), які становлять максимальний інтерес для

практичного застосування, ВС Cr(VI) знижується в наступній послідовності: Pt > Ti/Pt > PbO₂ > ТДМА > ОРТА, Ebonex[®].

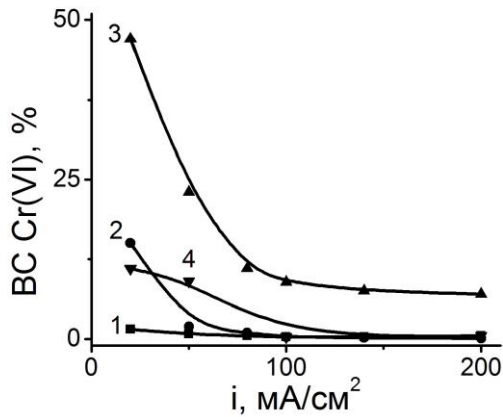


Рис. 3. Залежність ВС Cr(VI) у форміатно-карбамідному електроліті від анодної густини струму на анодах: 1 – ОРТА; 2 – Ebonex[®]; 3 – PbO₂; 4 – ТДМА

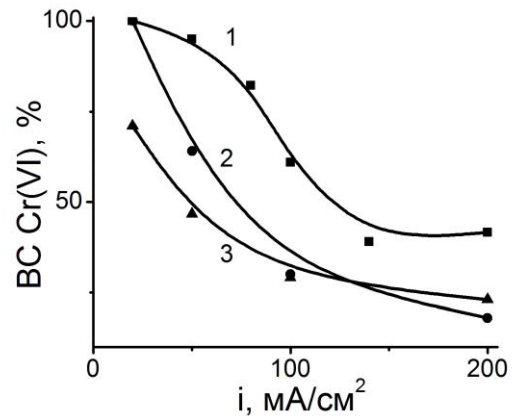


Рис. 4. Залежність ВС Cr(VI) у форміатно-карбамідному електроліті від анодної густини струму на анодах: 1 – Pt; 2 – Ti/Pt (2 мг/см²); 3 – Ti/Pt (8 мг/см²)

Необхідно зазначити, що низький ВС Cr(VI) є недостатньою умовою для вибору придатного анодного матеріалу. Важливим параметром є також ресурс роботи анода. Виходячи з цього критерію більшість оксидних матеріалів виявляються непридатними, оскільки наявність в електролітах значної кількості відновників призводить до високої швидкості руйнування плюмбум(IV) оксиду та манган(IV) оксиду як за стаціонарних потенціалів, так і під час анодної поляризації. Окрім цього для ТДМА, за анодних густин струму вище 50 мА/см² спостерігається значне збільшення швидкості механічного руйнування оксидного шару, через утворення кисню. У випадку ОРТА основною причиною їх низького ресурсу роботи вважається утворення розчинних сполук Рутенію при досягненні високих анодних потенціалів. Серед досліджуваних матеріалів особливе місце посідає Ebonex[®], для якого ВС Cr(VI) близький до нуля у широких межах потенціалів. Слід також зазначити, що такі матеріали характеризуються значним ресурсом роботи. Однак, використання таких анодів у промисловості супроводжується технічними складностями, які пов'язані з реалізацією високих потенціалів навіть за низьких густин струму, що призводить до значних витрат електроенергії.

Як впливає з рис. 4 ВС Cr(VI) на Ti/Pt-електродах залежить від кількості електроосажденої платини. Це дає можливість варіювати їх електрохімічні властивості за рахунок зміни складу та умов одержання таких матеріалів.

У **четвертому розділі** досліджено вплив кількості електроосажденої платини та температури попередньої обробки на фізико-хімічні та електрохімічні властивості Ti/Pt-електродів.

Встановлено, що морфологія поверхні таких матеріалів значною мірою залежить від умов одержання. Покриття, що містять 2 мг платини на см², не є суцільними та являють собою острівці платини на титані (рис. 5а). Такі електроди характеризуються розвиненою поверхнею, що обумовлює високі швидкості РВК.

Матеріали із вмістом Pt 8 мг/см^2 являють собою майже повністю вкритий платиною титан з тріщинами та западинами на поверхні (рис. 5б). Термічна обробка платинованих титанових електродів викликає суттєві зміни морфології поверхні (рис. 5в). Покриття стає більш рівномірним, що, вочевидь, обумовлено розподілом Pt по поверхні за рахунок дифузії та спікання. При термічній обробці спостерігається зростання ступеня кристалічності платинового покриття.

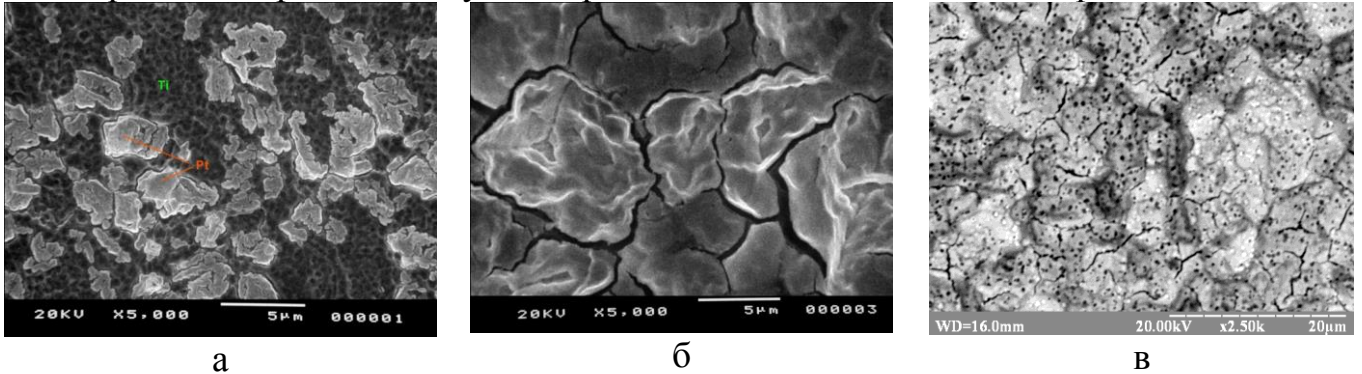


Рис. 5. Мікрофотографії СЕМ для Ti/Pt-електродів з вмістом платини 2 (а) та 8 мг/см^2 (б,в) без термообробки (а,б) та термооброблених при 683 К (в)

Згідно з даними рентген-фотоелектронної спектроскопії (РФС) на поверхні електроду, що не підлягав термічній обробці, платина існує у металічному стані, в той час як титан знаходиться як у вигляді металу, так і інтерметаліду Ti_xPt_y , з незначним вмістом платини, а також в оксидній формі у сполуках Ti(IV). З даних РФС випливає, що покриття не є рівномірним, а вміст платини суттєво знижується від поверхні до основи (с 92 до 67 ат. %), що засвідчує локальний характер покриття та підтверджується даними СЕМ. Оскільки термічна обробка сприяє більш рівномірному розподілу платини по поверхні, а також її дифузії сумісно з киснем повітря в об'єм покриття, вона призведе до утворення композиту оксиди титану–платина.

На циклічних вольтамперограмах (ЦВА), отриманих на платинованих титанових електродах (рис. 6) спостерігаються наступні характерні ділянки: слабо виражений пік десорбції водню, поличка струму, що відповідає утворенню фазових оксидів платини та експоненційне зростання струму в результаті РВК на анодній гілці кривої. На катодній частині ЦВА найбільш важливим для нас є пік відновлення оксигенвмісних сполук Pt різної природи, оскільки він характеризує кількість електрохімічно активної платини і може бути використаний для характеристики Ti/Pt-електродів.

Залежність площі піка від температури обробки носить екстремальний характер, що обумовлено дією двох протилежно направлених факторів – зростання істинної поверхні електроду за рахунок більш рівномірного розподілу платини по поверхні в результаті її термічної дифузії (до 583 К), а також взаємодії платини з оксидами титану (683 К), що призводить до інкапсуляції частини металу та зменшення кількості активних центрів (рис. 7).

Перенапряга РВК залежить від умов одержання Ti/Pt-електродів рис. 8. Слід зазначити, що для всіх матеріалів значення нахилів поляризаційних кривих,

побудованих у напівлогарифмічних координатах суттєво перевищують теоретичні, що безсумнівно вказує на напівпровідникові властивості таких матеріалів.

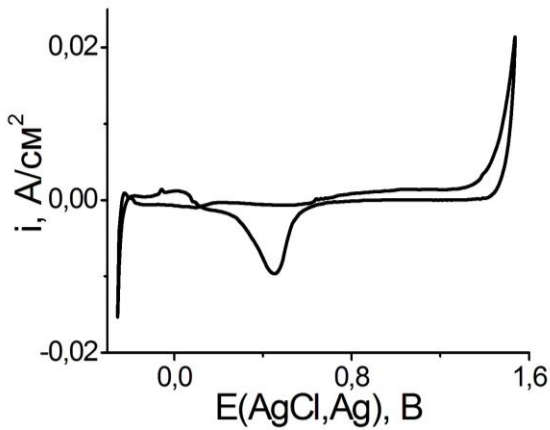


Рис. 6. ЦВА (100 мВ/с) в 1М НСlO₄ на платинованому титані, що містить 2 мг/см² Pt

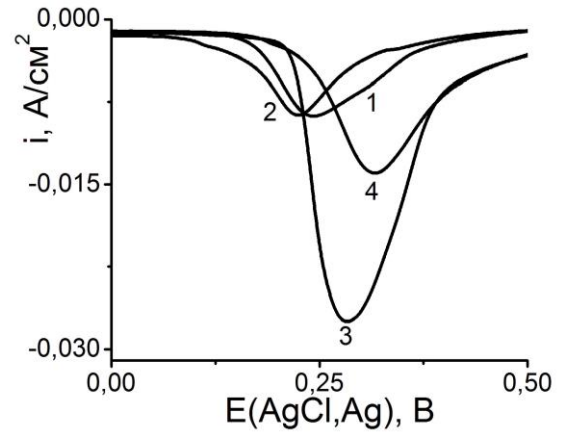


Рис. 7. Пік відновлення оксидів платини на ВА з лінійною розгорткою потенціалів (100 мВ/с) в 1М НСlO₄ для Тi/Pt (2 мг/см²), оброблених за 298 (1), 503 (2), 583 (3) і 683 К (4)

Напівпровідникові властивості платинованих титанових анодів обумовлені присутністю діоксиду титану, який, як відомо, є напівпровідником n-типу. На рис. 9 наведені залежності Мотта-Шоттки для Тi/Pt-електродів, одержаних за різних умов. Зі збільшенням температури обробки зростають потенціали плоских зон і концентрації носіїв, що може бути пов'язано із взаємодією платини (донора електронів) з діоксидом титану.

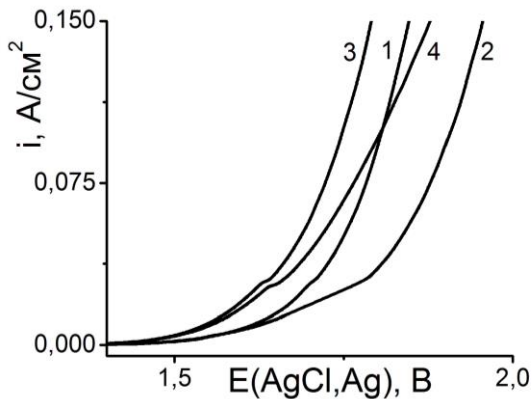


Рис. 8. Поляризаційні криві (5 мВ/с) в 1М НСlO₄ на Тi/Pt-електродах (2 мг Pt на см²), термооброблених при 298 (1), 503 (2), 583 (3) та 683 К (4)

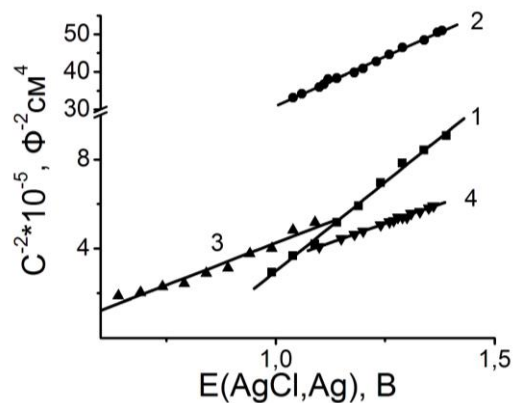


Рис. 9. Графік залежності Мотта-Шоттки для Тi/Pt-електродів (2 мг Pt на см²), термооброблених при 298 (1), 503 (2), 583 (3) та 683 К (4). Частота змінного струму 20 Гц

Як впливає з даних табл. 1, спостерігається взаємозв'язок між температурою обробки, площею піка на інверсійних вольтамперограмах та швидкістю РВК. Виходячи з цього, пік відновлення оксигенвмісних сполук платини може бути використаний в якості кореляційного параметру для прогнозування

електрокаталітичної активності термообробленого платинованого титану за відношенням до РВК.

Таблиця 1

Порівняння величини кількості електрики, витраченої на відновлення оксидів платини, які утворюються в області потенціалів РВК, з електрокаталітичною активністю термообробленого Ti/Pt

Електрод Ti/Pt		Q, мКл	I, mA (E = 1,8 В)
Pt, мг/см ²	T, К		
2	503	0,58	35,5
	583	2,67	162,9
	683	1,01	95,7
8	503	0,55	50,0
	583	0,65	62,4
	683	0,57	51,0

У зоні середніх густин струму більшість платинованих титанових анодів характеризуються досить високими значеннями ВС Cr(VI) – близько 30% при 100 мА/см² (рис. 10, 11). Враховуючи це, для практичного застосування рекомендовано Ti/Pt-анооди з вмістом платини 2 та 8 мг/см², отримані за температури 683 К, ВС Cr(VI) для яких не перевищує 15% під час експлуатації в форміатно-карбамідних електролітах.

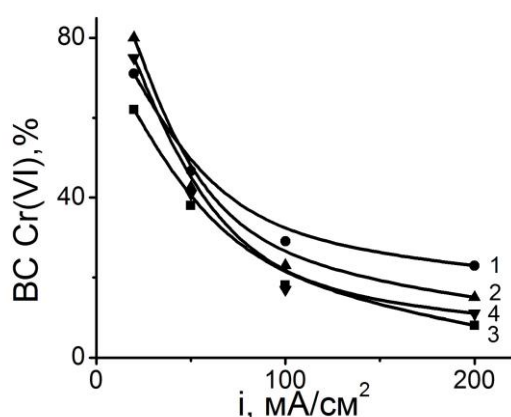


Рис. 10. ВС Cr(VI) у форміатно-карбамідному електроліті на Ti/Pt-електродах (Pt 8 мг/см²) отриманих термічною обробкою при 298 (1), 503 (2), 583 (3), 683 К (4)

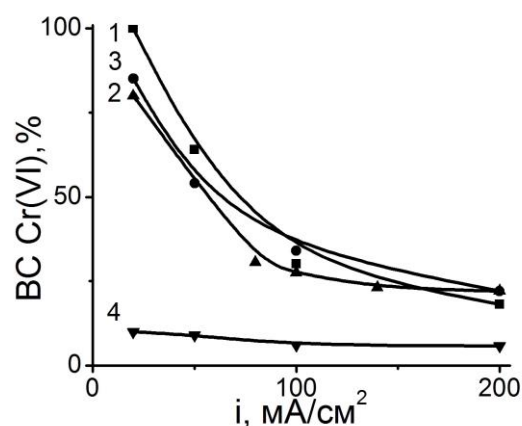


Рис. 11. ВС Cr(VI) у форміатно-карбамідному електроліті на Ti/Pt-електродах (Pt 2 мг/см²) отриманих термічною обробкою при 298 (1), 503 (2), 583 (3), 683 К (4)

Однак, ВС Cr(VI) у форміатному електроліті, який традиційно використовують в захисно-декоративному хромуванні складає 72 і 35% для анодів із вмістом платини 8 та 2 мг/см², термооброблених за 683 К. У зв'язку з цим, можливість використання Ti/Pt-електродів обмежена виключно карбамідно-форміатними розчинами, оскільки у форміатних електролітах хромування за таких значень ВС сполук Cr(VI) їх вміст перевищує допустимі норми.

У **п'ятому розділі** розглянуто вплив умов одержання на морфологію, фазовий склад, електрохімічні властивості та електрокаталітичну активність електродів на основі Ebonex[®]/Pt за відношенням до процесів в електролітах на основі солей Cr(III).

Покриття, що утворюється під час гальванічного осадження 2 мг/см² платини на поверхню Ebonex[®] не є суцільним, а являє собою острівці металу зі слабо вираженою кристалічністю, що нав'язується підкладкою (рис. 12а). Зростання кількості електроосадженої платини до 8 мг/см² призводить до суттєвого збільшення суцільності покриття (рис. 12б), хоча навіть за таких умов шар металу має дефекти. Спостерігаються непокриті ділянки як у порах, так і на поверхні підкладки. Термічна обробка призводить до дезінтегрування покриття та зменшення розмірів полікристалічних блоків, а також до візуального зменшення кількості платини на поверхні підкладки (рис. 12в).

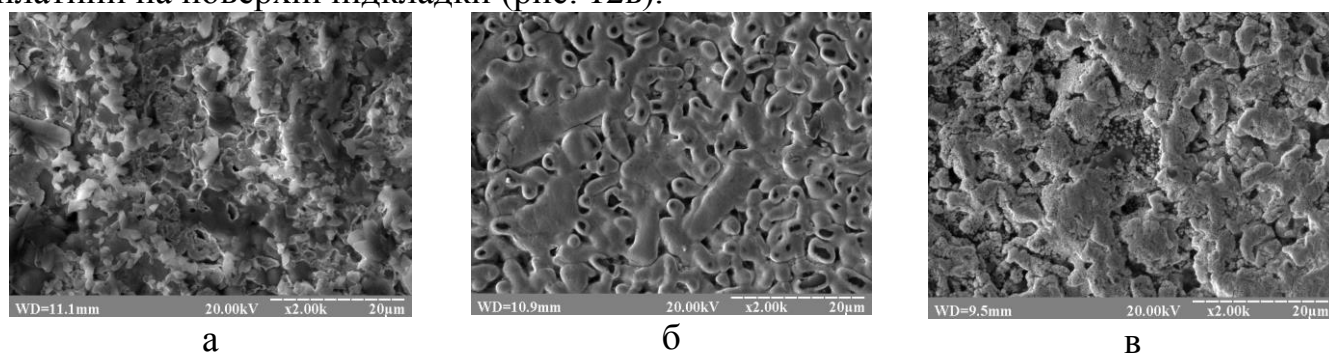


Рис. 12. Мікрофотографії СЕМ для Ebonex[®]/Pt -електродів з вмістом платини 2 (а) та 8 мг/см² (б,в) без термообробки (а,б) та термооброблених при 683 К (в)

Зміни фазового складу електродів в залежності від температури їх одержання були досліджені методом рентгено-фазового аналізу (РФА). З одержаних даних випливає, що комерційний Ebonex[®], який використовували у дослідженнях, складається з фази Ti₆O₁₁. Під час термічної обробки система починає поглинати кисень з повітря і вже за температури 503 К з'являється фаза діоксиду титану у формі голландиту, який являє собою гідратовану форму оксиду у вигляді TiO₂(H). Присутність голландиту у складі електродів полегшує дифузію платини в Ebonex[®]. Подальше збільшення температури при фіксованій тривалості обробки сприяє продовженню трансформації системи і за 583 К утворюється нова фаза титан-оксиген, ідентифікована вперше. За температури 683 К кількість оксигену у системі збільшується, що призводить до утворення TiO₂ у вигляді рутилу. Встановлено збільшення кристалічності платиного покриття з ростом температури і часу обробки. Так, наприклад, середній розмір зерна металічної фази збільшується з 46 до 154 Å при зростанні температури обробки з 503 до 683 К. При цьому, внутрішні напруги в покриттях знижуються майже у 4 рази. Встановлено, що при температурі обробки 683 К утворюється нова фаза системи Pt–Ti–O, ідентифікована вперше.

ЦВА Ebonex[®] засвідчує значну поляризованість електроду, пов'язану з високими перенапругами процесів відновлення і окиснення води (рис. 13а). Значний струм зарядження вказує на пористу структуру матеріалу, що підтверджується даними СЕМ. Нанесення шару платини на поверхню Ebonex[®] призводить до збільшення активності електроду, що проявляється у зростанні струмів та зниженні перенапруг

електрохімічних процесів (рис. 13б). ЦВА такого матеріалу суттєво відрізняється від відповідної кривої для Ebonex[®] та нагадує вольтамперограму для платинованого титану.

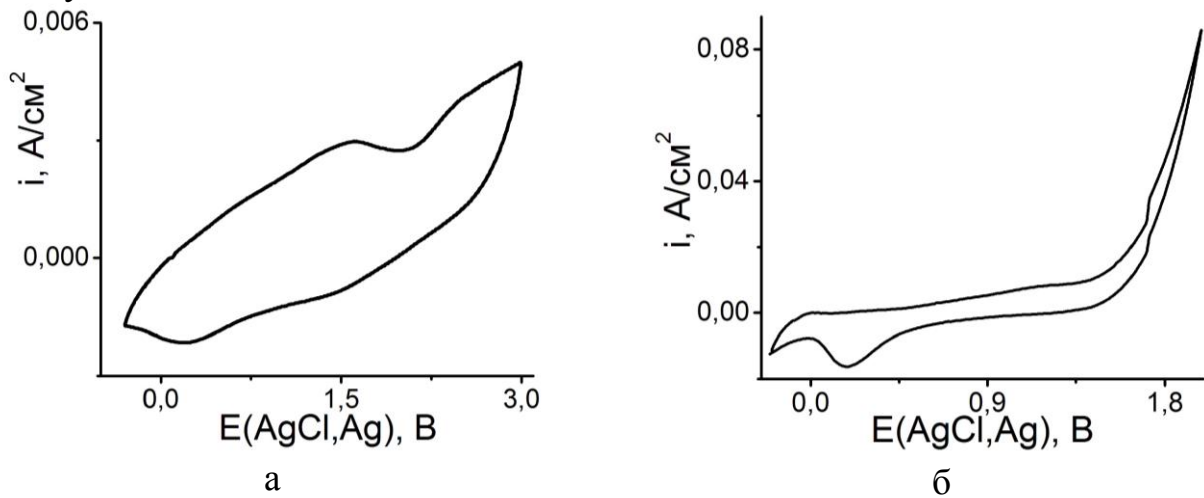


Рис. 13. ЦВА (100 мВ/с) в 1 М НСlО₄ для Ebonex[®] (а) та Ebonex[®]/Pt (б)

Для оцінки відмінностей у природі та кількості оксидів платини, що утворюються в області потенціалів РВК на Ebonex[®]/Pt-електродах, використовували метод ІВА з лінійною розгорткою потенціалів. Отримані данні наведені на рис. 14, 15.

Для електродів, що містять платину у кількості 2 мг/см² збільшення температури обробки призводить до збільшення кількості електрики, витраченої на відновлення фазових оксидів платини, у той час як для матеріалів із вмістом платини 8 мг/см² спостерігається зменшення площі піка з температурою. Вочевидь, для тонких платинових покриттів сильно виражені процеси перерозподілу металу по поверхні, на відміну від матеріалів зі значним вмістом платини, для яких переважають процеси дифузії Pt в об'єм.

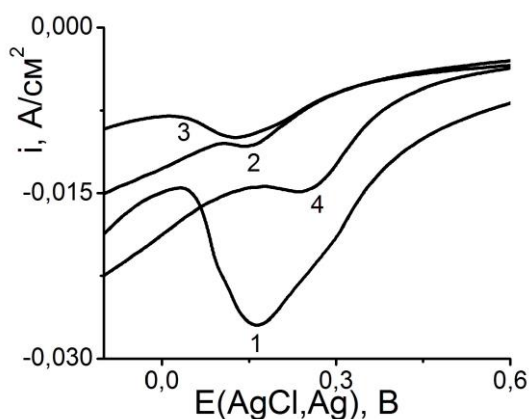


Рис. 14. Пік відновлення оксидів платини на ВА з лінійною розгорткою потенціалів (100 мВ/с) в 1 М НСlО₄ для Ebonex[®]/Pt-електродів (2 мг/см²), термооброблених при 298 (1), 503 (2), 583 (3) та 683 К (4)

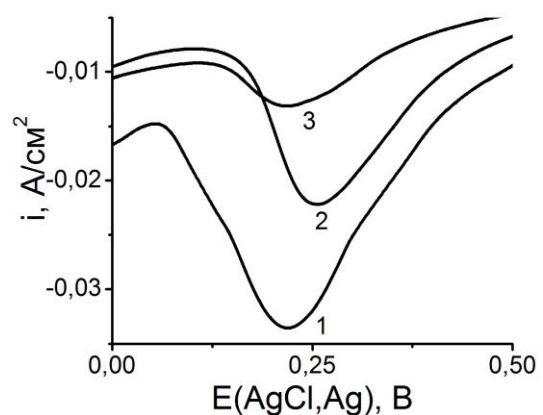


Рис. 15. Пік відновлення оксидів платини на ВА з лінійною розгорткою потенціалів (100 мВ/с) в 1 М НСlО₄ для Ebonex[®]/Pt-електродів (8 мг/см²), термооброблених при 503 (1), 583 (2) та 683 К (3)

Для матеріалів, що містять платину у кількості 8 мг/см^2 перенапряга виділення кисню зростає зі збільшенням температури і тривалості обробки (рис. 16), що, ймовірно, обумовлено термічною дифузією платини вглиб підкладки. У всіх випадках спостерігаються високі нахили поляризаційних кривих, побудованих у напівлогарифмічних координатах, що вказує на напівпровідникову складову ємності електродів.

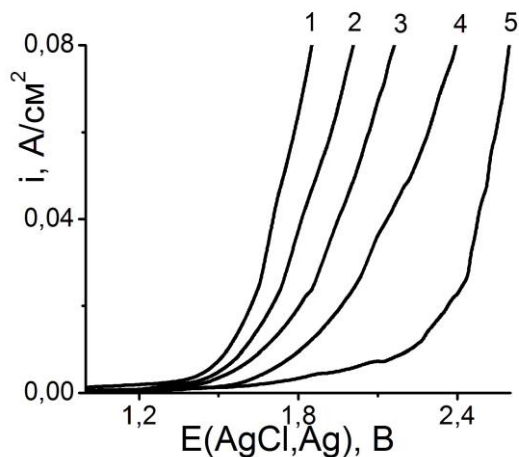


Рис. 16. Поляризаційні криві (5 мВ/с) в розчині 1 М HClO_4 на Ebonex[®]/Pt електродах (8 мг/см^2), термооброблених при 298 (1), 503 (2), 583 (3) та при 683 К протягом 1 год (4) та 2 год (5)

Виходячи з цього, були досліджені напівпровідникові властивості Ebonex[®]/Pt-електродів методом електродного імпедансу. З отриманих даних випливає (табл. 2), що такі матеріали є напівпровідниками n-типу, при анодній поляризації яких вище

Таблиця 2

Величини нахилу напівлогарифмічних залежностей потенціалу від струму та напівпровідникові характеристики Ebonex[®]/Pt-електродів

Ebonex [®] /Pt-електрод		Величина нахилу поляризаційних кривих, В	Напівпровідникові характеристики	
Pt, мг/см ²	T, К		E_{FB} , В	$N \times 10^{-23}$, см ⁻³
2	298	0,381	0,550	74,0
	503	0,275	0,656	4,8
	583	0,314	0,833	9,0
	683	0,222	0,843	1,7
8	298	0,294	0,465	100
	503	0,307	0,570	28
	583	0,389	0,439	6,3
	683	0,425	0,666	0,027

потенціалу плоских зон спостерігається збіднювання носіями. Це призводить до зменшення ємності напівпровідникової складової в результаті чого збільшується нахил поляризаційної кривої. Підвищення температури обробки, як правило, призводить до збільшення потенціалу плоских зон (табл. 2), що може бути обумовлено термічною дифузією легуючого елементу (платини) вглибину Ebonex[®] та більш рівномірним його розподілом зі збільшенням температури. Водночас спостерігається зниження числа носіїв, що викликано як частковим окисненням платини, так і збільшенням ступеня стехіометричності субоксидів титану за рахунок поглинання кисню, що призводить до зменшення кількості вільних

електронів. Електроди, отримані за 583 К, не відповідають загальній залежності. Ймовірно, нова фаза Ti-O, що утворюється за таких умов вносить індивідуальний вклад у напівпровідникові властивості таких матеріалів.

Спостерігається взаємозв'язок між піком відновлення оксигенвмісних сполук платини, потенціалом пласких зон та електрокаталітичною активністю термообробленого платинованого Ebonex[®]. Так, наприклад, для електродів з вмістом платини 2 мг/см² збільшення температури обробки з 503 до 683 К призводить до збільшення кількості електрики, що йде на відновлення оксидів платини з 0,13 до 0,40 мКл та зростання потенціалу пласких зон. При цьому електрокаталітична активність електрода за відношенням до РВК збільшується майже в 1,5 рази (за потенціалу 2,2 В струм РВК підвищується з 76 до 102 мА/см²).

Швидкості окиснення іонів Cr³⁺ досить низькі на електродах Ebonex[®]/Pt. Так, ВС Cr(VI) на таких матеріалах не перевищує 12% (табл. 3). Для Ebonex[®]/Pt-анодів, що містять платину у кількості 8 мг/см² спостерігається збільшення ВС Cr(VI) з підвищенням температури обробки. Оскільки перенапряга РВК також збільшується із зростанням температури обробки, підвищення ВС Cr(VI) обумовлено гальмуванням конкуруючого процесу виділення кисню.

Таблиця 3

ВС Cr(VI) у форміатно-карбамідному електроліті на Ebonex[®]/Pt-анодах

Ebonex [®] /Pt-анод		ВС Cr(VI), %	
Pt, мг/см ²	T, К	i _a = 20 мА/см ²	i _a = 100 мА/см ²
2	298	1	5
	503	1	< 1
	583	4	< 1
	683	< 1	< 1
8	298	< 1	< 1
	503	< 1	< 1
	583	4	10
	683	12	11

З отриманих даних випливає, що ВС Cr(VI) на Ebonex[®]/Pt у форміатно-карбамідному електроліті суттєво нижчі за відповідні величини, одержані для платинованих титанових анодів. У зв'язку з цим такі матеріали можуть виявитись перспективними для процесу електроосадження хрому з форміатного електроліту. Для досліджень були обрані Ebonex[®]/Pt-анооди, для яких характерні низькі значення ВС Cr(VI) у форміатно-карбамідних розчинах. Пріоритетними були електроди отримані за мінімальних температур. Як і очікувалось, ВС Cr(VI) у форміатному електроліті вище відповідних величин для форміатно-карбамідних розчинів Cr(III) (табл. 4). Електрод з більшою кількістю платини характеризується відносно великим ВС Cr(VI), що призводить до небажаного накопичення сполук Cr(VI) в об'ємі електроліту вище за гранично допустиму норму.

Вихід за струмом Cr(VI) на Ebonex[®]/Pt-електроді, що містить платину у кількості 2 мг/см² отриманому за 503 К, складає 6%, що дозволяє рекомендувати такий анодний матеріал для процесів хромування з форміатних електролітів.

ВС Cr(VI) у форміатному електроліті хромування при 100 мА/см²

Ebonex [®] /Pt-електрод		ВС Cr(VI), %
Pt, мг/см ²	T, К	
2	503	6
8	298	32

Додатковою перевагою такого анода є низький вміст благородного металу, що знижує його вартість.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що напівпровідникові властивості композиційних електродів Ti_xO_y/Pt залежать від природи матеріалу підкладки, кількості електроосажденої платини та температури обробки, з ростом якої збільшується потенціал пласких зон та зростає кількість носіїв для титану, у той час як для Ebonex[®] число носіїв знижується.
2. При осадженні платини на титанову основу утворюється композиційне покриття, що складається з титану як у вигляді оксидів, так і в металічній формі, платини та інтерметаліду Ti_xPt_y. Термічна обробка призводить до суттєвих змін морфології, що обумовлені розподілом Pt по поверхні та в об'ємі за рахунок дифузії та спікання.
3. Показано, що морфологія поверхні електродів Ebonex[®]/Pt та їх фазовий склад залежать від вмісту платини, температури та тривалості термообробки. Вперше ідентифіковані дві нові фази систем титан–кисень і титан–платина–кисень. Встановлено, що кристалічність платиного покриття зростає з ростом температури та тривалості обробки. При цьому внутрішні напруги у покриттях знижуються майже у 4 рази.
4. Запропоновано використовувати пік відновлення оксигенвмісних сполук платини на інверсійних вольтамперограмах як кореляційний параметр для прогнозування електрокаталітичної активності термооброблених електродів Ti_xO_y/Pt за відношенням до реакції виділення кисню. Показано, що швидкість виділення кисню зростає зі збільшенням площі піку відновлення (кількості електрики).
5. Зазначено, що ВС Cr(VI) на платинованому титані знижується з ростом температури обробки електроду та анодної густини струму. Для практичного застосування рекомендовано Ti/Pt-анооди із вмістом платини 2 та 8 мг/см², отримані за температури 683 К, для яких ВС Cr(VI) у форміатно-карбамідному електроліті менше 15%. Накопичення сполук Cr(VI) за таких умов не перевищує допустимі норми.
6. Встановлено, що ВС Cr(VI) зростає зі збільшенням кількості електроосажденої платини і температури обробки анодів Ebonex[®]/Pt. Максимальне значення ВС Cr(VI) у форміатно-карбамідних електролітах не перевищує 12%, що дозволяє використовувати всі розроблені матеріали як аноди у процесах хромування. Окрім цього, аноди Ebonex[®]/Pt (2 мг/см²), отримані за температури обробки 503 К, можуть бути застосовані у форміатних електролітах хромування, оскільки ВС Cr(VI) у цьому випадку не перевищує 6%.

Основний зміст дисертації відображено у наступних публікаціях:

1. **Касьян О.И.** Комплексообразование в системе Cr(III) – карбамид в электролите хромирования / О.И. Касьян, Т.В. Лукьяненко, А.Б. Величенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 5. – С. 129-133.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення комплексоутворення між Cr(III)-іонами та карбамідом в електроліті хромування та визначення константи стійкості найбільш стабільного комплексу. Виконана математична обробка експериментальних даних.

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

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення кінетичних закономірностей реакцій, що призводять до руйнування карбаміду в електролітах хромування на основі солей хрому(III). Здійснена обробка експериментальних даних.

3. **Касьян О.И.** Анодные процессы в электролитах на основе солей Cr(III) / О.И. Касьян, Т.В. Лукьяненко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 4(1). – С. 230-231.

Здобувачем здійснені експериментальні дослідження з вивчення процесів в електролітах на основі солей хрому(III) на титан платинованих анодах, та визначені виходи за струмом сполук хрому(VI). Виконана обробка експериментальних даних.

4. **Касьян О.И.** Анодное поведение различных электродных материалов в электролитах на основе солей Cr(III) / О.И. Касьян, Т.В. Лукьяненко, А.Б. Величенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 1. – С. 168-172.

Здобувачем здійснені експериментальні дослідження з вивчення електрохімічної поведінки та напівпровідникових властивостей різних анодних матеріалів, у тому числі й матеріалів на основі Ebonex[®]. Виконані експериментальні дослідження з впливу матеріалу анода на виходи за струмом сполук хрому(VI). Виконана математична обробка експериментальних даних.

5. **Kasian O.** Anodic decomposition of complexing agents in electrolytes based on Cr(III) salts at composite TiO_x/PtO_y electrodes / O. Kasian, T. Luk'yanenko, A. Velichenko // Chemistry and Chemical Technology. – 2012. – V. 6, № 3. – P. 327-330.

Здобувачем здійснені експериментальні дослідження з вивчення анодних реакцій окиснення компонентів електроліту хромування на композиційних TiO_x/PtO_y-електродах. Здійснена обробка експериментальних даних.

6. **Касьян О.И.** Кинетика гидролиза карбамида в электролите хромирования на основе солей Cr(III) / О.И. Касьян // VIII Всеукраїнська конференція молодих вчених, студентів та аспірантів з актуальних питань хімії, 11-14 травня 2010 р.: тези доповідей. – Харків, 2010. – С.98.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення кінетичних закономірностей перебігу реакції гідролізу карбаміду в електроліті хромування. Здійснена обробка експериментальних даних.

7. **Касьян О.И.** Баланс Cr(VI) в формиатно-карбамидных электролитах хромирования / О.И. Касьян // VII Регіональна конференція молодих вчених та

студентів з актуальних питань хімії, 17-19 травня 2010 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ: Дніпропетровський національний університет ім. Олесь Гончара, 2010. – С. 62.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з визначення балансу сполук хрому(VI) в електроліті хромування. Здійснена обробка експериментальних даних

8. **Касьян О.** Комплексоутворення в системі Cr(III)–карбамід / О. Касьян // ССТ-2010: I Міжнародна конференція молодих вчених, 25-27 листопада 2010 р.: тези доповідей. – Львів: Львівська політехніка, 2010. – С. 120-121.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення комплексоутворення в системі хром(III)–карбамід. Здійснена обробка експериментальних даних.

9. **Касьян О.И.** Кинетика химического взаимодействия ионов Cr(VI) с восстановителями в электролитах на основе солей Cr(III) / О.И. Касьян // V Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 14-17 березня 2011 р.: тези доповідей. – Донецьк: Донецький національний університет, 2011. – С. 48.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення кінетичних закономірностей реакцій взаємодії сполук хрому(VI) з компонентами форміатно-карбамідного електроліту хромування. Виконана обробка експериментальних даних.

10. **Касьян О.И.** Анодное разрушение карбамида в электролитах на основе солей Cr(III) / О.И. Касьян // V Міжнародна конференція студентів та аспірантів з хімії та сучасних технологій, 20-22 квітня 2011 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2011. – ч.1. – С. 123.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення анодного окиснення карбаміду на титан платинованих електродах. Здійснена обробка експериментальних даних.

11. **Касьян О.И.** Динамика накопления соединений Cr(VI) при работе ванны хромирования / О.И. Касьян // Технологія-2011: XIV Всеукраїнська науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з міжнародною участю, 22-23 квітня 2011 р.: тези доповідей. – Сєвєродонецьк, 2011. – ч.1. – С. 93-94.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення динаміки накопичення сполук хрому(VI) при довготривалій роботі ванни хромування. Виконана обробка експериментальних даних.

12. **Касьян О.** Анодное окиснение ионов Cr³⁺ на композиционных TiO_x/PtO_y электродах / О. Касьян // ССТ-2011: II Міжнародна конференція молодих вчених, 24-26 листопада 2011 р.: тези доповідей. – Львів: Львівська політехніка, 2011. – С. 218-219.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення анодного окиснення сполук хрому(III) на композиційних TiO_x/PtO_y електродах. Виконана обробка експериментальних даних.

13. **Касьян О.И.** Электрохимические свойства электродов на основе платинированого титана / О.И. Касьян // X Всеукраїнська конференція молодих

вчених та студентів з актуальних питань хімії, 17-19 квітня 2012 р.: тези доповідей. – Харків, 2012. – С. 48.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення електрохімічної поведінки, фізико-хімічних властивостей та електрокаталітичної активності платинованого титану, термообробленого при різних температурах. Виконана математична обробка експериментальних даних.

14. **Касьян О.И.** Электрохимические свойства анодов на основе Ebonex/Pt / О.И. Касьян // X Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 25-27 квітня 2012 р.: тези доповідей. – Дніпропетровськ: Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара, 2012. – С. 40.

Здобувачем виконані експериментальні дослідження з вивчення впливу температури попередньої обробки Ebonex/Pt-електродів на їх електрохімічну поведінку, фізико-хімічні властивості та електрокаталітичну активність. Виконана математична обробка експериментальних даних.

15. **Касьян О.И.** Поведение различных электродных материалов в электролитах на основе солей Cr(III) / О.И. Касьян, Ю.А. Величенко // Тринадцята Всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів, 25-27 квітня 2012 р.: тези доповідей. – Київ, 2012. – С. 54.

Здобувачем здійснені експериментальні дослідження з визначення виходів за струмом сполук хрому(VI). Виконана обробка експериментальних даних.

16. **Kasian O.** Oxidation of Cr³⁺-ions at the composite TiO_x/PtO_y electrode / O. Kasian, T. Luk'yanenko, A. Velichenko // 221st ECS Meeting, May 6-10 2012: abstracts – Seattle, Washington, 2012.– P. 1001.

Здобувачем здійснені експериментальні дослідження з вивчення окиснення хром(III)-іонів на термообробленому платиновану титані. Здійснена математична обробка експериментальних даних.

АНОТАЦІЯ

Касьян О.И. Композиційні аноди Ti_xO_y/Pt в електролітах хромування на основі солей Cr(III). – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія. Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”, Дніпропетровськ, 2012.

Дисертаційна робота присвячена виявленню взаємозв'язку між умовами одержання активного шару оксиди титану–платина малозношуваного анода, його фізико-хімічними та електрохімічними властивостями. Показано, що напівпровідникові властивості композиційних електродів Ti_xO_y/Pt залежать від природи матеріалу підкладки, кількості електроосажденої платини та температури обробки.

Встановлено, що під час осадження платини на титанову основу утворюється композиційне покриття, що складається з титану як у вигляді оксидів, так і в металічній формі, платини та інтерметаліду Ti_xPt_y. Термічна обробка призводить до суттєвих змін морфології, що обумовлені розподілом Pt по поверхні та в об'ємі за рахунок дифузії та спікання. Показано, що морфологія поверхні електродів Ti_xO_y/Pt та фазовий склад Ebonex[®]/Pt залежать від вмісту платини, температури та тривалості

термообробки. Вперше ідентифіковані дві нові фази систем титан–оксиген і титан–платина–оксиген.

Запропоновано використовувати пік відновлення оксигенвмісних сполук платини на інверсійних вольтамперограмах як кореляційний параметр для прогнозування електрокаталітичної активності термооброблених електродів Ti_xO_y/Pt .

Для практичного застосування у форміатно-карбамідних електролітах хромування рекомендовано Ti/Pt -анооди із вмістом платини 2 та 8 мг/см², отримані за температури 683 К, а також всі матеріали на основі Ebonex[®]/Pt. Аноди Ebonex[®]/Pt (2 мг/см²), отримані за температури обробки 503 К є придатні для використання у форміатних електролітах хромування.

Ключові слова: композиційні аноди, оксиди титану–платина, Ebonex[®], напівпровідникові властивості, електрокаталітична активність, електроокиснення сполук Cr(III).

АННОТАЦІЯ

Касьян О.И. Композиционные аноды Ti_xO_y/Pt в электролитах хромирования на основе солей Cr(III). – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. Государственное высшее учебное заведение “Украинский государственный химико-технологический университет”, Днепропетровск, 2012.

Диссертационная работа посвящена выявлению взаимосвязи между условиями получения активного слоя оксиды титана - платина составного малоизнашиваемого анода, его физико-химическими и электрохимическими свойствами. Показано, что полупроводниковые свойства композиционных электродов Ti_xO_y/Pt определяются природой материала подложки, толщиной платинового покрытия и температурой обработки, с ростом которой увеличивается потенциал плоских зон и возрастает число носителей для титана, в то время как для Ebonex[®] наблюдается снижение числа носителей.

Установлено, что в процессе осаждения тонких слоев платины на титановую основу образуется композиционное покрытие, состоящее из оксидов титана, металлического титана, интерметаллида Ti_xPt_y и платины. Термическая обработка таких материалов ведет к существенным изменениям их морфологии, обусловленным распределением Pt по поверхности и в объеме за счет диффузии и спекания. Показано, что морфология поверхности электродов Ebonex[®]/Pt, так же как и их фазовый состав, зависят от содержания платины, температуры и времени обработки. Впервые идентифицированы две новые фазы систем титан–кислород (583 К) и титан–платина–кислород (683 К). Установлено, что с ростом температуры и времени обработки кристалличность платинового покрытия возрастает, а внутренние напряжения в покрытиях снижаются.

Предложено использовать пик восстановления кислородсодержащих соединений платины на инверсионной вольтамперограмме в качестве корреляционного параметра для прогнозирования электрокаталитической активности композиционных электродов Ti_xO_y/Pt по отношению к реакции выделения кислорода.

Показано, что выход по току Cr(VI) на платинированном титане снижается с ростом температуры обработки электрода и анодной плотности тока. Для практического применения рекомендованы Ti/Pt-аноды с содержанием платины 2 и 8 мг/см², полученные при 683 К, которые при их эксплуатации в карбамидно-формиатных электролитах характеризуются удовлетворительными выходами по току соединений Cr(VI) (не более 15%). Установлено, что выход по току Cr(VI) возрастает с увеличением количества платины на поверхности и температуры обработки анодов Ebonex[®]/Pt. При этом максимальное значение выхода по току Cr(VI) в карбамидно-формиатных электролитах не превышает 12%, что позволяет использовать все разработанные аноды в процессах хромирования. Аноды Ebonex[®]/Pt (2 мг/см²), полученные при температуре 503 К, могут быть использованы в формиатных электролитах хромирования, поскольку в этом случае выход по току Cr(VI) не превышает 6%.

Ключевые слова: композиционные аноды, оксиды титана-платина, Ebonex[®], полупроводниковые свойства, электрокаталитическая активность, электроокисление соединений Cr(III).

SUMMARY

Kasian O.I. Composite Ti_xO_y/Pt anodes for a chromium electroplating bath based on Cr(III) salts. – Manuscript.

Ph.D. thesis, specialization 02.00.05 – electrochemistry. State institute of higher education “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnepropetrovsk, 2012.

The aim of the research was ascertainment of correlation between the preparation conditions of DSA active layer titanium oxides-platinum and its physicochemical, electrochemical properties. It was found that semiconductor properties of composite Ti_xO_y/Pt-electrodes depend on the substrate's nature, quantity of electrodeposited platinum and treatment temperature.

During electrodeposition of thin platinum layer on the titanium substrate the formation of composite coating containing titanium in metallic and oxide forms, platinum and Ti_xPt_y-intermetallic phase is observed. Thermal treatment leads to morphology changes due to sintering and mobility of Pt along and deep into substrate. Morphology of Ti_xO_y/Pt and phase composition of Ebonex[®]/Pt depend on quantity of electrodeposited platinum, temperature and duration of treatment. New phases of systems Ti-Pt and Ti-Pt-O were identified.

Reduction peak of platinum oxides on the cathodic branch of voltammograms could be correlated with electrocatalytic activity of thermally treated Ti_xO_y/Pt-electrodes.

Platinized titanium electrodes containing 2 or 8 mg of Pt per cm² thermally treated at 683 K as well as any of Ebonex[®]/Pt anodes were recommended as anodes for the trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid. Ebonex[®]/Pt-anodes (2 mg/cm²) thermally treated at 503 K could be applied to the trivalent chromium bath containing formic acid.

Key words: composite anodes, titanium oxides-platinum, Ebonex[®], semiconductor properties, electrocatalytic activity, electrooxidation of Cr(III)-compounds.