

УДК 541.13; 621.35

Ведь М.В., Лисачук Г.В., Богоявленская Е.В., Ярошок Т.П., Сахненко Н.Д.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ СИСТЕМ ДЛЯ ЭКОТЕХНОЛОГИЙ

### *Постановка задачи*

Решение ряда проблем энерго- и ресурсосбережения, возникающих на стадии преобразования различных форм энергии, в частности, химической и электрической, представляется возможным за счет рациональной и эффективной их организации с использованием каталитически активных материалов (электрокатализаторов). Современная практика электролиза базируется на предложенном Беером более трех десятилетий назад техническом решении [1], в основе которого лежит нанесение каталитически активных коррозионностойких покрытий на основе композиций высокопроводящих оксидов благородных (Pt, Ru, Ir, Pd), а также вентильных и других переходных металлов (Ti, Nb, Co, Ni, Fe). Такие каталитически активные покрытия, используемые в качестве электродных материалов, получили название малоизнашиваемых анодов (МА), из которых наиболее известны ОРТА – оксиднорутениево-титановые аноды. Однако в связи с дальнейшим развитием и совершенствованием электрохимических технологий, главным образом, в направлении снижения расхода благородных металлов, которое способствовало повышению их экономической привлекательности, приобрела актуальность задача исключения либо частичной замены платиноидов более дешевыми материалами [2]. Еще одним аспектом работы, предопределившим ее целесообразность, явилась необходимость замены титана, как материала подложки, на менее дефицитный и более дешевый материал – алюминий. В рамках классических технологий получения МА [3] такая задача не имела приемлемого решения, поскольку нанесение покрытий осуществлялось путем пиролиза солей и создания прочной адгезии покрытия с подложкой, что для сплавов алюминия является труднореализуемым. С этих позиций несомненно перспективным представляется предложенный нами способ нанесения композиций оксидов с высокой коррозионной стойкостью [4] в режиме микродугового оксидирования (МДО). Указанное решение задачи создает предпосылки для получения на поверхности носителей каталитически активных металлоксидных покрытий варьируемого состава, области применения которых не ограничиваются электрокатализом, а значительно шире – окислительно-восстановительные реакции в газовой и жидкой фазах, нейтрализация газовых выбросов, в том числе в теплоэнергетике и на транспорте. Установление закономерностей формирования МДО систем с каталитическими свойствами и составило предмет исследований.

### *Методика эксперимента*

Образцы из алюминия марки А2 (содержание примесей не более 2 %) в виде пластин 50×5×1 мм предварительно механически обрабатывали и химически обезжирировали. Анодирование проводили согласно [4] с использованием источника тока Б5-50 в термостатированной ячейке объемом 200 мл при температуре 293...300 К, которую поддерживали охлаждением проточной водой. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме с графитовым вспомогательным электродом при плотности тока 500...2000 А/м<sup>2</sup> и конечном напряжении 120...220 В в щелочном растворе с варьируе-

мым содержанием перманганат-ионов. Для приготовления растворов использовали реактивы квалификации “хч”.

Каталитическую активность покрытий определяли в модельной анодной реакции выделения кислорода. Перед измерениями модельный раствор очищали путем его катодной поляризации с одновременной деаэрацией аргоном высокой чистоты.

Потенциодинамические измерения проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8 по трехэлектродной схеме: рабочий электрод – образец с оксидным покрытием, вспомогательный – платиновый пластинчатый электрод, сравнения – хлоридсеребряный полуэлемент ЭВЛ-1М1. Динамические зависимости фиксировали двухкоординатным регистратором Н 307.

Состав МДО систем определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа портативным рентгеновским универсальным техническим спектрометром (СПРУТ) с относительным стандартным отклонением  $10^{-3}$ – $10^{-2}$ .

### Результаты и обсуждение

Характер начальных участков вольтамперограмм (рис. 1), а также зависимостей потенциала  $E_{п}$  и тока  $j_{п}$  пиков от скорости сканирования потенциала  $s$  (рис. 2) свидетельствуют, что механизм процессов, протекающих при анодном окислении алюминия, изменяется в присутствии перманганат-ионов. Рассчитанные из вольтамперограмм диагностические критерии механизма и кинетики электродных процессов [5] показывают, что в системе Al | KOH протекает необратимая реакция окисления алюминия с образованием алюминат-ионов  $AlO_2^-$  и гидроксокомплексов различного состава  $Al(OH)_x^{3-x}$  до достижения потенциала пассивации, а при высоких анодных потенциалах формируется оксид алюминия

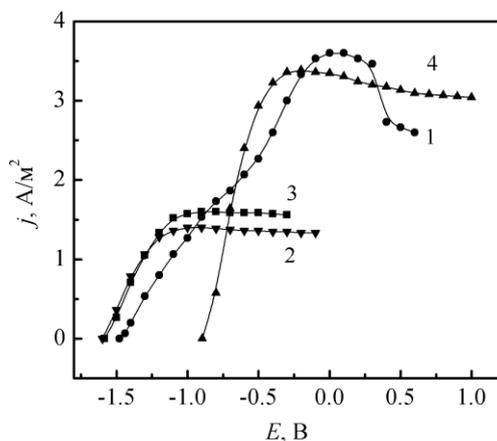


Рисунок 1 – Вольтамперограммы электродов Al | KOH (1) и Al | KOH, KMnO<sub>4</sub> при концентрациях KMnO<sub>4</sub>, моль/л: 0,01 (2); 0,1 (3); 0,5 (4)

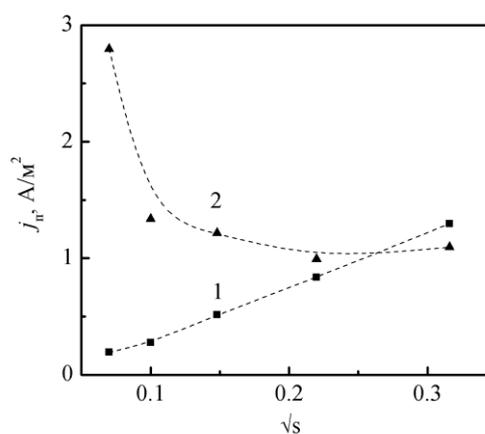
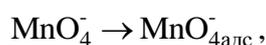
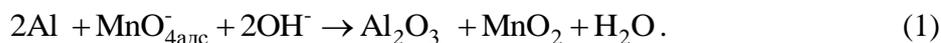


Рисунок 2 – Зависимость тока пика от скорости сканирования потенциала для электродов Al | KOH (1) и Al | KOH, KMnO<sub>4</sub> (0,5 моль/л) (2)

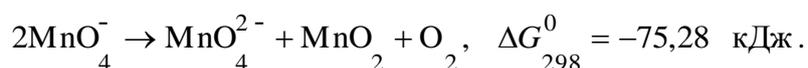
Анализ формы  $j_{п}-\sqrt{s}$ ,  $j_{п}/\sqrt{s}-s$ ,  $E_{п}-lgs$ ,  $j_{п}-c(KMnO_4)$  зависимостей дает основания утверждать, что в системе Al | KOH, KMnO<sub>4</sub> имеет место адсорбция реагента



а наряду с реакцией переноса заряда протекает сопряженная химическая реакция с участием  $\text{MnO}_4^-$ . На наш взгляд в щелочной среде такая реакция в брутто-форме может быть представлена как



Наличие на поверхности алюминия адсорбированных перманганат-ионов в интервале их объемных концентраций 0,01...0,1 моль/л создает предпосылки для пассивации металла по реакции (1). При повышении концентрации  $\text{MnO}_4^-$  до 0,5 моль/л отмечается увеличение тока пассивации, очевидно, за счет включения в состав поверхностных слоев диоксида или смешанных оксидов марганца, удельная электрическая проводимость которых на несколько порядков выше, чем оксида алюминия. Кроме того, при достижении напряжения искрения  $U_{\text{и}}$  происходит окислирование в режиме микродуговых разрядов и в зоне локального повышения температуры имеет место термохимическое разложение перманганата до диоксида марганца, прочное сцепление которого с основой обусловлено включением в основную матрицу оксида алюминия [6]



Для определения значений  $U_{\text{и}}$  использовали зависимости скорости изменения напряжения ( $dU/dt$ ) от напряжения формовки (рис.3), геометрия и количественные характеристики которых зависят от состава электролита и плотности тока поляризации. Скорость изменения напряжения в щелочном электролите (pH=12,8) при плотности тока поляризации до  $500 \text{ А/м}^2$  имеет почти постоянное значение в широком диапазоне напряжений и подтверждает вывод об отсутствии возможности перехода к искровому режиму обработки при низких плотностях тока. При увеличении плотности тока характер зависимостей изменяется: в интервале напряжений 160...200 В наблюдается рост  $dU/dt$  с максимумом при 200...215 В, причем при увеличении плотности тока максимум становится более явным (рис. 3 а).

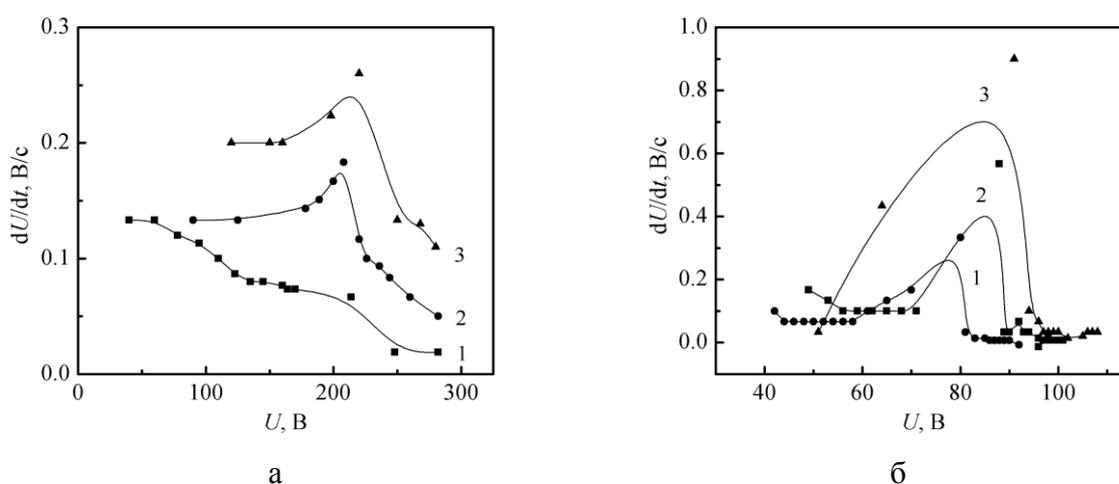


Рисунок 3 – Скорость изменения напряжения при окислировании алюминия в растворах KOH (а) и KOH + 0,5 моль/л  $\text{KMnO}_4$  (б) при плотностях тока,  $\text{А/м}^2$ : 500 (1); 1000 (2); 2000 (3)

На приведенных зависимостях (рис. 3,б) можно выделить три характеристических области: доискровую, ограниченную появлением первых искровых разрядов; область искрового оксидирования ( $U_{и} \geq 70$  В) и область микродуговых разрядов, переход к которой определяют как начало стабилизации значений  $dU/dt$  при высоких напряжениях. Рост толщины оксида ( $dh/dt$ ) и скорость роста напряжения ( $dU/dt$ ) при формировании  $Al_2O_3$  в гальваностатическом режиме в доискровой области отражают соотношения [7]:

$$\frac{dh}{dt} = \eta \frac{M}{z\rho F} j; \tag{2}$$

$$\frac{dU}{dt} = \eta \frac{M}{z\rho F} E_{ox} j, \tag{3}$$

где  $\eta$  – эффективность формовки или выход по току оксида, которую определяют как отношение ионного тока к полному току, протекающему через систему;  $M$  – молярная масса оксида, кг/моль;  $\rho$  – плотность оксида, кг/м<sup>3</sup>;  $z$  – число электронов;  $F$  – число Фарадея;  $E_{ox}$  – напряженность поля в оксиде, В/м;  $j$  – плотность тока формовки А/м<sup>2</sup>.

Зависимость  $dU/dt$  как функция  $j$  (рис. 4) для исследованных электролитов является линейной с угловыми коэффициентами 0,88 ...5,26. Если принять, что в области доискрового оксидирования реакция протекает по классической схеме



а образующийся оксид имеет характеристики:  $M = 102 \cdot 10^{-3}$  кг/моль,  $\rho = 3,4 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, то в предположении, что  $\eta \approx 100\%$ , значение напряженности поля в оксидных покрытиях, полученных в системе Al | КОН, составляет  $2,49 \cdot 10^8$  В/м. Эта величина совпадает с оценками для анодирования сплавов алюминия в доискровой области из растворов с  $pH > 10$  [8, 9]. Значения напряженности поля в пленках, полученных в системе Al | КОН,  $KMnO_4$  уменьшаются с ростом концентрации  $KMnO_4$ . Это подтверждает вывод о включении в состав покрытия оксидов марганца с более высокой, в сравнении с оксидами алюминия, проводимостью.

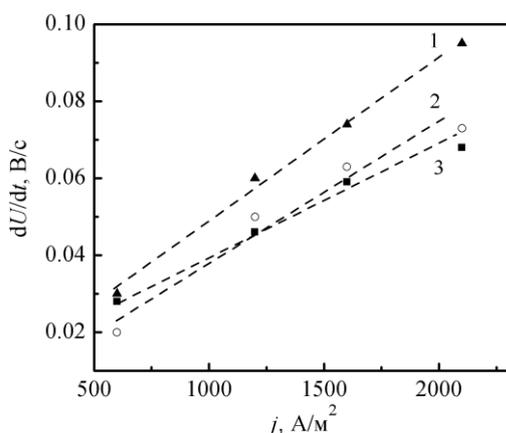


Рисунок 4 – Зависимость скорости изменения напряжения от плотности тока в системе Al | КОН,  $KMnO_4$  при концентрациях  $KMnO_4$ , моль/л: 0,01 (3); 0,1 (2); 0,5 (1)

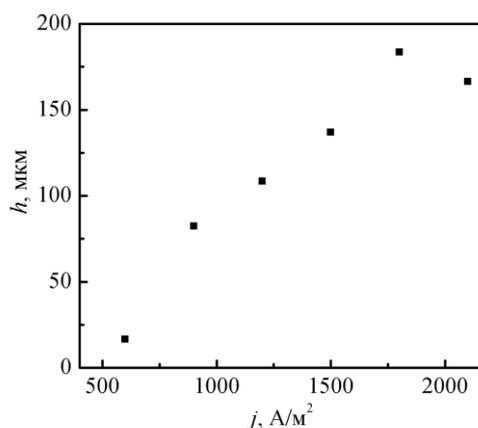


Рисунок 5 – Зависимость толщины покрытия от плотности тока поляризации в системе Al | КОН,  $KMnO_4$  (0,5 моль/л)

Кроме того, толщина покрытий увеличивается как с ростом плотности тока поляризации (рис. 5), так и концентрации перманганата (табл. 1). Этот факт объясняется увеличением содержания оксидов марганца в покрытии, что подтверждается данными рентгенографического анализа.

Таблица 1 – Количественные параметры формовки

$c(\text{KMnO}_4)$ , моль/л	$j$ , $\text{A}/\text{m}^2$	Конечное напряжение формовки $U_k$ , В	$h$ , мкм	$E_{\text{ок}} \cdot 10^{-6}$ В/м	Массовая доля марганца в металлической фазе $\omega(\text{Mn})$ , %
0,05	600	174	9	13,5	71
	1200	213	52	3,6	
	2100	240	66	3,0	
0,1	600	120	14	12	96,4
	1500	190	98	2,5	
	2100	204	-	1,2	
0,5	600	90	-	-	98,4
	1200	105	108	1,0	
	1500	110	131	0,8	

Экспериментально определенные значения напряженности поля в пленках для МДО области формовочного процесса (табл. 1) имеют порядок  $10^6$  В/м и уменьшаются с ростом толщины пленки и концентрации  $\text{KMnO}_4$ . В соответствии с литературными данными снижение напряженности поля в пленках, которые формируются в условиях микродуговых разрядов, связано с особенностями механизма формовки: появлением в структуре пленки объемных зарядов, участков с различными типами проводимости и значением сопротивлений вследствие включения в нее элементов электролита, что также хорошо согласуется с данными о возрастании содержания марганца в покрытии.

Каталитическую активность покрытий изучали в модельной анодной реакции выделения кислорода в растворах серной кислоты ( $\text{pH} = 1,1$ ) и натрия сульфата концентрацией 0,1 моль/л ( $\text{pH} = 7,0$ ). Для сравнения в тех же условиях определяли и активность платинового электрода. По результатам измерений оценивали основные кинетические параметры реакции, такие как тафелевские наклоны  $a$  и  $b$ , коэффициент переноса  $\alpha$  и плотность тока обмена  $j_0$ . Как показали результаты исследования (табл. 2), параметры реакции выделения кислорода на электроде с каталитическим МДО покрытием близки к полученным на Pt, а последние находятся в хорошем соответствии с литературными данными [10].

Таблица 2 – Кинетические параметры модельной реакции выделения кислорода

Электрод	$a$ , В	$b$ , В	$\alpha$	$j_0 \cdot 10^2$ , $\text{A}/\text{cm}^2$
$\text{pH} = 1,1$				
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_x\text{O}_y$	1,15	0,42	0,33	5,47
Pt	0,78	0,29	0,48	4,89
$\text{pH} = 7,0$				
$\text{Al} \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Mn}_x\text{O}_y$	0,94	0,46	0,30	1,10
Pt	0,81	0,34	0,41	2,41

Таким образом, незначительное различие каталитической активности в модельных окислительно-восстановительных реакциях платины и покрытий, нанесенных на поверхность сплавов алюминия из растворов оксометаллатов в режиме микродугового оксидирования, свидетельствует о перспективности разработок и может быть использовано при разработке новых материалов для гетерогенного катализа и в экотехнологиях.

#### Литература

1. Разина Н.Ф. Окисные электроды в водных растворах. – Алма-Ата: Наука, 1982. – 160 с.
2. Сокольский Д.В., Заботин П.И. Электрохимические аспекты гетерогенного катализа окислительно - восстановительных реакций. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 224 с.
3. Рогинская Ю.Е., Белова И.Д., Галямов Б.Ш. Структура и процессы формирования оксидных электрокатализаторов // Защита металлов.– 1991. – Т.27, №4. – С.667 – 673.
4. Патент № 9332 Україна, МПК 7C25D11/02; 11/06 Спосіб отримання оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах. Сахненко М.Д., Богоявленська О.В., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Раковський В.В. – Заявл. 22.03.2005; Опубл. 15.09.2005; Бюл. № 9
5. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир: Бином, 2003. – 592 с.
6. Ведь М.В. Особенности формирования марганец- и кобальтсодержащих оксидных покрытий на сплавах алюминия //Вопросы химии и химической технологии. – 2005.–№6.– С.153–156.
7. Одынец Л.Л., Ханина Е.Я. Физика окисных пленок. – Петрозаводск: Изд. ПГУ, 1981.– 74 с.
8. Юнг Л. Анодные оксидные пленки: Пер. с англ.– Л.: Энергия, 1967.–232 с.
9. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях.- Киев: Наукова думка, 1995.– 199 с.
10. Дамьянович А. Механизм и кинетика реакций кислородного электрода // Современные проблемы электрохимии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1971. – С.345–446.

УДК 541.13; 621.35

Ведь М.В., Лісачук Г.В., Богоявленська О.В., Ярошок Т.П., Сахненко М.Д.

#### **ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ МІКРОДУГОВОГО ОКСИДУВАННЯ СИСТЕМ ДЛЯ ЕКОТЕХНОЛОГІЙ**

Встановлено закономірності електрохімічного синтезу функціональних покриттів з міцною адгезією до підкладок із сплавів алюмінію. Формування у режимі микродугового оксидування дозволяє варіювати природу та склад покриття за рахунок спряжених електрохімічних і термохімічних процесів. Каталітична активність покриттів у модельних окисно-відновних реакціях близька до характеристик платини, що може бути використано при розробці нових матеріалів для гетерогенного каталізу та в екотехнологіях.