

И. А. Великанова, аспирант; Н. П. Иванова, доцент;
И. М. Жарский, профессор

АНОД С АКТИВНЫМ ПОКРЫТИЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ИРИДИЯ И ТИТАНА

The electrode materials containing in an active layer oxides of iridium and titanium are synthesized, and their electrochemical properties in reaction of allocation of oxygen in 0,5 M H_2SO_4 are investigated. It is determined, that the optimum ratio of iridium to the titan makes 40:60 mol. %. It is established, that drawing of a protective sublayer from oxides iridium between a titanic basis and an active layer essentially influences electrochemical properties of electrodes. For an electrode without a protective sublayer the increase in polarization on 0,4–0,5 V is observed at high anodi density of a current. The method of scanning electronic microscopy establishes, that an active covering dense, uniform, on separate sites there are congestions of narrow cracks. By a method of x-ray photoelectronic spectroscopy it is established, that iridium and titanium in an active covering is in the oxidized condition.

Введение. Аноды, содержащие в активном слое металлы платиновой группы, находят широкое применение в различных электрохимических устройствах, например, в электролизерах для обработки природных и сточных вод, синтеза органических и неорганических соединений, химических источниках тока и др. [1, 2].

Для того чтобы снизить расход благородного металла, в состав активного покрытия малоизнашиваемых анодов часто вводят оксиды вентильных металлов (Ti, Nb, Ta).

Основная часть. Целью настоящей работы являлся синтез и исследование электрохимических свойств анодов, содержащих в активном покрытии оксиды иридия и титана.

В качестве электродной основы использовали пластины из титана ВТ 1-0. Подготовка поверхности титана состояла в обезжиривании в растворе Na_2CO_3 (10–15 г/л) в течение 10 мин при температуре 40–60 °С и травлении в смеси серной (10 мас. %) и плавиковой (2 мас. %) кислот в присутствии пероксида водорода (4 мас. %) в течение 2–3 мин при температуре 20–25 °С. Формирование покрытий осуществляли путем нанесения на подготовленную титановую основу определенного объема раствора, содержащего гексахлориридиевую кислоту и тетрахлорид титана, с последующим его терморазложением. Содержание иридия в активном слое составляло 3 г/м². Покрытие наносили в три слоя. Каждый нанесенный слой покровного раствора высушивали в печи SNOOL 7.2/1100 при температуре $t = 120$ °С в течение 5 мин. Затем проводили его обжиг при температуре $t = 450$ °С в течение 5 мин. После нанесения последнего слоя покрытие подвергали заключительному обжигу при температуре $t = 450$ °С в течение 30 мин.

Исследования проводили с помощью потенциостата марки ПИ-50-1-1, программатора ПР-8 и двухкоординатного регистрирующего прибора Н306. В качестве противоиэлектрода

использовали платиновую проволоку, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод.

Изучение морфологии поверхности оксидных иридиево-титановых электродов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM – 5610 LV. Измерения проводили в режиме вторичных электронов. С целью определения валентного состояния элементов, входящих в состав покрытия, снимали рентгеновские фотоэлектронные спектры на электронном спектрометре ЕС2401 с использованием К-линии рентгеновского излучения магния с энергией 1253,6 эВ.

Установлено, что при содержании иридия в активном покрытии больше 40 мол. % скорость анодной реакции в 0,5 M H_2SO_4 практически не изменяется, а при содержании иридия меньше 40 мол. % резко снижается (рис. 1). Вероятно, это можно объяснить тем, что пиролитически сформированные покрытия представляют собой двухфазные микрогетерогенные композиции.

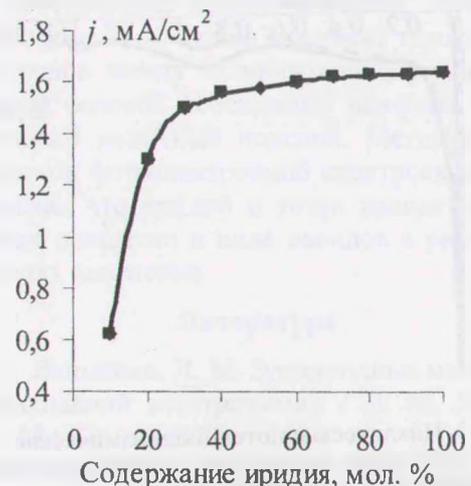


Рис. 1. Зависимость электрокаталитической активности оксидного иридиево-титанового электрода от содержания иридия в активном слое

Покрyтия состоят из существенно различных по своим электрохимическим свойствам компонентов: диоксида титана — полупроводника *n*-типа, запирающего ток в анодном направлении, и каталитически активного оксида иридия, обладающего металлической проводимостью. Когда на поверхности электрода имеется сравнительно небольшое число каталитически активных мест (оксид иридия), то проявляется решающее влияние полупроводниковой природы диоксида титана на анодное поведение покрытия. Это находит отражение в торможении анодной реакции не только из-за недостатка активных мест, но и вследствие возникновения в приповерхностном слое потенциального барьера для переноса носителей тока. При увеличении содержания иридия в активном слое (более 40 %) электрокаталитическая активность анодов в основном контролируется состоянием оксидно-иридиевой компоненты.

Из циклических потенциодинамических кривых видно, что введение в активное покрытие титана при содержании иридия более 40 мол. % не снижает, а даже увеличивает активность электродов в анодной реакции (рис. 2).

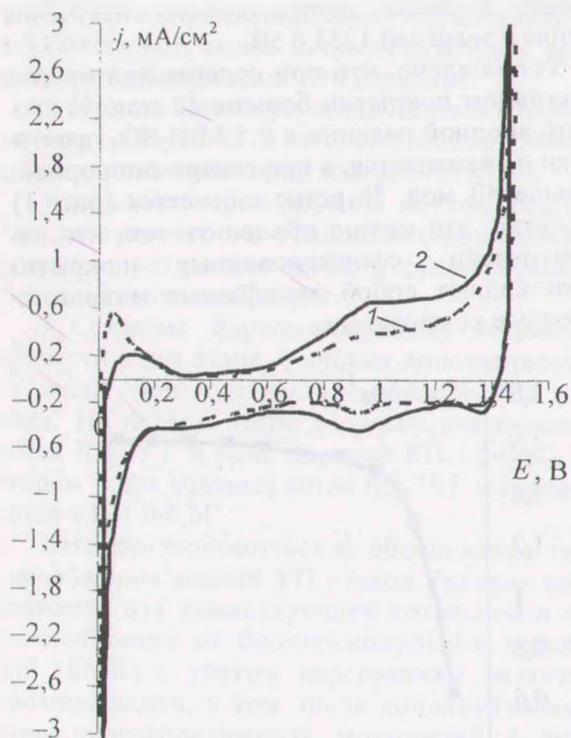


Рис. 2. Циклические потенциодинамические кривые электродов, полученных терморазложением гексахлориридиевой кислоты (1), смеси гексахлориридиевой кислоты и тетраоксида титана (2) в растворе 0,5 M H₂SO₄ при $\nu = 100$ мВ/с

С целью снижения переходного сопротивления между титановой основой и активным покрытием рекомендуется наносить промежуточный защитный подслоя. Установлено (рис. 3), что нанесение промежуточного защитного подслоя из оксидов иридия (1 г/м²) существенно влияет на электрохимические свойства электродов.

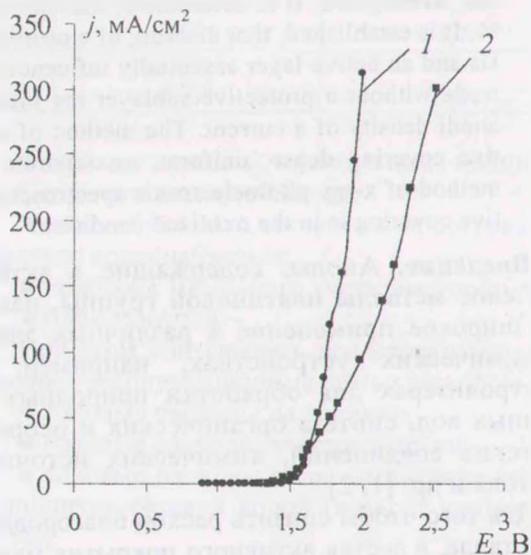


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые оксидного иридиево-титанового электрода с подслоем (1) и без подслоя (2)

При невысоких плотностях тока (до 45 мА/см²) ход поляризационных кривых для оксидного иридиево-титанового электрода с подслоем (рис. 3, кривая 1) и без подслоя (рис. 3, кривая 2) совпадает. Однако при плотностях больше 45 мА/см² ход поляризационных кривых существенно различается. Для электрода без защитного подслоя наблюдается значительное увеличение поляризации, что может являться следствием окисления титановой основы при увеличении анодного потенциала.

При изучении морфологии оксидных иридиево-титановых электродов установлено, что образуется плотное, хорошо сцепленное с основой покрытие (рис. 4, а). Однако на отдельных участках поверхности (рис. 4, б) имеются скопления узких трещин. Причем на таких участках содержание иридия на 25–30% больше, чем на гладкой поверхности, что может быть обусловлено неравномерным распределением исходного раствора по поверхности.

Известно, что электрокаталитическое действие электродов тесно связано с электронной структурой и составом их поверхности. Поэтому с помощью метода РФЭС определяли качественный состав поверхности и валентное состояние элементов, входящих в активный слой.

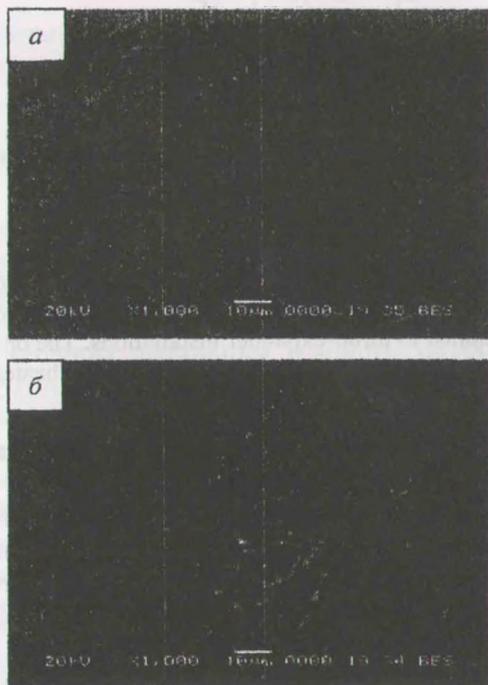


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхности оксидного иридиево-титанового электрода (содержание иридия 40 мол. %). Ув. 1000

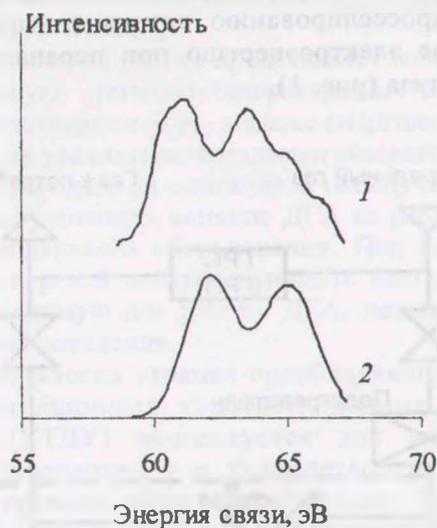


Рис. 5. РФЭ – спектры оксидного иридиево-титанового электрода в области пика Ir4f: 1 – исходная поверхность электрода; 2 – поверхность электрода, окисленного в течение 60 мин током 50 мА/см² в растворе 0,5 М Н₂SO₄

На поверхности оксидных иридиево-титановых электродов присутствие хлора не обнаружено, что свидетельствует о полном разложении гексахлориридиевой кислоты и тетрахлорида титана. На спектрах в области пиков Ir4f (рис. 5, кривая 1) и Ti2p (рис. 6, кривая 1) наблюдаются многочисленные изломы, которые свидетельствуют о том, что иридий и титан находятся в различных валентных состояниях. Это может являться следствием взаимодейст-

вия хлоридов титана и иридия с поверхностью титановой основы, в результате которого образуются оксиды иридия и титана в различных степенях окисления.

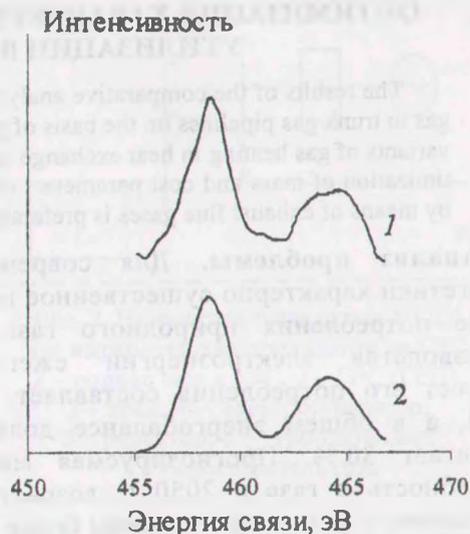


Рис. 6. РФЭ – спектры оксидного иридиево-титанового электрода в области пика Ti2p: 1 – исходная поверхность электрода; 2 – поверхность электрода, окисленного в течение 60 мин током 50 мА/см² в растворе 0,5 М Н₂SO₄

После анодной поляризации электрода в течение 60 мин анодным током 50 мА/см² в растворе 0,5 М Н₂SO₄ изломы на пиках Ir4f (рис. 5, кривая 2) и Ti2p (рис. 6, кривая 2) не наблюдаются, а сопоставление полученных энергий связи с литературными данными позволяют сделать вывод, что иридий и титан находятся в четырехвалентном состоянии в виде оксидов.

Заключение. Установлено, что оптимальное соотношение иридия и титана составляет 40 : 60 мол. %. С целью снижения поляризации электродов между активным покрытием и титановой основой необходимо наносить промежуточный защитный подслоя. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определено, что иридий и титан находятся в активном покрытии в виде оксидов в различных степенях окисления.

Литература

1. Якименко, Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л. М. Якименко. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
2. Городецкий, В. В. Титановые аноды с активным покрытием на основе оксидов иридия / В. В. Городецкий, В. А. Небурчилов // Электрохимия. – 2003. – № 10. – С. 1243–1256.