

## МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ОКИСЛЕННОГО МЕТАЛЛА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

В.В. Коробочкин, В.И. Косинцев, Д.В. Коновалов, Е.А. Ханова

Томский политехнический университет

E-mail: vkorobochkin@mail.ru

*Предложена методика количественного определения окисленного при электролизе (коррозии) на переменном токе металла, основанная на измерении объемного содержания выделившегося водорода. Приведена схема установки, описание работы и кинетические кривые коррозии, полученные для различных металлов.*

Основанием для разработки настоящей методики послужили две важные предпосылки. Первая – необходимость быстрого и точного количественного определения показателей коррозии различных металлов, служащих электродами в аппаратах электродного типа [1–3]. Вторая – выявление кинетических закономерностей электрохимического синтеза на переменном токе оксидов металлов [4–6] и осуществление оперативного контроля за ходом процесса.

Возможные реакции электрохимического окисления металлов, с учетом электролиза воды, можно представить в виде уравнений:



В результате протекания реакций (1) и (4) часть образующихся оксидов металлов переходит в объем раствора электролита, а часть остается на поверхности электрода. Поэтому применение гравиметрического метода для изучения скорости окисления (коррозии) затруднено, поскольку невозможно учесть и количественно оценить все изменения, происходящие на электродах, а, следовательно, установить динамику потери ими массы. Другие методы [7], либо не обладают достаточной точностью, либо слишком длительны или громоздки.

Используя уравнения (1–6), для образующихся оксидов и их смесей можно рассчитать количество выделившегося водорода, которое эквивалентно количеству окисленного металла. В этом случае изменение содержания водорода в составе отходящего из ячейки газа во время работы, в сочетании с известным составом полученных продуктов, является количественной характеристикой процесса коррозии и образования оксидов из металла электрода.

С учетом специфики исследований применяемый метод должен обладать высокой чувствительностью и точностью, экспрессностью, в сочетании с малым размером анализируемой пробы. Наиболее приемлемый, с этой точки зрения, можно считать метод газовой хроматографии, который дает воз-

можность осуществлять оперативный контроль за развитием процесса электролиза в ячейке с момента, предшествующего наложению электрического поля. Очевидным достоинством является то, что, регистрируя непрерывно изменение содержания водорода в газе, по результатам одного эксперимента возможно получить кинетическую кривую.

Реализация выбранного метода при исследовании влияния плотности переменного синусоидального тока с частотой 50 Гц в интервале 0,5...3,5 А/см<sup>2</sup> (напряжение 0,1...15 В), температуры (от 50 до 100 °С), состава и концентрации электролита на скорость окисления (коррозии) электродов, изготовленных из различных металлов, осуществлялась на экспериментальной лабораторной установке, представленной на рис. 1.

Рабочая поверхность двух электродов площадью 4 см<sup>2</sup> каждый перед опытами шлифовалась и обрабатывалась погружением на 2...3 мин в растворы различных кислот или солей с последующей очисткой их под водой щеткой. Рекомендации по составу и концентрации растворов для травления поверхности различных металлов взяты из работы [7].

Электроды – 4 с тщательно подготовленной поверхностью помещались в герметичную ячейку – 5 с раствором электролита и подключались к источнику питания с элементами контроля напряжения и тока – 1. Через ячейку постоянно продувался азот, служащий транспортом газообразных продуктов реакции к детектору хроматографа. Расход газа, выходящего из ячейки, измерялся с помощью пенного расходомера – 12. Для удаления влаги из газа на выходе из ячейки установлены конденсатор – 8 и осушающая колонка с хлоридом кальция – 9. Вся газовая линия герметизировалась. Анализ газовой смеси проводился с использованием катарометра. Регулярный ввод пробы осуществлялся краном-дозатором. В качестве сорбента насадочной колонки (диаметр 3 мм, длина 150 мм) применялись молекулярные сита типа СаА, приготовленные по методике [8], газом-носителем являлся гелий. Во время опыта температура в ячейке поддерживалась с помощью термостата – 6 типа УТ-2/П с точностью ±1 °С и контролировалась по показаниям электронного самопишущего потенциометра – 2. Датчиком температуры являлась хромель-копелевая термопара – 3.

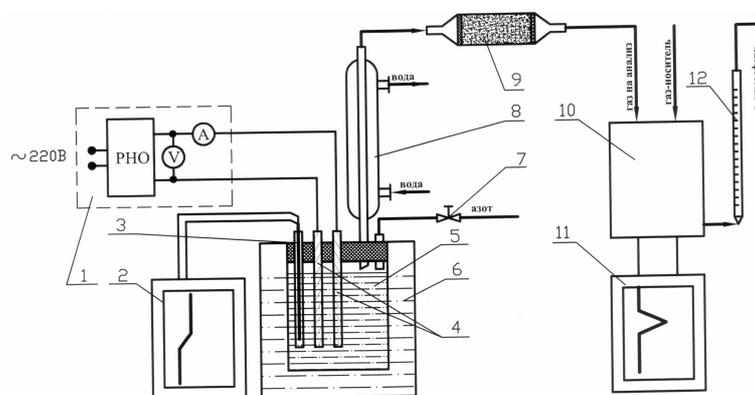
Эксперименты проводились следующим образом. Перед началом опыта в герметичную ячейку с электродами подавался азот и устанавливался стабильный его расход по пенному расходомеру с помощью вентиля – 7, включался термостат. По достижению необходимой температуры и полного вытеснения воздуха из всей газовой линии азотом снималась контрольная хроматограмма газа. В случае отсутствия химического взаимодействия материала электродов с электролитом, на хроматограмме отходящего из ячейки газа фиксировались только пики, принадлежащие азоту. После установления заданной плотности переменного тока с помощью регулятора напряжения (РНО) на электродах начинался отсчет времени, и через равные его промежутки в течение всего опыта анализировались пробы газа из ячейки. В момент ввода пробы измерялся расход газа. Полученные хроматограммы смеси азота и водорода рассчитывались на относительное содержание каждого [9].

Расчет количества водорода, выделившегося в  $j$ -й отрезок времени, проводился следующим образом:

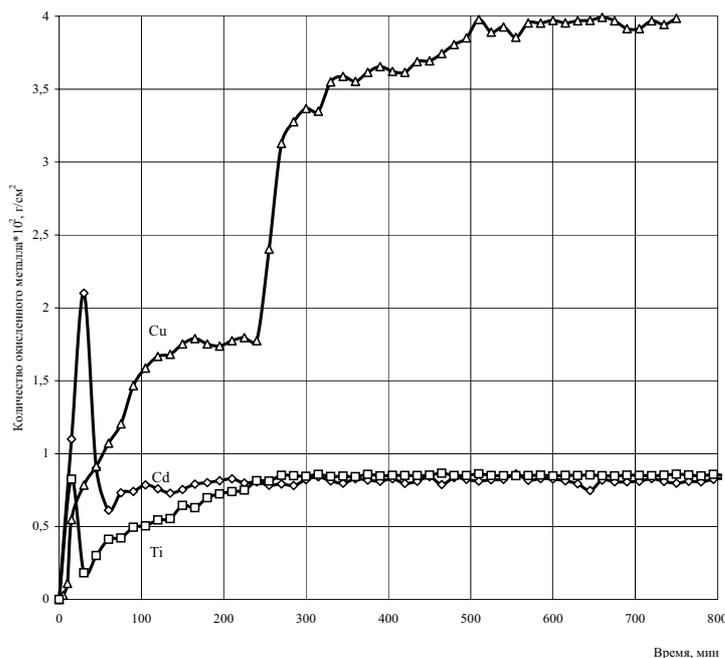
$$m_{jH_2} = G_a \cdot n_{H_2} \cdot \rho_{H_2}^t \cdot \Delta t_j, \quad (7)$$

где  $m_{jH_2}$  – масса выделившегося водорода в  $j$ -й отрезок времени, кг;  $G_a$  – общий расход газа, м<sup>3</sup>/с;  $n_{H_2}$  – относительное содержание водорода в газе;  $\rho_{H_2}^t$  – плотность водорода при температуре газа и атмосферном давлении, кг/м<sup>3</sup>;  $\Delta t_j$  – интервал времени, с.

Поскольку объем выделившегося водорода зависит от плотности газа, необходимо учитывать изменение этого показателя от температуры и давления. Расчеты показывают, что наибольшее влияние оказывает температура, а отклонение давления от атмосферного в ту и другую сторону на 20 мм рт. ст. вызывает незначительное – на два порядка меньше – изменение плотности газа. Поэтому часть газовой линии перед расходомером термостатировалась с помощью блока – 10, и поддерживалась постоянная



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1) источник питания с элементами контроля напряжения и тока; 2) электронный самопишущий потенциометр КС-2; 3) термopapa; 4) электроды; 5) ячейка; 6) термостат; 7) вентиль; 8) конденсатор; 9) осушающая колонка; 10) термостат колонок хроматографа; 11) компенсационный самопишущий потенциометр КСП-4; 12) пенный расходомер



**Рис. 2.** Кинетические кривые окисления металлов при электролизе на переменном токе ( $CNaOH = 46,5\%$  мас. и температура электролиза  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

температура газа, равная 30 °С. Плотность водорода в этих условиях является постоянной и с учетом температурной поправки составляет 0,0811 кг/м<sup>3</sup>. Эту величину и использовали в расчетах. Масса выделившегося водорода в единицу времени косвенно отражает скорость процесса окисления (коррозии) и эквивалентна количеству окисленного металла:

$$m_{j_{мет}} = \frac{2 \cdot M_{мет}}{z \cdot M_{H_2}} \cdot m_{j_{H_2}}, \quad (8)$$

где  $M_{мет}$ ,  $M_{H_2}$  – молекулярные массы окисленного металла и водорода;  $z$  – заряд иона металла.

При допущении, что скорости образования различных оксидов в стационарном режиме электролиза неизменны, уравнение (8) для смеси оксидов имеет более сложный вид:

$$m_{j_{H_2}} = a \cdot \frac{2 \cdot M_{мет}}{z_1 \cdot M_{H_2}} \cdot m_{j_{H_2}} + b \cdot \frac{2 \cdot M_{мет}}{z_2 \cdot M_{H_2}} + \dots + n \cdot \frac{2 \cdot M_{мет}}{z_k \cdot M_{H_2}}.$$

После преобразований имеем:

$$m_{j_{мет}} = \frac{2 \cdot M_{мет}}{M_{H_2}} \cdot m_{j_{H_2}} \cdot \left( \frac{a}{z_1} + \frac{b}{z_2} + \dots + \frac{n}{z_k} \right), \quad (9)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $n$  – массовая доля оксида в смеси.

Общее количество выделяющегося в результате реакции водорода определяется выражением (10), а окисленного металла (11):

$$m_{H_2} = \sum_{j=1}^q m_{j_{H_2}}, \quad (10)$$

$$m_{мет} = \sum_{j=1}^q m_{j_{мет}}. \quad (11)$$

Предложенная методика использована для изучения кинетики окисления алюминия, цинка, меди, титана, кадмия, олова и других металлов при электролизе переменным током в растворах солей и щелочей.

Результатами экспериментов являются кинетические кривые, описывающие ход процесса. На рис. 2 в качестве примера приведены зависимости  $m_{мет} = f(\tau)$ , полученные при окислении (коррозии) титана, кадмия и меди. Значения эксперименталь-

ных точек рассчитывались по выражениям (7) и (8) на основании определения содержания водорода ( $n_{H_2}$ ) в отходящем газе по хроматограммам. Кривые окисления (коррозии) титана и кадмия имеют подобный вид с характерным начальным всплеском (рис. 2). Резкий рост количества окисленного металла в начальный отрезок времени связан с тем, что поверхность электродов в этот момент свободна от загрязнений и быстро окисляется. Уменьшение скорости окисления, по видимому, связано образованием барьерного оксидного слоя на поверхности электродов [10, 11]. В дальнейшем, в соответствии с двухслойной теорией, начинается рост гидроксидной пленки на покрытой оксидами поверхности металла, и скорость процесса возрастает [12].

Можно заметить (рис. 2), что при окислении меди не наблюдается резкого "скачка" скорости в начальный период. Скорее всего, это связано с малым временем формирования оксидного слоя на медном электроде в условиях электролиза. Каждая из двух ступеней кривой характеризует отклик на изменение такого важного параметра процесса, как плотность переменного тока. Участок кривой до 240 мин соответствует работе при плотности переменного тока 2 А/см<sup>2</sup>, а последующий участок работы описывает процесс при плотности тока 3 А/см<sup>2</sup>. При варьировании плотности переменного тока и температуры электролиза в растворах с постоянной концентрацией электролита для всех исследуемых объектов получены подобные зависимости.

Приведенные данные свидетельствуют о возможности контроля за ходом процесса, что и позволяет корректировать параметры электролиза. С помощью описанной установки возможно одновременно с водородом определять содержания кислорода в газе, выходящем из ячейки, что позволяет, при необходимости, вводить в расчеты соответствующие поправки.

Полученные по настоящей методике данные по определению убыли массы электродов проверялись весовым методом [7] для металлов, при электролизе которых фазовые оксиды полностью отделялись от поверхности, а их состав был близок к стехиометрическому. В таблице приведены результаты определения убыли массы весовым методом и

**Таблица.** Результаты определения убыли массы электродов при электрохимическом окислении титана

| Время работы, мин | Плотность тока, А/см <sup>2</sup> | Температура, °С | Убыль массы электродов, г |                          |
|-------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------------|--------------------------|
|                   |                                   |                 | по весовому методу        | по предлагаемой методике |
| 420               | 1,5                               | 70              | 1,932                     | 1,814                    |
| 560               | 1,5                               | 70              | 2,364                     | 2,293                    |
| 840               | 1,5                               | 80              | 4,312                     | 4,182                    |
| 900               | 1,5                               | 80              | 4,624                     | 4,482                    |
| 1200              | 1,5                               | 80              | 5,954                     | 5,813                    |
| 385               | 2,0                               | 70              | 1,732                     | 1,627                    |
| 520               | 2,0                               | 70              | 2,601                     | 2,492                    |
| 660               | 2,0                               | 70              | 3,221                     | 3,072                    |
| 800               | 2,0                               | 80              | 4,522                     | 4,281                    |
| 840               | 2,0                               | 80              | 4,511                     | 4,351                    |

по предлагаемой методике при электрохимическом окислении титана.

Как следует из таблицы, расхождения между результатами измерений не превышают 5 %, причем они тем меньше, чем ниже плотность тока на

электродах. Это объясняется увеличением скорости разрушения титана с ростом плотности тока и более глубоким изменением состояния поверхности электродов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 944163 СССР. МКИ<sup>6</sup> H05B 3/40. Выпарной электродный аппарат / В.И. Косинцев, А.Г. Пьянков, В.П. Пишулин, В.Р. Риффель. Опубл. 30.12.83. Бюл. № 48.
2. А. с. 1736535 РФ. МКИ<sup>6</sup> H05B 3/40. Выпарной аппарат электродного типа / В.И. Косинцев, В.Г. Новиков, Ф.И. Косинцев, А.С. Пронович, В.В. Коробочкин, В.Б. Басовский, А.Г. Суриков. Опубл. 30.05.92. Бюл. № 20.
3. Патент 1795355 РФ. МКИ<sup>6</sup> G01N 17/00. Способ испытания металла с высоким удельным сопротивлением на устойчивость к электрохимической коррозии / В.И. Косинцев, В.Г. Новиков, Ф.И. Косинцев, А.М. Купцов, А.В. Катаевская, А.С. Пронович, В.В. Коробочкин, В.Б. Басовский. Опубл. 15.02.93. Бюл. № 6.
4. А. с. 1297513 СССР. МКИ<sup>6</sup> C25B 1/00. Способ получения порошкообразной смеси оксидов меди I и II / Ф.И. Косинцев, В.В. Коробочкин, В.И. Косинцев, А.С. Пронович, А.В. Вербицкий. Опубл. 15.11.86. Бюл. № 24.
5. Коробочкин В.В., Косинцев В.И., Быстрицкий Л.Д., Ковалевский Е.П. Получение геля гидроксида алюминия электролизом на переменном токе // Неорганические материалы. — 2002. — Т. 38. — № 9. — С. 1087—1090.
6. Косинцев В.И., Коробочкин В.В. Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока. Препринт № 31. — Томск: Томский научный центр СО АН СССР, 1991. — 18 с.
7. Розенфельд И.Л., Жиганова К.А. Ускоренные методы коррозионных испытаний. — М.: Металлургия, 1966. — 347 с.
8. Лурье А.А. Хроматографические материалы. Справочник. — М.: Химия, 1978. — 440 с.
9. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Танкина Э.С., Шатц В.Д. Аналитическая хроматография. — М.: Химия, 1993. — 464 с.
10. Иванов А.М., Сальникова Л.А., Тимофеева Л.П., Фадеевская Л.О. Исследование динамики фазовых превращений в оксидах на поверхности никелевого электрода в щелочном электролите // Электрохимия. — 1985. — Т. 21. — № 10. — С. 1287—1292.
11. Красильникова И.А., Касаткин Э.В., Иоффе З.И., Сафонова В.А. Эллипсометрическое исследование процесса образования анодной оксидной пленки на титане в 5N КОН // Электрохимия. — 1981. — Т. 17. — № 4. — С. 610—614.
12. Гаврилов С.А., Сорокин И.Н. Электрохимический анализ строения и кинетики образования пористого анодного оксида алюминия // Электрохимия. — 2000. — Т. 36. — № 3. — С. 617—621.

УДК 669.2:66

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

М.Г. Штуца, А.В. Кардаполов, В.Б. Филиппов, Н.А. Сысина

ОАО "Чепецкий механический завод", г. Глазов

*Исследовано влияние различных факторов, действующих в процессе осаждения карбоната церия, на структуру диоксида церия, полученного их прокалкой при 500 и 1000 °С. Показана возможность получения диоксида церия с высокой удельной площадью поверхности, пригодного для использования в производстве катализаторов.*

В настоящее время возрос спрос на диоксид церия, применяемый в качестве основного компонента "катализаторов тройного действия", используемых для дожигания отработанных газов двигателя внутреннего сгорания [1].

Основным требованием к диоксиду церия, используемому для данного производства, является высокая удельная площадь поверхности и ее сохранение вплоть до 1000 °С. Определенное внимание уделяется так же гранулометрическому составу продуктов и морфологии частиц.

Перспективным методом получения диоксида церия с высокой удельной поверхностью является синтез карбоната церия с последующей его прокалкой [2, 3].

Данная работа посвящена оценке термостойкости диоксида церия с большой удельной поверхностью полученного путем осаждения его карбоната бикарбонатом и карбонатом аммония, а также изучению зависимости гранулометрического состава диоксида церия от условий осаждения карбонатов. Кроме того, изучалось влияние на удельную площадь поверхности диоксида церия времени агитации пульпы осадка карбоната и исследовалась морфология частиц полученных продуктов.

#### Экспериментальная часть

Синтез карбонатов церия проводили в термостатированном реакторе объемом пять литров, оборудованном мешалкой с регулируемой скоростью