

На правах рукописи



004606238

**Смирницкая Инна Викторовна**

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОКСИДНОГО ЭЛЕКТРОДА  
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ**

05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и  
защита от коррозии»

24 ИЮН 2010

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

г. Новочеркасск – 2010 г.

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Кудрявцев Юрий Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Фомичёв Валерий Тарасович

доктор технических наук, доцент  
Балакай Владимир Ильич

Ведущая организация: Энгельский технологический  
институт (филиал) ГОУ ВПО  
«Саратовский государственный  
технический университет»

Защита состоится 29 июня 2010 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.304.05. при государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)» в 107 ауд. главного корпуса по адресу: 346428, г. Новочеркасск Ростовской области, ул. Просвещения, 132.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)».

Автореферат разослан 28 мая 2010 года

И.о. учёного секретаря  
диссертационного совета



Савостьянов А. П.

### Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Проблема стойкого анодного материала в технической электрохимии очень важна в процессах электролиза водных растворов без выделения металлов, в частности при электролизе растворов хлоридов натрия. В последние десятилетия широкое распространение получили локальные генераторы растворов «активного хлора». Получение растворов гипохлорита натрия прямо у потребителя позволяет отказаться от использования традиционного хлорсодержащего агента. Разработка доступных по стоимости и эффективных локальных генераторов «активного хлора» возможна лишь при наличии новых анодных материалов, которые должны обладать высокой каталитической активностью и селективностью по отношению к целевому процессу, а также относительно невысокой стоимостью.

Несмотря на то, что оксидные рутениево-титановые аноды (ОРТА) и аноды с активным покрытием из оксидов иридия, рутения, титана (ОИРТА) нашли широкое применение в хлорной промышленности в виду их высокой каталитической активности, селективности и коррозионной стойкости, процесс их изготовления является многостадийным, дорогостоящим и трудоёмким.

Принципиальный интерес представляет возможность создания высокоактивных анодов на основе оксидов благородных металлов (Co, Mn, Ni), что позволит получить доступный анодный материал. Поэтому разработка методов направленного синтеза новых металлооксидных электродов с заданными свойствами является одним из приоритетных направлений современной науки. При этом большое внимание уделяется электрохимическим методам в связи с простотой их реализации, дешёвизной аппаратурного оформления и возможностью управления составом и свойствами получаемых анодов путём изменения режимов электролиза и состава электролита.

Весьма перспективным является разработка способа получения титанового анода с активным покрытием из оксидов кобальта, марганца и никеля, осажденных из водных растворов их солей при поляризации переменным асимметричным током. Использование этого метода весьма привлекательно, так как он прост и экономичен, по сравнению с другими методами.

Таким образом, получение анодного материала из оксидов благородных металлов (Co, Mn, Ni), обладающего длительным сроком службы, с использованием нестационарного электролиза является важной научной и прикладной задачей.

**Цель работы** – получение металлооксидных титановых анодов с активным покрытием из смешанных оксидов благородных металлов (Co, Mn, Ni), осажденных из водных растворов их солей при поляризации переменным асимметричным током.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- разработка нового способа подготовки титановой основы;
- разработка нового способа получения титанового анода с активным покрытием из смешанных оксидов благородных металлов (Co, Mn, Ni);

- изучение закономерностей формирования активного покрытия на поверхности титана на основе оксидов металлов, осаждённых из водных растворов их солей при поляризации переменным асимметричным током;
- обоснование выбора компонентов каталитически активного оксидного слоя и способа его нанесения;
- исследование структуры и фазового состава активного покрытия на поверхности титана из смешанных оксидов неблагородных металлов (Co, Mn, Ni);
- исследование термической устойчивости активного покрытия титанового анода из оксидов кобальта, марганца и никеля;
- изучение электрохимического поведения титановых анодов с активным покрытием из смешанных оксидов кобальта, марганца и никеля;
- проведение ресурсных лабораторных испытаний полученных металлооксидных анодов;
- разработка технологических рекомендаций получения металлооксидных анодов на титановой основе с активным слоем из оксидов кобальта, марганца и никеля.

#### **Научная новизна работы:**

- теоретически обоснована и экспериментально доказана эффективность использования переменного асимметричного тока для получения металлооксидных электродных материалов;
- разработан новый способ получения металлооксидных анодов с активным покрытием из смешанных оксидов неблагородных металлов (Co, Mn, Ni), осаждённых из водных растворов их солей при поляризации переменным асимметричным током;
- разработан новый способ подготовки титановой основы, позволивший снизить возможность возникновения и роста переходного сопротивления на границе раздела оксидного слоя с титановой основой;
- установлено, что осаждение активного покрытия из оксидов кобальта, марганца и никеля на поверхности титана ВТ 1–0 происходит за счет дегидратации аквакомплексов металлов и последующего циклирования;
- установлено, что в состав активного покрытия входят сложные оксиды в виде разупорядоченных твердых растворов  $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni})_{3-x}\text{O}_4$  со структурой дефектной шпинели и  $(\text{Mn}, \text{Ti})\text{O}_2$  со структурой рутила, а также оксидные фазы ванадия;
- накоплен новый фактический материал по влиянию соотношения амплитуд средних анодного и катодного токов, компонентов электролита на процесс осаждения оксидов из водных растворов их солей;
- установлено, что металлооксидные титановые аноды с активным покрытием из оксидов кобальта, марганца и никеля по электрохимическим свойствам сопоставимы с ОРТА.

**Практическая значимость работы.** На основании результатов исследований разработаны эффективные и конкурентноспособные по отношению к ОРТА металлооксидные электроды на основе смешанных оксидов неблагородных металлов (кобальта, марганца, никеля). Использование оксидов неблаго-

родных металлов (Co, Mn, Ni) позволило исключить из технологического процесса получения титановых анодов соединения платиновой группы – оксиды рутения и иридия, и сделать процесс изготовления металлооксидных электродов гораздо более эффективным с точки зрения экономики, исключив из него дорогостоящие компоненты.

Разработанные аноды были испытаны в ООО научно-производственного предприятия «ЭКОФЕС» г. Новочеркасск в процессе электрохимического синтеза гипохлорита натрия в широком диапазоне концентраций растворов хлорида натрия и рекомендованы к применению в хлорном электролизе. На разработанные металлооксидные электроды получены технические условия ТУ 1825–002 – 31638802 –2009 с датой введения 24.03.2009 г. Техническую новизну практических результатов работы подтверждают два патента РФ.

**Автор защищает:**

- новый способ получения металлооксидных электродов;
- новый способ подготовки поверхности титана ВТ 1–0;
- теоретические закономерности и оптимальные условия формирования активного слоя на поверхности титана ВТ 1–0 на основе оксидов кобальта, марганца и никеля из разработанного состава электролита с применением статистических методов планирования экспериментов;
- влияние фазовой и структурной разупорядоченности на электрофизические и электрокаталитические свойства металлооксидных электродов.

**Апробация работы.** Основные результаты и положения работы изложены на международной научной технической конференции по проблемам трибоэлектрохимии, г. Новочеркасск, 2006 г.; на XVI Всероссийском совещании по электрохимии органических соединений «ЭХОС-2006», г. Новочеркасск, 2006 г.; на двадцать седьмой Международной конференции по композиционным материалам в промышленности, г. Ялта, 2007 г.; на Всероссийской конференции «Электрохимия и экология», г. Новочеркасск, 2008 г.; на пятой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», г. Санкт-Петербург, 2008 г.; на Всероссийской научной конференции по фундаментальным и прикладным проблемам современной химии и материаловедения, г. Махачкала, 2008 г.; на четвертой Всероссийской конференции «Химия поверхности и нанотехнология», г. Санкт-Петербург, 2009 г.; на третьей Международной конференции по деформации и разрушению материалов и наноматериалов, г. Москва, 2009 г.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано три статьи, два патента РФ, материалы международных и Всероссийских конференций – 9.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 181 наименований и 1 приложения. Работа изложена на 188 страницах, содержит 40 рисунков и 26 таблиц.

### Основное содержание работы

Во введении отражена актуальность темы диссертации, формулируется цель работы и задачи исследования.

В первой главе приведен анализ научно-технической и патентной литературы по теме диссертации. Рассмотрены малоизвестные металлооксидные аноды, их применение в прикладной электрохимии и способы изготовления. Проанализированы модели исследования электрохимических процессов при помощи переменных токов и использование переменного тока в прикладной электрохимии. Показаны преимущества электрохимического способа получения титанового анода с активным покрытием из оксидов кобальта, марганца и никеля с использованием переменного асимметричного тока в сравнении с существующими активными покрытиями на поверхности титана ВТ 1-0 и способами их получения.

Обоснован выбор объектов исследования и состав активного покрытия для получения титанового металлооксидного анода.

Во второй главе описаны методы экспериментальных исследований и применяемая аппаратура.

Формирование активного покрытия из оксидов кобальта, марганца и никеля проводили на предварительно подготовленной поверхности титана ВТ 1–0 при поляризации переменным асимметричным током промышленной частоты, представляющим собой две полусинусоиды разной амплитуды.

Оптимизацию процесса формирования активного покрытия на титане осуществляли с помощью метода математического планирования эксперимента Бокса – Уилсона.

Для исследования поверхности титановой основы, модифицированной оксидами ванадия, применяли метод импульсной хронопотенциометрии. Оценку адгезии покрытия к металлу проводили в соответствии с международным стандартом ИСО 2409. Для определения фазового состава активного покрытия на поверхности ВТ 1–0 использовали такие методы анализа как рентгенофазовый анализ (РФА), просвечивающую высокоразрешающую электрокtronную микроскопию, электронно-зондовую микроскопию, высоковакуумную микроскопию и рентгеноспектральный микроанализ. Эти анализы осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра общего назначения Rigaku Ultima IV, просвечивающего электронного микроскопа LEM – 100 cx («JEOL», Япония); микроскопа-микроанализатора Камебакс – микро (Франция); высоковакуумного микроскопа Solver HV; растрового электронного микроскопа Quanta 200 производства FEL company (USA-Holland).

Термическую устойчивость электрокаталитического покрытия изучали в инертной и окислительной средах на приборе STA 449 C. Для поляризационных измерений применяли потенциостат П-5848.

Ресурсные лабораторные испытания металлооксидных титановых анодов проводили круглосуточно в проточной установке для электролиза маломинерализованной воды и в условиях хлорного электролиза. Определение содержания «активного хлора» осуществляли йодометрическим методом.

В третьей главе представлены и обсуждаются результаты исследований по получению титанового анода с активным покрытием на основе смешанных оксидов неблагородных металлов (Co, Mn, Ni) и изучению их структуры, фазового состава, термической устойчивости и электрохимического поведения.

Получение анода со стабильным потенциалом, при нанесении активного слоя на поверхность титана ВТ 1-0, связано с трудностями, обусловленными возникновением и ростом во время поляризации падения напряжения в граничном слое между титаном и оксидом другого металла. Для успешного решения задачи по снижению переходного сопротивления был разработан способ подготовки поверхности ВТ 1-0, позволивший её модифицировать оксидами ванадия и обеспечить прочное сцепление электрокаталитического покрытия с основой.

На первом этапе были проведены исследования, определившие режимы электролиза и состав электролита, при которых возможно получение работоспособных титановых анодов. Было исследовано более сорока различных составов электролитов, представляющих собой многокомпонентные системы на основе солей кобальта ( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Круглосуточные ресурсные лабораторные испытания в проточной установке для электролиза маломинерализованной воды и в условиях хлорного электролиза показали, что полученные аноды обладают электрохимической износостойкостью соизмеримой с ОРТА, более высокой электрокаталитической активностью. Однако среднее напряжение на электролизере у них выше, чем у ОРТА. Для сравнения при одинаковых условиях были получены активные покрытия на поверхности ВТ 1-0 на постоянном токе. Они уступали по износостойкости электродам, полученным при поляризации переменным асимметричным током.

Планирование эксперимента проводили, используя четверть-реплики ПФЭ  $2^5$  с генерирующими соотношениями  $X_4 = X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$ ,  $X_5 = -X_1 \cdot X_2$ .

За функцию отклика поверхности (У) при формировании активного покрытия на поверхности ВТ 1-0 принимали убыль удельной массы активного покрытия электродов при испытании их на коррозионную устойчивость методом переменного-токовой поляризации в щелочно-карбонатном растворе с последующим гравиметрическим определением коррозионных потерь.

В качестве раствора для осаждения активного покрытия из оксидов кобальта, марганца и никеля использовали электролит, содержащий сульфаты кобальта, марганца, никеля, хлорид кобальта, борную кислоту, триоксид хрома и алкилбензосульфат натрия ( $\text{C}_{10-18}$ ). Используя результаты матрицы планирования и крутого восхождения по поверхности отклика, установлены оптимальные условия получения титанового анода с активным покрытием из смешанных оксидов кобальта, марганца и никеля. Оптимизация процесса получения металлооксидного анода на основе оксидов кобальта, марганца и никеля показала, что оптимальное соотношение амплитуд среднего анодного и катодного токов составляет 2:1 и температура  $83 \pm 5$  °С. После получения покрытия его активировали путём пропитки покровным раствором 20 % (масс.) нитрата кобальта и обжигали в атмосфере кислорода при 380 °С в течение 30 – 40 мин. Толщина активного покрытия на поверхности титанового анода составляла 6 – 8 мкм.

Методами электроннозондовой микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (X-Ray) определен элементный состав активного покрытия (табл. 1).

Таблица 1 – Данные рентгеноспектрального микроанализа

Элемент	С поверхности покрытия		С торца излома покрытия	
	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
Кислород	32,5	62,7	34,6	69,6
Титан	1,4	0,9	4,5	2,7
Марганец	45,9	25,8	36,5	16,0
Кобальт	20,2	10,6	24,4	11,7

Распределение элементов в слое активного покрытия свидетельствует о том, что марганца в покрытии больше чем кобальта, но распределены они неравномерно. Кобальта содержится в поверхностном слое больше, чем марганца (рисунок 1).

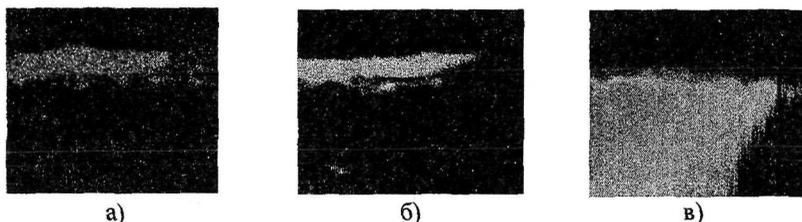


Рисунок 1 – Электронно-микроскопический снимок распределения элементов в активном покрытии на титане ВТ 1-0 в рентгеновском излучении: а) распределение Co; б) распределение Mn; в) распределение Ti

Проведенный на основании полученных данных анализ теоретических расчетов вероятного фазового состава позволил сделать предположение о том, что фазовый состав активного покрытия определяется в основном шпинелеподобными и рутилоподобными фазами твердых растворов состава  $(Co, Mn)_{3-x}O_4$  и  $(Mn, Ti)O_2$  соответственно. Результаты рассчитанного фазового состава подтвердили данные рентгенофазовых исследований. Сравнительным анализом аморфных составляющих дифрактограмм с диагностическими картинками установлено, что количественное содержание (% мол.) фазы шпинели в активном покрытии составляет 25 – 30 %. Состав активного покрытия титанового анода зависит от параметров (x) и качественного состава фазы шпинели и соответствует (25 – 30 % мол.)  $(Co, Ni, Mn)_{3-x}O_4$  и (75 – 70 % мол.)  $(Mn, Ti)O_2$ .

Содержащийся в поверхностных слоях титанового анода ванадий в результате модификации поверхности титана на стадии её подготовки, как показали исследования, может также входить в состав образующихся на поверхности оксидных фаз с вероятными составами  $(Co, Ni, Mn, V)_{3-x}O_4$  и  $(Mn, Ti, V)O_2$ . Они образуют своего рода промежуточный слой между поверхностью титановой основы и активным покрытием, уменьшая тем самым переходное сопротивление. Таким образом, в состав активного покрытия разработанного титано-

вого анода помимо сложных оксидов в виде разупорядоченных твердых растворов ( $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mn}$ ) $_{3-x}\text{O}_4$  со структурой дефектной шпинели ( $Fd3m$ ,  $z = 8$ ) и ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Ti}$ ) $\text{O}_2$  со структурой рутила ( $P4_2/mna$ ,  $z = 2$ ), входят оксидные фазы содержащие некоторое количество ванадия.

Активное покрытие титанового анода имеет развитую поверхность (рисунок 2), что определяет не только её предварительная подготовка, но и размер частиц самого покрытия, лежащий в интервале 100 – 150 нм. Всё это обеспечивает высокую каталитическую активность полученных титановых анодов.

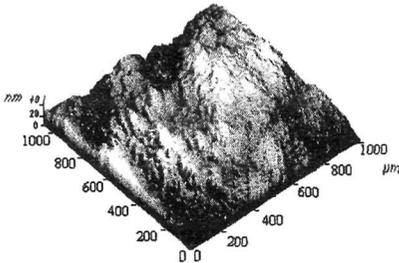


Рисунок 2 – Морфология поверхности активного покрытия титанового анода на основе оксидов  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$

Исследования стабильности и термической устойчивости электрокаталитического покрытия титанового анода на основе смешанных оксидов благородных металлов методом дифференциально-термического анализа в инертной (гелий) и окислительных средах показали, что при нагревании в интервале температур от 50 до 800 °С оно сохраняет термическую устойчивость. Однако в активном покрытии происходят структурные превращения оксидных фаз. Сильная потеря массы покрытия в интервале температур 50 – 200 °С обусловлена удалением воды в капиллярносвязанном и химическисвязанном (гидратированная вода) состояниях (рисунок 3).

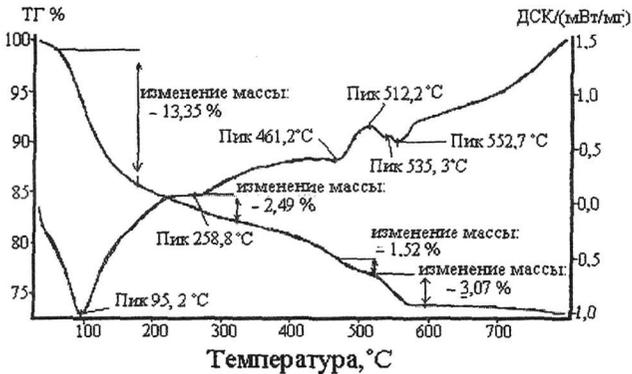


Рисунок 3 – Дериватограмма активного покрытия титанового анода в инертной среде (гелий). ТГ – термогравиметрическая кривая; ДСК (ДТА) – дифференциальная сканирующая калориметрия

Электрохимическое поведение титановых анодов с активным покрытием из оксидов кобальта, марганца и никеля исследовали в процессе электрохимического синтеза гипохлорита натрия в электролизере без разделения электродных пространств. Экспериментально были получены суммарные поляризационные кривые (ПК), которые снимали в гальваностатическом режиме, без учёта омических потерь. Следует отметить, что в литературе отсутствуют данные по электрохимическому поведению титановых анодов с активным покрытием из смешанных оксидов кобальта, марганца и никеля. В связи с этим получаемые ПК сравнивали с теми, которые были сняты при тех же условиях на ОРТА и титановом аноде с активным покрытием на основе только одного оксида кобальта (ОКТА), осажденного при поляризации переменным асимметричным током из разработанного состава электролита при отсутствии в нём солей марганца и никеля.

ПК получали из водных растворов хлорида натрия с концентрацией 300,0 и 30,0 г·л<sup>-1</sup> при pH 8,0; 4,0; 2,0 и температуре 87 °С. На рис. 4 (а и б) приведены ПК, снятые в растворе NaCl с концентрацией 300,0 и 30,0 г·л<sup>-1</sup> при pH 2,0.

Как видно, при переходе от ОРТА к разработанным анодам с активным покрытием из оксидов кобальта, марганца и никеля кинетика электродных реакций на аноде практически не изменяется. Вместе с тем из анализа анодных поляризационных кривых можно сделать заключение о несколько большей технологической эффективности разработанного электрода, поскольку поляризация этих электродов мало изменяется с изменением концентрации раствора хлорида натрия и pH в отличие от ОРТА. При снижении концентрации водного раствора хлорида натрия на ПК имеется протяженный линейный участок с наклоном «б» соответственно равным для ОРТА 218,0 мВ и разработанного анода 50,0 мВ, где скорость процесса лимитируется диффузией хлора от поверхности электрода.

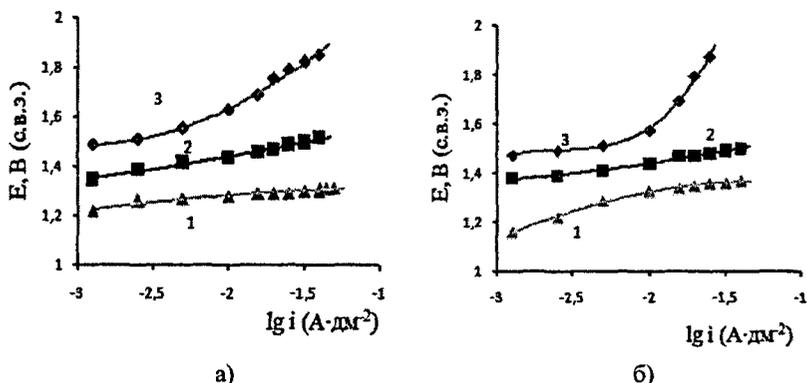


Рисунок 4 – Поляризационные кривые выделения хлора, полученные на титановых анодах в растворе 300,0 (а) и 30,0 (б) г·л<sup>-1</sup> хлорида натрия, при температуре 87 °С и pH 2,0. 1 – ОРТА; 2 – анод с активным покрытием из оксидов кобальта, марганца и никеля; 3 – ОКТА

В четвёртой главе приведён анализ кинетики электродных реакций, протекающих при формировании активного покрытия титанового анода на основе рассмотрения циклических кривых заряжения (ЦКЗ). Полученные ЦКЗ приведены на рисунке 5 (а и б).

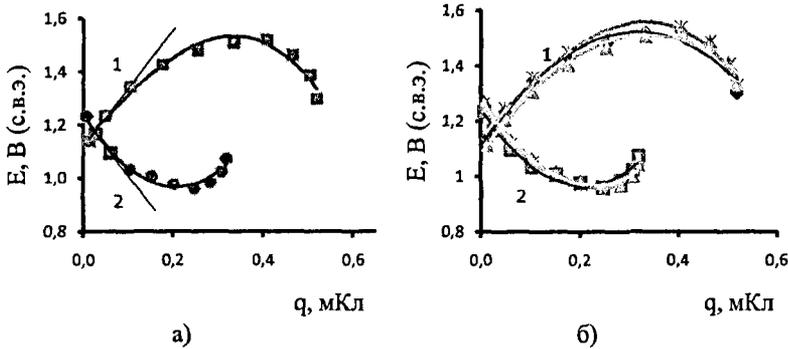


Рисунок 5 – Анодная (1) и катодная (2) кривые заряжения, полученные при соотношении  $J_a / J_k$  равном 26/16 и времени осаждения покрытия 60 мин. (а) и 10, 30, 60 мин (б)

На ЦКЗ видно, что на начальном линейном участке анодной кривой заряжения через электрод прошёл заряд, примерно равный заряду за катодный полупериод. Обе кривые заряжения линейны на начальном участке.

Ёмкость двойного слоя вычисляли по наклону касательной, проведённой на начальном участке ЦКЗ. Для анодной кривой ёмкость ( $\text{мкФ}\cdot\text{см}^{-2}$ ) на этом участке составляет 2060, на катодном – 2310. Это примерно в 100 больше, чем ёмкость двойного слоя. Завышенные значения ёмкости, вероятно, объясняются либо тем, что начальные участки ЦКЗ попадают на область, где происходит адсорбция кислорода перед тем, как начинается его выделение при анодной поляризации, либо высокой развитостью поверхности активного покрытия.

Анализ ЦКЗ позволил сделать предположение, что главную роль в механизме формирования сложных оксидных плёнок на титане при поляризации солей переходных металлов под действием переменного асимметричного тока играет реакция дегидратации аквакомплексов при разряде воды, входящей в этот комплекс. Следовательно, единственной электродной реакцией, которая имеет место при заданных режимах тока, является реакция выделения кислорода при разряде молекулы воды.

Процессы выделения кислорода на аноде, а также и другие электродные процессы сопутствующие им, являются очень сложными и требуют дальнейших более детальных исследований.

В пятой главе представлены обсуждения результатов исследований приведенных в предыдущих разделах. Новизна предлагаемого способа получения металлооксидного титанового анода заключается в том, что активное покрытие

состоит из оксидов кобальта, марганца и никеля, осажденных из водных растворов их солей при поляризации переменным асимметричным током.

При получении металлооксидного титанового анода из смешанных оксидов неблагородных металлов (Co, Mn, Ni) был разработан способ модификации титановой основы на стадии её подготовки путём внедрения в поверхностный слой оксидов ванадия. Последнее обеспечило высокую адгезию электрокаталитического оксидного покрытия с титановой основой.

Высокие электрохимические свойства разработанных анодов обусловлены фазовым составом его покрытия, в которое входят сложные оксиды в виде разупорядоченных твердых растворов  $(\text{Co, Mn, Ni})_{3-x}\text{O}_4$  со структурой дефектной шпинели и  $(\text{Mn, Ti})\text{O}_2$  со структурой рутила, а также наличием некоторого количества оксидных фаз ванадия. Все оксидные фазы находятся в высокодисперсном состоянии. Активное покрытие титанового анода на основе оксидов кобальта, марганца и никеля термически устойчиво.

Кинетика электродных реакций, протекающих на разработанных анодах при электролизе водных растворов хлорида натрия практически не изменяется по сравнению с ОРТА.

Ресурсные лабораторные испытания разработанных анодов в условиях хлорного электролиза ( $j_a = 0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $t = 87 \text{ }^\circ\text{C}$ , концентрация  $\text{NaCl } 300,0 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ) и при круглосуточном электролизе ( $j_a = 0,1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) проточной мало-минерализованной воды показали: каталитическая активность по отношению к реакции выделения «активного хлора» у них выше, чем у ОРТА; электрохимическая износостойкость соизмерима с ОРТА. Ресурсоспособность титанового анода с активным покрытием из оксидов кобальта, марганца и никеля на данном этапе исследований составила более 2000 ч.

Таким образом, на основании результатов исследований разработаны эффективные и конкурентноспособные металлооксидные электроды на основе смешанных оксидов неблагородных металлов. Использование оксидов неблагородных металлов (кобальта, марганца и никеля) позволило исключить из технологического процесса соединения платиновой группы – оксиды рутения и иридия, и сделать процесс получения металлооксидных анодов гораздо более эффективным с точки зрения экономики, исключив из него дорогостоящие компоненты.

### **Выводы**

1. Разработан способ получения металлооксидного титанового анода с активным покрытием на основе оксидов кобальта, марганца и никеля за счет осаждения из водных растворов их солей при поляризации переменным асимметричным током.

2. Разработан способ модификации поверхности титановой основы на стадии её подготовки путем внедрения в поверхностный слой оксидов ванадия, что позволило исключить образование запорного промежуточного слоя и обеспечить высокую адгезию электрокаталитического оксидного покрытия к титановой основе.

3. Установлен фазовый состав активного покрытия титанового анода, содержащий сложные оксиды в виде разупорядоченных твердых растворов  $(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni})_{3-x}\text{O}_4$  со структурой дефектной шпинели и  $(\text{Mn}, \text{Ti})\text{O}_2$  со структурой рутила, а также некоторое количество оксидных фаз ванадия. Все оксидные фазы находятся в высокодисперсном состоянии.

4. Установлено, что титановые аноды с активным покрытием из оксидов кобальта, марганца и никеля конкурентноспособны по отношению к ОРТА.

5. Накоплен новый фактический материал по использованию нестационарного электролиза для получения металлооксидных электродов.

**Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Беспалова, Ж. И. Исследование возможной фазовой разупорядоченности в металлооксидном активном покрытии титанового анода / Ж. И. Беспалова, В.В. Иванов, **И.В. Смирницкая**, Л.Н. Фесенко, Ю.Д. Кудрявцев // Известия Вузов Северо-Кавказский регион, Естественные науки. – Спец. выпуск: Проблемы электрохимии и экологии. – 2008. – С. 59–60.

2. Беспалова, Ж.И. Получение титанового анода с активным покрытием на основе смешанных оксидов неблагородных металлов / Ж. И. Беспалова, В.В. Иванов, **И. В. Смирницкая**, Л.Н. Фесенко, Ю.Д. Кудрявцев // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т.83. – № 2. – С. 244–248.

3. Иванов, В.В. Рентгенографическое исследование состава титанового анода с электрокаталитическим покрытием на основе оксидов кобальта, марганца и никеля / В.В. Иванов, Ж.И. Беспалова, **И.В. Смирницкая**, М.С. Липкин, Ю.Д. Кудрявцев // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т.83. – № 5. – С. 779–782.

4. Пат. 2360043 РФ, МПК С25D 11/34. Способ нанесения покрытия на сталь / Беспалова Ж.И., Клушин В.А., **Смирницкая И.В.**, Пятерко И.А. – № 2008124475/02; заявл. 16.06.2008; опубл. 27.06.2009, Бюл. № 18.

5. Пат. 2385969, МПК С 25 D 11/10. Электрод для электрохимических процессов / Беспалова Ж.И., **Смирницкая И.В.**, Фесенко Л.Н., Кудрявцев Ю.Д. – № 2008132555/15; заявл.06.08.08; опубл. 10.04.10, Бюл. № 10.

6. Беспалова, Ж.И. Композиционные покрытия на основе оксидов металлов, электроосажденных из водных растворов их солей / Ж.И. Беспалова, А.В. Бородай, **И.В. Смирницкая** // Проблемы трибоэлектрохимии: материалы Международ. науч.-техн. конференции / ЮРГТУ (НПИ). – Новочеркасск, 2006. – 16–19 мая. – С. 19–23.

7. Беспалова, Ж.И. Исследование свойств композиционных покрытий на основе оксидов металлов, электроосажденных из водных растворов их солей / Ж.И. Беспалова, **И.В. Смирницкая**, В.А. Клушин, Ю.Д. Кудрявцев // Композиционные материалы в промышленности: материалы двадцать седьмой Международ. конф., г. Ялта.– Киев, 2007.– 28 мая-1 июня.– С. 331-334.

8. Беспалова, Ж.И. Титановые аноды с активным покрытием на основе оксидов неблагородных металлов / Ж.И. Беспалова, **И.В. Смирницкая**, Л.Н. Фесенко, Ю.Д. Кудрявцев // Электрохимия и Экология: материалы Всерос. конф./ ЮРГТУ (НПИ). – Новочеркасск, 2008. –17-20 сент. – С.28.

9. Беспалова, Ж.И. Получение композиционных покрытий на основе оксидов металлов, электроосажденных из водных растворов их солей / Ж.И. Беспалова, **И.В. Смирницкая**, В.А. Клушин, Ю.Д. Кудрявцев // Электрохимия и Экология: материалы Всерос. конф./ ЮРГТУ(НПИ).-Новочеркасск, 2008. –17-20 сент. – С.26.

10. Беспалова, Ж.И. Получение композиционных покрытий на основе сверхтонких оксидов металлов, электроосаждённых из водных растворов их солей / Ж.И. Беспалова, **И.В. Смирницкая**, И.А. Пятерко, Ю.Д. Кудрявцев // Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование: сб. тр. Пятой междунар. науч.-практ.конф./С.-Петерб.гос. политехн.ун-т. – Санкт-Петербург, 2008. – 28-30 апр. – Т.12.– С. 156–157.

11. Беспалова, Ж.И. Пленочные оксидные электроды / Ж.И. Беспалова, **И.В. Смирницкая**, Л.Н. Фесенко, Ю.Д. Кудрявцев // Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, образование: сб. тр. Пятой междунар. науч.-практ.конф/С.-Петерб.гос. политехн. ун-т. – Санкт-Петербург, 2008. – 28-30 апр. – Т.12.- С. 157-158.

12. Беспалова, Ж.И. Титановые аноды с активным покрытием на основе смешанных оксидов неблагородных металлов / Ж.И. Беспалова, **И.В. Смирницкая**, Л.Н. Фесенко, Ю.Д. Кудрявцев // Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения: материалы Всерос. науч. конф. / ДГУ. – Махачкала, 2008. – 6-9 окт. – С. 59–60.

13. Беспалова, Ж.И. Получение композиционных покрытий на основе оксидов металлов, электроосаждённых из водных растворов их солей с использованием переменного асимметричного тока / Ж.И. Беспалова, **И.В. Смирницкая**, В.А. Клушин, Ю.Д. Кудрявцев // Четвёртая Всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и нанотехнология». – Санкт-Петербург – Хилово, 2009. –28 сен. – 04 окт. – 399 с.

14. Беспалова, Ж.И. Исследование возможности получения электрокаталитически активного покрытия на титане с использованием переменного асимметричного тока / Ж.И. Беспалова, В.В. Иванов, **И.В. Смирницкая**, Ю.Д. Кудрявцев // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов: сб. материалов Третьей междунар. конф. /РАН; Ин-т металлургии и материаловедения им А.А. Байкова РАН.–Москва, 2009. – 12-15окт. – Т.1. – С.444–445.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. Беспаловой Жанне Ивановне доценту кафедры ХТВМСОФКХ за консультации при обсуждении результатов исследований.

Смирницкая Инна Викторовна

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОКСИДНОГО ЭЛЕКТРОДА  
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ**

Автореферат

Подписано в печать 26.05.2010.

Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub> Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 1,0. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 80 экз. Заказ 48-222.

Отпечатано в ИД «Политехник»  
346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132  
тел., факс (863-5) 25-53-03