

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 544.653.22

### ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМБИНИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОДА “ЖЕЛЕЗО–ТИТАН” В ГАЛОГЕНИД-СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

© 2020 г. А. Ф. Дресвянников<sup>1</sup>, \*, Л. Р. Салемгараева<sup>1</sup>, Фам Тьен Чонг<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Казанский национальный исследовательский технологический университет”, Казань, Россия

\*e-mail: a.dresvyannikov@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2019 г.

После доработки 07.01.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2020 г.

Исследовано электрохимическое поведение комбинированного электрода железо-титан в водных растворах галогенидов. Показано распределение потенциала по поверхности металлов комбинированного анода в условиях внешней поляризации. Установлена возможность изменения скорости анодного растворения титановой и железной составляющей комбинированного электрода при изменении плотности тока и соотношения площадей электродов.

*Ключевые слова:* анодное растворение, комбинированный электрод, титан, железо, оксидная система,  $\text{TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$

**DOI:** 10.31857/S0044185620030134

#### ВВЕДЕНИЕ

В некоторых случаях важным является изучение электрохимического поведения комбинированных электродов, представляющих собой электрическое соединение двух и более проводников (полупроводников), в частности, металлов, в том числе с оксидным слоем на поверхности, контактирующих с электролитом [1–4].

Исследование распределения тока и потенциала по поверхности комбинированного электрода при совместном окислении железа и титана имеет определенный теоретический интерес, а также позволяет определить характеристики коррозионного процесса в условиях анодной поляризации двух разнородных металлов, находящихся в контакте друг с другом и погруженных в раствор, содержащий анионы-активаторы. Кроме того, такие исследования позволяют установить характеристики процесса синтеза прекурсоров бинарных оксидных систем металлов, содержащих их определенное количественное соотношение [5–7].

Однако, число опубликованных результатов исследований по данной тематике незначительно.

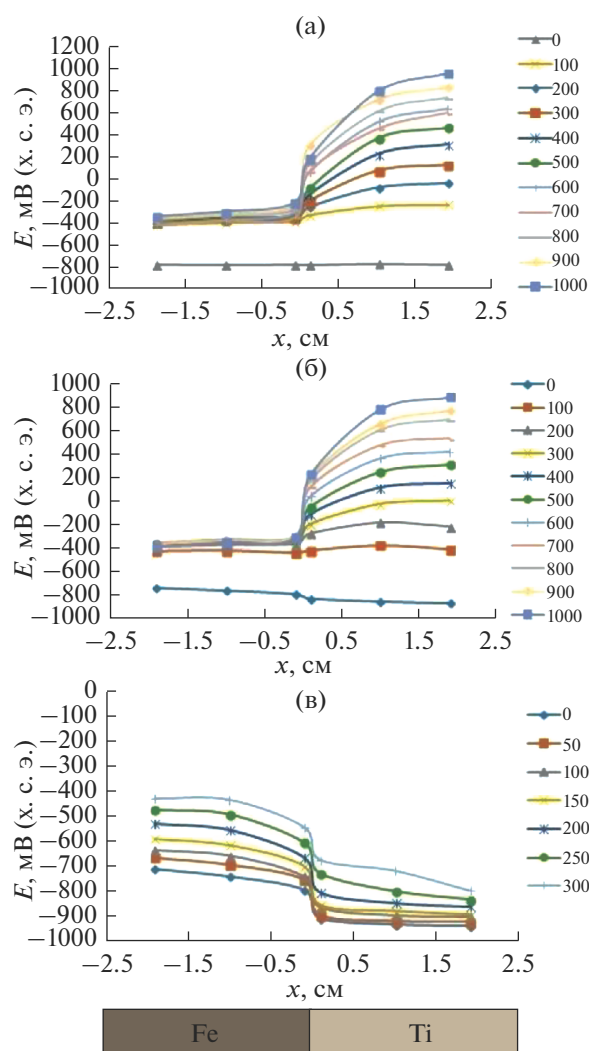
Поэтому целью настоящей работы является изучение электрохимического поведения титана и железа, находящихся в контакте друг с другом и погруженных в раствор хлорида натрия с добавлением плавиковой кислоты разной концентрации, а также установление закономерностей совместного анодного растворения этих металлов.

Как известно, галогенид-ионы являются активаторами поверхности металла, способствующими его анодному растворению [8]. Согласно [8, 9], активирующее действие галогенид-ионов связано с трансформацией оксидной пленки металла и обусловлено адсорбцией на поверхности электрода хлорид-ионов, полностью или частично вытесняющих пассивирующий кислород. В результате на поверхности металла формируется галогенидный комплекс [9, 10]. Далее хемосорбционные комплексы металла гидролизуются, причем продукты гидролиза способствуют разрушению поверхностного слоя и депассивации металла [11, 12].

В случае присутствия в растворе активирующих анионов происходит конкурирующее, с залечиванием дефектов, взаимодействие этих ионов с дефектами оксидной пленки. Оно представляет собой некоторую последовательность процессов адсорбции активирующих анионов на дефектных местах, образование химической связи с поверхностными атомами металла и сольватации образовавшихся соединений с последующим их переходом в раствор [13].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проводили в прямоугольной ячейке объемом 200 см<sup>3</sup>. С целью обеспечения равномерного распределения тока анод и катод располага-



**Рис. 1.** Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в 1.0 М растворе NaCl с добавлением фтороводородной кислоты с концентрацией, моль/л: (а) 0.05; (б) 0.1; (в) 0.5. Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, mA.

лись параллельно друг другу и полностью перекрывали сечение ячейки. Комбинированный анод состоит из пластин титана VT1-0 и железа – Армко с рабочей поверхностью размером 12.5 см<sup>2</sup> каждая. Составляющие анода располагались рядом в одной плоскости и имели электрический контакт между собой. Electrodes passed standard preliminary preparation: surface mechanically polished with diamond paste, degreased with ethyl alcohol and rinsed with distilled water.

Stepwise anodic galvanostatic polarization of the anode was carried out using an electrochemical station Zive SP2. The duration of polarization at a given current density was 1 min. The current density, flowing through the

combined parts of the combined electrode, was measured by measuring the voltage across the series-connected resistors of 1 Ohm. As a reference electrode, silver chloride electrode of the brand ЭВЛ-1М3. The Luggin capillary was oriented relative to the three points of the surface of the iron and titanium anode (at the edges and center) in the middle of the vertical section of the electrode. The auxiliary electrode made of stainless steel X18H10T was placed at the opposite wall of the rectangular cell at a distance of 20 cm from the anode.

For the verification of the discovered regularities of anodic dissolution of the combined anode Fe–Ti with the aim of obtaining complex oxides, a coaxial, fragment-free electrochemical reactor with a central cathode of stainless steel X18H10T was used.

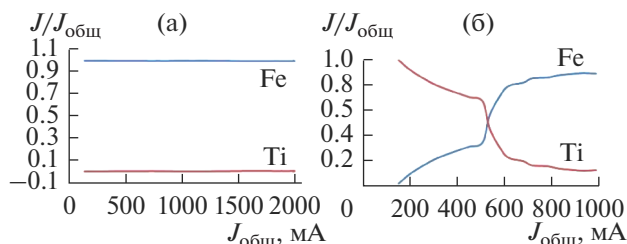
The product formed during polarization in the solution was filtered, dried at 80°C and thermally treated at 1100°C (2 h).

X-ray phase analysis of the samples was carried out by the standard method on a diffractometer D2 PHASER using monochromatized  $\text{CoK}\alpha$  radiation (30 kV, 10 mA) in the stepwise scanning mode (step of scanning  $2\theta = 0.05^\circ$ , interval of scanning  $2\theta = 3^\circ\text{--}130^\circ$ ). Calculation of the values of the interplanar distances of the diffraction reflexes was carried out automatically using the software package DIFFRAC.EVA. Identification of crystalline phases was carried out by comparing the obtained experimental values of the interplanar distances and relative intensities with the standard ones.

Microscopic studies of the surface of the anode after polarization were carried out using a scanning electron microscope EVEX Mini SEM SX-3000 (15 kV, 10 mA) with a local elemental analysis attachment.

Elemental analysis of the obtained dispersed systems was carried out on a portable X-ray fluorescence spectrometer S1 TITAN with a maximum voltage of 50 kV and a program package GeoChem General.

Microsampling of dispersed samples was carried out using a scanning electron microscope AURIGA CrossBeam with an energy-dispersive spectrometer INCA X-MAX using the SE2 (secondary electrons) (20 kV, 800 pA) and InLens (high-resolution) mode (15 kV, 180 pA). The samples were prepared by depositing a layer of gold-palladium (60 : 40) with a thickness of 15 nm.



**Рис. 2.** Доля парциальных токов титановой (Ti) и железной (Fe) составляющих комбинированного электрода в зависимости от общего поляризующего тока в растворе 1.0 М NaCl с добавлением HF, моль/л: (а) 0.1; (б) 1.0.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили при плоскопараллельном расположении электродов. Это вызвано тем, что в иных условиях на распределение электрического поля в процессе совместного растворения металлов влияет геометрия расположения электродов; при этом наблюдаемая картина процесса усложняется (рис. 1).

Комбинированный электрод Fe–Ti представляет собой короткозамкнутый гальванический элемент. В данном случае, вследствие относительно малого размера электродов и высокой проводимости электролита в отсутствии внешнего тока, поверхность комбинированного электрода условно можно считать эквипотенциальной (рис. 1а, 1б, кривая *0*). При протекании внешнего тока и росте его значения наблюдается увеличение разности потенциалов поверхности железной и титановой составляющих анода (рис. 1). При низких концентрациях фтороводородной кислоты в 1.0 М NaCl (рис. 1а) потенциал титановой составляющей с увеличением тока резко смещается в сторону положительных значений, поверхность электрода быстро пассивируется с образованием плотной оксидной пленки. С увеличением концентрации HF до 1.0 моль/л потенциал титана наоборот смещается в сторону более отрицательных значений, имеет место его интенсивное растворение. Электродный потенциал железа в составе комбинированного электрода при этом изменяется незначительно и имеет значение порядка –400–500 мВ (х. с. э.).

Далее, для установления закономерностей процесса сопряженного анодного растворения указанных металлов строили зависимость доли тока составляющих комбинированного электрода от величины общего поляризующего тока (рис. 2).

Можно отметить, что при относительно низких концентрациях фтороводородной кислоты (0.1–0.5 моль/л) практически весь анодный ток протекает через поверхность железной составляющей комбинированного электрода, и с ростом

поляризации его доля не изменяется. При более высокой концентрации HF (1.0 моль/л и более) наблюдается совершенно иная картина. При малой поляризации и ее увеличении до 500 мА ток протекает преимущественно по поверхности титана. При достижении значения в 500 мА распределение тока по поверхности комбинированного электрода равномерно. Дальнейшее увеличение анодной поляризации приводит к пассивации поверхности титановой составляющей комбинированного электрода и весь анодный ток протекает по поверхности железа. Вероятно, это связано с активирующим действием фторид-ионов, что обуславливает интенсивное растворение титана. Вследствие интенсивного выделения водорода на катоде коаксиального бездиафрагменного электролизера и последующего подщелачивания среды поверхность титана переходит в пассивное состояние, при этом доля тока, протекающая по его поверхности, уменьшается.

Последнее отражается на состоянии поверхности составляющих комбинированного анода (рис. 3).

Эквивалентную электрическую схему совместного анодного растворения, комбинированного Fe–Ti электрода можно представить, как состоящую из двух параллельных цепей, каждая из которых содержит последовательно соединенные сопротивление электролита и поляризационное сопротивление на границе электрод – раствор. Величина сопротивления электролита постоянна и от силы тока не зависит.

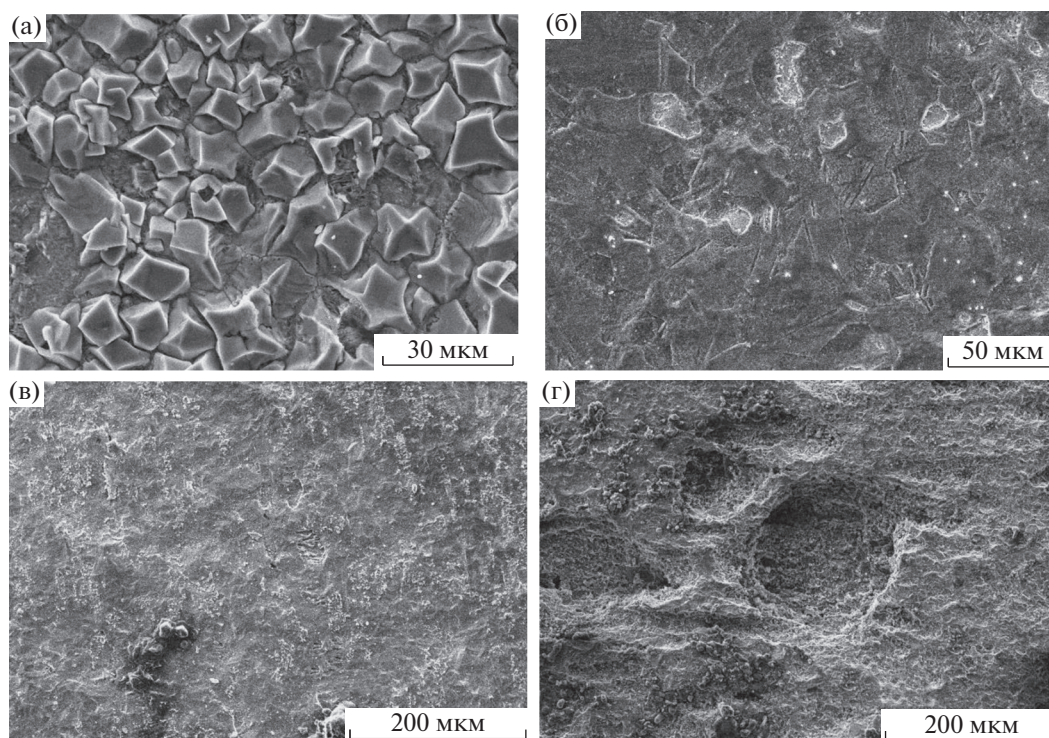
Результаты рентгеноструктурного анализа продуктов растворения комбинированного анода Fe–Ti, подвергнутых созреванию в маточном демонстрируют наличие сложных оксидов, например,  $\text{Fe}(\text{FeTi})\text{O}_4$ , и оксигидроксидов  $\text{FeOOH}$ .

Режимы и условия анодного растворения, фазовый состав этих продуктов, подвергнутых прокаливанию при 1100°C, представлены в табл. 1.

При электрохимическом синтезе предшественников сложных оксидов титана и железа при соотношении площадей железной и титановой составляющих анода 2 : 1 (табл. 1, п. 1), окисление металла с последующим образованием осадка в объеме раствора протекает только на железной составляющей комбинированного электрода. Продукт растворения представлен фазами магнетита и гетита. При прокаливании данные фазы претерпевают термические превращения с образованием хорошо окристаллизованного гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

В последующих экспериментах, для интенсификации поверхности титановой составляющей комбинированного анода, увеличивали концентрацию HF в электролите до 1.0 моль/л. В результате совместного растворения титана и железа в продукте электролиза при 80°C формируются





**Рис. 3.** Состояние поверхности титановой (а), (б) и железной (в), (г) составляющих комбинированного анода после электролиза в растворе 1.0 М NaCl с добавлением 0.5 (а), (в) и 1.0 (б), (г) моль/л HF при плотности тока 100 мА/см<sup>2</sup> в течение 1 ч.

гидроксид железа со структурой гетита  $\alpha$ -FeOОН и сложный оксид железа и титана со структурой ульвошпинели  $\text{Fe}(\text{FeTi})\text{O}_4$ . При высокотемпературной обработке (1100°C) продукта электролиза гидроксид железа переходит в устойчивую фазу

оксида со структурой гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а ульвошпинель – в фазу псевдобрукита Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. Результаты термогравиметрии косвенно подтверждают фазовые превращения образцов, имеющие место при росте температуры (рис. 4). В интервале зна-

**Таблица 1.** Условия и результаты получения дисперсных оксигидроксидных и оксидных систем на основе титана и железа, в коаксиальном электролизере с комбинированным анодом Fe–Ti. Раствор 1.0 М NaCl + x М HF

№	x	S <sub>Fe</sub> : S <sub>Ti</sub>	j, мА/см <sup>2</sup>	t, мин	Результаты рентгенофазового анализа при температуре обработки 1100°C		
					фаза	мас. %	ОКР, Å
1	0.1	2 : 1	100	150	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	785
2	0.5	5 : 1	100	60	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92	820
					Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	8	650
3	0.5	5 : 1	150	60	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92.4	837
					Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	7.6	682
4	0.5	5 : 1	200	60	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83.2	935
					Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	16.8	600
5	1.0	5 : 1	100	60	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.3	832
					Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	62.5	541
					NaF	4.5	683

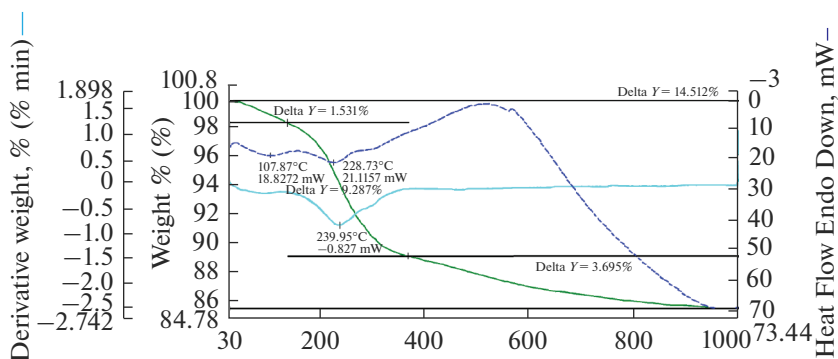


Рис. 4. Термоаналитические кривые ТГ-ДТГ и ДТА образца № 2 (табл. 1).

чений 140–370°C наблюдается максимальный эффект потери массы образца (около 9%), что можно соотносить с переходом фазы гетита  $\alpha$ -FeOOH в устойчивую, хорошо окристаллизованную фазу гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14].

Согласно полученным изотермам адсорбции, продукт электролиза – осадок, состоящий из оксигидроксида железа и сложного оксида титана и железа ( $\alpha$ -FeOOH – 93.4%, Fe(FeTi)O<sub>4</sub> – 6.6%), имеет достаточно развитую поверхность, достигающую 34 м<sup>2</sup>/г. Однако при термообработке данной системы при 1100°C значение удельной поверхности образца существенно уменьшается (примерно на 2 порядка), что может быть связано со структурными изменениями, а также с объединением частиц в процессе нагревания.

Как показывают результаты исследований, наибольшую роль в процессе образования сложных оксидов железа и титана путем сопряженного анодного растворения соответствующих металлов, играет концентрация фтороводородной кислоты (рис. 5а). Чем она выше, тем большее содержание титаната железа Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> (псевдобрукита) в конечном продукте (рис. 5а).

Характеристики режима электролиза, такие как кажущаяся плотность тока, в меньшей степени влияют на фазовый состав осадка (рис. 5б). Содержание фаз ульвошпинели в осадке, высушенном при 80°C, увеличивается примерно в два раза (с 6 до 13%) с ростом плотности тока. Вместе с тем, в осадках, сформированных в процессе электролиза при 80°C, с ростом плотности тока ( $\geq 100$  мА/см<sup>2</sup>) появляются побочные продукты, такие как гексафторферраты (Na<sub>3</sub>FeF<sub>6</sub>) и гексафтортитанаты (Na<sub>3</sub>TiF<sub>6</sub>) натрия. При термическом воздействии эти примеси, по-видимому, разлагаются, что подтверждается отсутствием рефлексов фторсодержащих соединений на рентгеновских дифрактограммах продуктов, подвергнутых высокотемпературной обработке. Увеличение поверхности железной составляющей комбинированного электрода относительно титановой также

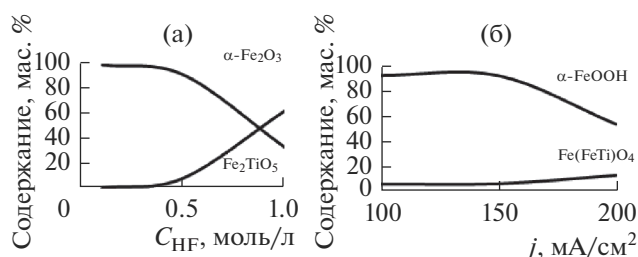
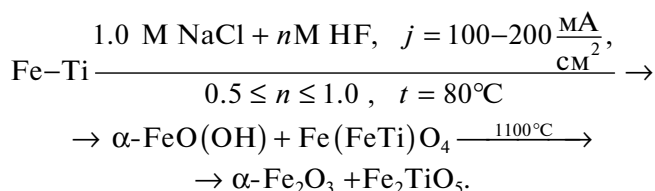


Рис. 5. (а) Зависимость содержания фаз в продукте электролиза, термообработанном при 1100°C, от концентрации HF в электролите 1.0 M NaCl ( $j = 100$  мА/см<sup>2</sup>,  $S_{\text{Fe}} : S_{\text{Ti}} = 5 : 1$ ,  $t = 60$  мин); (б) зависимость содержания фаз в продукте электролиза при 80°C от плотности тока (1.0 M NaCl + 0.5 M HF,  $S_{\text{Fe}} : S_{\text{Ti}} = 5 : 1$ ,  $t = 60$  мин).

приводит к росту содержания псевдобрукита в конечном продукте.

Фазообразование сложных оксидов титана и железа при электролизе с использованием комбинированного анода Fe–Ti и последующих высокотемпературных превращениях можно представить в виде условной схемы:



## ВЫВОДЫ

1. Анодное поведение исследованного комбинированного Fe–Ti электрода носит сложный характер и отличается от такового для индивидуальных металлических электродов вследствие различной природы (соответственно, поляризационного сопротивления) поверхностей титана и железа, погруженных в галогенидсодержащий электролит.

2. При отсутствии внешней поляризации комбинированный анод представляет собой коротко-

замкнутый элемент, поверхность которого практически эквипотенциальна и характеризуется значением потенциала, находящегося между величинами коррозионных потенциалов титанового и железного электродов вследствие относительно большой проводимости электролита и малых размеров электрода.

3. При внешней поляризации значения потенциалов поверхности титановой и железной составляющих комбинированного анода различны; эта разница возрастает с увеличением внешнего тока. Большую роль в распределении тока играет и концентрация фтороводородной кислоты, ее повышение способствует росту доли анодного тока на титановой составляющей.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.5784.2017/8.9 на 2017–2019 гг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gomes J.A.G. et al.* // J. Hazardous Materials. 2007. V. 139. Is. 2. P. 220–231.
2. *Киселев В.Г., Медяный С.А.* // Проблемы энергетики. 2014. № 7–8. С. 89–95.
3. *Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашинов М.А.* // Фундаментальные исследования. 2012. № 11. С. 143–147.
4. *Есенин В.Н., Денисович Л.И.* // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 4. С. 390–395.
5. *Palanisamy B., Babu C.M., Sundaravel B. et al.* // J. Hazardous Materials. 2013. V. 252–253. P. 233–242.
6. *Nasirian M., Bustillo-Lecompte C.F., Mehrvar M.* // J. Environmental Management. 2017. V. 196. P. 487–498.
7. *Chen L., He B.-Y., He Sh., Wang T.-J., Su Ch.-Li, Jin Y.* // Powder Technology. 2012. V. 227. P. 3–8.
8. *Понов Ю.А.* // Журн. физической химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1502–1510.
9. *Понов Ю.А.* // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 5. С. 435–451.
10. *Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д.*. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. 382 с.
11. *Schmuki P.* // J. Solid. St. Electrochem. 2002. V. 6. P. 145–164.
12. *Решетников С.М., Рылкина М.В.* // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 5. С. 517–520.
13. *Давыдов А.Д., Земскова О.В.* // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 722.
14. *Cornell R.M.* The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses / Cornell R.M., Schwertmann U. Weinheim, Germany: Wiley, 2003. 703 p.