

Дементий А. В.

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ АНОДНОГО ТИТАНА (IV) ОКСИДА ОТ СОСТАВА АКТИВАТОРА

Представлены результаты проведения процесса толстослойного анодирования титана при использовании в качестве активатора лития хлорида, натрия хлорида, калия хлорида, рубидия хлорида, цезия хлорида. Изучено влияние ионного радиуса элемента, входящего в состав активатора, на свойства оксидного слоя.

Ключевые слова: анодирование титана, активатор, ионный радиус, слой титана (IV) оксида, толщина, пористость.

1. Введение

Катализаторы на носителях являются наиболее распространенным типом сложных контактных масс. В них активная составляющая наносится тем или иным способом на пористую подложку — носитель. Чаще всего носитель инертен для данного процесса и составляет большую часть контактной массы [1, 2].

Наметившимся направлением совершенствования катализаторов является нанесение на поверхность первичного носителя катализатора вторичного покрытия с последующим его закреплением. Последнее позволяет существенно снизить удельное содержание активных компонентов и повысить механическую прочность катализатора [3–5].

Для создания пористого слоя на поверхность первичного носителя можно нанести еще слой (например, титан (IV) оксид на поверхность титановой пластины), на который затем наносят каталитически активное вещество.

Важным моментом является то, что чужеродное покрытие металлического носителя малопригодно из-за возможного расслоения, вызываемого различным тепловым расширением металла и нанесенного на него оксида. Наилучшим вариантом, в случае металлических носителей, является окисление поверхности металла. Если оксидное покрытие получено окислением самого металла, то оксид является неотъемлемой частью поверхности металла и прочно с ней связан [1].

Эффективным способом получения указанного покрытия является электрохимический метод. В результате анодирования металлическая поверхность покрывается пленкой оксида металла, обладающей хорошей адгезией, достаточной пористостью и большой удельной поверхностью.

Пленки анодного титана (IV) оксида, благодаря уникальной микроструктуре, могут использоваться в качестве вторичного носителя для катализатора [6].

Титан и его сплавы оксидируют электролитически на аноде. Оксидные пленки повышенной толщины обладают высокой адсорбционной способностью.

Таким образом, из вышесказанного можно сделать вывод о том, что электрохимический метод является перспективным для получения носителя, обладающего высокими эксплуатационными характеристиками.

Этим обусловлена актуальность проведения данных исследований.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В работах [7, 8] приведен состав электролита для толстослойного анодирования титана: сульфатная кислота концентрацией 280–560 г/дм³, натрия хлорид концентрацией 60–190 г/дм³. Режим анодирования: температура 313–323 К, плотность тока 2–4 А/дм², напряжение 40–50 В. Применение указанного электролита позволяет получить на поверхности первичного носителя слой титана (IV) оксида толщиной до 100 мкм.

Проведенные авторами данного доклада исследования показали, что оптимальная толщина оксидной пленки, позволяющая получить носитель с приемлемыми значениями прочности и термостабильности, находится в пределах 15–20 мкм. Следует также сказать, что по литературным данным [9] электропроводности растворов натрия хлорида и калия хлорида составляют при 25 °С и молярной концентрации соли 0,7 моль/дм³ соответственно $\chi_{\text{NaCl}} = 6,7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ и $\chi_{\text{KCl}} = 7,9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Поэтому можно предположить, что электролит состава сульфатная кислота / калия хлорид также может быть перспективным для осуществления процесса толстослойного анодирования титана.

В связи с вышесказанным, целью серии проведенных экспериментов было определение оптимальных условий анодирования и состава электролита для получения на поверхности металлического титана пористого оксидного слоя толщиной 15–20 мкм.

3. Результаты исследований

Авторами настоящего доклада были проведены эксперименты по толстослойному анодированию титана в двух различных электролитах: сульфатная кислота/натрия хлорид, сульфатная кислота/калия хлорид. Данные о режимах анодирования и о толщине и пористости полученных оксидных покрытий приведены в табл. 1.

Анализ данных, представленных в табл. 1, позволяет утверждать, что электролит сульфатная кислота/калия хлорид более эффективен, чем электролит сульфатная кислота/натрия хлорид.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние на толщину вторичного носителя и его пористость электролитов, включающих в свой состав в качестве активатора лития хлорид, рубидия хлорид и цезия хлорид.

В табл. 2 представлены сравнительные данные об электропроводности растворов активатора [9].

Таблица 1

Данные о режимах анодирования, толщине и пористости полученных оксидных покрытий

№ п/п	Состав электролита	Концентрация активатора, моль/дм ³	Плотность тока, А/дм ²	Время оксидирования, мин	Толщина оксидного слоя, мкм	Пористость оксидного слоя, %
1	Сульфатная кислота/ натрия хлорид	1,8	2,0	60	21,0	55,5
2	Сульфатная кислота/ калия хлорид	1,8	2,0	50	19,7	56,3

Таблица 2

Электропроводность растворов активатора

Состав активатора	Молярная концентрация активатора в растворе, моль/дм ³	Удельная электропроводность раствора, Ом ⁻¹ · м ⁻¹	Температура, К
LiCl	0,7	5,7	298
NaCl	0,7	6,7	298
KCl	0,7	7,9	298
RbCl	0,7	8,2	298
CsCl	0,7	8,3	298

В табл. 3 и на рис. 1 представлена зависимость оптимального времени анодирования титана от радиуса иона S¹-элемента по Белову и Бокию [10].

Таблица 3

Зависимость оптимального времени анодирования титана от радиуса иона S¹-элемента, входящего в состав активатора

Состав электролита	Ион	Радиус иона, Å	Время анодирования, мин
H ₂ SO ₄ /LiCl	Li ⁺	0,68	66
H ₂ SO ₄ /NaCl	Na ⁺	0,98	60
H ₂ SO ₄ /KCl	K ⁺	1,33	53
H ₂ SO ₄ /RbCl	Rb ⁺	1,49	50
H ₂ SO ₄ /CsCl	Cs ⁺	1,65	47

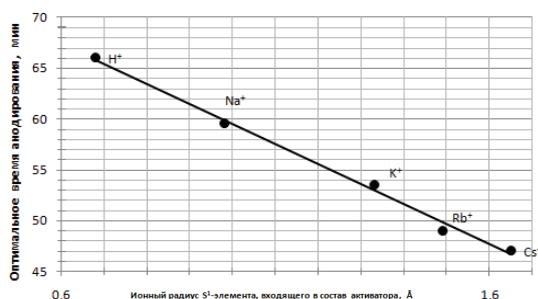


Рис. 1. Зависимость оптимального времени анодирования титана от радиуса иона S¹-элемента, входящего в состав активатора

4. Выводы

На основании проведенных экспериментов можно прийти к выводу, что с увеличением радиуса иона S¹-эле-

мента, входящего в состав активатора, уменьшается время получения оксидного слоя оптимальной толщины и пористости. Причем эта зависимость при одинаковых молярных концентрациях активаторов различного состава носит линейный характер.

Линейную зависимость времени получения оксидного слоя оптимальной толщины и пористости от радиусов ионов Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, активатора можно выразить в виде следующего эмпирического уравнения:

$$Y = -19,78X + 79,26, \quad (1)$$

где Y — оптимальное время анодирования титана; X — радиус иона S¹-элемента, входящего в состав активатора.

Литература

1. Стайлз, Э. Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика [Текст]: пер. с англ. — М.: Химия, 1991. — 240 с.
2. Дерюжкина, В. И. Технология катализаторов [Текст] / В. И. Дерюжкина, Е. И. Добкина, В. Е. Сороко; под общ. ред. И. П. Мухленова. — 2-е изд. — Л.: Химия, 1979. — 328 с.
3. Исмагилов, З. Р. Приготовление и исследование блочных катализаторов со вторичным термостабильным покрытием для очистки отходящих газов от окислов азота углеводородами [Текст] / З. Р. Исмагилов, Л. Т. Цикоза, Р. А. Шкрабина, Н. В. Шикина // Кинетика и катализ. — 1998. — Т. 39, № 5. — С. 661–664.
4. Liu, Ya. [Text] / Ya. Liu, T. Hayakawa // Applied Catalysis A: General. — 2002. — Vol. 223. — P. 137.
5. Avgouropoulos, G. CuO-CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen [Text] / G. Avgouropoulos, Th. Ioannides, H. Matralis, J. Batista, S. Hocevar // Catal. Lett. — 2001. — V. 73. — № 1. — P. 33–40.
6. Han-Jun, Oh. Synthesis of effective titania nanotubes for wastewater purification [Text] / Han-Jun Oh, Jong-Ho Lee, Young-Jig Kim, Su-Jeong Suh, Jun-Hee Lee, Choong-Soo Ch. // Applied Catalysis B: Environmental. — 2008. — V. 84. — Is. 1–2. — P. 142–147.
7. Бельский, М. А. Электроосаждение металлических покрытий [Текст] / М. А. Бельский, А. Ф. Иванов. — М.: Металлургия, 1985. — 225 с.
8. Аверьянов, Е. Е. Справочник по анодированию [Текст] / Е. Е. Аверьянов. — М.: Металлургия, 1985. — 224 с.
9. Справочник по электрохимии [Текст] / под ред. А. М. Сухотина. — Л.: Химия, 1981. — 488 с.
10. Справочник химика [Текст] / под ред. Б. П. Никольского. — М-Л.: Химия, 1982. — Т. 1. — 455 с.

ЗАЛЕЖНІСТЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ АНОДНОГО ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ ВІД СКЛАДУ АКТИВАТОРУ

Наведено результати проведення процесу товстошарового анодування титану з використанням в якості активатора літій хлориду, натрію хлориду, калію хлориду, рубідію хлориду, цезію хлориду. Вивчено вплив іонного радіусу елементу, що входить до складу активатора, на властивості оксидного шару.

Ключові слова: анодування титану, активатор, іонний радіус, шар титану (IV) оксиду, товщина, пористість.

Дементій Андрій Володимирович, молодший науковий співробітник, кафедра автоматизації хіміко-технологічних систем та екологічного моніторингу, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна, e-mail: imy5392@yandex.ru.

Дементій Андрій Володимирович, молодший науковий співробітник, кафедра автоматизації хіміко-технологічних систем та екологічного моніторингу, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Dementiy Andrey, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: imy5392@yandex.ru