



УКРАЇНА

(19) UA (11) 38849 (13) U
(51) МПК (2009)
C25B 11/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПЛЮМБУМ ДВООКСИДУ

1

2

(21) u200808705

(22) 01.07.2008

(24) 26.01.2009

(46) 26.01.2009, Бюл.№ 2, 2009 р.

(72) МИХАЙЛЕНКО ВОЛОДИМИР ГРИГОРОВИЧ,
УА, АНТОНОВ ОЛЕКСІЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ, УА

(73) ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧУВАННЯ ТА ТОРГІВЛІ, УА

(57) Спосіб електроосадження плюмбум двооксиду з лужних електролітів, що включає електроосадження товстих шарів анодно активного плюмбум двооксиду на підкладинку з конструкційного матеріалу, який **відрізняється** тим, що в електроліт під час осадження занурюють шматки металевого плюмбуму або відходи губчастого плюмбуму, що відкладаються на катоді при електроосадженні плюмбум двооксиду.

Корисна модель відноситься до технології отримання інертного аноду, який може використовуватися у багатьох галузях народного господарства.

Однією з проблем сучасної електрохімії є проблема відсутності анодних матеріалів, що були б стійкими у нейтральних та кислих середовищах. На сьогоднішній день для електролізу сірчанокислих розчинів застосовують аноди з металевого плюмбуму, проте цей метал є нестійким у присутності хлоридів або нітратів. В ряді випадків використовують аноди з платини або платинованого титану, але ці матеріали є надто дорогими. У середині минулого сторіччя розпочалася розробка так званих метал-оксидних мало зношуваних анодів, які були б придатними як для лужного, так і для кислого середовища. Найперспективнішим з анодних матеріалів для цього типу анодів є плюмбум двооксид.

Відомі способи електроосадження компактних осадів плюмбум двооксиду на струмопровідні підкладинки з нітратного [1, 2] та перхлоратного [3] електролітів. Встановлено, що з цих електролітів у присутності фторид-іонів утворюються гладенькі компактні осадки плюмбум двооксиду.

Недоліками описаних способів є те, що:

1. В описаних джерелах проводили осадження плюмбум двооксиду на основи із золота [1, 2] або платини [3]. Проте вартість таких анодів є надто дорогою. У той же час на основи з конструкційних матеріалів з нітратного та перхлоратного електролітів осадити двоокис плюмбуму неможливо, оскільки вони або анодно розчиняються в електролітах (нікель, вуглецева та неіржавіюча сталі), або

вкриваються пасивною плівкою оксидів (титан) з подальшим різким збільшенням напруги.

2. Осади плюмбум двооксиду з нітратного та перхлоратного електролітів мають значні внутрішні напруження, які не дозволяють осаджувати активне покриття на металеві підкладинки з однієї сторони.

3. Внаслідок значних внутрішніх напружень осадки плюмбум двооксиду мають погане зчеплення з металеву основу.

4. Вказані кислотні електроліти мають погану розсіюючу здатність, що не дозволяє покривати плюмбум двооксидом деталі складної форми.

5. Осади плюмбум двооксиду, отримані з нітратного та перхлоратного електролітів не мають металевого блиску, що свідчить про їх велику пористість. Отже такі покриття недостатньо захищають основу від анодної корозії.

Найбільш близьким технічним рішенням до корисної моделі є спосіб осадження плюмбум двооксидного покриття з лужних плюмбітного та етилендіамінтетраацетатного електролітів, запропонований Е.А. Джафаровим [4]. Покриття з цих розчинів за оптимальних умов електроосадження практично не мають внутрішніх напружень, що дозволяє отримувати як двосторонні, так і односторонні покриття. Крім того, у лужному середовищі значна частина конструкційних матеріалів є стійкою, отже можна отримати стійкий анод на основі нікелю або неіржавіючої сталі. Розсіююча здатність цих розчинів є достатньо високою, наприклад, у етилендіамінтетраацетатного електроліту вона наближається до 100%, і це дозволяє покривати шаром плюмбум двооксиду аноди скла-

U
(13)

38849
(11)

UA
(19)

дної форми. І, нарешті, з лужних електролітів за оптимальних умов осаджуються компактні міцні цупкі покриття з металевим блиском, що свідчить про їх незначну пористість.

Недоліком цього способу є те, що після проходження крізь лужний електроліт невеликої кількості електрики, яка коливається від 1 до 6А-год/дм, він змінює колір на рожево-помаранчевий, і з нього починають випадати відкладення сурику цегельно-червоного кольору. Ці осади відкладаються на всіх поверхнях, що є у гальванічній ванні осадження, у тому числі й на анодах. Після цього анодне покриття втрачає свою цупкість, міцність та металевий блиск, і згодом починає відлущуватися від основи. Відбувається це внаслідок включення в анодне покриття порохоподібного плюмбум двооксиду, який утворюється при окисленні відкладень з електроліту. Вказане явище і стало причиною багаторічного гальмування впровадження способу-прототипа у технологію електрохімічних виробництв. Це значно звужує сферу застосування у промисловості інертних анодів на основі двооксиду плюмбуму.

В основу корисної моделі поставлено задачу підвищення стабільності лужного етилендіамінтетраацетатного електроліту шляхом запобігання утворенню донних відкладень при електроосадженні двооксиду плюмбуму.

Поставлена задача досягається тим, що у відомому способі електроосадження плюмбум двооксиду з лужних електролітів, що включає електроосадження товстих шарів анодно активного плюмбум двооксиду на підкладинку з конструкційного матеріалу, згідно з корисною моделлю, в електроліт під час осадження занурюють шматки металевого плюмбуму або відходи губчастого плюмбуму, що відкладаються на катоді при електроосадженні плюмбум двооксиду.

Відміна даного способу полягає у тому, що для зниження концентрації сполук чотиривалентного плюмбуму електроліт приводять у контакт з активною поверхнею металевого плюмбуму. Контактвання електроліту з поверхнею металевого плюмбуму призводить до відновлення на ній чотиривалентного плюмбуму до двовалентного стану. При цьому концентрація чотиривалентного плюмбуму в електроліті протягом електроосадження тримається меншою, ніж межа розчинності, і, таким чином, утворення донних відкладень повністю припиняється.

Нами встановлено, що у лужному плюмбітному та етилендіамінтетраацетатному електролітах розчинні комплекси чотиривалентного плюмбуму поступово накопичуються за рахунок неповного відкладення на аноді та потрапляння з реагентами підживлення. Утворення донних відкладень починається після досягнення межі розчинності, яка у плюмбітному електроліті складає згідно наших досліджень близько 0,00008екв/дм³. Етилендіамінтетраацетатний електроліт розчиняє комплексні

сполуки чотиривалентного плюмбуму приблизно у десять разів краще.

Наведені нижче приклади ілюструють запропонований спосіб.

Приклад 1. Електроосадження плюмбум двооксиду здійснюється з плюмбітного електроліту, склад якого за даними [4] відповідає оптимальному складу плюмбітного електроліту. Поверхня аноду дорівнює поверхні катоду. Підживлення розчину плюмбумом здійснюється додаванням свіжепрожареного оксиду плюмбуму марки «ЧДА». Після проходження 4,4А-годин/дм³ електрики з розчину починає відкладатися осад цегельно-червоного свинцевого сурику Pb₃O₄.

Приклад 2. Електроосадження плюмбум двооксиду здійснюється з лужного етилендіамінтетраацетатного електроліту, склад якого за даними [4] відповідає оптимальному складу етилендіамінтетраацетатного електроліту. Поверхня аноду дорівнює поверхні катоду. Підживлення розчину плюмбумом здійснюється додаванням свіжепрожареного оксиду плюмбуму марки «ЧДА». Після проходження 64А-годин/дм³ електрики розчин забарвлюється у рожево-червоний колір, і з нього починає відкладатися осад цегельно-червоного свинцевого сурику Pb₃O₄.

Приклад 3. Електроосадження плюмбум двооксиду здійснюється з лужного етилендіамінтетраацетатного електроліту, склад якого за даними [4] відповідає оптимальному складу етилендіамінтетраацетатного електроліту. Поверхня аноду дорівнює поверхні катоду. Крім того, в електроліт занурені листи металевого плюмбуму загальною поверхнею, що дорівнює шестикратній поверхні аноду. Підживлення розчину плюмбумом здійснюється додаванням свіжепрожареного оксиду плюмбуму марки «ЧДА». Після проходження 140А-годин/дм³ електрики відсутні жодні ознаки накопичення у розчині чотиривалентного плюмбуму.

Приклад 4. Електроосадження плюмбум двооксиду здійснюється з плюмбітного електроліту, склад якого за даними [4] відповідає оптимальному складу плюмбітного електроліту. Поверхня аноду дорівнює поверхні катоду. Крім того у розчин занурено 0,5кг катодної свинцевої губки на кожний дм³ розчину. Підживлення розчину плюмбумом здійснюється додаванням свіжепрожареного оксиду плюмбуму марки «ЧДА». Після проходження 140А-годин/дм³ електрики відсутні жодні ознаки накопичення у розчині чотиривалентного плюмбуму.

Література

1. Velichenko A.B., Girenko D.V., Gnatenko A.N., Amadeli R., Kovalyov S.V., Gnatenko A.N., Gnatenko R.N., Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and iron ions // J. Electroanal. Chem. - 1998. - V. 454. - P. 203-208.
2. Величенко А.Б., Гиренко Д.В., Амадели Р., Данилов Ф. И. Влияние фторид-ионов на электроосаждение диоксида свинца на золотом электроде // Электрохимия. - 1998. - Т. 34. - С. 325-328.

3. Velichenko A.B., Amadeli R., Girenko D.V., Kovalyov S.V., Gnatenko A.N., Gnatenko A.N. Lead dioxide electrodeposition in the presence of fluoride ion. Extended abstracts no. P-17 presented at ISE

Satellite Meeting on Surface Electrochemistry. - Alicante, Spain, 1997, P. 149-150.

4. Джафаров Э. А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца. // Баку: Изд-во АН. Азерб. ССР, 1967. - 150с.