

УДК 544.653.2

THE EFFECT OF DEHYDRATION OF MANGANESE NITRATE ON THE QUALITY OF MANGANESE DIOXIDE COATING ON TITANIUM ANODES

BUTENKO O.S., BUKET O.I.

*National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"
a.bos007@gmail.com*

The problems of production and exploitation of titanium anodes coated with manganese dioxide were analysed. Attention was focused on the complexity of multilayer deposition of the oxide coating by successive operations of applying manganese nitrate to the titanium base and its burning. The cause of the deteriorating quality of the coating while trying to increase its thickness in one work cycle was found out. It is a dramatic increase in water loss by crystalline manganese nitrate that occurs during the formation of manganese dioxide crystals in the 100 ... 150 °C temperature range. It was proved that in this temperature range it was necessary to remove the limits at the stage of formation of a new manganese dioxide phase and simultaneously to slow down the removal of water in the gas phase. To do this, it was proposed to introduce a solid phase of fine inorganic composition capable of retaining water in the crystalline form in the 100 ... 220°C temperature range into the layer of liquid manganese nitrate, after its application to the titanium base. It was established that the use of gypsum-cement composition in an amount of about 1% by weight of manganese dioxide deposited enables one to apply a coating by an order of magnitude thicker in one work cycle without significant loss of its strength and resistance to erosion during subsequent operation.

ВПЛИВ ПРОЦЕСУ ДЕГІДРАТАЦІЇ НІТРАТУ МАНГАНУ НА ЯКІСТЬ ДІОКСИДНО-МАНГАНОВОГО ПОКРИТТЯ ТИТАНОВИХ АНОДІВ

БУТЕНКО О.С., БУКЕТ О.І.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»; a.bos007@gmail.com

Проаналізовано проблеми виготовлення та експлуатації титанових анодів з покриттям із діоксидом мангану. Акцентовано увагу на трудомісткості багат шарового осадження оксидного покриття шляхом послідовних операцій нанесення нітрату мангану на титанову основу та його обпалення. Встановлено причину

погіршення якості покриття при спробі збільшити його товщину, що наноситься за один технологічний цикл. Причиною є різка інтенсифікація втрати води кристалогідратами нітрату мангану саме у процесі утворення зародків кристалів діоксиду мангану у діапазоні температур 100...150 °С. Доведено, що у названому діапазоні температур необхідно зняти обмеження на стадії утворення нової фази діоксиду мангану і одночасно уповільнити видалення води у газову фазу. Для цього запропоновано ввести у шар рідкого нітрату мангану, після його нанесення на титанову основу, тверду фазу дрібнодисперсної неорганічної композиції, яка здатна утримати воду у формі кристалогідратів у діапазоні температур 100...220 °С. Встановлено, що використання гіпсово-цементної композиції у кількості близько 1 % від маси нанесеного діоксиду мангану дозволяє за один технологічний цикл нанести покриття на порядок більшої товщини без суттєвої втрати його міцності та стійкості до ерозії у процесі подальшої експлуатації.

Електроди з покриттям із діоксиду мангану широко використовуються у різноманітних галузях технічної електрохімії – від електролізу з метою одержання різноманітних речовин до вторинних хімічних джерел струму. Основна методика одержання діоксидно-манганових електродів на інертній струмопровідній основі лишається незмінною з часі їх винайдення до сьогодні – багаторазове пошарове нанесення розчину нітрату мангану на поверхню струмопровідної основи з наступним піролізом при температурах близько 200 °С [1]. Такий метод відрізняється надзвичайною тривалістю, трудомісткістю та надвисокими витратами енергоносіїв, оскільки для одержання якісного покриття необхідно виконати одержання кількох десятків шарів послідовним нанесенням розчину та його наступного піролізу. У даній роботі проаналізовано причини, що не дозволяють наносити якісні MnO_2 -покриття за меншу кількість технологічних операцій (по-можливості, одним шаром, товщина якого відповідає традиційному багатошаровому покриттю) та запропоновано спосіб усунення цього недоліку.

Методологія досліджень

Насичений розчин нітрату мангану, який відповідає складу близько 1 моль $Mn(NO_3)_2$ на 6 моль H_2O [2], наносили на основу у вигляді пластини з титану марки ВТ-1-0 і обпалювали при температурі до 200 ± 20 °С протягом півтори години. Розчин наносили без розведення одним товстим шаром, який тримався на поверхні титанової пластини за рахунок в'язкості й поверхневого натягу. Для

утримання зв'язаної води від закипання у розчин перед його нанесенням запропоновано вносити порошкову гіпсово-цементну композицію. Для порівняння використовували титан-діоксидно-манганові аноди вкриті багат шаровим покриттям на серійному виробництві, де нітрат мангану наносили з більш розведеного розчину й потім обпалювали послідовно 10 раз. Випробовування електродів проводили в стандартній скляній триелектродній комірці потенціостату ПИ-50-1.1 у розчині 0,5 М Na_2SO_4 . Всі потенціали наведені відносно н.в.е.

Результати та їх обговорення

Електрод з багат шаровим діоксидно-мангановим покриттям відрізняється матовим чорним кольором, місцями з антрацитовим блиском. Покриття рівне й не відшаровується. При спробі одержати одношарове покриття з товщиною рівною багат шаровому у результаті спостерігали здуття шару діоксиду мангану у вигляді пухирів. Покриття погано зчеплене з основою й легко відшаровується, особливо після анодної поляризації у розчині мало агресивної до електрода 0,5 М H_2SO_4 .

Послідовне нагрівання зразків електродів з товстим рідким шаром нітрату мангану до температур 100, 150 і 200 °С показало, що термічне розкладання нітрату мангану починається вже при 100 °С. Причому, цей процес супроводжується різким вивільненням і випаровуванням зв'язаної води. Внаслідок цього, утворювані при 100...150 °С зародки кристалів діоксиду мангану відриваються від поверхні титанової основи й подальший їх ріст часто відбувається у спіненому киплячому розчині. Тому спроби ступінчатим нагрівом з витримкою при 100 і 150 °С перед обпаленням при 200 °С усунути скипання й неконтрольоване розкладання розчину позбавлені сенсу.

Зважаючи на утворення нової твердої фази у розчині вже при температурах 100...150 °С, запропоновано ввести у рідку фазу тверді центри кристалізації, які одночасно зможуть утримувати зв'язану воду хоча б протягом утворення і початкового росту зародків кристалів діоксиду мангану на поверхні титанової основи.

Відомо, що гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ швидко зв'язується з водою в гіпсовий камінь складу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який поступово може втрачати воду при температурах від 100 до 180 °С. Цементи здатні утримувати зв'язану воду при температурах до 600 °С [3]. Тому доцільним є введення у розчин нітрату мангану порошкової композиції із гіпсу і цементу.

Досліди показали, що введення сторонніх порошкових матеріалів у розчин у кількості більше 5 % від маси нанесеного розчину різко погіршує як адгезію, так і електропровідність діоксидно-манганового покриття. Покриття має темно сірий колір й відносно легко відкришується при надавлюванні пластиковою лопаткою. Проте у кількостях до 1 % композиція з порошоків цементу і гіпсу покращує зовнішній вигляд покриття після обпалення (зменшується відносна площа здутого покриття), а також зчеплення з основою та зменшує анодну перенапругу, у т.ч. і внаслідок зростання електропровідності на межі MnO_2 -Ti (рис. 1). При цьому покриття має практично матовий чорний колір і не викришується при надавлюванні пластиковою лопаткою.

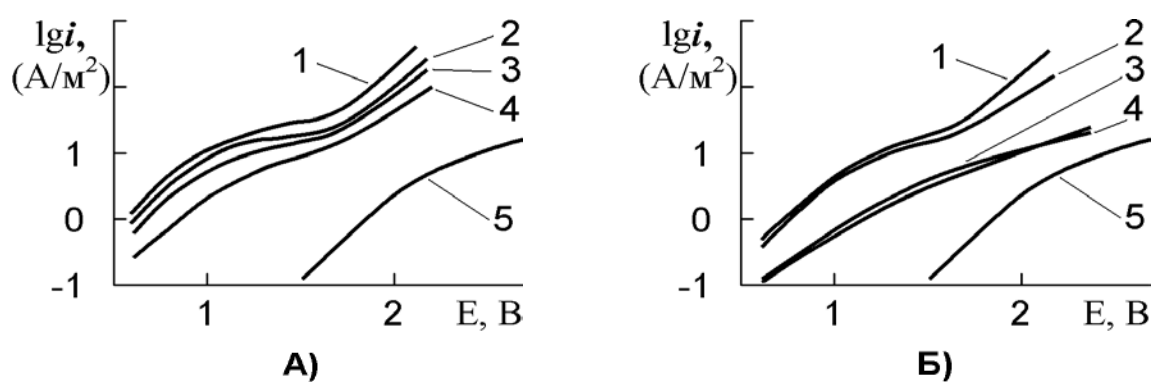


Рис. 1. Анодні поляризаційні криві одержані на анодах з однаковою масою MnO_2 на титановій основі одразу після виготовлення (А) та після 10 діб анодної поляризації (Б) струмом $30 A/m^2$ у розчині $0,5 M Na_2SO_4$.

Кількість шарів MnO_2 :

1 – 10;

2-4 – 1;

5 – без покриття.

Добавка 1% гіпсово-цементної суміші до розчину нітрату мангану перед виготовленням анодів:

1 – без добавки;

2 – суміш 75 % гіпсу і 25 % цементу;

3 – гіпс;

4 – цемент.

Встановлено, що окреме використання цементу або гіпсу не дає повного усунення явища здуття покриття у вигляді погано зчеплених з титановою основою пухирів. При цьому аноди, виготовлені з застосуванням нітратного розчину з добавкою 1 % гіпсу, відрізняються швидким зносом покриття – через 10 діб впливу анодним струмом $30 A/m^2$ їх поляризованість наближається до такої у титану ВТ-1-0 (крива 3, рис. 1). Аноди, виготовлені з нітратного

розчину з добавкою лише цементу, від початку мають вищу поляризованість (криві 4, рис. 1), а їх функціонування під струмом 30 A/m^2 протягом 10 діб дає результат аналогічний такому для застосування гіпсової добавки.

Виконанням ряду експериментів з гіпсово-цементною композицією різного складу було встановлено, що співвідношення 75 % гіпсу і 25 % цементу є оптимальним для введення у нітратний розчин у кількості 1 % від його маси перед обпаленням. Такі аноди не змінюють своїх властивостей при тривалій експлуатації, хоча й відрізняються більшою поляризацією ніж титанові аноди з багатошаровим MnO_2 -покриттям (криві 1 і 2, рис. 1). Більший нахил кривої 2, порівняно з кривою 1, при високих поляризаціях, де механізм анодного процесу ідентичний і відповідає лише виділенню кисню, вказує на збільшення омічних втрат у шарі MnO_2 внаслідок введення гіпсово-цементної суміші.

Висновки

Показано, що проблема щільності й адгезії до титанової основи при нанесенні одного товстого шару діоксиду мангану пояснюється, у першу чергу, утворенням зародків кристалів MnO_2 у рідкій фазі нітрату мангану при температурах близько $100 \text{ }^\circ\text{C}$. У другу чергу – відшаруванням зародків MnO_2 від титанової основи внаслідок скипання розчину при вивільненні зв'язаної води із гідратних оболонок іонів мангану й нітрату при температурах $100\dots 150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Запропоновано ввести у нітратний розчин порошкову гіпсово-цементну композицію, частинки якої виступають центрами кристалізації й здатні швидко вступати в хімічну взаємодію з вивільненою водою при температурах близько $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (гіпс) й частково утримувати її у процесі обпалення до $220 \text{ }^\circ\text{C}$ (цемент).

Показано, що введення 1 % суміші 75 % гіпсу з 25 % цементу у насичений розчин нітрату мангану дозволяє за одне обпалення нанести покриття, що за товщиною відповідає десятишаровому традиційному MnO_2 -покриттю на титані, а за електрохімічними властивостями мало йому поступається.

Перелік посилань

1. Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
2. Химическая энциклопедия: В 5 т.; т. 2. – М.: Сов. энцикл., 1990. – 671 с.
3. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества / Учебн. Изд. 4-е, перераб. и дополн. – М.: Стройиздат, 1986 – 320 с.