

# Anodic oxidation of Cr<sup>3+</sup>-ions at composite TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub> electrodes

Olga Kasian

Physical Chemistry Department,  
Ukrainian State University of Chemical Technology,  
UKRAINE, Dnipropetrovsk, Gagarin ave., 8,  
E-mail: kasian\_o\_i@mail.ru

• Chromium electrodeposits are widely used for improving the hardness, wear resistance, corrosion resistance and decorative appearance of engineering tools and components. Usually, they are deposited from electrolytes based on chromic acid (CrO<sub>3</sub>) which are highly toxic and oxidative. With the increasing close attention to environmental problems throughout the world, strenuous attempts have been made to obtain a commercially viable trivalent chromium plating bath as a replacement for the conventional hexavalent bath for their less toxic properties.

• In a trivalent chromium electroplating bath along with oxygen evolution such anodic process as Cr(III), electro-oxidation is possible. The value of current efficiency of Cr(VI)-species is an important parameter in anodic processes optimization due to possible Cr(VI) accumulation in the Cr(III) electroplating bath. In this connection we have studied the effect of anodic current density on current efficiency of Cr(VI)-species at the composite TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub> electrodes. The effects of surface morphology and composition of electrode surface have also been studied.

• In all cases current efficiency of Cr(VI)-species decreases with increasing current density. The rate of oxygen evolution probably increases with current density with higher rate than oxidation of Cr<sup>3+</sup> ions. It has been shown that current efficiency of Cr(VI)-species at composite TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub> decreases with increasing active layer thickness and TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub> treatment temperature due to acceleration of oxygen evolution reaction.

The electrocatalytic activity of the heat treated TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub> electrodes decreased due to sintering and the reduction of the specific surface area.

# Анодне окиснення іонів Cr<sup>3+</sup> на композиційних TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub> електродах

Ольга Касьян

Кафедра фізичної хімії, ДВНЗ “Український державний  
хіміко-технологічний університет”, УКРАЇНА,  
м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8,  
E-mail: kasian\_o\_i@mail.ru

*Встановлений вплив різних факторів на вихід за струмом сполук Cr(VI) на композиційних TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub>. Показано, що вихід за струмом Cr(VI) в значній мірі залежить від густини струму, товщини активного шару та поверхневого складу TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub> анода, що може бути пов'язано зі зміною швидкості реакції виділення кисню.*

**Ключові слова** – електрокаталіз, композиційні TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub>, реакція виділення кисню, електроокиснення іонів Cr<sup>3+</sup>.

## I. Вступ

Використання розчинів, до складу яких входять солі тривалентного хрому та комплексоутворювачі замість токсичних електролітів на основі хроматної кислоти останнім часом набуло значного поширення. Однак, під час електролізу таких розчинів на аноді паралельно з окисненням води перебігає небажана реакція окиснення іонів Cr<sup>3+</sup> [1], що може призвести до накопичення сполук Cr(VI) в об'ємі електроліту. Оскільки баланс сполук Cr(VI) – важливий параметр оптимізації процесу хромування, був встановлений вплив різних чинників на вихід за струмом (BC) реакції утворення Cr(VI) на композиційних TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub>.

## II. Методика експерименту

В якості реагентів використовували KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O марки “ч.д.а.”, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> марки “ч.д.а.”.

Електрохімічне окиснення іонів Cr<sup>3+</sup> проводили у термостатованій комірці з розділеними пористою мембраною анодним і катодним просторами при температурі 35±1<sup>0</sup>C та перемішуванні. В якості катода використовували мідну пластинку геометричною площею 1 см<sup>2</sup>. Дослідження проводили на TiO<sub>x</sub>/PtO<sub>y</sub>-анодах, площа яких складала 1 см<sup>2</sup>. Композиційні електроди з різною товщиною активного шару отримували електроосадженням платини з лужного електроліту на спеціально підготовлену титанову основу шляхом зміни часу осаження. Поляризаційні криві отримували на потенціостаті ПІ-50-1.1.

## III. Результати та їх обговорення

Окиснення іонів Cr<sup>3+</sup> – каталітичний процес, який в значній мірі залежить від матеріалу електроду та стану його поверхні [1,2]. Так, BC сполук Cr(VI) на Pt, в залежності від стану поверхні електроду змінюються в широкому інтервалі [2,3].

Для оптимізації процесу хромування доцільно використовувати Ti/Pt-анооди, оскільки вони мають високий ресурс роботи. Враховуючи, що накопичення

сполук Cr(VI) в об'ємі електроліту може негативно вплинути на технологічні показники процесу, ВС сполук Cr(VI) є важливим параметром процесу хромовання.

На рис. 1 наведено залежності ВС Cr(VI) від анодної густини струму на  $\text{TiO}_x/\text{PtO}_y$  анодах з різною товщиною активного шару, частину з яких піддавали термічній обробці при температурах 230 та 310 °C протягом 1 години.

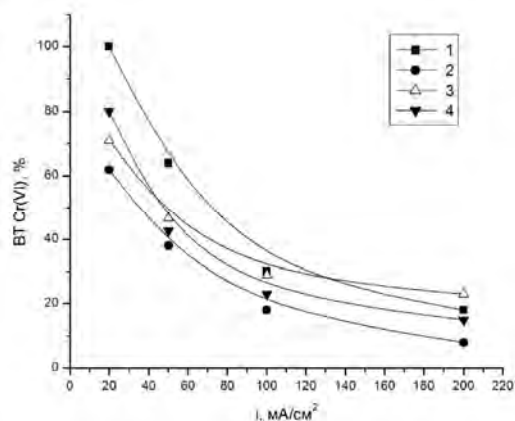


Рис. 1. Залежність ВС сполук Cr(VI) від густини струму в електроліті складу:  $0.5 \text{ M KCr(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}=1.5$  на  $\text{TiO}_x/\text{PtO}_y$ -анодах з товщиною активного шару 1 мкм (1) та 4 мкм після термообробки при 310°С (2), 230°С (4) та без неї (3)

В загальному випадку ВС Cr(VI) зменшується зі збільшенням густини струму. Ймовірно, швидкість реакції утворення кисню зростає зі збільшенням густини струму в більшій мірі, ніж швидкість окиснення іонів  $\text{Cr}^{3+}$ .

Як видно з рис.1 ВС сполук Cr(VI) в значній мірі залежить від товщини активного шару та стану поверхні електроду. Так, ВС Cr(VI) збільшується зі зменшенням товщини активного шару та зменшенням температури обробки електроду, що може бути пов'язано з гальмуванням реакції виділення кисню.

Слід зазначити, що на  $\text{TiO}_x/\text{PtO}_y$ -електродах з різною товщиною активного шару, перенапряга виділення кисню може відрізнятись (рис.2), що, ймовірно, зумовлено відмінностями в морфології поверхні та її складі, тобто проявою як структурного, так і хімічного фактору в електрокаталізі.

За даними рентгено-спектрального аналізу встановлено, що нормований елементний склад зразків  $\text{TiO}_x/\text{PtO}_y$  з товщиною активного шару 1 мкм – 32.7 мас.% Ti та 67.3 мас.% Pt, а  $\text{TiO}_x/\text{PtO}_y$  з товщиною активного шару 4 мкм – 99.9 мас.% Pt.

Отже, збільшення вмісту Ti в покритті призводить до зростання перенапряга виділення кисню (рис.2) та збільшенню виходу за струмом Cr(VI) (рис.1). Вирогідною причиною сповільнення процесу утворення кисню може бути висока міцність зв'язку адсорбованих оксигеновмісних часток на  $\text{TiO}_2$  [4], що утворюється на поверхні металічного титану при анодній поляризації.

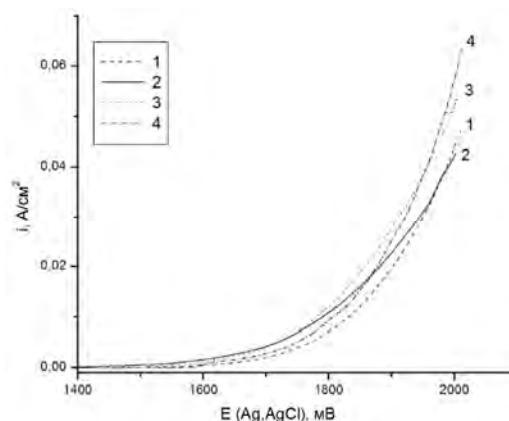


Рис. 2. Сумарні поляризаційні криві в електроліті складу:  $0.1 \text{ M KCr(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 3 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{pH}=1.5$  на  $\text{TiO}_x/\text{PtO}_y$ -анодах з товщиною активного шару 1 мкм (1) та 4 мкм без термообробки (2) та після термообробки при 230°С (3), 310°С (4)

Незважаючи на те, що при термічній обробці вміст диоксиду титану у покритті збільшується, ВС сполук Cr(VI) на термооброблених  $\text{TiO}_x/\text{PtO}_y$ -анодах значно нижче, ніж на матеріалах з такою ж товщиною активного шару, що не підлягали термічному впливу. Зниження електрокаталітичної активності термооброблених  $\text{TiO}_x/\text{PtO}_y$ -електродів можна пояснити зменшенням кількості активних центрів при спіканні [5].

## Висновок

ВС сполук Cr(VI) на  $\text{TiO}_x/\text{PtO}_y$  в значній мірі залежить від густини струму, товщини активного шару та поверхневого складу анода. ВС Cr(VI) на  $\text{TiO}_x/\text{PtO}_y$  зменшується зі збільшенням товщини активного шару та підвищенням температури обробки електроду за рахунок прискорення реакції виділення кисню.

## Література

- [1] Danilov F.I. Electrochemical activity of anodes in reference to Cr(III) oxidation reaction / F.I. Danilov, A.B. Velichenko // *Electrochim. Acta*, 1993. – V.38. – № 2/3. – P.437–439.
- [2] Антонов С.П. Анодное окисление Cr(III) на Pt / С.П. Антонов, Д.П. Зосимович, А.С. Гумен // *Укр. хим. журн.*, 1970. – Т.36. – № 8. – С.793–796.
- [3] Jiang L.-C. The catalysis of the anodic oxidation of Cr(III) to dichromate by Ag(I) in aqueous sulphuric acid / L.-C. Jiang, D. Pletcher // *J. Electroanal. Chem.*, – 1983. – V.152. – P.157–162.
- [4] Martra G. Lewis acid and base sites of the surface of microcrystalline  $\text{TiO}_2$  anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour / G. Martra // *Appl. Catal. A: General.*, 2000. – V. 200. – № 1-2. – P. 275–285.
- [5] Lai L.B. Preparation and electrocatalytic activity of Pt/Ti nanostructured electrodes / Lai L.B., Chen D.H., Huang T.C. // *J. Mater. Chem.*, 2001. – V. 11. – P. 1491–1494.