

VLADIMIR PANIĆ*
ALEKSANDAR DEKANSKI*
BRANISLAV NIKOLIĆ**

Originalni naučni rad
UDC:621.352.3.035.221.6:620.197.5=861

Aktivirane titanske anode u katodnoj zaštiti – poređenje karakteristika anoda dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom

Polarizacione karakteristike titanskih anoda, aktiviranih RuO₂-TiO₂ prevlakom različitim postupcima, u reakciji izdvajanja kiseonika tokom elektrolitičke degradacije anode, ispitivane su u rastvoru HClO₄. Ubrzana elektrolitička degradacija oksidne prevlake vršena je u 3 mas% rastvoru NaCl, pH 2. Utvrđeno je da anode aktivirane sol-gel postupkom imaju bolje polarizacione karakteristike od anoda dobijenih termičkom razgradnjom, odnosno pogodnija svojstva za potencijalnu primenu u katodnoj zaštiti metalnih i čeličnih konstrukcija izloženih korozionom dejstvu morske vode.

Ključne reči: aktivirane titanske anode, RuO₂-TiO₂ prevlaka, sol-gel postupak, elektrolitička degradacija, reakcija izdvajanja kiseonika, katodna zaštita.

UVOD

Za zaštitu metalnih i čeličnih konstrukcija, izloženih korozionom dejstvu sredine u kojoj se eksploatišu, najčešće se praktično koristi elektrohemijski sistem zaštite koji se sastoji od oblaganja predmeta organskim premazima uz dodatnu protektorsku, odnosno katodnu zaštitu [1]. Katodna zaštita podrazumeva katodnu polarizaciju predmeta koji se štiti, spregnutim sa odgovarajućom anodom, spoljnim izvorom struje. Ovaj postupak zaštite je jedan od najefikasnijih, s obzirom na to da omogućava visoko automatizovanu kontrolu stepena zaštite od korozije. U cilju uštede energije, materijal koji čini anodu mora biti što aktivniji za anodnu reakciju koja se može da se odigrava u datoj korozionoj sredini. Pri zaštiti od korozije čeličnih predmeta u morskoj vodi poželjno je da se katodnom zaštitom omogući i istovremena zaštita od obrastanja bio-materijalom, što se obezbeđuje primenom anoda aktivnih za reakciju izdvajanja hlora [1].

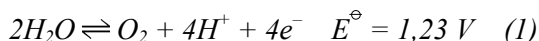
Anodni materijali na bazi rutenijum-oksida poseduju dobru, a u slučaju reakcije izdvajanja hlora i najbolju, aktivnost za mnoge elektrohemijske reakcije [2]. Ovo ga čini pogodnim materijalom i za primenu u protektorskoj zaštiti. Dimenziono stabilne titanske anode za katodnu zaštitu čeličnih konstrukcija u betonu, zemljištu i morskoj vodi, kao i transportnih cevovoda izloženih agresivnim sredinama komercijalno su dostupne od sedamdesetih godina prošlog veka [3]. Pored ovoga, istražuju se i alternativni načini primene rutenijum oksida u zaštiti od korozije. Darowicki i Janicki [4] su dobili znatno poboljšane karakteristike polietilen-vinil acetat ugljeničnog kompozitnog materijala u katodnoj zaštiti sa dodatkom rutenijum-oksida u ovaj materijal. Takođe, Shibli i saradnici [1] su aktiviranjem površine Al i Al-Zn žrtvujućih anoda rutenijum-oksidom dobili eroziono stabilne anode male površinske otpornosti i odličnih polarizacionih karakteristika u rastvoru NaCl.

U katodnoj zaštiti čeličnih konstrukcija u morskoj vodi, pored komercijalnih aktiviranih titanskih anoda tipa LIDA[®] [3], koriste se i platinirane titanske anode (zaštita broskog trupa), anode od srebrne legure olova kao i ferosilicijumske anode (zaštita dokova) [1]. Zbog visoke cene platine,

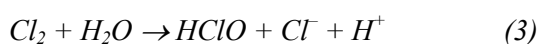
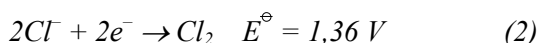
Adresa autora: *IHTM – Centar za elektrohemiju, Beograd, Njegoševa 12 **Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karnegijeva 4

Ti/Pt anode su veoma skupe, dok Pb-Ag i Fe-Si anode imaju veliku masu i ograničen vek trajanja zbog paralelne anodne reakcije rastvaranja legura. Pri anodnoj polarizaciji aktiviranih titanskih anoda u morskoj vodi odigravaju se dve paralelne elektrohemijske reakcije:

i) izdvajanje kiseonika iz vode:

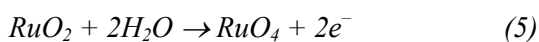


ii) izdvajanje hlora, uz naknadnu hemijsku reakciju u kojoj nastaje hipohlorit:



Iskorišćenje struje po reakciji (1) naglo raste sa smanjenjem koncentracije hlorida [6].

Međutim, pored reakcija (1) i (2), a na potencijalima većim od 1,5 V_{SVE}, paralelno se odigrava i elektrohemijska reakcija degradacije aktivne komponente prevlake titanske anode [7]:



što ograničava radni vek anode. Nastali viši oksid rutenijuma u obliku rutenata prelazi u rastvor. Reakcija (5) i reakcija (1) imaju zajednički spori stupanj, te iskorišćenje struje po onoj prvoj raste sa iskorišćenjem struje po reakciji (1).

Tokom eksploatacije aktivirane titanske anode, usled njene degradacije, dolazi do porasta anodnog potencijala [6-8] usled smanjenja sadržaja aktivne komponente u prevlaci. Na potencijalima većim od 2 V_{SVE} postoji mogućnost odigravanja reakcije (1) na titanskoj podlozi pasiviranoj tokom termičkog formiranja aktivne prevlake [9], a izdvojeni kiseonik može da prouzrokuje povećanje debljine pasivnog oksidnog sloja, što dovodi do dodatnog povećanja potencijala. Na ekstremno velikim potencijalima, iznad 10 V, dolazi do aktivnog rastvaranja, odnosno proboja, titana [9].

Navedena svojstva aktiviranih titanskih anoda pri anodnoj polarizaciji prouzrokuju smanjenje radnog veka anode, odnosno gubitka njene elektrokatalitičke aktivnosti tokom eksploatacije u katodnoj zaštiti. Stoga je važno da anoda poseduje što veću aktivnost za reakciju izdvajanja kiseonika

kako bi obezbedila struje katodne zaštite na što nižem potencijalu. Cilj ovog rada je da ispita elektrokatalitičku aktivnost Ti/RuO₂-TiO₂ anode dobijene sol-gel postupkom za reakciju izdvajanja kiseonika (RIK), kao i promene u aktivnosti anode tokom ubranog procesa njene degradacije. Takođe, cilj rada je i da pomenuta svojstva anode uporedi sa svojstvima anode dobijene tradicionalnim postupkom termičke razgradnje hlorida metala, za koju su već utvrđena dobra svojstva u procesu katodne zaštite čeličnih konstrukcija u morskoj vodi [1].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Dobijanje anoda

Aktivirana titanska anoda (Ti/RuO₂-TiO₂), sastava 40 mol% Ru-60 mol% Ti, formirana je sol-gel postupkom, nanošenjem smeše oksidnih solova na titansku pločicu (2 cm × 2 cm × 1 mm).

Oksidni solovi pripremljeni su forsiranom hidrolizom RuCl₃, odnosno TiCl₃, u ~5 mol dm⁻³ HCl (aq) na temperaturi ključanja [8]. Proces formiranja RuO₂ sola trajao je 46 sati, a TiO₂ sola 30 sati. Ove dužine trajanja procesa odabrane su na osnovu toga što ovako dobijeni solovi daju anode najboljih karakteristika [8]. Koncentracija čvrste faze u oba sola iznosila je 0,70 mas%.

Nakon mešanja u odgovarajućem odnosu, solovi su naneti premazivanjem na titansku podlogu, predhodno odmašćenu u zasićenom etanolnom rastvoru NaOH i dekapiranu u vrućem vodenom rastvoru HCl (1:1). Nakon otparavanja disperzne sredine na 70 °C, oksidna prevlaka formirana je termičkim tretmanom gel faze na temperaturi od 450 °C tokom 30 minuta. Smeša solova naneta je u količini koja daje 0,5 mg cm⁻² prevlake, računato na ukupan oksid.

U cilju poređenja karakteristika ovako formirane anode sa karakteristikama anode formirane tradicionalnim postupkom termičke razgradnje, ova druga je dobijena na isti način, polazeći od rastvora RuCl₃ i TiCl₃ u 2-propanolu [6].

2.2. Ispitivanje karakteristika anoda

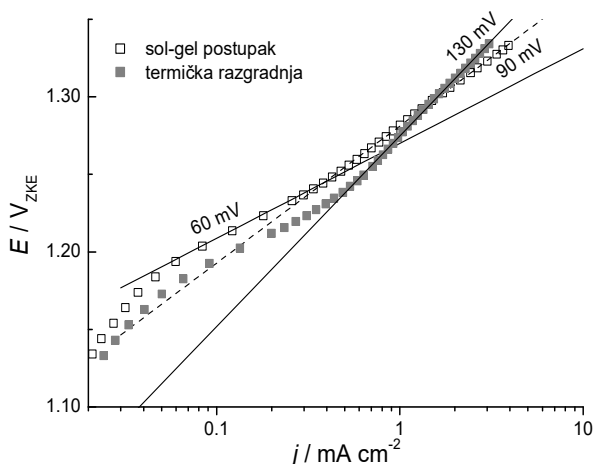
Aktivnost anoda za RIK ispitivana je polarizacionim merenjima u 1,0 mol dm⁻³ HClO₄, na sobnoj temperaturi, u elektrohemijskoj ćeliji sa platinskom pločicom kao pomoćnom elektrodom i

zasićenom kalomelovom elektrodom (ZKE) kao referentnom elektrodom.

Nakon polarizacionih merenja, anode su elektrolitički degradirane ubrzanim testom stabilnosti (UTS) [6-8]. Elektroliza je vođena galvanostatski u elektrohemijskoj ćeliji korišćenoj u polarizacionim merenjima, pri gustini struje od $0,70 \text{ A cm}^{-2}$, u $0,50 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, pH 2, na temperaturi od $33 \text{ }^\circ\text{C}$. Tokom UTS praćen je radni potencijal anode, a UTS je prekidan nakon svakih 20% povećanja potencijala odnosu na početni, da bi se polarizacionim merenjima pratile promene u aktivnosti anoda za RIK tokom procesa elektrolitičke degradacije.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Polarizacione krive za RIK na $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ anodama, registrovane u rastoru HClO_4 prikazane su na slici 1. Kod oba tipa anoda uočavaju se dve Tafelove zavisnosti. Na manjim prenapetostima, do anodnog potencijala od oko 1,25 V, Tafelove zavisnosti imaju nagib od 60 mV, što je uobičajena vrednost za RIK u kiselom elektrolitu na oksidnim elektrokatalizatorima [7,10,11]. Na potencijalima većim od 1,25 V uočava se veći Tafelov nagib od onog dobijenog pri manjim prenapetostima. Nagib pri većim prenapetostima je veći za anodu dobijenu termičkom razgradnjom, dok je potencijal prelaza sa manjeg na veći Tafelov nagib manji za ovu anodu.



Slika 1 - Polarizacione krive za reakciju izdvajanja kiseonika iz $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ HClO_4 pri sobnoj temperaturi na $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ anodama dobijenim sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom.

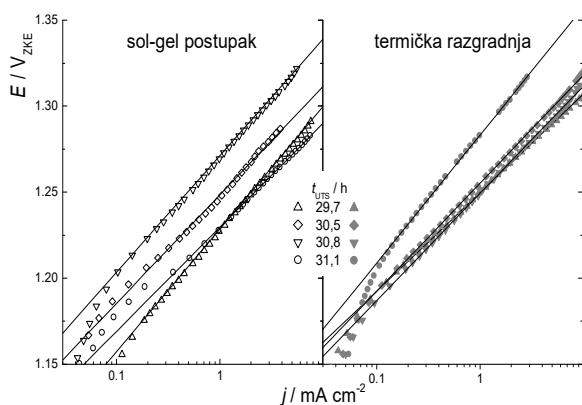
Pri većim prenapetostima, utvrđeno je da se RIK odigrava paralelno sa reakcijom elektrohemijskog rastvaranja RuO_2 , pri čemu iskorišćenje struje ne zavisi od potencijala [7]. Ovo znači da mehanizmi ove dve reakcije imaju zajednički spori stupanj, a Tafelov nagib iznosi oko 120 mV. S obzirom na to da je za anodu dobijenu termičkom razgradnjom dobijen Tafelov nagib od 130 mV, može se zaključiti da se pri većim prenapetostima odigravaju reakcije prema predloženom mehanizmu [7]. Međutim, za anodu dobijenu sol-gel postupkom registrovan je nagib od 90 mV. Ovo ukazuje na drugačiji mehanizam elektrohemijskih reakcija na većim prenapetostima od onog predloženog za RuO_2 dobijen termičkom razgradnjom. S obzirom da je uz to potencijal prelaza veći za anodu dobijenu sol-gel postupkom, može se pretpostaviti da je iskorišćenje struje po reakciji rastvaranja RuO_2 manja na ovim anodama.

Za anodu dobijenu termičkom razgradnjom prividne gustine struje su veće na manjim prenapetostima, a manje na većim prenapetostima, u odnosu na anodu dobijenu sol-gel postupkom. Veće prividne gustine struje na manjim prenapetostima za anodu dobijenu termičkom razgradnjom ukazuju na veću realnu površinu ove anode dostupnu za RIK. Ranija ispitivanja skenirajućom tunelskom mikroskopijom [12] pokazala su da je površina prevlake dobijene sol-gel postupkom veća, sa sitnozrnijom strukturom. Posledica ovoga je, međutim, da prevlaka dobijena sol-gel postupkom ima uže pore i pukotine, što znači da su unutrašnji delovi ove prevlake teže dostupni elektrolitu nego unutrašnji delovi prevlake dobijene termičkom razgradnjom [13]. Ovo ukazuje na to da je na manjim prenapetostima površina prevlake dobijene termičkom razgradnjom, dostupna za RIK, veća od aktivne površine prevlake dobijene sol-gel postupkom. Međutim, na većim prenapetostima važi obrnuto, s obzirom na to da su pore i pukotine ispunjene izdvojenim kiseonikom, pa se aktivna površina svodi na spoljašnju, direktno izloženu elektrolitu.

Uočena veća aktivnost za RIK anode dobijene sol-gel postupkom na većim prenapetostima pogoduje potencijalnoj primeni u katodnoj zaštiti, pošto su zaštitne gustine struje uvek veće od

10 mA cm⁻² anode [1]. U poređenju sa anodama dobijenim termičkom razgradnjom, primenjeni zaštitni napon bi bio manji, a takođe i dimenzije anode za iste dimenzije predmeta koji se štiti.

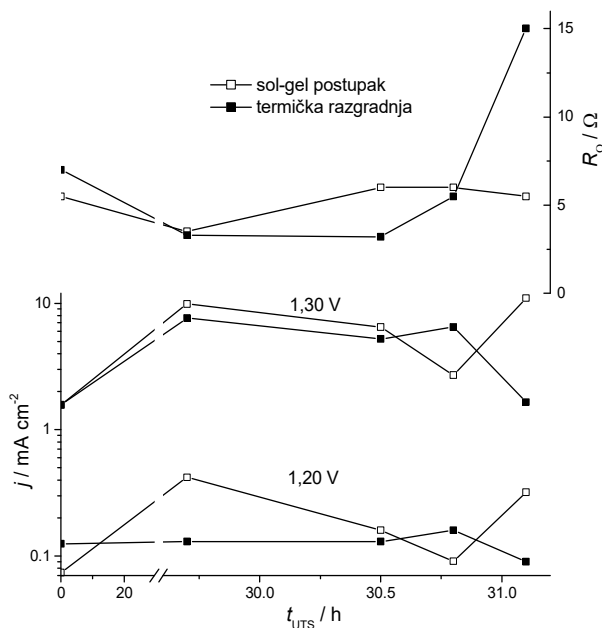
Tokom UTS degradacije anoda u kiselom rastvoru NaCl menja se i aktivnost ovih za RIK. Polarizacione krive, registrovane u rastvoru HClO₄ nakon navedenih perioda degradacije, prikazane su na slici 2.



Slika 2 - Polarizacione krive za reakciju izdvajanja kiseonika na različito degradiranim RuO₂-TiO₂/Ti anodama dobijenim sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom.

Sve polarizacione krive pokazuju jednu vrednost Tafelovog nagiba koji blago raste tokom degradacije, a najveći nagib je registrovan za anodu dobijenu termičkom razgradnjom nakon 31,1 časova degradacije, koji iznosi 75 mV. Ostale vrednosti se nalaze u opsegu od 60 do 70 mV, što odgovara uobičajenim vrednostima za RIK na RuO₂ anodama [7]. Pojava dvostrukog Tafelovog nagiba izostaje zbog kontinualnog rastvaranja RuO₂ tokom degradacije, odnosno manjeg iskorišćenja struje po ovoj paralelnoj reakciji.

Prividne gustine struja se značajno menjaju tokom degradacije. Promene u vrednostima prividne gustine struje ispitivanih anoda na potencijalima od 1,20 i 1,30 V, kao i vrednosti pseudoomske otpornosti, koje su dobijene iz polarizacionih krivih prikazanih na slikama 1 i 2, prikazane su na slici 3.



Slika 3 - Prividne gustine struje na potencijalima od 1,20 i 1,30 V i pseudoomska otpornost anoda dobijenih sol-gel postupkom i termičkom razgradnjom tokom njihove degradacije ubrzanim testom stabilnosti.

Nakon 29,7 časova degradacije gustina struje na oba potencijala višestruko raste za anodu dobijenu sol-gel postupkom, dok je ovaj porast za anodu dobijenu termičkom razgradnjom registrovan samo na većim prenapetostima (potencijal od 1,30 V). Porast struje ukazuje na povećanje realne površine anoda, zbog rastvaranja aktivne komponente, što rapavi površinu i proširuje pore i pukotine, pa elektrolit lakše pristupa unutrašnjoj aktivnoj površini prevlake. Ovaj efekat je posebno izražen kod anode dobijene sol-gel postupkom zbog znatno užih pora i pukotina u nedegradiranom stanju. Posledica ovoga je i smanjenje pseudoomske otpornosti u ovom periodu degradacije. Daljom degradacijom (29,7-30,8 časova) aktivnost anode dobijene sol-gel postupkom opada, uz blagu porast pseudoomske otpornosti, dok anoda dobijena termičkom razgradnjom zadržava početnu aktivnost, odnosno aktivnost postignutu nakon 29,7 časova degradacije (potencijal od 1,30 V). Ovo ukazuje na kontinualno «otvaranje» unutrašnje aktivne površine kod anode dobijene termičkom razgradnjom, dok je kod anode dobijene sol-gel postupkom pad aktivnosti posledica rastvaranja aktivnih mesta pre-

težno iz površinskog sloja prevlake. Drugim rečima, «prodiranje» procesa degradacije u dubinu prevlake je više izraženo kod anode dobijene termičkom razgradnjom. Potpuno otvaranje unutrašnje aktivne površine anode dobijene sol-gel postupkom registruje se nakon 31 časa degradacije, kao porast aktivnosti i blagi pad pseudoomske otpornosti u odnosu na podatak registrovan nakon 30,5 časova degradacije, usled dodatnog proširivanja pora i pukotina u unutrašnjosti prevlake. Potpuna degradacija anode dobijene termičkom razgradnjom prouzrokuje znatno smanjenje aktivnosti i izraženi porast pseudoomske otpornosti nakon 31 časa degradacije.

Prikazani rezultati ukazuju na to da je anoda dobijena sol-gel postupkom aktivnija u kiselima rastvorima na većim prenapetostima i da duže zadržava zadovoljavajuću aktivnost za RIK tokom procesa degradacije od anode dobijene termičkom razgradnjom.

4. ZAKLJUČAK

Ispitivanja aktivnosti $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ anoda za reakciju izdvajanja kiseonika iz kiselog rastvora, koja predstavlja osnovnu reakciju kod primene ovih anoda u katodnoj zaštiti metalnih predmeta izloženih korozionom dejstvu morske vode, pokazuju da se primenom sol-gel postupka za sintezu anodne oksidne prevlake dobijaju anode aktivnije na većim prenapetostima od $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ anoda dobijenih tradicionalnim postupkom termičke razgradnje hlorida metala. Ispitivanje aktivnosti anoda tokom procesa elektrohemijske degradacije oksidne prevlake ukazuju na to da anoda dobijena sol-gel postupkom duže zadržava zadovoljavajuću aktivnost za reakciju izdvajanja kiseonika tokom procesa degradacije od anode dobijene termičkom razgradnjom.

Pomenute bolje karakteristike anode dobijene sol-gel postupkom ukazuju na to da bi primena ovih anoda u katodnoj zaštiti obezbedila dobru zaštitu pri nižim zaštitnim naponima, odnosno primenu zaštitnih anoda manjih dimenzija od anoda dobijenih termičkom razgradnjom.

Zahvalnica

Ovo istraživanje je realizovano u okviru projekta broj 1230 koji finansira Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije.

LITERATURA

- [1] Krstajić N., Jović V., Bilan B., Nikolić Z., *Zaštita Materijala*, **35** (1) (1994) 12-14
- [2] Trasatti S. u: Wieckowski A. (Ed.), *Interfacial Electrochemistry – Theory, Experiment and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 1999, p.769.
- [3] <http://www.denoraelettrodi.com/products/lida.asp>
- [4] Darowicki K., Janicki S., *Corr. Sci.*, **41** (1999) 1165-1173
- [5] Shibli S.M.A., Gireesh V.S., George S., *Corr. Sci.*, **46** (2004) 819-830
- [6] Dekanski A., Magistarski rad, Centar za multidisciplinarnu studije, Beograd, 1988.
- [7] Krstajić N., Doktorska disertacija, Tehnološko - metalurški fakultet, Beograd, 1988.
- [8] Panić V., Magistarski rad, Tehnološko – metalurški fakultet, Beograd, 2000.
- [9] Томашов Н.Д., Альтовский Р.М., *Коррозия и защита титана*, Москва, 1963.
- [10] Lodi G., Sivieri E., De Battisti A., Trasatti S., *J. Appl. Electrochem.*, **8** (1978) 135
- [11] Oliveira-Sousa de A., Lima-Neto de P., *J. Braz. Chem. Soc.*, **13** (2002) 218-225
- [12] Panić V., Dekanski A., Wang G., Fedoroff M., Milonjić S., Nikolić B., *J. Colloid Interface. Sci.*, **263** (2003) 68-73
- [13] Panić V., Dekanski A., Mišković - Stanković V. B., Nikolić B., nepublikovani rezultati

SUMMARY**ACTIVATED TITANIUM ANODES IN CATHODIC PROTECTION – A COMPARISON OF THE CHARACTERISTICS OF ANODES PREPARED BY SOL-GEL PROCEDURE AND THERMAL DECOMPOSITION**

Polarization characteristics of titanium anodes, coated by active RuO₂-TiO₂ binary oxide using sol-gel preparation procedure and chloride thermal decomposition, in oxygen evolution reaction during anode electrolytic degradation were investigated in HClO₄ solution. The accelerated electrolytic degradation of oxide coating has been performed in 3 mass% NaCl, pH 2. The anode prepared by sol-gel procedure is of better polarization characteristics than the anode prepared by thermal decomposition, which makes the former more suitable for the application in cathodic protection of metallic and steel constructions exposed to the sea water corrosion attacks.

Key words: *Activated titanium anodes, RuO₂-TiO₂ coating, sol-gel procedure, electrolytic degradation, oxygen evolution reaction, cathodic protection*