

Міжнародний рік хімії

Проблеми сучасної електрохімії

Problems of Modern Electrochemistry

I

Дніпропетровськ / Dnepropetrovsk - 2011

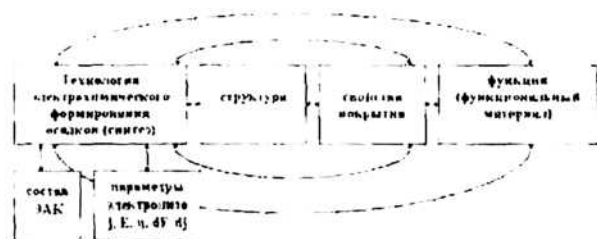


Рис. 3. Фізико-хімічні, механічні, електричні, структурні та інші характеристики функціональних покриттів драгметаллами як функція умов електроосадження

Выводы

Разработаны пути управления формированием электролитических структур серебра и золота, с целью прогнозируемого дизайна тонкослойных функциональных покрытий драгметаллов для микроэлектроники и микротехники. Для решения задачи электрохимического формирования наноструктур серебра и золота нами проведена полная систематизация структурных зависимостей функциональных свойств осадков от условий электроосаждения (плотности тока и потенциала осаждения, электрохимического сопротивления), что позволило прогнозируемо получать на практике тонкослойные функциональные покрытия для конку-

УДК 544.653.23

А.В. БЛИЗНЮК, В.Д. ЛИТОВЧЕНКО

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДИСПЕРГУВАННЯ МЕТАЛІВ

Інститут загальної і неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ

Наведені результати досліджень електрохімічного диспергування металів IV групи в розчині сірчаної кислоти та гідроксиду натрію при поляризації постійним і змінним струмом промислової частоти. Встановлено, що необхідною умовою диспергування постійним струмом є попередня активація поверхні електродної матриці. Склад порошку, що утворюється залежить від умов синтезу.

Вступ

Унікальні властивості нанодисперсних систем викликають величезний інтерес дослідників і споживачів. У зв'язку з цим актуальним є пошук нових методів синтезу нанодисперсних оксидів металів, зокрема таких, як свинець та олово, які з успіхом можуть бути застосовані в виробництві високоємних хімічних джерел струму (для виготовлення електродної маси акумуляторів), підшипників, композиційних матеріалів, в електротехніці (для виготовлення припоїв та паст на їх основі), тощо.

Експериментальна частина

Досліджували диспергування електродних матриць, виготовлених із свинцю та його сплавом із сурмою (до 10 мас. %), олова та його сплавів із сурмою (до 10 мас. %), а також сплавів олова із свинцем. Попередньо електроди механічно полірували, обезжирювали та промивали дистильованою водою. Вольтамперометричні дослідження виконували в трьохелектродній комірці з нерозділеними електродними просторами на потенціостаті ІРС-рю. Потенціал робочого електрода реєстрували відносно хлоросрібного електрода порівняння. З

© А.В. Близнюк, В.Д. Литовченко, 2011

реентгоспособных изделий микроэлектроники и микротехники [1–3].

Работа выполнялась в рамках Совместного украинско-молдавского научно-исследовательского проекта № М101-2010 от 18.11.2010г.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Берсірова О.А. Зависимость размеров блоков электролитического серебра от перенасыщения разряда его комплексами ионов // Доповіди НАН України. – 2008. – № 5. – С.137-140.
2. Берсірова О.А., Кублановський В.С. Електролітичне формування наноструктур срібла та золота, у зв'язку з їх функціональними властивостями // Науковий вісник Чернівецького ун-ту. Сер. Хімія. – 2008. – Вып.399-400. – С.165-167.
3. Bersirova O., Kublanovsky V. The electrodepositing conditions of functional gold films for microelectronics // Materials Science. – 2004. – Vol.10. – № 4. – P.308-312.
4. Cesulius H., Bersirova O., Prosyrcvas I. Structural peculiarities and corrosion behavior of electrodeposited the silver films // Surface Engineering. – 2005. – № 12. – P 139-145.

Поступила в редакцію 11.05.2011

метою виявлення впливу легуючих металів на диспергування електродних матриць досліджували їх поведінку при катодній поляризації в розчинах різного складу. В якості середовища для диспергування вивчали розчини: гідроксидів літію (0,5 М), натрію та калію (1–6 М), а також 0,1 н. сірчаної кислоти. Досліди з електрохімічного диспергування виконували при потенціалах вищих за — 1,8 В при різних щільностях струму. Досліджували вплив умов електролізу (щільність струму, концентрація електроліту, температура) на втрати маси (вихід порошку за струмом), склад продуктів, що утворюються при електролізі.

Результати та обговорення

Встановлено, що необхідною умовою диспергування постійним струмом є попередня активація поверхні електродної матриці, що полягає в знакоземній поляризації в інтервалі потенціалів (від — 2,2 до +1,20) В протягом 5–10 хв при швидкості зміни потенціалу 2–4 мВ/с та амплітуді поляризуючого струму не більшій за 0,2 мА/см².

Дослідження показали, що при високих від'ємних значеннях потенціалу, вищих за —2,1 В, відбувається диспергування досліджуваних електродних матриць. Отримані результати свідчать про те, що при катодній поляризації свинцевого та олов'яного електрода відбувається якісна і кількісна зміна складу поверхневого шару електродної матриці. Збільшенню виходу за струмом металічних порошоків сприяє збільшення щільності струму катодної поляризації та зменшення температури електрохімічного синтезу.

За результатами хімічного та рентгенофазового аналізів високодисперсний порошок, що утворився при диспергуванні свинцю в розчині лугу, складається із металічного свинцю та оксидів (переважно РbО), які знаходяться в тетрагональній та орторомбічній модифікаціях, причому вміст останньої є переважаючим. Вміст оксидної фази складає від 4 до 20% і значною мірою залежить від умов електрохімічного синтезу (комірка з розділеними та нерозділеними просторами, щільність струму), умов відокремлення порошку від розчину, тривалості зберігання на відкритому повітрі. За даними рентгенівської електронної мікроскопії (РЕМ 101М) розмір порошку, що утворюється складає від 50 до 100 нм. Було виконано рентгенофазовий та хімічний аналіз порошку, синтезованого в сірчаній кислоті. Встановлено, що порошок складається в основному із свинцю (не менше 85%), вміст оксидної фази (РbО) не перевищує 10%, решту складає сульфат свинцю. Порівняльний аналіз показує, що за розмірами, порошок, синтезований в розчині сірчаної кислоти, майже в 5 разів менший, ніж той, що синтезується при диспергуванні в розчині гідроксиду чи сульфату натрію. Зовнішній вигляд порошку, що утворюється, наведено на рис. 1.



Рис. 1. РЕМ дисперсного свинцевого порошку, отриманого в 0,1 н. розчині сірчаної кислоти при 250 мА/см² та температурі 20°C

Є декілька гіпотез про катодне диспергування кольорових металів: інтерметалідна [1–3] та гідридна [4]. Згідно з першою з них на міжфазній поверхні утворюються спочатку інтерметалідні сполуки лужного металу з металом електродної матриці, які реагують з водою, за рахунок цього власне і відбувається диспергування металу в розчин електроліту. Згідно з гідридною гіпотезою диспергування електродної матриці відбувається за рахунок утворення гідридів у поверхневих шарах. Введення елементів, що характеризуються високою здатністю утворювати гідриди (наприклад, сурми) до складу електродних матриць, повинно сприяти їх диспергуванню. З метою виявлення впливу таких елементів були виконані дослідження з диспергування сплавів свинцю з сурмою, свинцю з оловом та чистих металів. Встановлено, що добавка сурми і олова у свинцевий електрод зменшує перенапруження виділення водню, причому більшою мірою, ніж вищий вміст домішок у сплаві. Виконані дослідження показали, що електроди, леговані сурмою і оловом, мають вищу швидкість диспергування у порівнянні з чистим свинцем (табл. 1 та табл. 2).

Таблиця 1

Диспергування свинцю та його сплавів із сурмою в розчинах різного складу при катодній поляризації

Умови диспергування		Вихід свинцевого порошку за струмом, г/А·год на електродах		
Густина струму, А/см ²	Склад розчину	Pb	Pb+6 мас.% Sb	Pb+17.5 мас.% Sb
0,20	1 М NaOH	0,03	0,30	0,50
0,25		0,15	1,10	1,40
0,35		0,30	1,30	1,50
0,20	1 М Na ₂ SO ₄	0,14	0,90	1,10
0,30		0,25	1,20	1,30
0,40		0,35	1,30	1,40
0,20	0,1н. H ₂ SO ₄	0,90	1,10	1,30
0,30		1,20	1,30	1,40
0,40		1,35	1,40	1,60

На нашу думку, водень, що розряджається на поверхні електродної матриці, адсорбується переважно в місцях локалізації вакансій та на атомах металів, що мають більшу енергію зв'язку М–Н (наприклад, сурми). На таких активних поверхневих центрах Н_{ads} відбувається розряд іонів водню

з меншою перенапругою, ніж на поверхневих атомах чистого свинцю. Невиключено, що суттєвий внесок в диспергування електродної матриці забезпечує також робота виділення водню в газоподібному стані:

$$\Delta W = P \Delta V = 1 \text{ моль} \cdot (101,3 \cdot 10^3 \text{ Па}) (22,4 \cdot 10^{-3} / \text{моль}) \cdot 298 / 273 = 2477 \text{ Дж.}$$

Таблиця 2

Диспергування свинцево-оловяного електрода (6,5 мас. % Sn) в розчинах сульфату натрію, гідроксиду натрію та сірчаної кислоти

Вихід свинцевого порошку за струмом, г/А·год	Умови диспергування				
	Склад розчину	Щільність струму, А/см ²			
		0,10	0,20	0,30	0,4
1 М Na ₂ SO ₄	0,15	0,40	0,70	1,00	
0,1 н. H ₂ SO ₄	0,20	0,80	1,10	1,30	
1 М NaOH	0,12	0,20	0,80	1,10	
6 М NaOH	0,08	0,15	0,35	0,70	

Хімічний аналіз отриманих порошків показав, що вміст свинцю у них не менший за 85,0%, сурми не перевищує 0,2%, олова не більше 0,1 мас. %. Найбільший вихід за струмом досягається в кислих розчинах на електродах, що містять 17,5 мас. % Sb. Вихід за струмом свинцевого порошку при диспергуванні електрода, легованого оловом, вищий, ніж при катодному диспергуванні чистого свинцю, але нижчий, ніж при диспергуванні сплаву свинцю із сурмою. Загальний вигляд порошків, отриманих з розчинів різного складу наведено на рис. 2.



Рис. 2. Загальний вигляд осадів, отриманих при катодній поляризації сплаву свинцю із сурмою (0,3 А/см²) в розчинах: а – 0,1 н. H₂SO₄; б – 1 М Na₂SO₄; в – 1 М NaOH

Отримані результати дають підстави вважати, що чим більше в поверхневому шарі електродної матриці атомів металу, що мають підвищену реакційну здатність утворювати гідриди, чим більше дефектів та дислокацій (вакансій) у поверхневому шарі та чим вища активність іонів водню (води) в розчині, тим вища швидкість катодного диспергування. В міру руйнування поверхнього шару (зменшення дислокацій та вакансій) здатність до катодного диспергування зменшується.

Показано, що електродні матриці із зазначених вище металів зазнають диспергування як в кислих, так і в лужних розчинах під дією змінного

струму промислової частоти. Експериментальне вивчення кінетики електрохімічного окислення всіх досліджених металів показало, що швидкість процесів визначається густиною змінного струму та залежить від складу, концентрації і температури електроліту. Результати досліджень диспергування свинцю при різних умовах поляризації змінним струмом в децинормальному розчині сірчаної кислоти приведені на рис. 3. При диспергуванні електродних матриць в розчинах сірчаної кислоти утворюються переважно сульфати відповідних металів, а в лужних – оксиди різного складу.

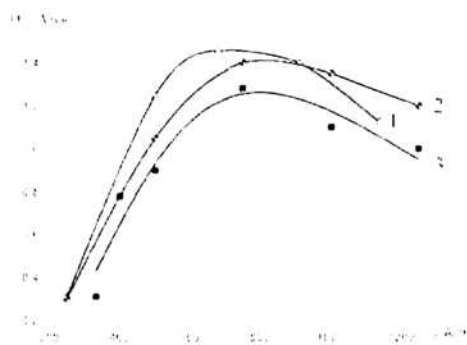


Рис. 3. Залежність швидкості диспергування свинцю в 0,1 н. H₂SO₄ від щільності змінного струму: 1 – 100°C, 10 хв; 2 – 100°C, 5 хв; 3 – 5°C, 5 хв

Перевагою диспергування на змінному струмі в порівнянні з постійним є можливість використання більш високих щільностей струму при меншій напрузі на клеммах електролізера, що дозволяє зменшити питомі витрати електричної енергії (рис. 4).

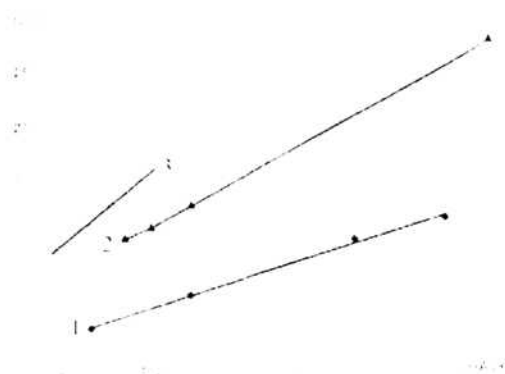


Рис. 4. Залежність напруги від щільності змінного струму при диспергуванні свинцю в 0,1 н. H₂SO₄: 1 – 100°C, 5 хв; 2 – 5°C, 5 хв; 3 – електродіз при постійному струмі, 5 хв

Висновки

Встановлено, що необхідною умовою диспергування постійним струмом є попередня активація

поверхні електродної матриці, яка полягає в значкозміській поляризації струмом невисокої щільності протягом певного періоду часу. Збільшенню виходу за струмом металічних порошків сприяє збільшення щільності струму катодної поляризації та зменшення температури електрохімічного синтезу. Розмір часток, що утворюються не більший за 100 нм. Склад порошку, що утворюється залежить від умов синтезу. Введення в електродну матрицю елементів, що мають підвищену здатність до утворення гідридів (сурми, олова) сприяє збільшенню швидкості катодного диспергування. Отримані результати свідчать на користь того, що вагомий внесок у диспергування електродної матриці чинить взаємодія водню з поверхневими атомами та дислокаціями

УДК 544.52:546.21

Л.В. БЛИКОВА, В.С. ВОРОБЕЦ, В.И. КУЧИРКА, В.Н. ЗАЙЧЕНКО

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ TiO_2 , МОДИФИЦИРОВАННОГО ND

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского РАН Украины, г. Киев

Изучена электрокаталитическая активность электродов на основе пленок модифицированного неодимом оксида титана, синтезированных электрохимическим методом, в реакции электровосстановления кислорода. Установлена зависимость потенциала восстановления O_2 от условий получения и модифицирования поверхности. Показано, что модифицирование диоксида титана Nd повышает каталитическую активность электродов.

Интерес к оксиду титана связан с его уникальными физическими и химическими свойствами, такими как смачиваемость, оптические характеристики, биологическая совместимость, однако, наиболее интересными для практического применения являются его сенсорные и каталитические свойства. На сегодняшний день известно, что на поверхности TiO_2 могут быть окислены до CO_2 и H_2O практически любые органические соединения [1], следовательно, создание на его основе эффективных фотокаталитических систем для защиты окружающей среды от вредных веществ является актуальной задачей. Не менее интересными являются электрокаталитические свойства TiO_2 в реакции восстановления кислорода [2] и возможность его использования в сенсорных системах, поскольку такие сенсоры в настоящее время находят широкое применение для определения концентрации растворенного кислорода как в технологических процессах, так и в медицине.

Цель настоящей работы – изучение электрокаталитических свойств тонкопленочных электродов на основе модифицированного неодимом

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Popov K.I., Djoki S.S., Cragar B.N. Fundamental aspects of electrometallurgy. – New York, Kluwer Academic Publisher, 2002. – 301 p.
2. Кинетика сложных электрохимических реакций / Ред. В.Е. Казаринов. – М.: Из-во Наука, 1981. – 310 с.
3. Андриевский Р.А. Направления современных исследований в области наночастиц / Порошковая металлургия – 2003. – № 11/12. – С.96-101.
4. Salberg H.W. Cathodic Lead Disintegration and Hydride Formation / Journ. of the Electrochemical Society. 1953 – Vol.100. – № 4 – P 146-151.

Надійшла до редакції 18.04.2011

оксида титана в реакции электровосстановления кислорода, лежащей в основе работы электрохимических сенсоров растворенного кислорода.

Экспериментальная часть

Пленки на основе TiO_2 синтезировали методом анодного окисления в двухэлектродной ячейке и формирующем напряжении 30 В. В качестве электролита использовали 0,25% раствор NH_4F в глицерине, содержащем 10% воды. Продолжительность электролиза варьировалась от 1 до 6 ч. Для получения пленок TiO_2 -Nd к электролиту добавляли хлорид неодима. После завершения электрохимической обработки электроды промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и отжигали при температуре 400–500°C в течение 30 мин. Средняя толщина пленок определялась по изменению веса подложки после их осаждения и составляла 0,5–1,0 мкм.

Электрокаталитическую активность исследуемых электродов в реакции электровосстановления кислорода изучали в потенциодинамическом режиме с использованием электрохимического стенда на базе ПК, имеющего следующие характери-