

пределения среднего диаметра пор анодного оксида алюминия характер влияния природы поверхностно-активных веществ. Поэтому, добавив катионное поверхностно-активное вещество триметилдодециламмоний бромид, можно увеличить средний диаметр пор анодно-оксидного покрытия до 16 – 18 нм, а при добавлении катионного поверхностно-активного вещества диметилбензилдодециламмоний бромида – от 17 до 24 нм в зависимости от диапазона концентраций добавок.

Таким образом, характер влияния природы поверхностно-активных веществ по-разному отражается на характеристических параметрах и свойствах анодно-оксидных покрытий. Изменяя не только концентрации, но и типы поверхностно-активных веществ, можно управлять параметрами пористой структуры в зависимости от условий получения. Полученные наноструктурированные анодно-оксидные покрытия могут использоваться для производства электрооптических устройств памяти, а также дисплейной техники различного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jaguiro P., Stsiapanau A., Hubarevich A., Mukha Y., Smirnov A., Self-organized nanostructured anodic oxides for display applications, Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, V. 13, N 3. P. 305-308,(2010)

2. Ресурсосберегающий метод формирования ориентирующих структур для жидкокристаллических приборов / Богомазова Н.В., Жилинский В.В., Черник А.А., Волынец О.С. Безбородов В.С., Жарский И.М. // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26-28 ноября 2014 г.: в 2 ч. – Минск : БГТУ, 2014. – Ч. 2. – С. 241–245.

УДК 541.135

В.Г.Нефедов, проф, д-р техн. наук, зав. каф. ЭИПТ;
Д.Г. Королянчук (УГХТУ, г. Днепр Украина)

КРОКЕТНЫЙ МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Электрохимические процессы протекают на границе раздела фаз. Зачастую их три: твердая (электрод), жидкая (электролит), газообразная (воздух или продукты реакции). При этом кинетику и механизмы процессов часто определяют свойства поверхностей. Эти свойства особую роль играют в перспективных нанотехнологиях, где со-

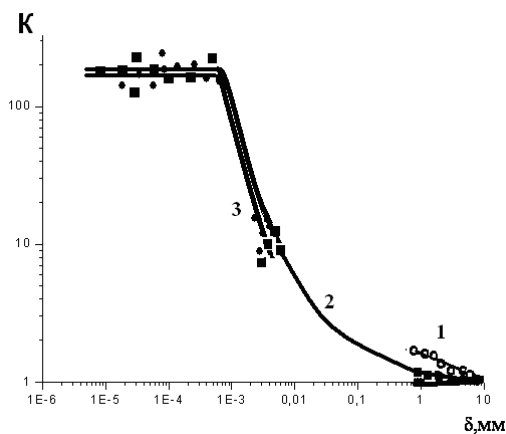
отношение поверхность/объем частицы или изделия очень велики. Такую же значительную роль структура и свойства поверхностей трех фаз играют в коррозионных процессах, когда поверхность металла покрыта тончайшим слоем воды, граничащей с воздухом. Если на сегодня существует значительное количество методов исследования поверхности металлов, то поверхность воды и водных растворов остается «белым пятном» - прямых методов изучения ее свойств и структуры практически нет. Поэтому, о свойствах и структуре поверхности воды судят на основании различных моделей. В результате, например, величины поверхностного потенциала, определенного в разных работах, колеблются от +0,5 до -1,1В [1], а в литературе идет спор о том, кислая поверхность воды или щелочная [2,3]. Однако в большинстве работ авторы склоняются к тому, что на поверхности воды избыточное количество диполей ориентировано кислородом в сторону газовой фазы, что определяет ее положительный поверхностный и отрицательный электрокинетический потенциалы.

Считается установленным, что структура воды состоит из кластеров, в которых молекулы воды объединены водородными связями. Время существования кластеров составляет около 10^{-12} с, они легко размываются в результате теплового движения молекул и возникают вновь. В результате, физико-химические свойства воды значительно отличаются от таковых в гомологическом ряду соединений. Чистая вода отличается высоким электрическим сопротивлением, перенос тока в ней возможен введенными ионами электролита. Аномально высокой электропроводностью отличаются ионы H^+ и OH^- , что объясняется туннелированием зарядов между двумя особым образом ориентированными молекулами воды.

В последнее время появились данные что время существования кластеров на поверхности составляет около 10^{-10} с. Это объясняется избытком энергии на поверхности воздух электролит и большой напряженностью электрического поля в двойном электрическом слое, что стабилизирует кластеры. Кроме того, имеются сведения о существовании гигантских гетерофазных кластеров воды (ГГКВ), размеры которых достигают 10^{-6} м. Нами было предположено, что «длительное» существование гигантских кластеров на поверхности воды должно оказать существенное влияние на физико-химические свойства воды, в том числе на величину электропроводности. Изменение электропроводности поверхности можно выявить, измеряя электропроводность тонких слоев водных растворов электролитов.

Измерения электропроводности осуществлялись двумя способами. 1 - на переменном токе частотой 10кГц с использованием мос-

товой схемы, 2 - на постоянном токе с применением четырехэлектродной ячейки, двух рабочих платиновых и двух измерительных электродов, установленных на фиксированном расстоянии. В качестве электролитов использовались раствора гидроксида натрия, сульфата натрия и серной кислоты. Для исследований были изготовлены ячейки глубиной электролита от 10 мм до 0,01 мкм. Тонкие пленки толщиной менее 0,1 мм фиксировались ПАВ ДС-10; их толщина измерялась интерферометрическим методом. Эксперименты показали, что при наличии свободной поверхности раздела фаз газ-электролит и электролитической генерации H^+ или OH^- - ионов удельная электропроводность превышает таковую, измеренную на переменном токе. Их отношение $\kappa - / \kappa_{\infty} = K$ названо коэффициентом увеличения электропроводности. Зависимость K от толщины слоя раствора NaOH показана на рис.1.



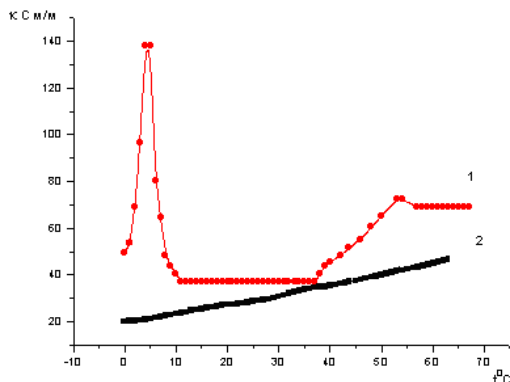
1 – измерения в слое электролита без ПАВ; 2 – измерения в слое электролита с добавкой ДС-10; 3 – измерения на переменном токе.

Рисунок 1 - Зависимость коэффициента увеличения удельной электропроводности от толщины слоя электролита

Из рисунка видно, что в тонких слоях электролита на границе с воздухом при электрохимической генерации OH^- – ионов электропроводность может увеличиваться примерно 100-300 раз. Такой же эффект наблюдался в растворах серной кислоты и сульфата натрия. Необходимо отметить, что ячейке закрытой крышкой или при использовании электрохимической системы $Cu|CuSO_4|Cu$, подобное явление не наблюдалось. Мы связываем аномально высокую электропроводность с переносом зарядов по цепочке водородных связей от одного конца ГГКВ до другого – так называемый ракетный механизм электропроводности.

Поскольку кластеры размываются тепловым движением молекул, было бы логичным предположить, что при повышении температуры вклад ракетного механизма удельной электропроводности в тонких слоях жидкости должен уменьшаться. Зависимость удельной

электропроводности от температуры в растворе 1н серной кислоты глубиной 1мм показана на рис.2.



1 – измерения на постоянном токе; 2 – измерения на переменном токе.

Рисунок 2 - Зависимость удельной электропроводности 1н H₂SO₄ от температуры

Из рисунка видно, что удельная электропроводность слоя кислоты толщиной 1мм с открытой поверхностью выше удельной электропроводности измеренной на переменном токе, при этом температурная зависимость нелинейная. Максимум электропроводности наблюдается при температуре 4°C, что соответствует не самой правильной, а самой плотноупакованной структуре воды.

Строение поверхности воды определяет знак и величину

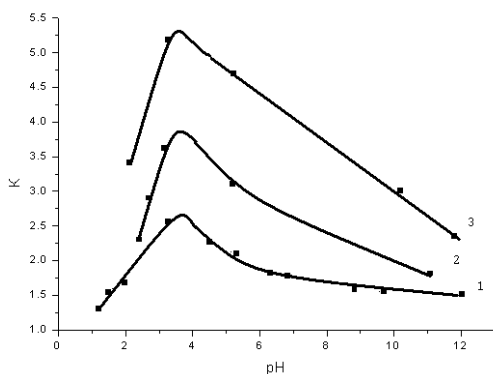


Рисунок 3 - Зависимость коэффициента увеличения удельной электропроводности от величины pH при ионной силе:

1 – 1.5; 2 – 0.75; 3 – 0.15

удельной электропроводности смеси электролитов NaOH-Na₂SO₄-H₂SO₄ при разных pH, но с одинаковой ионной силой раствора. Зависимость коэффициента увеличения электропроводности от pH показано на рис. 3. Зависимость K от толщины слоя раствора NaOH показана на рис.1.

Из рисунка видно, что в тонких слоях электролита на границе с воздухом максимум электропроводности наблюдается в изоэлектри-

ческой точке при pH=4, когда собственный заряд поверхности равен нулю.

Была также исследована зависимость удельной электропроводности тонких слоев электролита от состава раствора. Показано, что она зависит не от радиусов гидратированных ионов, а от величины изменения их энтальпии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пафенюк В.Н. Поверхностный потенциал на границе водный раствор-газовая фаза / В.Н. Пафенюк // Коллоидный журн. – 2002. – Т.64. №5. – С.651–659.
2. Buch V. Water surface is acid / V. Buch, A. Milt, et al // Proceedings of National Academy of Sciences. – 2007. – Vol.104, 7342.
3. James K. Beattie. Comment on Autoionization at the surface of neat water: is the top layer pH neutral, basic, or acidic? by / R. Vacha, V. Buch, A. Milet, J. P. Devlin and P. Jungwirth, Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – P.9, P. 4736 // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – P.10, P. 330–331.

УДК 541.546

*Кошель Н.Д., проф., д-р хим. наук;

*Смирнова Е.В., доц., канд. техн. наук;

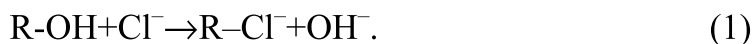
**Костыря М.В., ст. науч. сотр., канд. техн. наук

(*Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепр, Украина;

**Институт транспортных систем и технологий
НАН Украины, г. Днепр, Украина)

ПРИМЕНЕНИЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА НА АНИОНИТАХ В СЛАБЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Ионный обмен есть одна из наиболее распространенных технологий очистки воды в промышленных масштабах. Механизм процесса заключается в обмене ионами между твердофазным ионообменным материалом и водой с примесями растворенных солей. Например, при пропускании через анионит воды, содержащей NaCl, из раствора поглощаются анионы Cl⁻, а в раствор переходят гидроксильные ионы:



После насыщения анионита ионами Cl⁻ его подвергают регенерации концентрированным раствором NaOH, и материал восстанавливается в рабочей OH-форме.