

В.В. Штефан, доц., канд. тех. наук.

А.С. Епифанова, аспирант

А.М. Мануйлов, аспирант

Ю.Ю. Кучма, студент

Н.А. Канунникова, студент

(Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков)

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ d^4 – d^{10} МЕТАЛЛОВ

Введение. Одним из наиболее перспективных направлений научно-технического развития современных гальванических процессов является замена индивидуальных металлических покрытий многокомпонентными сплавами, включающие несколько металлических и/или неметаллических компонентов. По сравнению с чистыми металлами сплавы обладают более широким спектром физико-химических свойств. Гальванические сплавы Со-Мо являются одними из наиболее перспективных материалов, находят широкое применение в микроэлектронике и технологии микроэлектро-механических устройств. В зависимости от соотношения компонентов свойства таких сплавов могут в значительной степени изменяться, сплавы с высоким содержанием кобальта проявляют магнитные свойства, могут быть использованы в устройствах записи и хранения информации, сплавы с высоким содержанием молибдена определяются высокой твердостью, стойкостью к истиранию и износу, химической стойкостью и высокими антикоррозийными свойствами. Такие сплавы можно применять для повышения износостойкости деталей машин, работающих при повышенной температуре или в агрессивных средах, а также имеют высокие электрокаталитические свойства [1-3].

Актуальность исследования анодных процессов, которые протекают при электрохимическом растворении серебра и меди связана с разработками в области обеззараживания воды ионами данных металлов. Предлагаемая технология позволит обеззараживать оборотные и необоротные воды до микробиологических показателей питьевой воды без ухудшения органолептических качеств и подойдет для обработки как питьевой, так и технической воды. Разрабатываемый метод предполагает анодное растворение медных и серебряных анодов реверсным током в нейтральных растворах со сравнительно низкой электропроводностью [4,5].

В работе исследовали, методом вольтамперометрии, механизм катодных реакций при осаждении сплава Со-Мо и влияние лигандов на механизм восстановления ионов кобальта и молибдата, а также электрохимическое поведение меди и серебра в нейтральной среде.

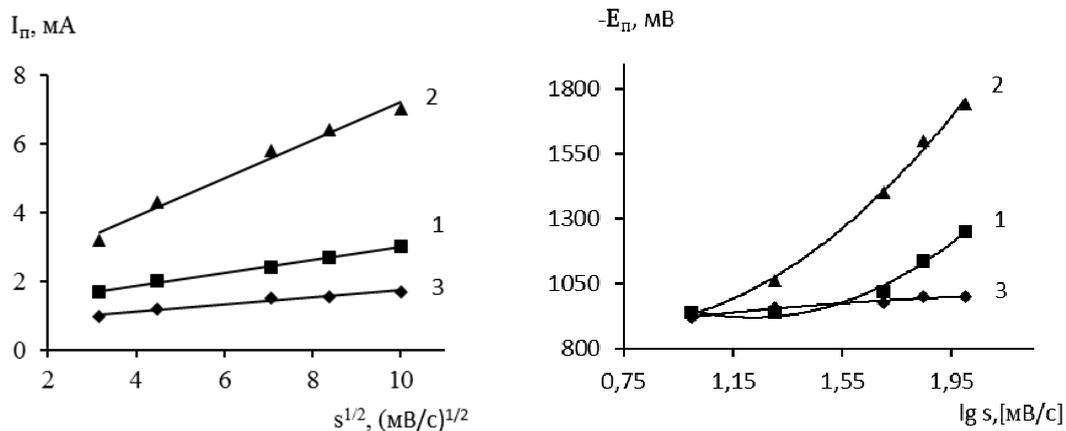
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения механизма восстановления ионов кобальта в системе " $\text{CoSO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{трилон Б} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ", были использованы электролиты с разным соотношением компонентов, фоном служила соль $-\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Исследования анодного поведения меди и серебра в 0,1 Н водном растворе Na_2SO_4 проводили с помощью трехэлектродной ячейки, которая включала в себя рабочий электрод из меди марки М0 площадью 5 см^2 или серебра чистотой 999,9° площадью $4,5 \text{ см}^2$.

Вольтамперометрию проводили с помощью потенциостата ИРС-Pro при температуре 25°C . Электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод, противозлектродом – платина. Потенциалы приведены к нормальному водородному электроду.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ



а

б

Рисунок 1 - Зависимость тока пика (а), зависимость потенциала пика (б) от скорости развертки потенциала при разных концентрациях, моль/дм³:
1 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1$, $\text{CoSO}_4 - 1 \cdot 10^{-2}$, трилон Б – $5 \cdot 10^{-3}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 1 \cdot 10^{-3}$;
2 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1$, $\text{CoSO}_4 - 1 \cdot 10^{-2}$, трилон Б – $1 \cdot 10^{-2}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 2 \cdot 10^{-3}$;
3 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1$, $\text{CoSO}_4 - 1 \cdot 10^{-2}$, трилон Б – $2 \cdot 10^{-2}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 5 \cdot 10^{-3}$

Зависимость тока пика от скорости развертки потенциала в координатах $I_{\text{п}} - s^{1/2}$ выстраивается в прямую линию, которая не пересекает начало координат в любом соотношении "комплексобразователь – лиганд" (рис. 1а). С помощью зависимости $\lg I_{\text{п}}$ от $\lg s$ определен критерий Семерано, который близок к значению 0,5. Функция $I_{\text{п}}/s^{1/2}$ также изменяется со значением скорости поляризации и имеет нелинейный характер. Потенциал пика $E_{\text{п}}$ с ростом s смещается в область более отрицательных значений (рис. 1б). Аналогичное поведе-

ние характеристических зависимостей наблюдается и для восстановления молибдат – ионов.

Исследованный процесс восстановления ионов кобальта из простых электролитов можно классифицировать как необратимый, скорость которого лимитируется стадией переноса заряда. Введение в электролит лигандов приводит к комплексообразованию, что обуславливает смешанную кинетику электрохимического процесса выделения кобальта, включая предварительную химическую реакцию.

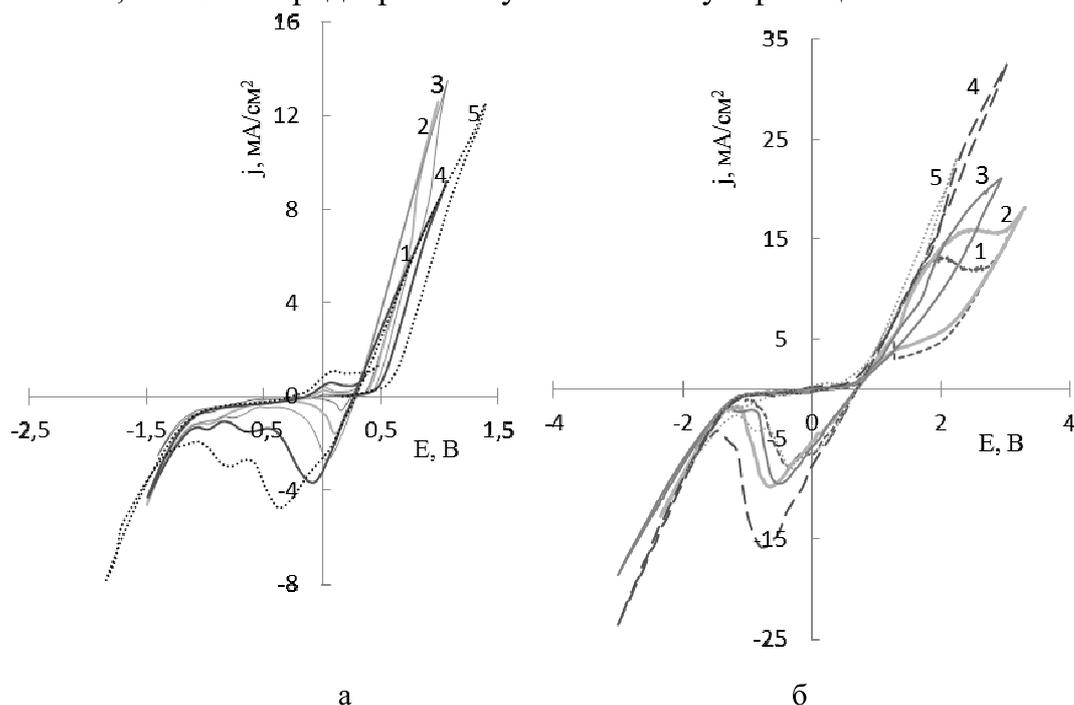


Рисунок 2 - Вольтамперограммы меди (а) и серебра (б) в водном растворе 0,1 Н Na₂SO₄ при скорости развертки потенциала, мВ/с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100

При анодной поляризации медного образца при плотностях тока $j = 1, 2, 3, 5 \text{ mA/cm}^2$ и в диапазоне анодных потенциалов $E = 0,29..0,365 \text{ В}$ происходит активация поверхности образца с последующим растворением металла. При обесточивании медного электрода в области потенциалов $E = 0,27..0,25 \text{ В}$ (рис. 2а) наблюдается рост поверхностных соединений, большей частью Cu_2O . При анодной поляризации серебряного образца при плотностях тока $j = 1, 1,5, 3 \text{ mA/cm}^2$ и в диапазоне анодных потенциалов $E = 0,7..1,08 \text{ В}$ происходит активация поверхности с последующим растворением металла. При обесточивании наблюдается рост поверхностных соединений – в основном Ag_2O в области потенциалов $E = 0,78..0,42 \text{ В}$ (рис. 2б). При увеличении анодной плотности тока потенциал электрода под током растет пропорционально, что выражается, при переходе в катодную область, активным

формированием поверхностных соединений, что неприемлемо. При использовании более низких плотностей тока невозможно достижение необходимой для обеззараживания концентрации ионов металлов за счет формирования на поверхности оксидной пленки, плотность и толщина которой растет с увеличением реверсного цикла.

ВЫВОДЫ

На основании анализа кинетических закономерностей установлен механизм электрохимического восстановления ионов кобальта и молибдата из простых и комплексных электролитов, содержащих трилон Б и сульфат аммония. Полученные результаты являются основанием для разработки полилигандного электролита для нанесения покрытий из сплава Со-Мо.

Предложенные на основании изучения вольтамперных зависимостей режимы растворения серебра и меди оптимальны в рамках разрабатываемой технологии обеззараживания, обеспечивают стабильное растворение металлов и препятствуют их пассивации. Для меди оптимальными определены условия: $j = 1,2..3,5 \text{ mA/cm}^2$ в диапазоне анодных потенциалов $E = 0,29..0,365 \text{ В}$, для серебра – $j = 1,1..5,3 \text{ mA/cm}^2$ и $E = 0,7..1,08 \text{ В}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nenastina T., Electrochemical synthesis of catalytic active alloys / T. Nenastina, T. Bairachnaya., M. Ved, V. Shtefan, N. Sakhnenko: Functional materials, Vol.14, № 3, 2007.
2. Ved M., Corrosion and electrochemical properties of binary cobalt and nickel alloys / M. Ved, T. Nenastina, V. Shtefan, T. Bairachnaya, N. Sakhnenko: MATER SCI-ENGL TR., Materials Science, Vol. 44, № 6, 2008.
3. Shtefan V., Regularities of the deposition of cobalt-tungsten alloys by pulsed currents / V. Shtefan, M. Ved, N. Sakhnenko, L. Pomoshnyk, L. Fomina: MATER SCI-ENGL TR., Materials Science, Vol. 43, № 3, 2007.
4. Мануйлов А. М., Разработка основных положений технологии обеззараживания вод городски фонтанов / А.М. Мануйлов, И. И. Степонова, А. В. Мартынов, В. В. Маньковский: Вісник Національного технічного університету «ХПІ», №65, 2011.
5. Мануйлов А. М., Розробка положень нормативної бази безпечної експлуатації міських та офісних фонтанів України / А. М. Мануйлов, Ю. Б. Клейн, А. В. Мартынов, В. В. Маньковский, В. М. Московкін: Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, № 1054, 2013.