3. Максимальной микротвердостью обладают пленки Co—B, представляющие собой смесь поликристаллической и аморфной фаз, а также пленки после термообработки, состоящие из фазы на основе β-кобальта.

4. Контактное электрическое сопротивление пленок Co—B растет с увеличением содержания бора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gaevskaya T. V., Novotortseva I. G., Tsybulskaya L. S.* // Metal Finish. 1996. Vol. 94, № 6. P. 100—103.

2. *Ильинский А. Г., Зелинская Г. М., Бухаленко В. В., Романова А. В.* // Физико-химические исследования металлургических процессов / Уральский политехн. ин-т. Свердловск, 1986. № 14. С. 4—10.

3. Металлические стекла. Вып. 2. Атомная структура и динамика, электронная структура, магнитные свойства. М., 1986. 100 с.

4. *Ракович Е. В., Гаевская Т. В.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1999. № 1. С. 11—16.

5. *Вальсюнене Я. И., Норкус П. К.* // Тр. АН ЛитССР. Сер. Б. 1972. Т. 1, вып. 68. С. 93—96.

6. *Нефедов В. И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М., 1984. 255 с.

7. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М., 1987. 600 с.

8. *Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я.* Кобальт и никель. М., 1975. 215 с.

9. *Точицкий Т. А., Немцевич Л. В.* // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 9. С. 957—961.

УДК 541.135

И. А. ВЕЛИКАНОВА, Н. П. ИВАНОВА, И. М. ЖАРСКИЙ, В. Б. ДРОЗДОВИЧ

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА И СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ПОДЛОЖКИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИРИДИЕМ

Направленный синтез тонких пленок заданного состава на поверхности металлов и сплавов актуален для современной техники и технологий. Тонкие слои на вентильной основе, содержащие микроколичества металлов платиновой группы, представляют интерес для электрокатализа. Такие электроды по-прежнему остаются наиболее подходящими для эксплуатации в жестких условиях электролиза, например, в процессе электросинтеза окислителей, а также экологически чистым материалом при использовании в установках очистки стоков гальванических цехов с возвратом в производство цветных металлов и в процессе обессоливания природных вод [1—5].

Существующие методы получения таких электродных материалов (ионная имплантация, электроискровая и лазерная обработка, плазменное и магнетрон-

ное напыление, прокат) имеют ряд недостатков: сложное аппаратурное оформление, большой расход благородных металлов, ограниченная возможность для получения профильных и крупногабаритных электродов. Наиболее перспективным с точки зрения промышленной реализации является метод термического разложения солей благородных металлов. Основными преимуществами такого метода являются доступность и простота реализации, достаточно высокая эффективность, а также возможность использования в качестве модифицирующих агентов продуктов переработки радиоэлектронных отходов [6].

Возрастающий интерес вызывает разработка иридиево-титановых электродов. Содержание иридия в оксидных нанопленках обеспечивает высокую проводимость, близкую к проводимости металлических проводников, высокую коррозионную стойкость во многих средах, сравнительно низкую поляризацию различных анодных процессов, устойчивость к реверсному электролизу [7—9].

Цель данной работы — исследование влияния материала и способа подготовки подложки на электрохимическое поведение электродов, модифицированных иридием, в процессе выделения кислорода из 0,5 моль/л раствора серной кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве электродной основы использовали листовой титан марки ВТ 1-0, пористый титан (пористость 30 %, размер пор 10 мкм) и листовой тантал марки ТВЧ. Подготовка поверхности заключалась в обезжиривании в растворе 10—15 г/л Na_2CO_3 в течение 10 мин при температуре 40—60 °С, травлении при температуре 20—25 °С титана в смеси серной (w = 10 %) и плавиковой (w = 2 %) кислот в присутствии пероксида водорода (w = 4 %) в течение 2—3 мин [10], тантала — в концентрированной серной кислоте 20 мин. Для улучшения прочности сцепления формируемого покрытия с поверхностью листового титана часть образцов подвергали в течение 15 мин катодному восстановлению в растворе 180—200 г/л H_2SO_4 при катодной плотности тока 5 А/дм^2 и температуре 20—25 °С для образования гидридной пленки. Предполагается [11], что при этом образуются микрошероховатости из TiH_2, которые повышают адгезионную способность пленки и, следовательно, обеспечивают более прочное сцепление ее с покрытием. Формирование покрытий осуществляли нанесением на подготовленную основу определенного объема раствора гексахлориридиевой кислоты с последующим ее терморазложением при 450 °С. Необходимая концентрация иридия на поверхности электрода (2,5 г/м^2) обеспечивалась соответствующим выбором концентрации иридия в растворе и объема наносимого раствора. Электрокаталитическое покрытие состояло их трех слоев. Каждый нанесенный слой высушивали 5 мин в печи SNOL 7.2/1100 при температуре 120 °С. Затем проводили его обжиг при 450 °С в течение 5 мин. После нанесения последнего (третьего) слоя покрытие подвергали заключительному обжигу в течение 30 мин при температуре 450 °С.

Поляризационные измерения проводили в динамическом режиме с помощью потенциостата ПИ-50-1-1, программатора ПР-8 и двухкоординатного регистрирующего прибора Н306 в 0,5 моль/л растворе серной кислоты при температуре (20 ± 2) °С. В качестве противоэлектрода использовали платиновую проволоку, электрода сравнения — насыщенный хлорсеребряный электрод. Плотности тока нормированы на габаритную поверхность электродов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что на иридиево-танталовом (Ir/Ta) электроде (рис. 1, кривая *2*,) анодный пик, отвечающий реакции окисления гидратированных оксидов иридия ($E^{\circ}_{IrO_2/Ir_2O_3}$ = 0,926 В) [12], смещен по сравнению с иридиево-титановым (Ir/Ti) электродом (рис. 1, кривая *1*) в электроположительную сторону на 0,3 В, а на Ir/$Ti_{кат}$-электроде (титановая подложка подверглась катодному восстановлению для формирования гидридной пленки) пик анодного тока смещен в электроотрицательную сторону на 0,15 В (рис. 1, кривая *3*). Потенциал начала выделения кислорода на всех трех электродах приблизительно одинаков и равен 1,40—1,44 В. Потенциал начала выделения водорода на Ir/Ta-электроде смещен в электроотрицательную область на 20—30 мВ по сравнению с Ir/Ti- и Ir/$Ti_{кат}$-электродами. Наибольший пик десорбции кислорода и наименьший пик десорбции водорода наблюдаются для Ir/Ta-электрода, а для электродов Ir/Ti и Ir/$Ti_{кат}$ пики десорбции кислорода равны; наибольший пик десорбции водорода наблюдается для Ir/Ti-электрода. В целом, количество электричества, получаемое численным интегрированием вольтамперограммы и характеризующее электрокаталитическую активность электрода Ir/Ta, выше, чем для Ir/Ti- и Ir/$Ti_{кат}$-электродов.

Для иридиево-титанового электрода, сформированного на пористом титане (Ir/$Ti_{пор}$), наблюдается изменение формы циклической потенциодинамической кривой (рис. 2). Подъем тока на анодной ветви кривой, соответствующий началу реакции выделения кислорода, наблюдается лишь при потенциале 1,7 В, что может быть обусловлено диффузионными затруднениями протекания процесса и подтверждает высокое значение тафелевского коэффициента *b* (см. таблицу).

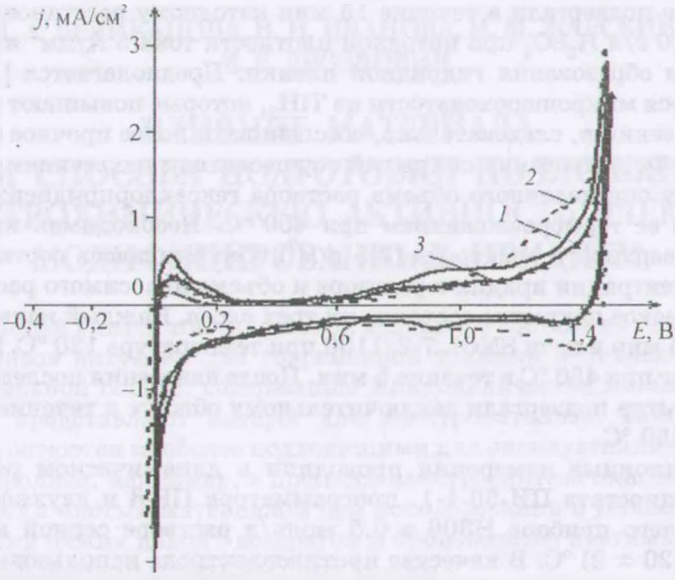

Рис. 1. Циклические потенциодинамические кривые электродов при ν = 0,1 В/с:
1 — Ir/Ti-электрод, *2* — Ir/Ta-электрод, *3* — Ir/$Ti_{кат}$-электрод

Электрокинетические параметры электродов в анодном процессе

Электрод	a*, В	$j_{кор}$, А/см^2	b*, В	$j_{кор}$, мА/см^2
Ir/Ti	0,755	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$	0,117	$2{,}1 \cdot 10^{-10}$
Ir/Ta	0,682	$2{,}1 \cdot 10^{-8}$	0,138	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$
Ir/Ti$_{кат}$	0,748	$9{,}2 \cdot 10^{-7}$	0,108	$6{,}3 \cdot 10^{-10}$
Ir/Ti$_{пор}$	0,828	$6{,}4 \cdot 10^{-5}$	0,375	$5{,}5 \cdot 10^{-5}$

* Точность определения коэффициентов a и b ±0,005 В.

Наибольшей электрокаталитической активностью (низкие значения тафелевских коэффициентов a и b, высокая плотность тока обмена j_o) обладает Ir/Ti$_{кат}$-электрод, а наибольшей коррозионной стойкостью (низкое значение тока коррозии $j_{кор}$) характеризуется Ir/Ta-электрод. Значение тафелевского коэффициента b (~ 0,12 В) соответствует замедленной электрохимической стадии отщепления первого электрона [13]. При этом, в условиях стационарной поляризации наиболее стабильным является Ir/Ti$_{пор}$-электрод, для которого увеличение анодного потенциала во времени незначительно по сравнению со всеми другими электродами, что вероятно связано с различным механизмом потери электрокаталитической активности. Потеря электрокаталитической активности может быть обусловлена разрушением слоя электрокатализатора выделяющимся газом или его анодным растворением. Возможно также одновременное протекание этих процессов, когда происходит анодное подтравливание катализатора и последующий отрыв фрагментов покрытия пузырьками газа. Такой механизм наиболее вероятен, поскольку скорость анодной коррозии значительно меньше скорости механического разрушения электрода [14].

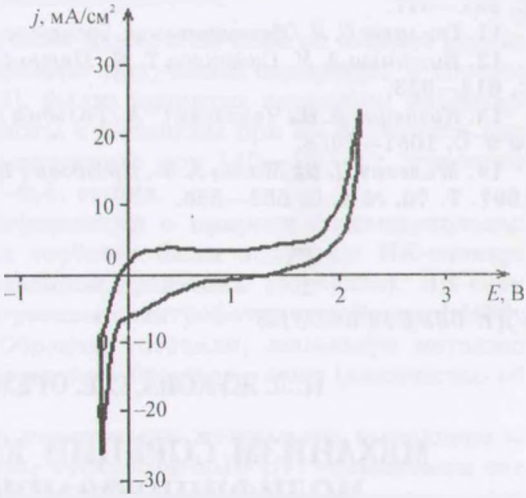

Рис. 2. Циклическая потенциодинамическая кривая Ir/Ti$_{пор}$-электрода при ν = 0,1 В/с

ВЫВОДЫ

Исследовано электрохимическое поведение электродов с активным покрытием на основе диоксида иридия на подложках из титана и тантала.

Установлено, что наибольшей электрокаталитической активностью обладает электрод, сформированный на подложке из титана, прошедшей предварительную катодную обработку (Ir/Ti$_{кат}$), а наибольшей коррозионной стойкос-

тью — Ir/Ta-электрод. Для электродов Ir/Ta, Ir/$Ti_{кат}$ и Ir/Ti характерна замедленная электрохимическая стадия, а для Ir/$Ti_{пор}$ — диффузионная стадия. В условиях стационарной поляризации наибольшей стабильностью обладает Ir/$Ti_{пор}$-электрод.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Небурчилова Е. Б., Касаткин Э. В.* // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 12. С. 1448—1456.

2. *Михайлова Л. А., Касаткин Э. В., Касаткин В. Э., Прутченко С. Г.* // Там же, № 8. С. 982—990.

3. *Коровин Н. В., Касаткин Э. В.* // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 4. С. 448—459.

4. *Якименко Л. М.* Электродные материалы в прикладной электрохимии. М., 1977. 468 с.

5. *Подловченко Б. И., Пшеничников А. Г., Скундин А. М.* // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 4, С. 423—431.

6. *Великанова И. А., Дроздович В. Б., Жарский И. М., Иванова Н. П.* // Тр. БГТУ. Сер. 3. Мн., 2005. Вып. XIII. С. 32—33.

7. *Городецкий В. В., Небурчилов В. А.* // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 10. С. 1243—1248.

8. *Городецкий В. В., Небурчилов В. А.* // Там же. С. 1249—1256.

9. *Otten J. M., Visscher W.* // J. Electroanal. Chem. 1974. Vol. 55. P. 1—7.

10. *Синявский В. С., Усова В. В., Эскин Г. И.* // Защита мет. 2004. Т. 40, № 4. С. 341—347.

11. *Грилихес С. Я.* Обезжиривание, травление и полирование металлов. М., 1994. 191 с.

12. *Витиньш А. У., Сафонова Т. Я., Петрий О. А.* // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 5. С. 614—623.

13. *Кузнецов В. В., Чепелева С. А., Гольдин М. М. и др.* // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 9. С. 1051—1058.

14. *Малевич Д. В., Мазец А. Ф., Дроздович В. Б., Жарский И. М.* // Ж. прикл. химии. 1997. Т. 70, № 4. С. 583—586.

УДК 628.349:66.081.3

И. Л. ЖУКОВА, С. Е. ОРЕХОВА, Л. И. ХМЫЛКО

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНОЙ

С развитием современных промышленных технологий все более жесткие требования предъявляются к сорбционным материалам, применяемым в системах очистки газовоздушных выбросов и сточных вод промышленных предприятий.

Модификация природных целлюлозосодержащих волокнистых материалов — это одно из перспективных направлений в области создания новых сорбционных материалов. Для модификации наиболее часто используют фосфорилирующие растворы, содержащие различные соединения фосфора и мочевину [1—4]. Авторы работы [5] на основании данных, полученных методом