

УДК 621.357.7

Н.П.Иванова , старший преподаватель;  
 М.С.Капица, старший преподаватель;  
 Н.Л.Смоляг, доцент;  
 И.М.Жарский, профессор

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ОСАЖДЕНИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Process of electrodeposition of Zn, Ni, Cu, Fe-coatings in pulsing current has been studied. Pulsing current with a density 50-100 A/dm<sup>2</sup>, pulsing time 0,2-1 msec and off time 5 msec allows to obtain corrosion resistance coatings from alkaline electrolyte with brightener. Pulsing current with a density of 1800-2000 A/dm<sup>2</sup> permits to accelerate substantially deposition process of corrosion resistance coatings from alkaline electrolyte without brightener, but protective properties of these coatings are lower. Corrosion resistance of nickel coatings prepared in sulphate and acetate-chloride electrolytes under direct and pulsing current has been evaluated by a contact current technique. Pulsing current has been shown to decrease Ni-coating thickness by 1-4 μm and save 8,9g/m<sup>2</sup> μm of nickel. Pulsing current with a density 45-120 A/dm<sup>2</sup> allows to obtain solid iron coatings with microhardness 9 GPa and to obtain without porous copper coatings.

Применение нестационарных токовых нагрузок (периодический, импульсный, реверсный ток) в практике электроосаждения гальванических покрытий позволяет существенно увеличить число переменных факторов при ведении гальванических процессов и тем самым расширить возможности управления свойствами получаемых покрытий. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал как в области изучения процессов выделения металлов на периодических токах, так и создания аппаратуры для исследовательских целей и применения генерирующих устройств. Многочисленными исследованиями показано, что применение нестационарных токов позволяет в ряде случаев управлять преимущественной ориентацией и размером кристаллов, влиять на морфологию поверхности осадков и количество примесей в них, выход по току и соотношение компонентов в сплавах. Именно благодаря таким широким возможностям использование нестационарных токовых нагрузок нашло применение в промышленности. Однако механизм образования осадков с

теми или иными свойствами изучен пока недостаточно, и в подавляющем большинстве случаев подбор режимов осаждения осуществляется эмпирически [1-4].

В практике электроосаждения гальванических покрытий используются составы растворов, которые наряду с основным компонентом (соль металла), содержат различные добавки, выполняющие определенную роль: обеспечивать достаточную электрическую проводимость раствора, поддерживать необходимое значение рН, способствовать образованию гладких и блестящих покрытий. Добавки последнего типа в общем случае называются блескообразующими и, как правило, представляют собой сложные вещества органического происхождения, последующая утилизация которых из промывных вод представляет собой сложную и не всегда достаточно полно решаемую техническую задачу. Дополнительные сложности появляются и в том случае, если для получения блестящих покрытий требуется одновременное применение нескольких добавок различного типа, для которых неприменим единый метод их последующей утилизации или обезвреживания. Применение нестационарных режимов получения гальванических покрытий позволяет если не исключить использование поверхностно-активных веществ, то несколько уменьшить их содержание в растворе, поскольку импульсный ток выступает в качестве своеобразного блескообразователя, обеспечивающего необходимую поляризацию электрода за счет использования высоких амплитудных плотностей тока [5].

В настоящем сообщении приведены результаты экспериментального изучения возможности применения нестационарных токовых режимов для электроосаждения цинковых и никелевых покрытий, меднения стальной поверхности под цементацию, электролитического железнения.

Для поляризации образцов электродов током определенной формы в качестве источника применялся потенциостат типа ПИ-50-1 в комплекте с программатором напряжений ПР-8. Электроды помещались в соответствующие ячейки, в которых с помощью термостата типа У-2 поддерживалась необходимая рабочая температура.

Электроосаждение цинковых покрытий проводилось из цинкатного электролита, не содержащего блескообразующих добавок, в импульсном режиме электролиза с использованием сверхвысоких амплитуд тока. Цинкатные электролиты менее токсичны, чем цианистые, являются низкоконцентрированными по ионам цинка, а цинковые покрытия из них обладают более высокой коррозионной стойкостью по

сравнению с покрытиями, получаемыми из кислых и цианистых электролитов. Использование импульсного режима электролиза для осаждения цинковых покрытий из цинкатного электролита предполагало получение более коррозионностойких цинковых покрытий, как в случае использования импульсного тока для хлораммониевого электролита [5]. Ранее было показано, что в диапазоне плотностей тока в импульсе в пределах 30-100 А/дм<sup>2</sup>, времени импульса 0,2-1 мс, времени паузы 5 мс при температуре 18-20 °С получают блестящие цинковые покрытия при наличии в цинкатном электролите блескообразующей добавки Лимеда НБЦ. Полученные в таких режимах цинковые покрытия с последующим хроматированием обладали повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с хроматированными цинковыми покрытиями, полученными в стационарном режиме электролиза.

Для получения цинковых покрытий использовался цинкатный электролит состава (г/л) ZnO - 15, NaOH - 100. Постоянными параметрами являлись температура 18 - 20 °С и время импульса 0,5 мс, изменялись время паузы ( $t_n$ ) от 20 до 50 мс и плотность тока в импульсе ( $i_n$ ) в пределах 30-3000 А/дм<sup>2</sup>. При амплитуде импульсного тока 1800-2100 А/дм<sup>2</sup> получались светлые полублестящие цинковые покрытия. Соотношение анодной и катодной площадей составляло 50:1, анодная плотность тока не превышала 50 А/дм<sup>2</sup>. Образцы подвергались радужному хроматированию в растворе состава (г/л): HNO<sub>3</sub> - 4, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O - 10, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - 25.

Для оценки и сравнения коррозионной стойкости гальванических покрытий, полученных при различных условиях осаждения и имеющих схожий вид, был использован метод контактных токов [6, 7]. Этот метод позволяет количественно определить коррозионную стойкость металлических покрытий по величине коррозионного тока ( $i_{кор}$ ), возникающего в двухэлектродной системе металл основы - металл покрытия при наличии коррозионной среды в порах покрытия.

В таблице 1 даны условия получения светлых полублестящих цинковых покрытий и ток коррозии в системе сталь-цинк хроматированный. Сравнение коррозионной стойкости цинковых покрытий, полученных в изученном интервале плотностей тока из электролита, не содержащего блескообразующих добавок ( $i_{кор} = 9-25$  мкА/см<sup>2</sup>), с цинкованными покрытиями, полученными в интервале плотностей тока 30-100 А/дм<sup>2</sup> из цинкатного электролита с Лимедой НБЦ-К ( $i_{кор} = 3-1110$  мкА/см<sup>2</sup>), показывает, что первые менее коррозионностойкие. Вероятно, блескообразующая добавка Лимеда НБЦ-К играет определенную роль в повышении коррозионной стойкости цинковых покры-

тий. Как отмечается в работе [8], незначительное присутствие Лимеды НБЦ-К в цинковом покрытии способствует образованию при последующем хроматировании покрытий хроморганических соединений, которые ингибируют коррозионные процессы.

Таблица 1

Условия осаждения и коррозионная стойкость хроматированных цинковых покрытий на стали. Толщина покрытия 9 мкм, время импульса 0,5 мс

Плотность тока в импульсе, А/дм <sup>2</sup>	Время паузы, мс	Катодный выход по току ВТ <sub>к</sub> , %	Скорость осаждения, мкм/мин	Ток коррозии, мкА/см <sup>2</sup>
1800	20	17,1	2,14	25
1800	50	35,9	1,82	26
1900	20	25,1	3,31	19
1900	50	24,3	1,30	20
2000	20	7,8	1,08	17
2000	50	23,3	1,31	19
2100	20	7,4	1,08	9
2100	50	14,1	0,84	13

Таким образом, использование сверхвысоких амплитуд импульсного тока позволяет значительно ускорить процесс осаждения полублестящих коррозионностойких цинковых покрытий и использовать цинкатный электролит без блескообразующих добавок. Однако при использовании плотностей импульсного тока порядка 1800—2100 А/дм<sup>2</sup> с увеличением амплитуды тока уменьшается выход металла по току, что снижает скорость осаждения цинковых покрытий с 1,82 до 0,84 мкм/мин.

Для получения никелевых покрытий использовались ацетатно-хлоридный (г/л) (Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>×7H<sub>2</sub>O – 180-190; NiCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O – 30; MgSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O – 2,5, рН 5,5-6); сульфатно-хлоридный (NiSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O – 300; NiCl<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O – 60; Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> – 40; рН 4,5-5) электролиты никелирования. Никелевые аноды помещали в чехлы из хлориновой ткани.

Для импульсного режима электролиза с целью получения оптимальных параметров процесса проводилось планирование эксперимента. Постоянными параметрами являлись температура 18-20<sup>0</sup>С и

время паузы 20 мс. Время импульса ( $\tau_{и}$ ) и плотность тока ( $i_{и}$ ) изменялись соответственно от 0,2 до 1 мс и от 20 до 50 А/дм<sup>2</sup> для ацетатно-хлоридного электролита. Для каждого режима осаждения получали покрытия различной толщины (3, 5, 7 и 9 мкм). Контролируемыми параметрами были ток коррозии ( $i_{кор}$ ) системы сталь-никель, определяемый методом контактных токов, и пористость.

На основании экспериментальных данных получена зависимость коррозионной стойкости покрытия от параметров импульсного электролиза – плотности тока и длительности импульса. Наибольшей коррозионной стойкостью и минимальной пористостью обладают никелевые покрытия, полученные из ацетатно-хлоридного электролита при длительности импульса 0,5-0,6 мс и плотностях тока 65-100 А/дм<sup>2</sup>, и покрытия, полученные из сульфатно-хлоридного электролита при длительности импульса 0,6-0,7 мс и плотностях тока 35-40 А/дм<sup>2</sup>. В таблице 2 приведены результаты коррозионных испытаний никелевых покрытий, полученных при различных условиях осаждения. Во всех случаях более коррозионно-стойкие никелевые покрытия получают в импульсных режимах электролиза.

Таблица 2

**Коррозионная стойкость никелевых покрытий на стали**

Условия электролиза	Толщина покрытия $\delta$ , мкм	Ток коррозии $i_{кор}$ , мкА/см <sup>2</sup>	Пористость П, см <sup>2</sup>
Ацетатно-хлоридный электролит:			
$i=4$ А/дм <sup>2</sup> ; стационарный режим	9	20	12
$i_{и}=100$ А/дм <sup>2</sup> ; $\tau_{и}=0,5$ мс	9	9,1	0
$i_{и}=100$ А/дм <sup>2</sup> ; $\tau_{и}=0,5$ мс	5	17,5	5
$i_{и}=65$ А/дм <sup>2</sup> ; $\tau_{и}=0,5$ мс	9	11,5	0
$i_{и}=65$ А/дм <sup>2</sup> ; $\tau_{и}=0,5$ мс	5	19	4
Сульфатно-хлоридный электролит:			
$i=5$ А/дм <sup>2</sup> ; стационарный режим	9	18	9
$i_{и}=50$ А/дм <sup>2</sup> ; $\tau_{и}=0,5$ мс	9	9	0
$i_{и}=50$ А/дм <sup>2</sup> ; $\tau_{и}=0,5$ мс	7	16	0
Сульфатный электролит с ПАВ:			
$i=5$ А/дм <sup>2</sup> ; стационарный режим	7,5	17	18

Применение катодных импульсов тока большой амплитуды и малой продолжительности способствует образованию большого числа зародышей кристаллов и уменьшению их размеров, снижению пористости покрытия ввиду его слоистости [5], что, как подтверждается экспериментом, снижает пористость и повышает коррозионную стойкость никелевого покрытия. Кроме того, увеличение коррозионной стойкости никелевых покрытий, полученных в импульсном режиме электролиза, объясняется образованием более плотной, твердой и прочной структуры осадка с низкими внутренними напряжениями [5,9] и меньшим наводараживанием [5]. По внешнему виду никелевые покрытия являлись полублестящими при осаждении на нижнем пределе плотности импульсного тока и блестящими при осаждении на более высоких значениях импульсного тока. Очевидно [10], при импульсном электролизе роль блескообразователя выполняет образующийся и адсорбирующийся коллоидный гидроксид никеля особой структуры.

Таким образом, использование импульсного тока при осаждении никелевых покрытий из простого по составу и низкоконцентрированного ацетатно-хлоридного и не содержащего ПАВ сульфатно-хлоридного электролитов никелирования позволяет получать коррозионно-стойкие блестящие покрытия. Это дает возможность уменьшить толщину никелевого покрытия (при осаждении покрытий с толщиной 9 мкм и более) в 1,5—2,0 раза, сохранив коррозионную стойкость покрытия, получаемого при стационарном электролизе, сэкономить 8,9 г никеля с 1 м<sup>2</sup> покрытия при уменьшении его толщины на 1 мкм.

Процесс непосредственного меднения стальной поверхности возможен в случае применения щелочных электролитов (цианистых, пирофосфатных, этилендиаминовых), в которых ионы меди находятся в виде прочносвязанных комплексов определенного состава, что приводит к смещению стационарного потенциала медного электрода в электроотрицательную область и подавлению реакции контактного обмена. При протекании такой реакции осадок меди получается рыхлым, плохосцепленным с основой и затрудняет в последующем электроосаждение меди ровным беспористым слоем. При меднении стали с целью защиты определенных участков поверхности от цементации (насыщение поверхностного слоя углеродом в специальных условиях) основным требованием к покрытию является беспористость и высокая адгезия к основе, что при использовании цианистых электролитов достигается при толщине слоя меди 30-40 мкм и при использовании реверса тока (попеременное чередование катодного и анодного тока проходящего через поверхность образца). Допустимая плотность тока

в цианистых электролитах не превышает  $1 \text{ А/дм}^2$ , что требует значительных затрат времени для получения слоя меди отмеченной выше толщины. Кроме того, цианистые электролиты требуют высокой организации технологического процесса и эффективной системы очистки промывных вод вследствие высокой экологической опасности цианистых соединений [11,12].

В этом плане более предпочтительно использование пирофосфатных электролитов (на основе пирофосфата натрия или калия), которые практически не уступают цианистым по показателю рассеивающей способности и являются более простыми по составу и менее агрессивными [13]. При сравнении стоимостных показателей целесообразнее применение натрийпирофосфатных электролитов меднения, однако вследствие меньшей растворимости пирофосфата натрия производительность таких электролитов (по величине допустимой рабочей плотности тока) ниже, что предопределяет необходимость интенсификации процесса, например, применением нестационарного режима электролиза.

При меднении из электролита, содержащего в качестве комплексообразователя пирофосфат натрия, в импульсном режиме в качестве основных определяемых параметров являлись пористость покрытия и выход по току. Как следует из полученных данных, выход по току в процессе электроосаждения меди уменьшается с ростом амплитудной плотности тока от  $1$  до  $4 \text{ А/дм}^2$  и при уменьшении соотношения времени паузы к времени импульса. При этом наиболее оптимальным следует считать отношение  $t_{\text{н}}:t_{\text{п}}$  равным  $0,5$  при содержании в растворе  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  около  $50 \text{ г/л}$ . При этом соотношении при амплитудной плотности тока  $2-3 \text{ А/дм}^2$  выход по току составляет  $85-89\%$  и при толщине слоя меди  $10-12 \text{ мкм}$  покрытие оказывается практически беспористым. Необходимо также отметить, что для процесса меднения в пирофосфатных электролитах в импульсном режиме электролиза для получения практически беспористых покрытий с приемлемым выходом по току определяющей величиной является длительность бестоковой паузы, а не продолжительность импульса, что характерно для процессов, протекающих с концентрационной поляризацией.

Процесс электролитического железнения находит широкое применение в ремонтном производстве с целью восстановления изношенных поверхностей. Основным достоинством электролитического метода восстановления свойств поверхности методом железнения является возможность получения строго заданной толщины покрытия

что исключает необходимость проведения дополнительных операций обработки поверхности шлифование, полирование и т.д. [14]. Осажденное методом электролиза покрытие должно иметь высокую твердость и хорошее сцепление с основой. Среди электролитов, разработанных для процесса железнения, чаще всего применяются железохлоридные и железосульфатные. Растворы на основе хлорида железа характеризуются высокой агрессивностью и требуют поддержания в процессе работы высоких температур (75-85 °С). Железосульфатные растворы менее агрессивны, но и менее производительны вследствие меньшей растворимости сульфата железа (11) в кислых средах. Верхний диапазон плотностей тока составляет 12-15 А/дм<sup>2</sup> при рН растворов 1,6-2,2. Микротвердость получаемых осадков изменяется в пределах 1,5-6 ГПа и зависит от условий проведения процесса [15].

В общем случае, при электроосаждении металлов подгруппы железа лимитирующей является стадия переноса заряда. Применение импульсов тока прямоугольной формы позволяет проводить процесс практически в стационарных условиях, если верно выбрано соотношение между временем импульса и временем паузы. При изучении процесса электролитического железнения в импульсном режиме в соответствии с известными методиками [16] была оценена предельно допустимая длительность импульсов при данном токе, при которой не наблюдается потеря устойчивого плоского фронта роста осадков, приводящая к образованию игольчатых или дендритообразных кристаллов. Полученные расчетным путем данные свидетельствуют о том, что при увеличении времени импульса до 40-50 мсек должна усиливаться неравномерность роста осадка по толщине вследствие различия в концентрациях реагирующих частиц у поверхности электрода в начале импульса и к его концу на 55-60 %. Такое различие концентраций будет приводить к нарушению стационарности процесса и невозможности получения покрытий с заданными свойствами. Кроме того, поскольку процесс железнения сопровождается побочной реакцией выделения водорода, может достигаться существенное различие значений рН раствора в объеме и у поверхности электрода. При превышении некоторого критического предела в поверхностном слое возможен процесс образования основных железосодержащих соединений, которые, включаясь в катодный осадок, ухудшают его качество - появляется хрупкость, снижается прочность сцепления с покрываемой поверхностью [17]. Повышение кислотности раствора сверх некоторого значения также нецелесообразно, особенно при импульсных режимах электролиза с высокими амплитудными плотностями тока, вследствие



перераспределения парциальных скоростей выделения железа и водорода в пользу последнего.

Исходя из этих соображений, в ходе изучения закономерностей получения прочносцепленных железных покрытий соотношение импульса к паузе поддерживалось 10:1 при длительности импульса 10 мсек. Наличие паузы является обязательным условием, обеспечивающим выравнивание концентраций и поддержание процесса в условиях, приближающихся к стационарным. При проведении импульсного электролиза плотность тока изменялась в пределах от 30 до 120 А / дм<sup>2</sup> при указанном выше соотношении времени импульса к времени паузы.

При амплитудных плотностях тока до 45 А / дм<sup>2</sup> покрытие хорошего качества получено при рН раствора 1,5. При дальнейшем увеличении катодной амплитудной плотности тока при том же значении рН снижается прочность сцепления покрытия с основой и наблюдается независимость микротвердости вместо ожидаемого ее увеличения. Наиболее вероятное объяснение этому - включение в осадок основных солей железа, вероятность образования которых в таких условиях чрезвычайно велика. Понижение рН раствора до 1,3 не сказалось на выходе по току, но вызвало увеличение микротвердости покрытия. При повышении плотности тока до 60 А / дм<sup>2</sup> рН раствора необходимо снизить до 1,1. Дальнейшее снижение величины рН при одновременном повышении плотности тока приводит к заметному снижению выхода по току за счет преимущественного выделения водорода. Вместе с тем микротвердость покрытий закономерно возрастает от 4,9 до 9 ГПа с ростом плотности тока до 120 А / дм<sup>2</sup>.

В ходе осаждения на импульсном токе было отмечено, что электролит железнения гораздо дольше сохраняет прозрачность и первоначальную светло-зеленую окраску. Эти качественные признаки указывают на то, что в импульсе скорость накопления ионов железа (III) ниже, чем на постоянном токе. Анализ растворов на содержание ионов железа (III) подтвердил снижение скорости образования трехвалентных соединений, возможной причиной чего является реакция взаимодействия ионов железа (III) с адсорбированными поверхностью атомами водорода. Как показали проведенные исследования с помощью растрового электронного микроскопа (в лаборатории микроструктурного анализа БГТУ), с ростом плотности тока наблюдается образование на поверхности все более мелкой сетки трещин, что объясняет повышение микротвердости поверхности при увеличении плотности тока.

Таким образом, соответствующим подбором параметром импульсного электролиза возможно изменение свойств покрываемой поверхности с целью придания ей повышенной микротвердости, более высокой коррозионной стойкости, беспористости или улучшенного декоративного вида.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А. и др. Нестационарный электролиз.- Волгоград :Нижне -Волжск. изд.,1972.
2. Бахвалов Г.Г. Новая технология электроосаждения металлов.- М.: Металлургия, 1966.
3. Коломбини К. Применение импульсных источников тока при твердом хромировании // Гальванотехника и обработка поверхности .-1992.-Т.2, 3.-С.58-62.
4. Сафронов А.И. Выпрямители серии В-ТПЕ и В-ТПВ для питания гальванических ванн и оборудования электрохимической очистки сточных вод // Гальванотехника и обработка поверхности .- 1992.-Т.2, 5-6.-С.65-72.
5. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз.- Киев :Навукова думка,1989.
6. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В. О механизме действия коррозионных элементов в катодных гальванических покрытиях // Коррозия и защита металлов .1970.-С.97-101.
7. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В. Методика определения защитных свойств и пористости гальванических покрытий //Завод. лаб. – 1969.-Т.35,№11- С.1359-1363.
8. Окулов В.В. О коррозионной стойкости цинковых покрытий // Гальванотехника и обработка поверхности.-1993.-Т.2,№4- С.19-22.
9. Костин Н.А. Принципы оценки параметров импульсного тока при электроосаждении металлов // Электрохимия.-1991.-Т.26,№5-С.605-612.
10. Коллиа С., Котзиа Ф., Спиррелис Н. Электроосаждение блестящих никелевых покрытий с использованием реверсивного импульсного тока //Гальванотехника и обработка поверхности.- 1992.-Т.1,№5-6.-С.23-26.
11. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электрохимические и химические покрытия.- Л.:Химия,1990.-С.287.
12. Гальванотехника / Под ред. А.М.Гинберга . - М.: Металлургия, 1987. - С.170-179.

13. Пурин Б.А. Электроосаждение металлов из пиррофосфатных электролитов. - Рига:Зинанте, 1975.-С.196.
14. Митряков А.В. Получение прочносцепляющихся электрохимических железных покрытий. - Изд-во Саратовского университета, 1985.
15. Петров Ю.Н., Баданова Ж.И., Ануреева Л.И. Электролиты железнения в гальванотехнике.-Кишинев, 1989.
16. Полукаров Ю.М., Гринина В.В. Электроосаждение металлов с использованием периодических токов и одиночных импульсов //Итоги науки и техники. Электрохимия. -1985.-Т.22.-С.3-53.
17. Электролитическое осаждение железа / Под ред. Г .И. Зайдмана-Кишинев, 1990.-С.194.

УДК 541.135:541.138.2

А. А. Черник, ассистент;  
И. М. Жарский, профессор

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОЗОНА

The influence of anode potential on a total speeds of anodic processes from the electrolysis of sulphuric, perchloric, phosphoric acids and chromic anhydride solutions shows that the kinetics of processes depends from an anode potential which is determining by nature and properties of reaction particles. Influence of an anode potential on selectivity of process of ozone formation illustrates that there are some extreme values of ozone yields on curves of ozone current efficiency vs. anode potential for the electrolysis of various acids. There are two maxima of ozone current efficiency, observable in all investigated systems. As we believe it is stipulated of participation of various particles in this process. A molecules of a water are such particles in the field of potentials of 1st maximum of ozone current efficiency. The formation of adsorbed ozonide-radicals on a surface is probably occurred. This radicals desorption from an electrode surface is accompanied by formation of ozone. The products of the discharge of anions witch are chemisorbed on the electrode surface take part in anod process of ozone formation in the range of potentials of 2nd maxima, for example it is  $\text{ClO}_4^-$  radicals for perchloric acid,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  - for sulphuric acid. This radicals are donors of the third oxygen atom in  $[\text{OO}]_{\text{ads}}$  radical. A number of experimental data testifies for the benefit of the stated assumption. At first the ozone current efficiency increases with decrease of concentration of  $\text{HClO}_4$  at potential of the first maximum in the solution of perchloric acid. Time dependencies