

Таким образом, введение в этилендиаминовый электролит меднения добавки УДА способствует снижению пористости покрытий. При увеличении концентрации УДА в электролите наблюдается уменьшение коррозионных токов. Исходя из микрофотографий образцов, можно сделать предположение о увеличении количества вкрапляемых частиц УДА в структуру покрытия при увеличении их концентрации в электролите.

Литература

1. Буркат, Г. К. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике / Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов. – СПб.: Специальное конструкторско-технологическое бюро "Технолог" Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

2. Долматов, В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение / В. Ю. Долматов. – СПб.: НПО «Профессионал», 2011, – 536 с.: ил., цв.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРТОВАНАДАТА ВИСМУТА

Д. С. Харитонов, Е. В. Крышилович

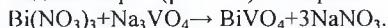
Научный руководитель доц. Курило И. И.

УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)

Введение. Одним из способов защиты металлов от коррозии является покрытие лаками, красками и эмалями, декоративные и ингибирующие свойства которых во многом зависят от свойств компонентов, применяемых при их изготовлении. В настоящее время активно развивается направление синтеза экологически безопасных пигментов для лакокрасочной промышленности на основе ортованадата висмута, который может служить заменой желтым пигментам, содержащим соединения свинца и хрома. Однако в литературе практически отсутствуют данные о физико-химических свойствах данного соединения, обеспечивающих его использование в качестве пигмента для изготовления лакокрасочных материалов, устойчивых в кислых средах.

Целью работы было изучение размерно-морфологических свойств, растворимости в воде и растворах кислот ортованадата висмута, синтезированного сольвотермическим методом, а также колористических характеристик лакокрасочных покрытий на его основе.

Экспериментальная часть. Синтез ортованадата висмута осуществляли из реактивов марки х.ч. с использованием в качестве прекурсоров водных растворов ортованадата натрия ($\text{pH} \approx 13$) и нитрата висмута ($\text{pH} \approx 1$) [1] по реакции:



В результате синтеза был получен порошок ярко-желтого цвета, с размером частиц от 0,1 до 10 мкм (рис. 1). Определение цветовых характеристик лакокрасочного покрытия на основе синтезированного пигмента, нанесенного на подложку из стали марки 8кп, проводили в цветовой модели Lab с помощью спектрофотометра ColorDialog II. Исследования показали, что оптическая плотность покрытия толщиной 30 мкм составляет 0,53 Б, а координаты цвета покрытия в системе Lab: $L = 76,06$; $a = 7,58$; $b = 79,1$ (координаты цвета стальной подложки: $L = 59,15$; $a = -1,05$; $b = -6,43$), что соответствует цвету 7406С каталога Pantone.

Для изучения химической устойчивости синтезированного ортованадата висмута была изучена его растворимость в воде, а также растворах соляной и азотной кислот.

Проведенные исследования показали, что растворимость BiVO_4 в воде при 20 °С составляет 0,132 г/л.

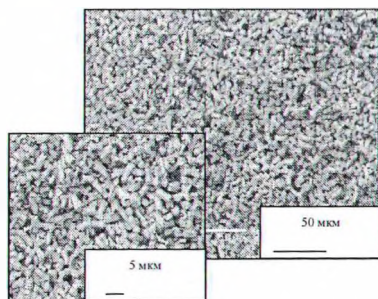
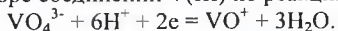


Рисунок 1. Електронно-мікроскопічна фотографія ортованадата висмута

При увеличении содержания азотной кислоты в растворе до 25-30% растворимость ортованадата висмута монотонно растет до 10 г/л (рис. 2а). При более высоких концентрациях азотной кислоты наблюдается резкое увеличение растворимости BiVO_4 , что, возможно, объясняется его окислением. При концентрации HNO_3 равной 63%, растворимость BiVO_4 достигает 68,2 г/л. При этом раствор окрашивается в оранжевый цвет, что можно объяснить образованием в растворе поливанадатов различного состава, а также пероксоединений ванадия.

При содержании соляной кислоты в растворе менее 1% растворимость ортованадата висмута мало отличается от его растворимости в воде (рис. 2б). Значительный рост растворимости BiVO_4 наблюдается при увеличении концентрации соляной кислоты более 5%, что объясняется протеканием окислительно-восстановительных процессов с участием хлорид-ионов и образованием более растворимых соединений ванадия (III, IV). При концентрациях кислоты выше 20% окраска раствора становится зеленой, что может свидетельствовать об образовании в растворе соединений V(III) по реакции:



Максимальное значение растворимости BiVO_4 достигается в 36%-ном растворе HCl и составляет 100,3 г/л.

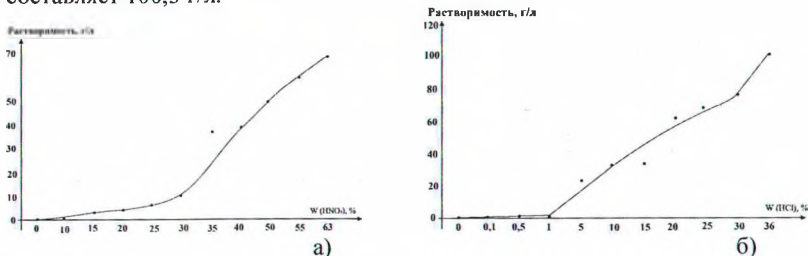


Рисунок 2. Растворимость ортованадата висмута в азотной кислоте (а) и соляной кислоте (б). Температура 20 °С

Таким образом, проведенные исследования показали, что синтезированный ортованадат висмута имеет размер частиц менее 10 мкм, малорастворим в воде, химически устойчив в растворах с низким содержанием кислот, что отвечает требованиям, предъявляемым к пигментам, применяемым в лакокрасочной промышленности. Полученные колористические характеристики лакокрасочного материала на основе синтезированного ортованадата висмута показали, что покрытие

имеет насыщенный яркий желтый цвет и может служить альтернативной заменой токсичным пигментам на основе соединений свинца и хрома.

Литература.

1. Опимах, О. В. Механизм структурообразования ортованадата висмута при сольвогермическом синтезе / О. В. Опимах, И. И. Курило, И. М. Жарский // Неорганические материалы. – Москва, 2014. – № 4. – с. 1–5.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ PbO_2 АНОДОВ

Магамедова А. Ш., Шмычкова О. Б., Лукьяненко Т. В.

Научный руководитель д.х.н., проф. Величенко А. Б.

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»
(г. Днепрпетровск)*

Одним из перспективных анодных материалов является диоксид свинца, который благодаря удовлетворительной коррозионной стойкости, низкой стоимости и высокой электрокаталитической активности по отношению к реакциям, протекающим при высоких анодных потенциалах с участием кислородсодержащих радикалов, находит широкое применение в различных электрохимических технологиях. Материалы на основе диоксида свинца, получают путем электроосаждения из перхлоратных, ацетатных, борфторидных, плюмбатных, нитратных и метансульфонатных электролитов. Необходимо отметить, что только в последнем случае существует практическая возможность получения осадков большой толщины (до 2 мм) с низкими внутренними напряжениями и высокой стабильностью в процессах длительного электролиза.

При этом значительный интерес для исследования представляют модифицированные ионными добавками диоксидно-свинцовые электроды, поскольку при сохранении базовых свойств PbO_2 их каталитическая активность может изменяться в широких пределах. Особое внимание следует уделить ионным добавкам в высоких (по сравнению с местами катионных вакансий диоксида свинца, в которых стандартно локализованы ионы Pb^{2+}) степенях окисления +3 и +4. Как известно, на поверхности диоксида свинца локализованы две зоны: гидратированная, состоящая из ионов Pb^{2+} , ассоциированных с соответствующим количеством гидроксил-ионов, и кристаллическая, в которой ионы Pb^{4+} в узлах кристаллической решетки связаны с ионами кислорода O^{2-} . Замена ионов свинца как в гидратированной, так и в кристаллической зонах, вызовет не только изменение количества кислородсодержащих частиц в каждой из зон, но и их энергий связи, что в свою очередь, приведет к изменению электрокаталитической активности материала.

В данной работе исследовали электрокаталитическую активность модифицированных PbO_2 -анодов по отношению к реакциям, протекающим с переносом кислорода. Покрытия были получены электроосаждением из метансульфонатных электролитов, дополнительно содержащих ионные добавки Bi^{3+} , Ce^{4+} , Su^{4+} , $[NiF_6]^{2-}$, $[SnF_6]^{2-}$.

Процесс окисления органических веществ не обязательно является прямым электрохимическим. Довольно высока вероятность, когда он является вторичным химическим и протекает за счет окислителей, образующихся в первичной электрохимической реакции, например, образования гидроксил-радикалов. Следует отметить, что не всегда учитывается тот факт, что реакция выделения кислорода на электроде протекает параллельно другим реакциям с переносом кислорода, таким как окисление органических и неорганических соединений, которые не обязательно реализуются независимо друг от друга. В этих процессах участвуют короткоживущие