

546
М33

Учреждение образования
"БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ"

УДК 546.28:541.135.5+138.2

МАТВЕЙКО
Николай Петрович

**СИНТЕЗ
ВЫСОКОАКТИВНЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ
ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
БИСИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Минск 2004

Работа выполнена в учреждении образования "Белорусский государственный технологический университет"

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор, зам. директора Института общей и неорганической химии НАН Беларуси А.И.Кулак

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Белорусского государственного университета В.В.Паньков

доктор технических наук, заместитель проректора по научной работе Белорусского национального технического университета А.С.Калининченко

Оппонирующая организация Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (кафедра химии).

Защита состоится 16 февраля 2005 г. в 14.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д.02.08.03 в УО "Белорусский государственный технологический университет по адресу: 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, корпус № 4, ауд. 240.

Телефон ученого секретаря совета: 227-43-08. Просьба отзывы на автореферат присылать в двух экземплярах, заверенных печатью, по адресу: 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, ученому секретарю совета по защите диссертаций Д.02.08.03.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УО "Белорусский государственный технологический университет".

Автореферат разослан «27» декабря 2004 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
кандидат технических наук



С.А.Гайленич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Актуальность темы диссертации определяется значительным интересом, проявляемым к высокоактивным, коррозионно-стойким электродным материалам, применяемым в электрохимических процессах получения водорода, как при прямом разложении воды, так и при ее разложении с помощью смешанного иодид-иодатного термоэлектрохимического цикла; при создании водородно-хлорных и водородно-бромных регенеративных электрохимических генераторов тока; при производстве хлора и иодата калия.

Проблема разработки электродных (особенно анодных) материалов, обладающих высокой коррозионной устойчивостью и активностью для названных электрохимических процессов, является до настоящего времени полностью не решенной. К одному из способов создания таких электродов относится активизация материала, стойкого в условиях протекания электродных реакций, но не обладающего каталитической активностью, путем модификации электродов определенным количеством веществ иной природы, чем основа (например, благородными металлами или углеродом). В этой связи актуальным является изучение возможности синтеза электродных материалов на основе бисилицидов d-элементов Периодической системы Д.И. Менделеева и графита.

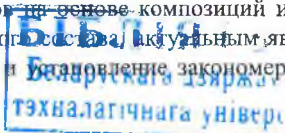
Бисилициды d-элементов представляют собой соединения металлов с кремнием и относятся к классу металлоподобных силицидов. Они характеризуются высокой электропроводностью, химической инертностью и высокой коррозионной устойчивостью, обусловленной большим содержанием кремния. На поверхности бисилицидов при воздействии внешней среды образуются прочные оксидные пленки, основной составляющей которых является оксид (в виде SiO_2). Такая пленка не взаимодействует со многими химическими веществами, препятствует проникновению к поверхности силицида агрессивных компонентов внешней среды и делает бисилициды d-элементов химически инертными к большинству реагентов. Однако эта пленка имеет высокое электрическое сопротивление, что затрудняет или препятствует протеканию на ее поверхности электрохимических процессов.

В этой связи актуальным является установление закономерностей влияния содержания вводимого углерода на активность и коррозионную устойчивость бисилицидных электродных материалов и выявление составов электродных материалов, обладающих высокой активностью и коррозионной устойчивостью в процессах электрохимического получения водорода, хлора и иодата калия.

Актуальным также является разработка методов модификации поверхности переходных металлов кремнием и углеродом с целью синтеза поверхностного композита активного и коррозионноустойчивого в процессах электрохимического выделения водорода, хлора и окисления иодида калия до иодата калия.

Поскольку в диссертационной работе впервые проводится систематическое изучение электродных материалов на основе композиций из бисилицидов переходных металлов и углерода разного состава, актуальным является определение электрохимических параметров и установление закономерности протекания

646ap



ния процессов катодного выделения водорода, анодного выделения хлора и анодного получения иодата калия на указанных электродах.

Актуальность диссертационной работы весьма существенна для Республики Беларусь в связи с проблемой энергоснабжения и возможностью использования разработанных электродных материалов при получении водорода как энергоносителя в водородной энергетике и для его локального применения.

Постановка данной работы актуальна для нашей республики, как в теоретическом, так и практическом отношении с точки зрения уменьшения иододефицита за счет введения в корма для животных и продукты питания добавок иодата калия, получаемого электрохимическим способом с использованием разработанных электродных материалов.

Связь работы с крупными научными программами и темами. Диссертационная работа выполнялась в рамках госбюджетных НИР «Развитие физико-химических методов установления состава, структуры и количественного определения неорганических веществ» (№ гос. рег. 81028450, 1981-1985 г.), «Разработка электрохимических способов получения окислителей с целью их использования в органическом синтезе» (№ гос. рег. 19942178, 1991-1995 г.); в рамках научных тем республиканского значения ГБ № 91-43 «Разработать научные основы и технологические принципы создания приборных структур твердотельной электроники, улучшения эксплуатационных характеристик конструктивных материалов с использованием высокоинтенсивных ионных пучков» (№ гос. рег. 01910018339, 1994767, 1991-1995), БС № 93-106 «Разработать многоцелевые коррозионноустойчивые электроды для электрохимических процессов» (№ гос. рег. 1994792, 1993-1995); ХД № 1251 «Разработка электродных материалов для получения водорода в замкнутых циклах разложения воды» (№ гос. рег. 81032350, 1981 г.); ХД № 1370 «Разработка электродных материалов для получения водорода в замкнутых циклах разложения воды М-5 с целью производства белковой кормовой массы» (№ гос. рег. 01827006993, 1982-1984 г.).

Цель и задачи исследований. Целью работы являлась разработка нового класса высокоактивных и коррозионноустойчивых композиционных электродных материалов на основе бисилицидов переходных металлов и углерода и систематические исследования их электрофизических, коррозионных и электрохимических свойств.

Для достижения поставленной цели в рамках диссертационной работы необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать методологические подходы к синтезу электродных материалов на основе бисилицидов переходных металлов и оптимизировать условия их получения (давление прессования, состав газовой смеси, температуру и время термической обработки).

2. Разработать метод модификации поверхности переходных металлов кремнием и углеродом с целью синтеза поверхностного композита активного и коррозионноустойчивого в процессах электрохимического выделения хлора, водорода и окисления иодида калия до иодата калия.

3. Изучить физико-химические, электрофизические, коррозионные и электрохимические свойства полученных электродных материалов:

- пористость электродных материалов, полученных прессованием и спеканием смеси порошков бисилицидов металлов и графита;
- электрическую проводимость электродных материалов из композиций бисилицидов переходных металлов и углерода;
- коррозионную устойчивость в процессах анодного выделения хлора и получения иодата калия, определив оптимальные составы электродных материалов;
- электрохимическую активность электродных материалов в процессах анодного выделения хлора, катодного выделения водорода и анодного окисления иодида калия до иодата калия в зависимости от состава электродного материала, состава активного слоя на поверхности металла и условий электролиза;
- кинетические закономерности протекания указанных процессов с целью определения их основных электрохимических параметров и механизма процессов.

4. Выявить пути практического использования результатов исследований.

Объект и предмет исследования. В качестве объектов исследования в диссертационной работе рассматривался широкий круг композиций бисилицидов d-элементов и углерода.

Предмет исследования – фазовые, структурные, электрофизические, коррозионные и электрохимические свойства электродных материалов в зависимости от состава электрода, температуры, состава электролита и природы электрохимической реакции.

Методология и методы проведения исследования. Использование для создания электродных материалов бисилицидов d-элементов IV–VI и подгруппы железа Периодической системы элементов Д.И. Менделеева обусловлено сочетанием у таких соединений высокой электропроводности (подобно типичным металлам) и исключительно низкой химической активности, связанной с образованием на поверхности пассивной пленки оксида кремния. Выбор углерода в качестве модифицирующего компонента мотивировался нами тем, что углеродные материалы обладают высокой электропроводностью, хорошей коррозионной устойчивостью, низкой стоимостью, что подтверждается использованием электрода из графита для ряда электрохимических процессов.

Синтез композиционных электродных материалов осуществляли из смеси порошков бисилицидов d-элементов и графита карандашного марки ЗКБ методом прессования и последующей термической обработки в токе инертного газа или водорода с применением специально изготовленного кварцевого реактора, снабженного водным затвором.

Синтез активных слоев на поверхности переходных металлов проводили термодиффузионным методом в контакте с порошками кремния металлического марки КП-1 и графита карандашного марки ЗКБ с использованием контейнера из жаропрочной стали и высокотемпературной печи марки СНОЛ-1,6.2,5.1/9-И4.

Толщину активных слоев, сформированных на поверхности переходных металлов, контролировали с помощью оптического металлографического микроскопа марки «Neophot» по срезу образца, отшлифованному алмазной пастой.

Для установления фазового состава композиционных электродных материалов и сформированных активных слоев на поверхности переходных металлов был использован рентгенофазовый анализ с помощью установки ДРОИ-3.0 на медном K_{α} -излучении с монохроматором.

Состав сформированных на поверхности переходных металлов активных слоев изучен методом Оже-спектроскопии с использованием сканирующего Оже-микронзонда *PHI-660 (Perkin Elmer, США)*, а структура слоев – электронно-микроскопическим методом с использованием растрового микроскопа РЭМ-100.

Для определения объемной пористости композиционных электродных материалов были использованы гравиметрические измерения в воде и на воздухе.

Удельное электрическое сопротивление электродных материалов исследовалось на цилиндрических образцах в специально изготовленной для этого ячейке с помощью моста постоянного тока марки МО-61.

Коррозионная устойчивость композиционных электродных материалов в процессах анодного получения хлора и иодата калия изучалась гравиметрическим методом, а также методом фотоколориметрического определения содержания металлов в растворе с использованием фотоэлектродколориметра типа КФК.

Электрохимические характеристики электродных материалов определены потенциодинамическим методом с помощью потенциостата марки ПИ -50-1-1.

Основные параметры электрохимических процессов анодного выделения хлора, анодного окисления иодида калия до иодата калия и катодного выделения водорода рассчитывали из зависимостей, полученных путем усреднения четырех квазистационарных поляризационных кривых зарегистрированных с помощью потенциостата ПИ -50-1-1.

Относительная погрешность полученных результатов не превышает 5 %.

Научная новизна и значимость полученных результатов.

Разработан новый класс композиционных электродных материалов с использованием бисилицидов d-элементов и углерода, имеющих высокую электропроводность, активность и коррозионную устойчивость в процессах получения хлора, водорода и иодата калия.

На основании экспериментального изучения влияния давления прессования, природы газовой среды, температуры и времени обработки на электрофизические, коррозионные и электрохимические свойства композиций бисилицидов d-элементов и углерода впервые установлено, что синтез электродных материалов, обладающих высокой электропроводностью, коррозионной устойчивостью и активностью в процессах анодного выделения хлора, катодного выделения водорода и анодного окисления иодида калия до иодата калия протекает при проведении прессования под давлением 500 МПа порошков исходных реагентов и термической обработке в атмосфере аргона при температуре 1000-1200°C в течение 5-6 ч. •

Разработан метод модификации поверхности переходных металлов путем последовательного термодиффузионного насыщения углеродом и кремнием при температуре 950-1150°C, при котором происходит синтез поверхностного композита, содержащего смесь силицида и карбида соответствующего металла, карбида кремния и графита, который обладает высокой активностью и является

коррозионноустойчивым в процессах электрохимического получения хлора, водорода и иодата калия.

Впервые установлено, что электродные материалы на основе композиций порошков бисилицидов металлов и графита после термической обработки при температуре 1000–1200°С в течение 5–6 ч сохраняют исходные фазы - бисилицид соответствующего металла и графит, а также содержат 5–7 мас. % силицидов, обедненных кремнием, и карбида металла, которые расположены по границе зерен, что обеспечивает высокую электропроводность материалов. Установлено, что композиты, сформированные на поверхности переходных металлов при температуре 950–1150°С последовательным диффузионным насыщением в контакте с порошками графита, кремния, графита, содержат фазы силицидов соответствующего металла (MeSi_2 , Me_3Si_3), карбида кремния, карбида металла и графита, благодаря чему обеспечивается их высокая активность и коррозионная устойчивость в процессах электрохимического получения хлора, водорода и иодата калия.

Впервые изучены электрофизические свойства композиционных материалов на основе порошков бисилицидов металлов и графита. Установлено, что для композитных систем на основе силицидов TiSi_2 , MoSi_2 , имеющих электрическое сопротивление меньше, чем у графита, удельное электрическое сопротивление возрастает с увеличением содержания углерода, а для систем на основе силицидов HfSi_2 , CrSi_2 , NiSi_2 , FeSi_2 , TaSi_2 , имеющих сопротивление больше, чем у графита, — уменьшается. Удельное электрическое сопротивление композитных систем на основе силицидов WSi_2 , VSi_2 , CoSi_2 , имеющих практически одинаковое с графитом сопротивление, не зависит от содержания углерода. Для систем углерод- ZrSi_2 и углерод- NbSi_2 зависимость электрического сопротивления от состава описывается кривой с максимумом при 60 и 10 мас. % углерода соответственно, что объясняется симбатным изменением объемной пористости. В целом, удельное электрическое сопротивление композиционных материалов на основе бисилицидов переходных металлов не превышает $0,6 \cdot 10^2$ Ом·м, т.е. является незначительным и свидетельствует о принципиальной возможности их использования в качестве электродных материалов.

Удельное электрическое сопротивление материалов на основе углерода и нитрида, борида, карбида кремния, уменьшается с увеличением содержания в них углерода и становится незначительным лишь для композитных систем, содержащих 40 и более мас.% углерода ($2,1\text{--}0,9 \cdot 10^{-3}$ Ом·м), что открывает перспективы для их использования в качестве электродных материалов.

Впервые при изучении процессов анодного окисления хлорид- и иодид-ионов определена коррозионная устойчивость композиционных электродных материалов на основе бисилицидов металлов. Выявлено, что эта характеристика практически не зависит от температуры электролита в интервале 20–80°С, и в 5–10 раз ниже при анодном окислении хлорид-ионов, по сравнению с процессом анодного окисления иодид-ионов, что объясняется окислением углеродной составляющей материала кислородом, выделяющимся одновременно с основным продуктом хлором. Показано, что коррозионная устойчивость материалов в этих

процессах возрастает с увеличением содержания в них бисилицида металла и уменьшением пористости.

Установлено, что коррозионная устойчивость наиболее активных композиционных материалов на основе бисилицидов переходных металлов в процессе выделения хлора соизмерима с устойчивостью в этом процессе дорогостоящих оксидных рутениево-титановых анодов (ОРТА) и значительно (в 4–9 раз) выше устойчивости широко применяемых для получения хлора и иодата калия анодов из графита. Это свидетельствует о перспективности использования разработанных композиционных материалов в электрохимических процессах получения хлора и иодата калия.

Впервые определены характеристики и изучен механизм протекания электрохимических процессов выделения хлора и водорода и окисления иодида калия до иодата калия на композиционных материалах с использованием бисилицидов переходных металлов. Выявлено, что максимальная активность электродных материалов наблюдается при содержании в них 5–40 мас. % углерода в зависимости от природы электрохимической реакции, в которой используется соответствующий электрод.

Показано, что активность электродов из титана, ниобия, молибдена и никеля, модифицированных кремнием и углеродом в процессе катодного выделения водорода определяется преимущественно электрокаталитической активностью металлической основы, а в процессах анодного окисления хлорид- и иодид-ионов зависит от последовательности модификации поверхности.

Установлено, что на значения плотности токов обмена, порядков реакций и энергии активации всех процессов существенное влияние оказывает присутствующая на поверхности электродов пленка диоксида кремния, для преодоления электрического сопротивления которой требуется дополнительная поляризация. Показано, что процесс анодного выделения хлора на исследованных электродах лимитируется стадией переноса заряда (разряд ионов хлора при малой поляризации и электрохимическая десорбция хлора при значительной поляризации). Катодное выделение водорода при небольшой поляризации определяется кинетикой процесса; его лимитирующей стадией является разряд ионов гидроксония и молекул воды. При значительной поляризации электрода на кинетику выделения водорода существенное влияние оказывает диффузия ионов гидроксония к его поверхности, которая в большинстве случаев становится лимитирующей стадией всего процесса. Анодное окисление иодида калия до иодата калия при небольшой поляризации электрода определяется главным образом кинетикой процесса, а при значительной поляризации процесс лимитируется диффузией иодид-ионов к тем участкам поверхности, где адсорбированы гидроксид-ионы.

Практическая значимость полученных результатов.

Разработанные физико-химические основы синтеза, установленные закономерности зависимости электропроводности, активности и коррозионной устойчивости от состава композиционных материалов, природы исходного компонента и модификаторов легли в основу создания новых материалов и электродов для использования в коммунальном хозяйстве, дорожном строительстве и медицине.

Результаты исследований внедрены на УП «Жодиноский водоканал» и РУП «Молодеченское жилищно-коммунальное хозяйство» (акты внедрения). Создано устройство для очистки фильтровой трубы водозаборной скважины от колюще-материрующих осадков (А.С.СССР №№ 977712, 1051992), с применением электродов, обладающих высокой активностью и коррозионной устойчивостью, которое имеет небольшие габариты и высокую удельную производительность по газовой смеси. Это обеспечивает возможность проведения работ в автономном режиме без извлечения скважинного устройства на поверхность для перезарядки, что позволяет существенно повысить производительность труда при ремонте скважин.

Результаты исследований внедрены на УП «Технопарк БНТУ «Метолит» (акт внедрения). При эксплуатации установки для электрохимического получения дезинфицирующих растворов, применяемых взамен импортных для дезинфекции выпускаемых на предприятии медицинского инструмента, имплантантов и эндопротезов благодаря повышенной коррозионной стойкости электродов на основе бисилицидов металлов увеличен ресурс их работы в 2 раза, при этом выход по току дезинфицирующего раствора гипохлорита натрия составляет 95 %.

Полученные в диссертационной работе результаты теоретических и экспериментальных исследований внедрены на РУП «БелдорНИИ» (акт внедрения). Электролизная установка для активации вяжущих материалов (А.С.СССР № 1128637), созданная в «БелдорНИИ», позволяет обрабатывать битум взрывами водородно-кислородной смеси, что приводит к его более прочному сцеплению с минеральным материалом и обеспечивает более высокий коэффициент длительной водостойкости асфальтобетона, чем у аналогичного дорожно-строительного материала, приготовленного на электрогидравлически активированном битуме.

Разработанные в диссертационной работе электродные материалы (А.С.СССР № 1675390) внедрены на РУП «БелдорНИИ» для изготовления установки по очистке фосфогипса с помощью электролиза (акт внедрения). Высокая коррозионная стойкость электродов позволила получить чистый фосфогипс и использовать его в качестве минерального порошка в составе асфальтобетона.

Результаты исследований по теме диссертации внедрены в учебный процесс в Белорусском государственном технологическом университете и используются при чтении лекций, выполнении дипломных проектов и подготовке аспирантов (акт внедрения).

Практическое значение имеют также разработанные в рамках диссертационной работы новые электродные материалы с высокой активностью и коррозионной устойчивостью в процессах получения водорода и иодата калия, приоритет которых подтвержден рядом авторских свидетельств (А.С.СССР №№ 819222, 990876, 1032045, 1096307, 1186700, 1220385, 1366555, 1527322, 1628560).

Результаты исследований, полученные в диссертационной работе, использованы при разработке установок локального получения водорода, с помощью которых предлагается готовить асфальтобетонную, битумноминеральную и бетонную смеси, упрочнять слои грунта, формировать строительные изделия, погружать полые сваи в грунт (А.С.СССР №№ 1120694, 1126009, 1215322, 1384565, 1241730, 1347314, 1491071).

Важное практическое значение имеют разработанные в рамках диссертационной работы способы получения водорода в термоэлектрохимическом цикле с использованием синтезированных электродных материалов, приоритет которых также подтвержден авторскими свидетельствами СССР №№ 1107585, 1153580.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Новый класс композиционных электродных материалов на основе бисилицидов переходных металлов и углерода и разработанные условия их синтеза.
2. Метод модификации поверхности переходных металлов кремнием и углеродом с целью синтеза поверхностного композита активного и коррозионноустойчивого в процессах электрохимического получения хлора, водорода и иодата калия.
3. Экспериментальное обоснование состава электродных материалов, обладающих высокой коррозионной устойчивостью в процессах анодного получения хлора и иодата калия.
4. Экспериментальное обоснование состава электродных материалов, обладающих высокой активностью в процессах получения хлора, водорода и иодата калия.
5. Экспериментально установленные электрохимические параметры процессов анодного выделения хлора, катодного выделения водорода и анодного получения иодата калия на композиционных электродных материалах из бисилицидов переходных металлов.
6. Кинетика и механизмы протекания электрохимических процессов выделения хлора, водорода, а также процесса окисления иодида калия до иодата калия на изученных электродных материалах.

Личный вклад соискателя. Личный вклад соискателя заключается в обосновании использования для синтеза электродных материалов бисилицидов переходных металлов и углерода, в постановке цели и задач исследований, практическом выполнении исследований, анализе, интерпретации и обобщении экспериментальных результатов, формулировке выводов, вытекающих из теоретических и экспериментальных исследований. Автор работы непосредственно готовил к опубликованию результаты исследований в виде рукописей статей, тезисов докладов и заявок на изобретения. Исследования ионно-имплантированных электродных материалов были проведены в сотрудничестве с В.В. Поплавским. Рентгенофазовые и структурные исследования электродных материалов выполнены в сотрудничестве с В.Н. Ягловым и Г.А. Реут. Участие других соавторов публикаций заключалось в выполнении части эксперимента и совместном обсуждении результатов.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований, выполненных в рамках диссертационной работы, докладывались на 5-ом Всесоюзном симпозиуме «Двойной электрический слой и адсорбция на твердых электродах» (Тарту 1978 г.), на научно-технической конференции ЦО «Союзуглерод» (Москва 1979 г.), на 5-ом Всесоюзном совещании «Малоизвестные аноды и применение их в электрохимических процессах» (Москва 1984 г.), на VII Всесоюзной конференции по электрохимии (Черновцы 1988 г.), на научно-

технической конференции «Коррозия и защита металлов» (Минск 1988 г.), на 2-ой Всесоюзной конференции «Ионно-лучевая модификация материалов» (Жаунас 1989 г.), на XXIII семинаре по диффузионному насыщению и защитному покрытию (Ивано-Франковск 1990 г.), на семинаре по состоянию и совершенствованию методов электрохимической защиты оборудования, сооружений и трубопроводов «Коррозия-90» (Куйбышев 1990 г.), на Межреспубликанской научно-технической конференции «Прогрессивные технологии электрохимической обработки металла и экологии гальванического производства» (Волгоград 1990 г.), на XI Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Москва 1993 г.), на 2-ой Республиканской научно-технической конференции «Современные материалы, оборудование и технологии управления и восстановления деталей машин» (Новополоцк 1995 г.), на IV Всероссийской конференции «Модификация свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц» (Томск 1996 г.), на Международной конференции «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии» (Гродно 1996 г.), на Международных научно-технических конференциях «Новые технологии в химической промышленности» (Минск 2002 г., 2003г.).

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликовано: монография (198 с.), 41 статья в научных журналах (231 с.), 15 тезисов докладов и материалов конференций (19 с.), 7 брошюр (64 с.), 3 публикации в экспресс-информациях (15 с.). Получено 22 авторских свидетельства на изобретения (65 с.). Общий объем публикаций составляет 592 страницы.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики, 4 глав, заключения, списка использованных источников, приложений и изложена на 253 страницах, включая 86 рисунков и 20 таблиц. Список использованных источников включает 392 наименования. Приложения на 8 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Кристаллическая структура, синтез и физико-химические свойства силицидов d-элементов

Согласно литературным данным у низших силицидов переходных металлов сохраняется кристаллическая решетка металлов, а кремний находится в виде изолированных атомов. Бисилициды d-элементов (MoSi_2 , CrSi_2 , VSi_2 , TiSi_2 и т.д.) образуют структуры с плотнейшими слоями из атомов кремния и металла. Благодаря особенностям кристаллического строения и характеру связей между атомами металла и кремния бисилициды d-элементов имеют достаточно высокую температуру плавления (выше 1500°C) и электропроводность, близкую к электропроводности металлов (концентрация носителей заряда составляет 10^{22} – 10^{23} см $^{-3}$). Эти соединения химически инертны и обладают высокой коррозионной устойчивостью, что объясняется образованием прочных оксидных пленок (SiO_2) препятствующих проникновению к поверхности бисилицидов агрессивных компонентов внешней среды. Бисилициды синтезируют чаще всего методом непосредственного взаимодействия металлов и кремния, который, по мнению большинства исследователей, включает в себя три стадии: 1) доставку

пняства исследователей, включает в себя три стадии: 1) доставку кремния к поверхности металла; 2) диффузию кремния сначала в металл, затем через слой химического соединения; 3) образование соединения на границе раздела между металлом и силицидом. Образование силицидов при этом можно представить схемой



Анализ литературных данных свидетельствует о том, что для получения бисилицидов d-элементов прямым взаимодействием с кремнием необходима температура 700–1400°C и время 3–5 ч.

Сочетание у бисилицидов d-элементов высокой электронной проводимости и коррозионной устойчивости делает этот обширный класс соединений перспективным электродным материалом, если защищающую их фазу диоксида кремния сделать электропроводящей. Для этих целей в работающий слой электродов на основе бисилицидов переходных металлов следует дополнительно ввести благородные металлы, электропроводящие оксиды или углерод. Особый интерес, по-нашему мнению, представляет изучение возможности создания электродных материалов для проведения электрохимических процессов в водных растворах электролитов с использованием композитов на основе бисилицидов d-элементов IV–IV групп и подгруппы железа Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и графита. Выбор графита в качестве одного из компонентов композиционных электродных материалов на основе бисилицидов переходных металлов обусловлен его высокой электропроводностью, хорошей коррозионной устойчивостью в электрохимических процессах и низкой стоимостью.

Композиционные электродные материалы синтезировали из смеси порошков соответствующего бисилицида металла и графита разного массового состава. Для чего использовали графит карандашный марки ЗКБ с размером частиц 10–30 мкм и порошки бисилицидов металлов, синтезированные на Донецком заводе химреактивов с размером частиц 10–40 мкм.

Смесь порошков графита и бисилицида металла тщательно перемешивали и прессовали под давлением 100–600 МПа. После этого композиционный материал подвергали термической обработке в атмосфере воздуха, аргона, гелия, водорода или смеси этих газов в течение 1–9 ч при температуре 750–1300°C.

Проведенные исследования показали, что спекание образцов на воздухе приводит к значительному возрастанию их электрического сопротивления и не позволяет использовать такие электродные материалы в электрохимических процессах. Это связано с тем, что кислород воздуха в процессе спекания окисляет поверхность отдельных зерен, из которых состоит материал, с образованием неэлектропроводных оксидов кремния и металла. Кроме того, происходит частичное выгорание углерода. В результате этого электрическое сопротивление на границе контакта зерен резко возрастает, что делает композиционные материалы практически не проводящими электрический ток.

При проведении термической обработки композиций бисилицидов переходных металлов и графита в атмосфере инертного газа аргона или гелия, в атмосфере водорода или атмосфере смеси этих газов окисление частиц, из которых состоит материал, не происходит. При этом экспериментальные исследования

показали, что природа и состав газовой среды, в которой проводится термическая обработка, практически не влияют на электропроводность, коррозионную устойчивость и активность электродных материалов в процессах получения хлора, водорода и иодата калия. Учитывая это, а также доступность и низкую стоимость аргона синтез всех композиционных электродных материалов на основе бисилицидов металлов осуществлялся нами в атмосфере этого инертного газа.

На основании экспериментального изучения влияния давления прессования, температуры и времени обработки на электрофизические, коррозионные и электрохимические свойства композиций бисилицидов металлов и графита установлено, что оптимальными условиями синтеза электродных материалов являются: давление прессования 500 МПа, температура спекания 1000–1200°C, время термообработки 5–6 ч. При использовании давлений прессования менее 500 МПа электродные материалы имеют низкую механическую прочность и повышенное электрическое сопротивление. Это же наблюдается если термическую обработку проводить при температуре ниже 1000°C и менее 5 ч. Применение давления прессования более 500 МПа, температуры выше 1200°C и времени обработки более 6 ч нецелесообразно, поскольку не приводит к изменению электрофизических, коррозионных и электрохимических свойств композиционных электродных материалов по сравнению с оптимальными условиями синтеза и связано с дополнительными трудностями технического характера.

С использованием разработанных условий было синтезировано более 80 композиционных материалов на основе бисилицидов d-элементов IV, V, VI групп и подгруппы железа Периодической системы Д.И. Менделеева и проведено систематическое изучение их электрофизических, коррозионных и электрохимических свойства. Исходные составы электродных материалов приведены ниже:

$x\text{C} (100-x)\text{TiSi}_2, \text{ZrSi}_2, \text{HfSi}_2, \text{VSi}_2, \text{NbSi}_2, \text{TaSi}_2, \text{WSi}_2, \text{CrSi}_2, \text{MoSi}_2, \text{FeSi}_2, \text{CoSi}_2, \text{NiSi}_2.$ ($x = 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 90, 100$ мас. %).

Изучена возможность создания электродных материалов на основе переходных металлов при последовательной модификации их поверхности углеродом и кремнием. С этой целью поверхность переходных металлов подвергали химико-термической обработке в контакте с порошками графита карандашного марки ЗКБ с размером частиц 10–30 мкм и кремния металлического марки КП-1 с размером частиц 20–40 мкм в течение 2–10 ч при температурах 800–1200°C в специально изготовленном для этого контейнере из жаростойкой стали. Толщину слоя науглероживания и силицирования контролировали с помощью оптического металлографического микроскопа по срезу образца, отшлифованному алмазными пастами.

Серией выполненных экспериментов установлено, что оптимальными условиями последовательной модификации поверхности металлов углеродом и кремнием являются: инертная атмосфера, температура 950–1150°C, время термообработки 4–5 ч. В таких условиях на поверхности металлов происходит синтез поверхностного композита толщиной 300–400 мкм, содержащего смесь силицида

и карбида соответствующего металла, карбида кремния и графита, который обладает высокой активностью и является коррозионноустойчивым в процессах электрохимического получения хлора, водорода и иодата калия. Термодиффузионная обработка переходных металлов в контакте с порошками графита и кремния при температуре ниже 950°C и времени менее 4 ч не позволяет синтезировать поверхностный композит достаточной толщины, обладающий коррозионной устойчивостью в условиях электрохимического получения веществ.

Типы изученных электродных материалов, полученные в зависимости от вида и последовательности модификации поверхности приведены в табл. 1.

Таблица 1

Электродные материалы, полученные модификацией поверхности переходных металлов кремнием и углеродом

Способ модификации поверхности				
силицирование	науглероживание	силицирование→ науглероживание	науглероживание→ силицирование	науглероживание→ силицирование→ науглероживание
Nb/Si	Nb/C	Nb/Si/C	Nb/C/Si	Nb/C/Si/C
Ti/Si	Ti/C	Ti/Si/C	Ti/C/Si	Ti/C/Si/C
Mo/Si	Mo/C	Mo/Si/C	Mo/C/Si	Mo/C/Si/C
Ni/Si	Ni/C	Ni/Si/C	Ni/C/Si	Ni/C/Si/C

Проведено рентгенофазовое исследование состава композиционных электродных материалов. Установлено, что независимо от состава материала во всех спеченных образцах сохраняются фазы графита и соответствующего бисилицида металла, т.е. фазы, которые содержатся в исходных спрессованных термически не обработанных образцах. Однако в спеченных материалах в незначительных (5-7 мас. %) количествах присутствуют также фазы карбида кремния и силицидов, обедненных кремнием, которые образуются по границам зерен, что обуславливает на порядок более высокую электропроводность таких материалов по сравнению с термически не обработанными композициями бисилицида металла и графита.

Исследование методом Оже-спектроскопии поверхностного слоя композитов, синтезированных при силицировании на молибдене, вольфраме, титане и никеле показало, что во всех случаях преобладающими фазами являются бисилициды соответствующего металла. Анализом с послойным травлением было установлено, что между слоем бисилицидов металлов и металлической основой располагаются силициды с пониженным содержанием кремния (Me_5Si_3 , $MeSi$).

С использованием растрового электронного микроскопа и рентгеновского дифрактометра изучены поверхностные композиты, полученные на молибдене, вольфраме, титане и никеле при термодиффузионном насыщении в контакте с порошками графита и кремния. Установлено, что науглероживание металличе-

ской поверхности (Me/C) приводит к образованию слоя, состоящего из карбида соответствующего металла. При последовательном насыщении поверхности металлов кремнием→углеродом (Me/Si/C), углеродом→кремнием (Me/C/Si), углеродом→кремнием→углеродом (Me/C/Si/C), образуется смесь фаз. Так, преобладающими фазами для обработок по схемам: Ni/Si/C и Ni/C/Si/C являются NiSi_2 , SiC и графит, а для обработки Ni/C/Si – SiC, NiSi и графит. Смешанная обработка поверхности ниобия приводит к образованию фаз NbSi_2 , SiC, Nb_5Si_3 для Nb/Si/C; NbC, NbSi_2 , Nb_5Si_3 , SiC для Nb/C/Si и NbC, NbSi_2 , Nb_5Si_3 , SiC для Nb/C/Si/C. Аналогичная обработка поверхности титана приводит к образованию фаз TiSi_2 , SiC, TiSi, для Ti/Si/C; TiSi_2 , TiC, TiSi, SiC для Ti/C/Si; TiC, TiSi, TiSi_2 , SiC для Ti/C/Si/C. Несколько фаз образуется и при смешанной обработке молибдена. Так, при обработке Mo/Si/C обнаружены фазы MoSi_2 , Mo_5Si_3 , SiC; для Mo/C/Si – MoC, MoSi_2 , SiC, Mo_5Si_3 и для Mo/C/Si/C – фазы MoSi_2 , Mo_5Si_3 , SiC, MoC. При этом во всех случаях присутствует фаза графита.

Объемная пористость является одной из важнейших характеристик электродных материалов, поскольку она оказывает влияние на их активность и коррозионную устойчивость. Объемная пористость синтезированных композиционных материалов на основе порошков бисилицидов переходных металлов и графита определена гравиметрическими измерениями образцов в воде и на воздухе. В табл. 2 приведены значения пористости для образцов композиционных материалов, полученных спеканием в атмосфере аргона при температуре 1200°C в течение 5 ч.

Таблица 2

Объемная пористость электродных материалов из смеси графита и бисилицида d-элемента (%)

С, мас.%	0	5	10	20	40	60	80	100
Силицид, мас.%	100	95	90	80	60	40	20	0
TiSi_2	11,6	14,4	14,6	15,4	15,5	14,2	8,6	2,0
ZrSi_2	7,4	9,5	10,3	11,3	19,7	20,6	7,9	2,0
HfSi_2	6,4	9,4	15,7	17,8	16,9	16,2	9,1	2,0
VSi_2	9,7	13,7	25,1	21,3	19,8	18,9	8,6	2,0
NbSi_2	11,3	21,4	26,0	23,5	18,7	17,1	6,7	2,0
TaSi_2	5,4	8,7	9,8	12,7	11,8	11,6	5,6	2,0
CrSi_2	5,7	6,9	9,5	12,6	11,9	11,7	5,7	2,0
MoSi_2	14,2	24,6	25,9	21,6	18,5	18,4	7,8	2,0
WSi_2	13,8	23,9	24,8	19,4	18,3	13,5	3,2	2,0
FeSi_2	5,9	10,2	12,5	13,6	13,4	12,9	7,3	2,0
CoSi_2	7,6	17,4	16,8	18,5	15,9	15,4	4,8	2,0
NiSi_2	8,2	14,7	15,5	15,6	15,2	11,7	5,2	2,0

Видно, что объемная пористость зависит от состава электрода и изменяется в пределах 2–26 %. Для электродов из графита она наименьшая (2 %). Не-

сколько большие значения пористости характерны для электродных материалов из бисилицидов металлов (5,9–14,2 %), при этом наблюдаемые различия в их пористости можно объяснить различиями в твердости частиц порошков, из которых они были изготовлены. Так, меньшая пористость характерна для материалов из бисилицидов тантала, хрома и железа, т.е. для бисилицидов имеющих наиболее высокую твердость. При добавлении графита объемная пористость для всех электродных систем возрастает, а затем уменьшается, причем максимум пористости наблюдается в зависимости от природы бисилицида металла в образцах, содержащих 10–60 мас.% углерода. При этом можно отметить, что, независимо от состава, меньшая пористость характерна для электродных систем углерод– $TaSi_2$ и углерод– $CrSi_2$. Это можно объяснить значительным уплотнением при прессовании частиц графита и наиболее твердых частиц бисилицидов $TaSi_2$ и $CrSi_2$ по сравнению с менее твердыми частицами бисилицидов других металлов.

Не менее важной характеристикой электродных материалов является их удельное электрическое сопротивление, от которого зависит падение напряжения в электроде, а значит и энергетические затраты при электрохимическом получении веществ. Результаты измерения удельного электрического сопротивления композиционных электродных материалов на основе бисилицидов переходных металлов, полученных спеканием в атмосфере аргона при температуре 1200°C в течение 5 ч, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Удельное электрическое сопротивление электродных материалов на основе бисилицидов металлов ($\rho \cdot 10^3$, Ом·м)

C, мас.%	0	5	10	20	40	60	80	100
Силицид, мас.%	100	95	90	80	60	40	20	0
$TiSi_2$	0,06	0,12	0,30	0,38	0,42	0,46	0,47	0,47
$ZrSi_2$	0,26	0,54	0,68	0,83	1,12	1,82	0,96	0,47
$HfSi_2$	1,89	1,70	1,53	1,13	0,83	0,65	0,48	0,47
VSi_2	0,30	0,29	0,29	0,32	0,34	0,33	0,35	0,47
$NbSi_2$	0,67	1,17	1,88	0,74	0,53	0,45	0,46	0,47
$TaSi_2$	1,02	0,92	0,84	0,70	0,63	0,60	0,51	0,47
$CrSi_2$	5,57	4,68	1,39	1,03	0,84	0,65	0,56	0,47
$MoSi_2$	0,16	0,21	0,35	0,39	0,45	0,46	0,46	0,47
WSi_2	0,25	0,27	0,30	0,32	0,37	0,40	0,42	0,47
$FeSi_2$	3,89	3,37	2,77	2,40	1,93	1,45	0,87	0,47
$CoSi_2$	0,31	0,35	0,39	0,42	0,45	0,46	0,47	0,47
$NiSi_2$	1,87	1,75	1,64	1,35	1,21	0,94	0,66	0,47

Анализ данных таблицы показывает, что если удельное электрическое сопротивление бисилицида металла меньше ($TiSi_2$, $MoSi_2$), чем у графита, то с увеличением содержания углерода в электроде наблюдается возрастание его удельного электрического сопротивления. И, наоборот, если удельное электрическое сопротивление бисилицида металла больше ($HfSi_2$, $CrSi_2$, $FeSi_2$, $NiSi_2$, $TaSi_2$), чем у графита, то с увеличением содержания углерода в электроде происходит

уменьшение его удельного электрического сопротивления. Для систем на основе бисилицидов металлов (WSi_2 , $CoSi_2$, VSi_2), имеющих практически такое же электрическое сопротивление, что и графит, удельное электрическое сопротивление не зависит от содержания в них углерода. Для электродных материалов на основе $NbSi_2$ и $ZrSi_2$ удельное электрическое сопротивление максимально при содержании в них углерода 10 и 60 мас. % соответственно, т.е. изменяется в зависимости от содержания компонентов симбатно изменению пористости указанных электродных систем (см. табл. 3). В целом необходимо отметить, что удельное электрическое сопротивление композиционных электродных материалов на основе бисилицидов переходных металлов не превышает $0,6 \cdot 10^{-2}$ Ом·м, т.е. является незначительным и указывает на перспективность их применения для электрохимического получения веществ.

Таблица 4

Удельное электрическое сопротивление электродных материалов из смеси графита и некоторых соединений кремния с неметаллами ($\rho \cdot 10^3$, Ом·м)

С, мас. %	0	5	10	20	40	50	60	80	100
Соединение Si, мас. %	100	95	90	80	60	50	40	20	0
Si_3N_4	$7 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^3$	19,2	2,1	1,68	1,57	0,99	0,95
SiB_6	$7 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^5$	360	9,5	1,7	1,5	1,3	1,1	0,95
SiC	$6 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^4$	8,03	2,6	1,56	1,52	0,99	0,96	0,95

Удельное электрическое сопротивление материалов на основе нитрида, борида и карбида кремния, как видно из табл. 4, невелико лишь для электродных систем, содержащих 40 и более мас. % углерода ($2,1 - 0,9 \cdot 10^{-3}$ Ом·м), что открывает перспективы их использования в качестве электродных материалов.

Коррозионная устойчивость композиционных электродных материалов в процессах анодного выделения хлора и анодного окисления иодида калия до иодата калия изучена гравиметрическим и фотометрическим методами. Установлено, что для всех электродных систем, как в случае выделения хлора, так и в случае анодного получения иодата калия, расход анодов монотонно возрастает с увеличением содержания в них углерода. Гравиметрический метод дает более высокие значения расхода анодов, чем фотометрический, поскольку он учитывает растворение и углерода, и металла, причем растворение углеродной составляющей во всех случаях больше, чем металла, что хорошо иллюстрируется данными таблицы 5. В особенности это характерно для электродов, содержащих бисилицид пассивирующегося металла ($NbSi_2$, $TiSi_2$, $TaSi_2$). Переход в раствор слабopассивирующихся металлов ($FeSi_2$, $NiSi_2$, $CoSi_2$) в 2-3 больше, однако во всех случаях расход анодов из смеси бисилицида металла и углерода ниже, чем расход графитовых анодов (см. табл. 5). Увеличение температуры электролиза в интервале $20-80^\circ C$ практически не влияет на разрушение электродов. Расход анодов при получении иодата калия в 5-10 раз меньше, чем при анодном выделении хлора, что связано с различным значением pH используемых водных растворов

электролитов и более высокой поляризацией анодов при получении хлора. Коррозионная стойкость при электрохимическом получении хлора электродных материалов, имеющих более высокую пористость ниже, чем электродных материалов с меньшей пористостью, что связано с их механическим разрушением, выделяющимся в порах хлором.

Таблица 5

Коррозионная стойкость при анодном получении иодата калия наиболее активных электродов из смеси бисилицида металла и углерода. Температура 60°C. Плотность тока 100 мА/см²

Состав электрода (мас.%)		Анодное получение иодата калия (1,2 моль/л KI, 2 г/л K ₂ Cr ₂ O ₇ , pH 13,2)	
Бисилицид металла	Углерод	Весовой метод, г/1000·А·ч	По анализу раствора на содержание металла, г/1000·А·ч
0	100	1,8	—
80WSi ₂	20	0,2	0,000
80HfSi ₂	20	0,4	0,001
60VSi ₂	40	0,5	0,400
60NbSi ₂	40	0,1	0,005
80NiSi ₂	20	0,8	0,020
60TaSi ₂	40	0,2	0,004
80MoSi ₂	20	0,6	0,130
60CoSi ₂	40	0,9	0,020
80FeSi ₂	20	0,7	0,030
80TiSi ₂	20	0,2	0,009
80ZrSi ₂	20	0,4	0,007
80CrSi ₂	20	0,4	0,009

Расход наиболее активных анодных материалов из смеси бисилицидов переходных металлов и углерода в 2–9 раз ниже, чем расход в тех же условиях широко применяемых для этих процессов анодов из графита (см. табл. 5). Расход электродов из смеси бисилицидов переходных металлов и углерода при выделении хлора несколько выше, чем расход платины, который в зависимости от концентрации хлорида натрия и pH раствора составляет 10–120 мг/1000·А·ч и сопоставим с расходом дорогостоящего ОРТА (0,6–1,3 г/1000·А·ч).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что синтезированные нами электродные материалы на основе бисилицидов переходных металлов могут быть использованы в электрохимических процессах взамен дефицитных и дорогостоящих платиновых металлов и ОРТА, а также имеющих низкую коррозионную стойкость графитовых анодов.

Электролитическое получение хлора

Интерес к изучению процесса анодного выделения хлора на разработанных электродных материалах обусловлен тем, что хлор широко используется при синтезе различных хлорсодержащих продуктов, в химических источниках тока, в водородно-хлорном топливном элементе и поэтому производится в больших количествах преимущественно электролитическим методом, для чего необходимы высокоактивные коррозионноустойчивые электродные материалы.

Изучение электрохимических свойств электродных материалов на основе бисилицидов металлов в процессе анодного выделения хлора выполнено с использованием квазистационарных поляризационных кривых, которые как пример для системы TiSi_2 -углерод представлены на рис. 1. Установлено, что на всех электродах из бисилицидов металлов, не содержащих углерод, выделение хлора не происходит из-за образования малоэлектропроводящей пленки оксида кремния. Для систем содержащих углерод поляризация электродов в процессе анодного выделения хлора зависит от их состава (рис. 2). Наименьшая поляризация (ΔE), как видно из рис. 2, наблюдается для электродных систем, содержащих 80 мас.% WSi_2 , 80 мас.% NbSi_2 и 40 мас.% TiSi_2 , что указывает на наибольшую активность этих материалов при электрохимическом получении хлора. Активность электродов, обогащенных углеродом, а также электродов из чистого графита лишь незначительно ниже активности указанных выше электродных материалов. Это объясняется достаточно низким перенапряжением хлора на чистом углеводе (графите).

На форму поляризационных кривых, как видно из рис. 1, в значительной степени влияет пористость электродов. На участке с плотностью тока до 3 mA/cm^2 процесс выделения хлора протекает с участием внутренней поверхности электродов. При увеличении плотности тока выше 3 mA/cm^2 процесс выделения хлора вытесняется на внешнюю поверхность электродов. В тафелевских координатах поляризационные кривые состоят, как правило, из двух прямолинейных участков (см. рис. 1), отличающихся наклоном. Из прямолинейного участка

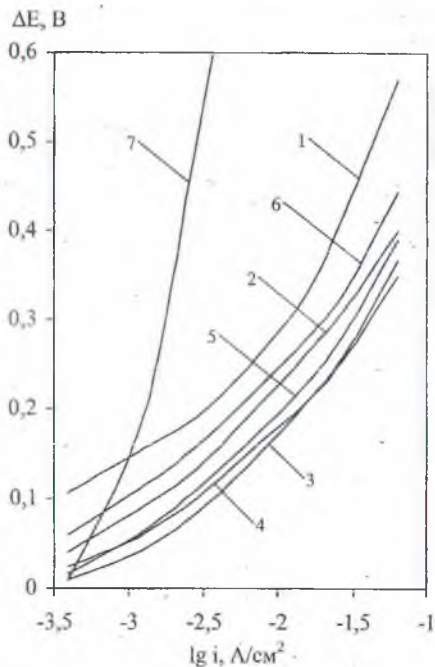


Рис. 1. Поляризационные кривые анодного выделения хлора при температуре 25°C на электродах, содержащих графит и TiSi_2 . Электролит — 4M NaCl . Содержание C-TiSi_2 (мас. %): 1) 100-0; 2) 80-20; 3) 60-40; 4) 40-60; 5) 20-80; 6) 10-90; 7) 0-100.

поляризационных кривых, имеющего меньший наклон, для всех электродных систем были определены коэффициенты a и b уравнения Тафеля и кажущиеся плотности тока обмена, которые характеризуют активность электродных материалов и механизм протекающего на их поверхности электрохимического процесса. На основании результатов, полученных при изучении влияния концентрации хлорид-ионов и температуры на скорость процесса анодного выделения хлора, определены значения эффективной энергии активации и порядка реакции. Для наиболее активных электродных материалов каждой системы бисилицид металла-углерод указанные электрохимические характеристики приведены в табл. 6. Видно, что для электродных материалов активных в процессе анодного выделения хлора значение коэффициента b уравнения Тафеля составляет 0,12-0,13 В, порядок реакции по хлорид-ионам практически равен 1, эффективная энергия активации увеличиваются с уменьшением поляризации и в равновесных условиях составляет 30-60 кДж/моль, что соответствует кинетическим процессам с замедленной стадией переноса заряда. Анализ электрохимических характеристик свидетельствует о том, что на композиционных электродных материалах из бисилицидов переходных металлов и углерода анодное выделение хлора в изученном интервале плотностей тока (0-100 мА/см²) лимитируется стадией переноса одного электрона (разряд ионов хлора или электрохимическая десорбция).

Аналогичные исследования, выполненные для электродов на основе переходных металлов, модифицированных кремнием и углеродом, показали, что наибольшей активностью при анодном выделении хлора обладает электрод Ni/C/Si/C. Установлено, что при одной и той же природе металлической основы большей активностью обладают электроды, полученные при последовательном науглероживании → силицировании → науглероживании (Me/C/Si/C). В этом случае удается синтезировать поверхностный композит, содержащий смесь силицида и карбида соответствующего металла, карбида кремния и графита, который обладает высокой электропроводностью и коррозионной устойчивостью, что позволяет снизить потери электрического напряжения в электроде и умень-

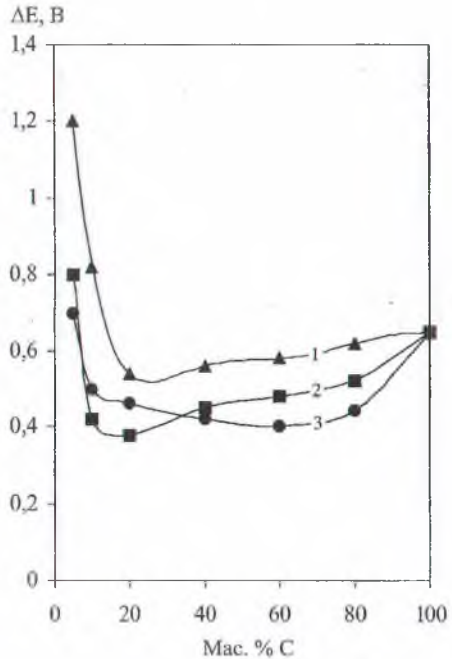


Рис. 2. Зависимость поляризации электродов от их состава в процессе анодного выделения хлора из 4М раствора NaCl при $i = 100$ мА/см² и температуре 25°C. Электроды: 1) WSi₂ - C; 2) NbSi₂ - C; 3) TiSi₂ - C.

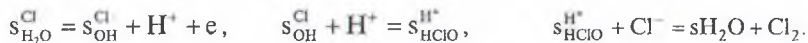
шить его поляризацию при анодном выделении хлора по сравнению с электродами, полученными при иной модификации металла (Me/C/Si, (Me/Si/C).

Таблица 6

Основные электрохимические параметры анодного выделения хлора на наиболее активных электродных материалах

Состав электрода, мас. %		Поляризация при $i=0,1$ А/см ² и 25°C	Коэффициенты уравнения Тафеля (В) и плотности тока обмена (А/см ²) при 25°C			Порядок реакции (n) при 25°C	Значения энергии активации (A _η) в 4 М NaCl+ +0,1 М HCl (Кдж/моль)	
C	TiSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁵	η=0,3	η=0,2	η=0
40	60	0,42	0,43	0,13	49,2	1,00	32,00	53,90
C	ZrSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁵	η=0,15	η=0,25	η=0
40	60	0,43	0,40	0,14	138,9	0,83	52,15	62,38
C	HfSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁵	η=0,2	η=0,2	η=0
40	60	0,41	0,39	0,14	163,8	0,68	46,38	59,50
C	VSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁵	η=0,55	η=0,5	η=0
40	60	0,41	0,44	0,13	41,3	0,73	32,89	61,60
C	NbSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁵	η=0,5	η=0,2	η=0
20	80	0,38	0,41	0,15	184,8	0,98	35,44	64,80
C	TaSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁵	η=0,3	η=0,5	η=0
10	90	0,52	0,42	0,15	158,5	0,53	11,75	25,35
C	CrSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁵	η=0,3	η=0,1	η=0
20	80	0,47	0,42	0,14	100,0	0,65	20,40	37,30
C	MoSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁵	η=0,4	η=0,4	η=0
20	80	0,48	0,43	0,14	84,83	1,01	42,39	62,17
C	WSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁵	η=0,4	η=0,25	η=0
20	80	0,54	0,43	0,14	84,83	0,22	8,45	29,70

Совокупность полученных результатов (значения коэффициента *b* уравнения Тафеля и порядка реакции, величины энергии активации и характер ее изменения с увеличением поляризации) позволяет сделать вывод, что на всех изученных электродах процесс анодного выделения хлора протекает в кинетическом режиме. Причем механизм выделения хлора может быть представлен следующей схемой: $sH_2O + Cl^- = s_{H_2O}^{Cl} + e$,



В этой схеме активными центрами (*s*) могут быть пары атомов металла и кислорода или (и) кремния и кислорода, поскольку сочетание только этих элементов приводит к адсорбции воды и атомов хлора.

Получение водорода

Процесс катодного выделения водорода на композиционных электродных материалах из бисилицидов переходных металлов осложнен пористостью электродов и присутствием на поверхности оксидной пленки. В координатах поляризация — логарифм плотности тока квазистационарные поляризационные кривые катодного выделения водорода из 0,8 моль/л раствора H_2SO_4 на всех изученных электродных материалах условно можно разделить на два участка. Более крутой наклон при высоких поляризациях обусловлен не только выходом процесса на внешнюю поверхность электродов, но и наличием оксидной пленки. Это подтверждается тем, что наклон поляризационных кривых для электродов разного состава с одинаковой пористостью зависит от содержания в них бисилицида металла. Чем больше бисилицида в составе электродного материала, тем более крутой наклон характерен для поляризационной кривой.

Активность электродных материалов в процессе катодного выделения водорода зависит от их состава и описывается кривой, имеющей минимальное значение поляризации при 5-20 мас.% углерода, что иллюстрируется данными рис. 3. Видно, что наибольшей активностью обладают электродные материалы, содержащие значительные количества бисилицидов электрокаталитически активных металлов: 90 мас.% $FeSi_2$ — 10 мас.% С, 95 мас.% $CoSi_2$ — 05 мас.% С, 95 мас.% $NiSi_2$ — 05 мас.% С.

В отличие от анодного выделения хлора процесс катодного получения водорода протекает в кинетическом режиме лишь при небольших плотностях тока: линейная зависимость между поляризацией и логарифмом плотности тока наблюдается до плотности тока 10 mA/cm^2 .

Из нижнего участка поляризационных кривых для всех изученных электродных систем рассчитаны коэффициенты a и b уравнения Тафеля и кажущиеся плотности тока обмена. По результатам исследований влияния концентрации ионов гидроксония и температуры раствора на скорость процесса рассчитаны

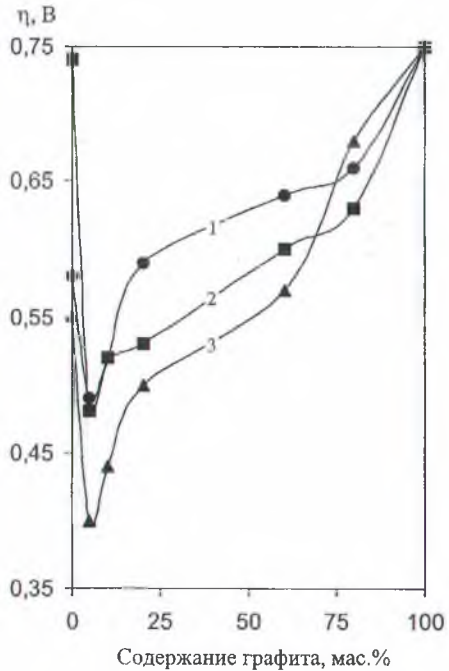


Рис. 3. Зависимость поляризации электродов от их состава при катодном выделении водорода из 0,8 М раствора H_2SO_4 . Плотность тока 100 mA/cm^2 , температура 25°C . Электроды: 1) $TaSi_2$ -C; 2) $ZrSi_2$ -C; 3) $CoSi_2$ -C.

ионов гидроксония и температуры раствора на скорость процесса рассчитаны

порядок реакции и значения эффективной энергии активации. Для активных электродов указанные характеристики представлены в табл. 7.

Таблица 7

Основные электрохимические параметры катодного выделения водорода на активных электродных материалах

Состав электрода, мас. %		Поляризация при $i=0,1$ А/см ² и 25°C	Коэффициенты уравнения Тафеля (В) и плотности тока обмена (А/см ²) при 25°C			Порядок реакции (n) при 25°C	Значения энергии активации (А _η) в растворе, содержащем 0,8 моль/л H ₂ SO ₄ (кДж/моль)	
			a	b	i ₀ ·10 ⁶			
C	TiSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁶	η=0,6	η=0,5	η=0
20	80	0,53	0,63	0,15	63,10	0,94	36,70	67,51
C	ZrSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁶	η=0,2	η=0,3	η=0
10	90	0,48	0,61	0,15	85,77	0,81	26,24	66,84
C	HfSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁶	η=0,5	η=0,4	η=0
20	80	0,53	0,61	0,15	85,77	0,78	31,74	69,87
C	VSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁶	η=0,5	η=0,4	η=0
5	95	0,48	0,62	0,15	73,56	0,88	21,31	53,17
C	NbSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁶	η=0,35	η=0,3	η=0
20	80	0,44	0,56	0,15	63,09	0,93	35,64	73,80
C	TaSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁶	η=0,55	η=0,4	η=0
5	95	0,48	0,63	0,14	31,62	0,72	20,87	28,42
C	CrSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁶	0,57	η=0,2	η=0
10	90	0,57	0,54	0,16	421,69	0,69	34,23	46,70
C	MoSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁶	η=0,5	η=0,3	η=0
10	90	0,43	0,56	0,16	316,23	0,72	29,04	49,95
C	WSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁶	η=0,2	η=0,2	η=0
10	90	0,60	0,68	0,17	100,00	0,47	18,12	23,16
C	FeSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁶	η=0,4	η=0,2	η=0
10	90	0,46	0,43	0,14	11,20	0,82	38,42	58,32
C	CoSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁶	η=0,4	η=0,2	η=0
5	95	0,40	0,45	0,13	210,2	0,73	39,58	62,37
C	NiSi ₂	η, В	a	b	i ₀ ·10 ⁶	η=0,4	η=0,2	η=0
20	80	0,36	0,36	0,09	251,0	0,94	44,12	59,58

Анализ показывает, что значение коэффициента *b* уравнения Тафеля для процесса катодного выделения водорода зависит от состава электрода и в большинстве случаев возрастает с увеличением содержания в электроде бисилицида металла. При этом, для подавляющего большинства электродов значение коэффициента *b* больше величины, равной 0,118 В, которая характерна для процессов с замедленной разрядом или замедленной стадией электрохимической десорбции, что связано с присутствием на поверхности оксидной пленки с низкой электропроводностью, а также с пористостью электродов.

Для всех исследованных электродов наблюдается уменьшение порядка реакции катодного выделения водорода по ионам H_3O^+ с увеличением поляризации, что связано не только с увеличением омической составляющей падения напряжения в оксидной пленке, но и с тем, что при высокой поляризации электродов идет разряд как ионов гидроксония, так и молекул воды.

Значения коэффициента b уравнения Тафеля, кажущиеся плотности тока обмена, значения порядка реакции по ионам гидроксония и эффективной энергии активации свидетельствуют о том, что процесс катодного получения водорода на электродных материалах на основе бисилицидов переходных металлов определяется электрохимической стадией с участием одного электрона.

Результаты, представленные на рис. 4, показывают, что при небольшой поляризации энергия активации возрастает пропорционально уменьшению поляризации и становится максимальной при поляризации, равной 0. Однако коэффициент пропорциональности между энергией активации и поляризацией различен для электродов разного состава, что связано как с различиями в химической природе электродных материалов и пористости электродов, так и с различиями в состоянии поверхности электродов. При поляризации электродов, превышающей 0,3 В, энергия активации практически не зависит от нее и становится постоянной. Это указывает на то, что при низких поляризациях электродов катодное выделение водорода протекает в кинетическом режиме. При высоких поляризациях электрода катодное выделение водорода протекает в смешанном режиме. Происходит наложение концентрационной и кинетической поляризации. При этом общая поляризация электрода при определенной плотности тока аддитивно складывается из значительной чисто активационной и концентрационной.

Наблюдаемые особенности процесса катодного выделения водорода характерны также для электродов из переходных металлов, поверхность которых

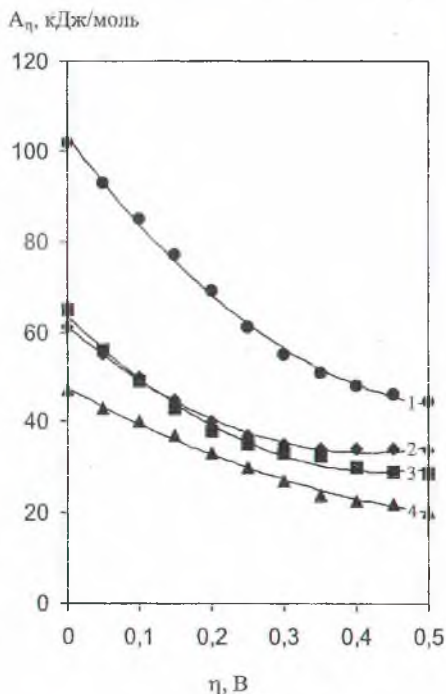
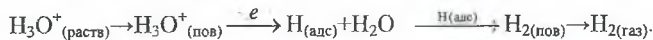


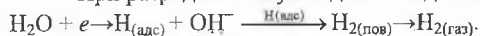
Рис. 4. Зависимость эффективной энергии активации катодного выделения водорода от поляризации. Электроды:
 1) $TiSi_2$ (40 мас.%) — C (60 мас.);
 2) $HfSi_2$ (90 мас.%) — C (10 мас.);
 3) $CrSi_2$ (90 мас.%) — C (10 мас.);
 4) $CoSi_2$ (95 мас.%) — C (5 мас.).

модифицирована кремнием и углеродом. При этом активность электрода определяется природой металла, входящего в состав поверхностного модифицированного слоя, и практически не зависит от последовательности модификации. Так более активными являются электроды на основе никеля, который является наиболее активным в реакции катодного выделения водорода, из изученных нами металлов.

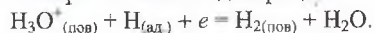
Анализ совокупности полученных результатов свидетельствует о том, что при малых поляризациях процесс катодного выделения водорода на изученных электродах, может быть представлен следующими последовательными стадиями:



При разряде молекул воды последовательность стадий становится иной:



Если поверхность электрода занята адсорбированными атомами водорода, что наблюдается для бисилицидов переходных металлов с высоким значением энергии связи (никель, вольфрам, тантал и др.), более вероятно замедленная электрохимическая десорбция:



Анодное окисление иодида калия до иодата калия

Как и в случае анодного выделения хлора, на композиционных электродах, не содержащих углерод, получение иодата калия не представляется возможным, при этом электрод не разрушается. Это связано с высокими защитными свойствами и низкой электропроводностью оксидной пленки, образующейся в условиях электролиза на поверхности электродов из бисилицидов переходных металлов. Введение в электрод углерода приводит к возрастанию электропроводности формирующейся в процессе электролиза поверхностной пленки, что позволяет осуществлять анодное окисление иодида калия до иодата калия.

На форму квазистационарных поляризационных кривых процесса анодного получения иодата калия пористость электродов не оказывает влияния, и они соответствуют кривым для непористых электродов, так как уже при небольшой плотности тока поры забиваются выпадающим в осадок иодатом калия и процесс протекает лишь на внешней поверхности электродов.

В тафелевских координатах поляризационные кривые лишь условно можно считать прямолинейными до плотности тока 10–20 мА/см² (см. рис. 5). С увеличением плотности тока наблюдаемая зависимость нарушается и линейного участка выделить практически не возможно, что связано с возрастанием диффузионных ограничений. Значения коэффициента *b*, рассчитанные из начальных участков поляризационных кривых, невелики, практически не зависят от состава электрода и колеблются в интервале 0,04–0,09, что отмечалось нами в более ранних работах для стеклоуглерода не имеющего пористости.

Для каждой изученной электродной системы углерод–бисилицид металла скорость анодного окисления иодида калия изменяется в зависимости от состава электрода, как и в случае других изученных процессов, по кривой, имеющей максимум, что видно на примере трех электродных систем, представленном на

рис. 6. Наиболее активными в данном процессе оказались электродные материалы, содержащие (мас. %): 40С–60ТaSi₂; 40С–60СrSi₂; 20С–80FeSi₂; 20С–80СoSi₂.

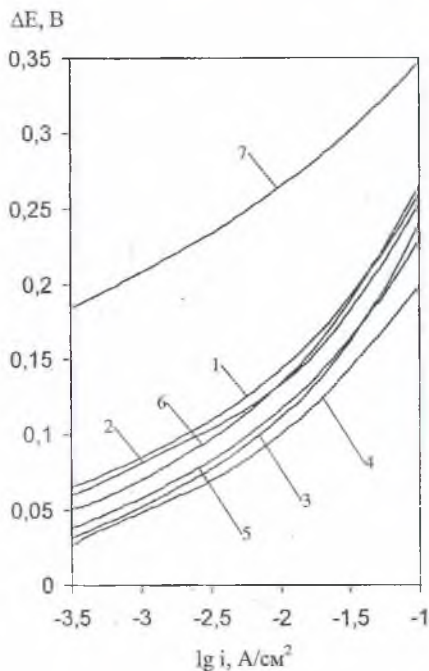


Рис. 5. Поляризационные кривые анодного получения иодата калия из 2 моль/л раствора KI, 6,8 ммоль K₂Cr₂O₇, pH = 13,8 при температуре 25°C на С-TaSi₂ электродах. Содержание С и TaSi₂ соответственно (мас. %): 1) 5–95; 2) 10–90; 3) 20–80; 4) 40–60; 5) 60–40; 6) 80–20; 7) 100–0.

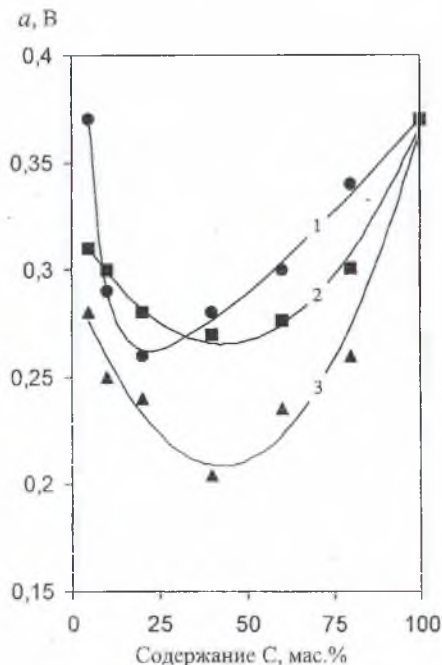


Рис. 6. Зависимость коэффициента a уравнения Тафеля от состава электродов для процесса анодного получения иодата калия из 1,2 моль/л раствора KI, 6,8 ммоль K₂Cr₂O₇, pH = 13,8. 1) TiSi₂-C; 2) NbSi₂-C; 3) NiSi₂-C.

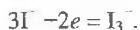
Данные по анодному окислению иодид-ионов с образованием иодат-ионов, полученные для всех электродных систем в зависимости от концентрации и температуры, позволили определить порядок реакции и значения эффективной энергии активации. Основные параметры процесса анодного получения иодата калия на активных электродных системах бисилицид металла–углерод представлены в табл. 8. Установлено: коэффициент b (0,04–0,09 В) практически не зависит от состава электрода и в 2–3 раза меньше значения, характерного для процессов с замедленной стадией переноса заряда (0,118 В); порядок реакции во всех случаях имеет дробное значение (больше или меньше 1); эффективная энергия активации невелика (12–28 кДж/моль) и не зависит от поляризации, что свидетельствует о смешанном или даже диффузионном режиме протекания процесса.

**Основные электрохимические параметры анодного окисления
иодида калия на активных электродных материалах**

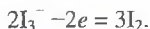
Состав электрода, мас. %		Поляризация при 0,1 А/см ² и 25°С	Коэффициенты уравнения Тафеля (В) и плотности тока обмена (А/см ²) при 25°С			Порядок реакции (n) при 25°С	Значения энергии активации (А _η) в 1,2 моль/л KI+ 6,8 ммоль/л K ₂ Cr ₂ O ₇ (рН 13,8) (кДж/моль)	
С	Si		η, В	a	b		i ₀ ·10 ⁷	η=0
20	80	0,28	0,29	0,044	2,56	1,2	18,91	19,02
20	80	0,28	0,25	0,048	618,90	0,74	11,26	10,34
10	90	0,25	0,26	0,045	16,68	0,52	11,46	12,03
40	60	0,26	0,31	0,090	359,38	1,20	13,41	13,43
40	60	0,29	0,27	0,065	70,17	1,60	13,20	13,18
40	60	0,20	0,18	0,045	100,00	0,98	15,04	13,80
40	60	0,22	0,23	0,036	4,83	1,69	14,20	14,30
10	90	0,33	0,29	0,076	152,83	0,98	15,10	15
10	90	0,27	0,25	0,066	162,96	0,76	14,83	14,21
40	60	0,22	0,20	0,040	1000,00	1,24	27,60	28,13
20	80	0,24	0,23	0,057	922,38	1,11	13,64	13,50
20	80	0,26	0,23	0,058	1082,6	1,17	12,53	12,37

Изучение процесса анодного окисления иодида калия при различной температуре и разных значениях рН с использованием электродов из переходных металлов, поверхность которых последовательно модифицирована углеродом → кремнием → углеродом (Ti/C/Si/C, Nb/C/Si/C, Mo/C/Si/C и Ni/C/Si/C), позволило установить, что в нейтральных и слабощелочных растворах окисление иодионов не зависит от температуры и протекает на всех электродах по одному и

тому же механизму. При небольшой поляризации иодид-ионы окисляются с образованием трийодидного комплекса:



С увеличением поляризации наблюдается торможение указанного процесса из-за недостаточного количества иодид-ионов в растворе, при этом образуется молекулярный иод, который адсорбируется на поверхности электрода и экранирует ее. Дальнейшее увеличение поляризации приводит к окислению трийодидного комплекса – на поляризационной кривой появляется вторая волна роста тока



При этом участок подъема тока не зависит от pH раствора. Однако, образующийся иод снова экранирует часть поверхности электрода, что приводит к очередному снижению тока. Еще большее увеличение поляризации вызывает окисление иода с образованием гипоиодид- и иодат-ионов:



С возрастанием pH раствора до 12,7 наблюдается смещение потенциала окисления иодид-ионов в область отрицательных потенциалов и увеличение высота волны, соответствующей окислению иодид-ионов до трийодидного комплекса. Трийодидный комплекс десорбируется с электрода и взаимодействует с гидроксид-ионами. Обеднение приэлектродного слоя ионами OH^- и I^- приводит к тому, что вместо трийодидного комплекса образуется иод, который экранирует часть поверхности электрода и приводит к спаду тока. Дальнейшее возрастание тока при увеличении поляризации электрода связано, вероятно, с окислением молекулярного иода до иодат-ионов по реакции:



При высоких значениях pH раствора (13,8 и более), когда велика концентрация OH^- -ионов, ускоряется процесс превращения иода и трийодидного комплекса в иодат-ионы:



Этому же способствует увеличение температуры.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что на модифицированных углеродом и кремнием электродах из титана, ниобия, молибдена и никеля образованию иодат-ионов способствуют увеличение pH и температуры раствора и, что механизм процесса анодного окисления водных растворов KI практически не зависит от природы электродного материала.

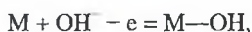
Поляризационные кривые процесса анодного окисления иодида калия в зависимости от концентрации иодид-ионов и температуры раствора, полученные на электродах из переходных металлов, поверхность которых модифицирована углеродом и кремнием в различной последовательности, как и для электродов из смеси бисилицида металла и углерода, лишь условно можно считать прямыми, наименьшими до плотности тока не превышающей 20 мА/см².

На основании результатов исследований для всех электродов определены значения коэффициентов a и b уравнения Тафеля, кажущиеся плотности тока об-

мена, значения эффективной энергии активации и порядок реакции. Установлено, что наиболее активным в данном процессе является Ni/C/Si/C электрод (значение коэффициента a наименьшее). Анализ полученных результатов показывает, что порядок реакции анодного окисления иодид-ионов мало зависит от природы металла основы и определяется последовательностью модификации поверхности электрода углеродом и кремнием: незначительно возрастает в ряду электродов $Me/Si/C \rightarrow Me/C/Si/C \rightarrow Me/C/Si$, при этом для всех изученных электродов порядок реакции имеет дробное значение (больше или меньше 1). Значения эффективной энергии активации для всех изученных электродов невелики (16–24 кДж/Моль) и практически не зависят от поляризации электродов, что характерно для процессов, протекающих в диффузионном режиме.

Важной характеристикой любого электрохимического процесса получения веществ является выход по току. В этой связи было исследовано влияние природы электродного материала и условий электролиза на выход по току иодата калия. Установлено, что основное влияние на выход по току оказывают концентрация иодида калия и состав электродного материала. Высокий выход по току иодата калия наблюдается для $Me/C/Si$ электродов, что можно объяснить хорошей коррозионной стойкостью таких электродов. Некоторое снижение выхода по току иодата калия на $Me/C/Si/C$ и $Me/Si/C$ электродах обусловлено протеканием побочного процесса окисления углеродной составляющей. С увеличением концентрации KI выход по току монотонно возрастает. Однако использование концентраций, превышающих 1,5 моль/л, нецелесообразно из-за снижения растворимости иодата калия. Изменение температуры, плотности тока, концентрации КОН и концентрации $K_2Cr_2O_7$ практически не влияет на выход по току иодата калия на всех исследованных электродах. При этом он колеблется в интервале 98,9–99,9%. Таким образом, оптимальными условиями получения иодата калия являются: температура 60–80°C (более высокая температура электролиза вызывает интенсивные газонаполнение и увеличение омических потерь в электролите); концентрация KI 1,0–1,5 моль/л.

Подводя итог выполненным исследованиям, можно высказать мнение о том, что в щелочных водных растворах процесс анодного окисления иодида калия с образованием иодата калия на всех изученных электродных материалах протекает в смешанном или даже диффузионном режиме с замедленной стадией подвода иодид-ионов к поверхности и отвода иодата калия от поверхности электродов. При этом иодид-ионы разряжаются на тех участках поверхности электродов, где адсорбированы ионы OH^- :



поскольку на поверхности бисилицидов переходных металлов могут образовываться силиксановые группы —Si—O , которые в водных растворах подвергаются гидролизу с образованием силанольных групп —Si—OH .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании комплексных исследований, направленных на разработку методов синтеза композиционных электродных материалов с использованием углерода и бисилицидов d-элементов IV, V, VI групп и подгруппы железа Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и изучения их электрофизических, коррозионных и электрохимических свойств получены следующие основные результаты.

1. Изучено влияние давления прессования, химической природы газа, температуры и времени обработки на электрофизические, коррозионные и электрохимические свойства композиций бисилицидов d-элементов и углерода. Установлено, что синтез электродных материалов, обладающие высокой электропроводностью, коррозионной стойкостью и активностью в процессах анодного выделения хлора, катодного выделения водорода и анодного окисления иодида калия протекает при проведении взаимодействия спрессованных под давлением 500 МПа порошков бисилицида переходного металла и графита в атмосфере аргона при температуре 1000-1200°C [1, 9, 10, 12-20, 23, 26, 33, 47, 48, 64, 71, 73].

2. Разработан новый метод модификации поверхности переходных металлов путем последовательного термодиффузионного их насыщения кремнием и углеродом в инертной атмосфере при температуре 950-1150°C, позволяющий синтезировать поверхностный композит, содержащий смесь силицида и карбида соответствующего металла, карбида кремния и графита, который обладает высокой активностью и коррозионной устойчивостью в процессах электрохимического получения хлора водорода и иодата калия [1, 5, 21, 25, 27, 29, 30-31, 37, 40, 44, 49, 50, 52-54, 57-59, 88].

3. Методами рентгенофазового анализа и Оже-спектроскопии установлено, что независимо от соотношения компонентов композиционные материалы на основе бисилицидов металлов и графита наряду с исходными фазами графита и соответствующего бисилицида металла содержат 5-7 мас. % силицидов, обедненных кремнием, и карбида металла, которые расположены по границе зерен, что обеспечивает высокую электропроводность материалов. Выявлено, что при термохимической обработке в порошке кремния при температуре 1200-1250°C молибдена, вольфрама, титана и никеля на поверхности синтезируется бисилицид соответствующего металла, а между металлической основой и бисилицидом располагаются силициды с меньшим содержанием кремния. Активные слои, синтезированные на поверхности переходных металлов при смешанном силицировании и науглероживании, независимо от природы металла и последовательности обработки содержат фазы бисилицида соответствующего металла, карбида кремния и графита. В качестве примесей присутствуют фазы силицидов металлов, обедненные кремнием, и карбиды металлов [1, 9, 20, 21, 23, 25-27, 30, 33].

4. Впервые изучены электрофизические свойства композиционных электродных материалов на основе порошков бисилицидов металлов и графита. Установлено, что для электродных систем на основе $TiSi_2$, $MoSi_2$ имеющих электрическое сопротивление меньше, чем у графита, удельное электрическое сопротивление возрастает с увеличением содержания углерода, а для систем на основе $HfSi_2$, $CrSi_2$, $NiSi_2$, $FeSi_2$, $TaSi_2$, имеющих сопротивление большее, чем у

графита, – уменьшается. Удельное электрическое сопротивление композитных систем на основе силицидов WSi_2 , VSi_2 , $CoSi_2$, имеющих практически одинаковое с графитом сопротивление, не зависит от содержания углерода. Для электродных систем $ZrSi_2-C$ и $NbSi_2-C$ зависимость удельного электрического сопротивления от состава описывается кривой с максимумом соответственно при 60 и 10 мас.% углерода, что коррелирует с изменением их объемной пористости. В целом, удельное электрическое сопротивление композиционных электродных материалов на основе бисилицидов переходных металлов и углерода не превышает $0,6 \cdot 10^{-2}$ Ом·м, т.е. является незначительным и свидетельствует о перспективности их использования в качестве электродных материалов [1, 12, 14, 15, 19, 20, 33, 45, 47, 67].

5. С использованием гравиметрического и фотоколориметрического методов при изучении процессов анодного окисления хлорид- и иодид-ионов определена коррозионная устойчивость композиционных электродных материалов на основе бисилицидов переходных металлов. Выявлено, что эта характеристика практически не зависит от температуры электролита в интервале 20–80°C, и в 5–10 раза ниже при анодном окислении хлорид-ионов, по сравнению с процессом анодного окисления иодид-ионов, что объясняется окислением углеродной составляющей кислородом, выделяющимся одновременно с основным продуктом хлором. Установлено, что расход анодов, содержащих углерод и бисилициды пассивирующихся металлов ($TiSi_2$, $TaSi_2$, $ZrSi_2$) всегда меньше, чем расход анодов, состоящих из углерода и бисилицидов слабопассивирующихся металлов ($FeSi_2$, $NiSi_2$, $CoSi_2$). Коррозионная стойкость наиболее активных электродов на основе углерода и бисилицидов переходных металлов при получении хлора сопоставима со стойкостью дорогостоящих оксидных рутениево-титановых анодов и значительно (в 4–9 раз) выше стойкости широко используемых для этих процессов анодов из графита [9, 10, 12–15, 16–20, 35, 47, 48, 56, 67, 71, 73, 85, 88].

6. Обнаружена экстремальная зависимость активности новых композиционных электродных материалов от их состава: максимум активности в процессе анодного выделения хлора наблюдается при содержании углерода 40–60 мас.%, в процессе катодного получения водорода – при содержании углерода 5–10 мас.%, в процессе анодного окисления иодида калия до иодата калия – при содержании 20–40 мас.% углерода. Впервые определены электрохимические характеристики и установлен механизм протекания процессов анодного выделения хлора, катодного выделения водорода и анодного окисления иодида калия до иодата на поверхности композиционных электродных материалов с использованием бисилицидов переходных металлов. Установлено, что на значения плотности токов обмена, порядков реакций и энергии активации всех процессов существенное влияние оказывает присутствующая на поверхности электродов пленка диоксида кремния, т.к. на преодоление ее электрического сопротивления требуется дополнительная поляризация. Показано, что процесс анодного выделения хлора на исследованных электродах лимитируется стадией переноса заряда (разрядом ионов хлора при малой поляризации и электрохимической десорбции хлора при значительной поляризации). Катодное выделение водорода при небольшой поляризации определяется кинетикой процесса; его лимитирующей стадией является раз-

ряд ионов гидроксония и молекул воды. При значительной поляризации электрода на кинетику выделения водорода существенное влияние оказывает диффузия ионов гидроксония к его поверхности, которая в большинстве случаев становится лимитирующей стадией всего процесса. Анодное окисления иодида калия до иодата калия при небольшой поляризации определяется главным образом кинетикой процесса, а при значительной поляризации лимитирующей стадией становится диффузия иодид-ионов к тем участкам поверхности, где адсорбированы гидроксид-ионы. [1, 3, 4, 9, 10, 12-20, 22, 23, 25-28, 31-46, 48-68, 71-77, 78, 80, 81, 85, 87, 89].

7. Изучено влияние природы электродного материала и условий электролиза на выход по току иодата калия. Показано, что выход по току иодата калия в зависимости от условий электролиза для разных электродов достигает 98,6-99,9 %. Основное влияние на выход по току оказывают концентрация иодида калия и последовательность модификации поверхности металла углеродом и кремнием. Высокий выход по току наблюдается при получении иодата калия с использованием Me/C/Si электродов, что объясняется их хорошей коррозионной устойчивостью. Установлено, что оптимальными условиями получения иодата калия являются: температура 60-80°C (более высокая температура электролиза вызывает интенсивное газонаполнение и увеличение омических потерь в электролите); концентрация KI – 1,0-1,5 моль/л; плотности тока – 0,1-0,2 А/см² [41, 42, 65].

8. Предложенные новые электродные материалы на основе бисилицидов переходных металлов использованы в малогабаритных электрохимических устройствах: очистки фильтровых труб водозаборных скважин (А.С.СССР №№ 977712, 1051992), внедрены на УП «Жодинский водоканал» и РУП «Молодечненское жилищно-коммунальное хозяйство»; электрохимического получения дезинфицирующих растворов, применяемых взамен импортируемых для дезинфекции выпускаемых на УП «Технопарк БНТУ «Метолит» медицинского инструмента, имплантантов и эндопротезов; активации вяжущих материалов (А.С.СССР № 1128637) и очистки фосфогипса (А.С.СССР № 1675390), внедрены на РУП «БелдорНИИ» [7, 8, 11, 24, 28, 63, 66, 75, 76, 79, 82-84, 86]. По всем указанным разработкам имеются акты внедрения.

Результаты исследований по теме диссертации внедрены в учебный процесс в Белорусском государственном технологическом университете и используются при чтении лекций, выполнении дипломных проектов и подготовке аспирантов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

Монография

1. Матвейко Н.П. Электродные материалы на основе бисилицидов металлов. – Минск: БГТУ, 2003. – 198 с.

Научные статьи

2. Матвейко Н.П., Дроздович В.Б., Новиков Г.И. Потенциодинамические исследования некоторых электродов в растворе серной и соляной кислот // Вестні АН БССР. Сер. фізика-энергетычных навук. -1978. -№ 2. -С. 49-54.
3. Электролитическое разложение водяного пара с образованием водорода и кислорода / Н.П. Матвейко, Л.А. Деревянко, И.М. Жарский и др. // Вестні АН БССР. Сер. фіз.-энерг. навук. -1978. -№ 3. -С. 41-45.
4. Об адсорбции и восстановлении хлора на углеродных материалах в солянокислых растворах / Н.П. Матвейко, В.Б. Дроздович, Г.И. Новиков, Г.А. Богдановский // Вестник МГУ. Сер. химия. -1980. -№2. -С. 163-166.
5. Потенциодинамические исследования платиновой черни на носителе / Н.П. Матвейко, Н.С. Вишнякова, О.Ф. Харевич, В.А. Каменко // Вестні АН БССР. Сер. хімічных навук. -1982. -№ 5. -С. 77-80.
6. Матвейко Н.П., Слепнев Г.Е. Потенциодинамическое исследование анодного процесса в иодидных растворах // Вестні АН БССР. Сер. хім. навук. -1983. -№ 6. -С. 70-75.
7. Использование кислородно-водородной газовой смеси для газопламенной обработки / П.Г. Храпцов, Н.П. Матвейко, Н.Ф. Кушнерук и др. // Промышленная энергетика. -1984. -№ 5. -С. 49-52.
8. Храпцов П.Г., Матвейко Н.П., Бобырев А.В. Источник энергии – вода // Народное хозяйство Белоруссии. -1985. -№1. -С. 38.
9. Электрохимические свойства композиционных материалов на основе графита / Н.П. Матвейко, П.Г. Храпцов, Г.Е. Слепнев и др. // Вестник Белорусского государственного университета им. В.И. Ленина. Сер. Химия, биология, география. -1986. -№ 1. -С. 19-22.
10. Матвейко Н.П., Слепнев Г.Е. Электрохимические свойства композиционных материалов на основе графита и бисилицида вольфрама // Ж. прикл. химии. -1986. -Т. 59, № 7. -С. 1497-1503.
11. Производство микробной биомассы на основе электролитического водорода / П.Г. Храпцов, Н.П. Матвейко, И.Н. Бортиков и др. // Химия и хим. техн. -1987. -№ 1. -С. 113-114.
12. Матвейко Н.П., Слепнев Г.Е., Беляев В.И. Электрохимические свойства электродов на основе графита и бориды кремния // Вестні АН БССР. Сер. хіміч. навук. -1987. -№ 5. -С. 29-33.
13. Матвейко Н.П., Храпцов П.Г., Слепнев Г.Е. Электрохимические свойства композиционных материалов на основе графита и дисилицида ванадия // Инженерно-физический журнал. -1987. -Т. 56, № 5. -С. 29-33.
14. Матвейко Н.П. Электрохимическое поведение композиционных материалов на основе графита и нитрида кремния // Вестні АН БССР. Сер. хіміч. навук. -1987. -№ 3. -С. 54-58.
15. Матвейко Н.П. Слепнев Г.Е., Беляев В.И. Электрохимические свойства композиционных материалов на основе графита и карбида кремния // Вестні АН БССР. Сер. хіміч. навук. -1988. -№ 1. -С. 37-41.

16. Матвейко Н.П., Слепнев Г.Е., Храмов П.Г. Электрохимическое поведение электродов системы графит-дисилицид никеля в водных растворах электролитов // Весті АН БССР. Сер. фіз.-энерг. наук. -1988. -№2. -С. 104-108.

17. Матвейко Н.П. Электрохимические свойства электродов из смеси графита и дисилицида гафния // Ж. прикл. химии. -1988. -Т. 61, № 9. -С. 2003-2008.

18. Матвейко Н.П. Электрохимические свойства композиционных материалов на основе графита и бисилицида хрома // Ж. общ. химии. -1988. -№ 11. -С. 2518-2523.

19. Матвейко Н.П., Храмов П.Г. Электрохимические и коррозионные свойства материалов на основе графита и дисилицида молибдена // Весті АН БССР. Сер. фізика-энергет. наук. -1988. -№ 4. -С. 43-48.

20. Матвейко Н.П., Храмов П.Г. Электродные материалы для электрохимических процессов на основе графита и дисилицидов переходных металлов // Химическая промышленность. -1989. -Т. 52, № 3. -С.201-203.

21. Матвейко Н.П. Свойства поверхностных слоев, сформированных на ниобии при силицировании и электроискровом легировании графитом // Приборостроение. -1989. -№ 11. -С. 42-44.

22. Влияние концентрации и температуры раствора на электрохимические свойства электродов из смеси графита и бисилицида титана / Н.П. Матвейко, П.Г. Храмов, Г.Е. Слепнев и др. // Весті АН БССР. Сер. фіз.-энерг. наук. -1989. -№2. -С. 90-95.

23. Матвейко Н.П., Реут Г.А., Яглов В.Н. Электрохимические и коррозионные свойства композиционных материалов на основе графита и дисилицида циркония // Известия вузов СССР. Химия и хим. технология. -1989. -Т. 32, Вып. 9. -С. 75-78.

24. К расчету бездиафрагменного реактора для производства электролитического водорода / А.Г. Шашков, П.Г. Храмов, Н.П. Матвейко и др. // Инжен.-физич. жур. -1990. -Т. 58, № 2. -С. 301-307.

25. Матвейко Н.П., Храмов А.П. Поведение в водных растворах электролитов поверхностных слоев, сформированных на ниобии при графитизации и силицировании // Весті АН БССР. Сер. фізика-энергет. наук. -1991. -№ 2. -С. 114-118.

26. Матвейко Н.П., Яглов В.Н., Реут Г.А. Электрохимические свойства композиционных материалов на основе графита и бисилицида титана // Известия вузов СССР. Химия и хим. технология. -1991. -Т. 34, Вып. 2. -С. 95-101.

27. Матвейко Н.П. Свойства поверхностных слоев, сформированных на никеле при графитизации и силицировании // Приборостроение. -1991. -№ 13. -С. 35-37.

28. Храмов П.Г., Матвейко Н.П., Храмов А.П. Влияние гидродинамики процесса и технологических факторов на удельные энергозатраты при производстве электролитического водорода // Химич. пром. -1992. -Т. 55, № 12. -С. 37-42.

29. Ионно-лучевое модифицирование каталитических свойств поверхности / В.В. Поплавский, Н.П. Матвейко, И.М. Белый и др. // Вакуумная техника и технология. -1993. -№ 2. -С. 48-56.

30. Матвейко Н.П., Жарский И.М., Поплавский В.В. Электрохимические свойства поверхностных слоев, сформированных на никеле при науглероживании и силицировании // Весці АНБ. Сер. фіз.-тэхн. навук. -1996. -№ 2. -С. 9-11.

31. Матвейко Н.П., Жарский И.М., Поплавский В.В. Особенности электрохимических процессов на модифицированной поверхности ниобиевых электродов // Весці АНБ. Сер. фізіка-тэхн. навук. -1996. -№ 3. -С. 20-24.

32. Влияние природы подслоя на активность композиционных электродов на основе титана в реакции катодного выделения водорода / В.Г. Матыс, И.М. Жарский, Н.П. Матвейко и др. // Весці АНБ. Сер. хим. навук. -1996. -№ 3. -С. 57-62.

33. Матвейко Н.П., Новиков Г.И. Модификация бисилицидных электродных материалов углеродом. Катодное выделение водорода // Весці АНБ. Сер. хіміч. навук. -1997. -№ 1. -С. 67-74.

34. Матвейко Н.П., Новиков Г.И. Модификация бисилицидных электродных материалов углеродом. 2. Анодное выделение хлора // Весці АН БССР. Сер. хіміч. навук. -1997. -№1. -С. 74-79.

35. Матвейко Н.П., Новиков Г.И. Модификация бисилицидных электродных материалов углеродом. 3. Анодное окисление иодида калия // Весці АНБ. Сер. хіміч. навук. -1997. -№ 2. -С. 32-40.

36. Матвейко Н.П., Новиков Г.И. Реакционная способность, электрохимическое моделирование окислительно-восстановительных реакций // Химия: проблемы преподавания. -1997. -Вып. 8. -С. 3-21.

37. Влияние способа получения барьерного слоя и термообработки на активность композиционных электродов / В.Г. Матыс, И.М. Жарский, Н.П. Матвейко и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. -1998. -№ 3. -С. 27-32.

38. Зависимость скорости реакции выделения водорода на композиционных электродах от концентрации ионов водорода и температуры / В.Г. Матыс, И.М. Жарский, Н.П. Матвейко и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. -1999. -№ 1. -С. 33-37.

39. Матвейко Н.П. Электрохимические свойства композиционных материалов на основе графита и дисилицида ниобия // Труды БГТУ. Химия и технол. неорг. веществ. -Минск, 2000. -Вып. 8. -С. 434-443.

40. Матвейко Н.П., Поплавский В.В., Жарский И.М. Исследование электрохимических процессов на поверхности никеля, модифицированного кремнием и углеродом // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. -Минск, 2000. -Вып. 8. -С. 443-451.

41. Матвейко Н.П. Получение иодата калия с целью его использования для ликвидации иодной недостаточности // Труды БГТУ. Химия и технол. неорг. веществ. -Минск, 2003. -Вып. 11. -С. 134-142.

42. Матвейко Н.П. Получение иодата калия на анодах из переходных металлов, модифицированных кремнием и углеродом // Труды БГТУ. Химия и технол. неорг. веществ. -Минск, 2004. - Вып.12. -С. 11-16.

Тезисы докладов и материалы конференций

43. Адсорбция хлора на углеграфитовых и платиновом электродах из растворов, содержащих хлорид-ионы / Н.П. Матвейко, В.Б. Дроздович, И.М. Жарский, Г.И. Новиков // Двойной электрический слой и адсорбция на твердых электродах: Материалы 5-го Всесоюзного симпозиума. –Тарту, 1978. –С. 155.

44. Поплавский В.В., Матвейко Н.П. Исследование электрохимических свойств графита, облученного ионами платины // Научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов ПО «Союзуглерод». –М., 1979. –С. 38-39.

45. Анодное поведение титана, модифицированного с применением ионной имплантации / В.В. Поплавский, И.С. Ташлыков, Н.П. Матвейко и др. // Малоизвестные аноды и применение их в электрохимических процессах: Тезисы докладов 5-го Всесоюзного совещания. –М., 1984. –С. 36-37.

46. Матвейко Н.П., Цыбульская Е.М., Шидловская Л.В. Электрохимические свойства композиционных материалов // 28 студенч. конф. вузов Белоруссии, Литвы, Латвии: Тез. докл. –Минск, 1984. –Вып. 1. –С. 39.

47. Матвейко Н.П. Коррозионная стойкость анодов на основе дисилицидов металлов // Коррозия и защита металлов: Тез. докл. научно-техн. конф. –Минск, 1988. –С. 28.

48. Матвейко Н.П. Электрохимические свойства материалов на основе дисилицидов металлов подгруппы титана // VII Всесоюзная конференция по электрохимии: Тез. докл. –Черновцы, 1988. –Ч.11. –С. 291.

49. Состав и свойства поверхностного слоя алюминия, легированного ионами олова и свинца / В.В. Поплавский, И.М. Белый, Н.П. Матвейко и др. // Ионно-лучевая модификация материалов: Тезисы докладов Всесоюзной конференции. –Каунас, 1989. –С. 90.

50. Матвейко Н.П., Хайнце С. Электрохимические свойства слоев, сформированных на поверхности никеля термодиффузионным методом в порошке графита и кремния // 33 студенческая науч.-техн. конфер. вузов Белоруссии, Молдавии, Эстонии, Литвы, Латвии: Тезисы докладов. –Минск, 1989. –С. 40.

51. Матвейко Н.П. Анодные материалы для катодной защиты от коррозии // Состояние и совершенствование методов электрохимической защиты оборудования, сооружений и трубопроводов. «Коррозия-90»: Тезисы докладов. –Куйбышев, 1990. –С. 12-13.

52. Матвейко Н.П., Слепнев Г.Е. Коррозионные и электрохимические свойства слоев, сформированных на никеле и кобальте при термодиффузионном силицировании и электроискровом легировании графитом // 23-ий семинар по диффузионному насыщению и защитному покрытию: Тез. докл. –Ивано-Франковск, 1990. –С. 29.

53. Матвейко Н.П., Харевич О.Ф. Электрохимические процессы на поверхности силицированного и графитизированного никеля // 47-ой науч.-техн. конфер., посвященная 70-летию Бел. полит. института: Тез. докл. –Минск, 1992. –Ч. 2. –С. 83.

54. Воздействие двухэлементной имплантации ионов металлов на электрокаталитические свойства поверхности графита / В.В. Поплавский, Н.П. Мат-

вейко, И.М. Белый, А.А. Горощенко // Взаимодействие ионов с поверхностью: Мат. XI конференции. -М.: МАИ, 1993. -Т. 3. -С. 49-50.

55. Матвейко Н.П., Поплавский В.В. Анодные материалы на основе бисилицида металла // 50-ая научно-техн. конф. проф., преп., науч. сотр., асп. и студентов БПИ: Тез. докл. -Минск, 1994. -Ч. 2. -С. 168.

56. Коррозионностойкие электроды для установок производства дезинфицирующих растворов / В.В. Поплавский, З.Ф. Кашпур, Н.П. Матвейко и др. // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тезисы международной конференции. -Гродно, 1995. -С. 5.

57. Влияние ионно-лучевой обработки на физико-химические свойства поверхности титана / В.В. Поплавский, И.М. Жарский, Н.П. Матвейко и др. // IV Всероссийская конференция по модификации свойств конструкционных материалов пучками заряженных частиц: Тез. докл. -Томск, 1996. -С. 25.

Брошюры

58. Исследование адсорбционных и электрокаталитических свойств графита, легированного ионами платины / В.В. Поплавский, Н.П. Матвейко, В.П. Глыбин, Б.А. Бутылин; БТИ им. С.М. Кирова. -Минск, 1980. -11 с. -Деп. в БелНИИНТИ 16.02.81. -№ 239.

59. Влияние природы носителя на электрокаталитические свойства платиновой черни / Н.П. Матвейко, Г.Е. Слепнев, О.Ф. Харевич, Н.С. Вишнякова; БПИ. -Минск, 1982. -8 с. -Деп. в БелНИИНТИ 19.05.82. -№ 401.

60. Некоторые электрохимические характеристики электродов из смеси карбида и оксида хрома / Н.П. Матвейко, Г.Е. Слепнев, О.Ф. Харевич, И.А. Рудаконская; БПИ. -Минск, 1982. -9 с. -Деп. в ВИНТИ 23.02.82. -№ 388.

61. Некоторые электрохимические свойства бисилицида титана / Н.П. Матвейко, Г.Е. Слепнев, О.Ф. Харевич и др.; БПИ. -Минск, 1982. -11 с. -Деп. в БелНИИНТИ 16.06.82. -№ 417.

62. Матвейко Н.П., Слепнев Г.Е. Электрохимическое окисление иодида калия в щелочных водных растворах / БПИ. -Минск, 1984. -10 с. -Деп. в НИИТЭХИМ 30.03.84. -№ 276.

63. Снижение энергозатрат получения гремучего газа при импульсной регенерации фильтров / В.В. Ивашечкин, Н.П. Матвейко, Б.В. Сабадах и др.; БПИ, -Минск, 1987. -8 с. -Деп. в ЦБНТИ Минводхоза 12.03.87. -№ 382.

64. Матвейко Н.П., Харевич О.Ф. Электрохимические свойства композиционных материалов на основе графита и дисилицида ниобия / Ред. журн. Электрохимия. -М., 1988. -7 с. -Деп. в ВИНТИ 05.10.88, -№ 245.

Публикации в экспресс-информациях

65. Храмов П.Г., Матвейко Н.П. Экономия энергоресурсов в замкнутом технологическом процессе производства водорода из воды // Экономика и научная организация труда. Экспресс-информация. -1984. -Вып. 11. -С. 14-18.

66. Храмцов П.Г., Матвейко Н.П. Производство водорода в бездиафрагменных электрохимических реакторах // Эксплуатация, ремонт, защита от коррозии оборудования и сооружений. Экспресс-информация. -1987. -№ 3. -С. 22-24.

67. Матвейко Н.П., Храмцов П.Г. Экономические аспекты электрохимического получения веществ // Эксплуатация, ремонт, защита от коррозии оборудования и сооружений: Экспресс-информ. -М.: НИИТЭХИМ, 1988. -Вып. 4. -С. 32-38.

Авторские свидетельства на изобретения

68. А.с. 819222 СССР, М. Кл.² С 25В 11/03. Способ изготовления электрода / Д.И. Медведев, В.Б. Дроздович, Г.И. Новиков, Н.П. Матвейко и др. (СССР). -№ 2697553/23-26; Заявл. 18.12.78; Опубл. 07.04.81, Бюл. № 13. -3 с.

69. А.с. 977712 СССР, М. Кл. Е 21 В 37/00. Устройство для очистки фильтровой трубы скважины / Д.А. Козлов, В.В. Ивашечкин, Н.П. Матвейко (СССР). -№ 3237376; Заявл. 09.01.81; Опубл. 30.11.82, Бюл. № 44. -4 с.

70. А.с. 1051992 СССР, М. Кл. Е 03 В 3/15, Е 21 В 37/00. Устройство для очистки фильтровых труб скважин / Б.В. Сабадах, В.В. Ивашечкин, Н.П. Матвейко и др. (СССР). -№ 3406812; Заявл. 01.03.82; Заявл. 01.07.83. -3 с.

71. А.с. 1032045 СССР, М. Кл. С 25 В 1/24. Способ получения иодата щелочного металла / Н.П. Матвейко, М.Е. Ерошов, Г.Е. Слепнев (СССР). -№ 3351240/23-26; Заявл. 16.10.81; Опубл. 30.07.83, Бюл. № 28. -2 с.

72. А.с. 990876 СССР, М. Кл.³ С 25В 11/12. Способ изготовления катода / В.В. Поплавский, Н.П. Матвейко, Э.В. Ратников (СССР). -№ 3358321/23-26; Заявл. 27.07.81; Опубл. 23.01.83, Бюл. № 3. -3 с.

73. А.с. 1096307 СССР, М. Кл. С 25 В 1/24. Способ получения иодата калия или натрия / Н.П. Матвейко, М.Е. Ерошов, Г.Е. Слепнев (СССР). -№ 3524648/23-26; Заявл. 21.12.82; Опубл. 07.06.84, Бюл. № 21. -4 с.

74. А.с. 1120694 СССР, М. Кл. С 04 В 40/00. Способ получения битума / А.В. Бусел, Н.П. Матвейко, Я.Н. Ковалев (СССР). -№ 3616481; Заявл. 04.07.83; Заявл. 22.06.84. -3 с.

75. А.с. 1126009 СССР, М. Кл. С 04 В 40/00. Способ приготовления асфальтобетонной смеси / А.В. Бусел, А.М. Лыгин, Я.Н. Ковалев, Н.П. Матвейко (СССР). -№ 3596316; Заявл. 27.05.83; Заявл. 23.07.84. -4 с.

76. А.с. 1128637 СССР, М. Кл. С 04 В 40/00. Устройство для активации органических вяжущих / А.В. Бусел, А.М. Лыгин, Н.П. Матвейко, Я.Н. Ковалев (СССР). -№ 3602175; Заявл. 07.06.83; Заявл. 08.08.84. -4 с.

77. А.с. 1107585 СССР, М. Кл. С 25 В 1/02, С 01 В 1/02. Способ получения водорода в термоэлектрохимическом цикле / Н.П. Матвейко, О.А. Слесаренко, Г.Е. Слепнев. (СССР). -№ 3564959; Заявл. 22.03.83; Заявл. 08.04.84. -2 с.

78. А.с. 1153580 СССР, М. Кл. С 25 В 1/02, С 01 В 1/02. Способ получения водорода и кислорода / Г.Ф. Мучник, О.Г. Касимов, Н.П. Матвейко и др. (СССР). -№ 3665979; Заявл. 25.11.83; Заявл. 03.01.85. -3 с.

79. А.с. 1215322 СССР, М. Кл. С 04 В 40/00. Способ приготовления битумоминальной смеси / А.В. Бусел, Н.П. Матвейко, Я.Н. Ковалев, В.И. Соломатов (СССР). -№ 3650956; Заявл. 06.10.83; Заявл. 01.11.85. -3 с.

80. А.с. 1220385 СССР, М. Кл.³ С 25В 11/12. Способ изготовления катода / В.В. Поплавский, Э.В. Ратников, Н.П. Матвейко и др. (СССР). -№ 3723761; Заявл. 28.02.84; Зарег. 22.11.85. - 3 с.

81. А.с. 1186700 СССР, М. Кл. С 25В 11/06. Электрод для электрохимического получения водорода / Н.П. Матвейко, О.А. Слесаренко, Г.Е. Слепнев (СССР). -№ 3726469/23-26; Заявл. 13.04.84; Опубл. 23.10.85, Бюл. № 39. -3 с.

82. А.с. 1241730 СССР, М. Кл. С 04 В 40/00, В 28 С 5/00. Способ упрочнения слоя грунта / Я.Н. Ковалев, А.В. Бусел, Н.П. Матвейко, Л.К. Лукша (СССР). -№ 3799733; Заявл. 04.10.84; Зарег. 01.03.86. -3 с.

83. А.с. 1347314 СССР, М. Кл. С 04 В 40/00, В 28 С 5/00. Способ формования строительных изделий / Я.Н. Ковалев, А.В. Бусел, Н.П. Матвейко, Л.К. Лукша (СССР). -№ 3989906; Заявл. 16.12.85; Зарег. 22.06.87. -3 с.

84. А.с. 1384565 СССР, М. Кл. С 04 В 40/00, В 28 С 5/00. Способ приготовления бетонной смеси / Я.Н. Ковалев, А.В. Бусел, Л.К. Лукша, Н.П. Матвейко, С.Е. Кравченко (СССР). -№ 4095727/29-33; Заявл. 18.07.86; Опубл. 30.03.88, Бюл. № 12. -3 с.

85. А.с. 1366555 СССР, М. Кл. С 25 В 1/00. Способ получения иодата щелочного металла / Н.П. Матвейко, А.В. Бусел (СССР). -№ 4048211/31-26; Заявл. 01.04.86; Опубл. 15.01.88, Бюл. № 2. -4 с.

86. А.с. 1491071 СССР, М. Кл. С 04 В 40/00, В 28 С 5/00. Способ погружения полых свай в грунт / Л.К. Лукша, А.В. Бусел, Я.Н. Ковалев, Н.П. Матвейко (СССР). -№ 4139307; Заявл. 28.10.86; Зарег. 01.03.89. -3 с.

87. А.с. 1527322 СССР, М. Кл. С 25 В 11/10, 11/00. Электрод для электрохимических процессов / Н.П. Матвейко, И.М. Жарский, О.А. Слесаренко и др. (СССР). -№ 4274191/23-26; Заявл. 25.05.87; Опубл. 8.08.89, Бюл. № 45. -2 с.

88. А.с. 1628560 СССР, М. Кл. С 23 С 14/00. Способ защиты деталей из алюминия от точечной коррозии / В.В. Поплавский, Е.Б. Бойко, Н.П. Матвейко и др. (СССР) -№ 4667362/21; Заявл. 27.03.89; Зарег. 15.10.90. -3 с.

89. А.с. 1675390 СССР, М. Кл. С 25В 11/04. Способ изготовления анода / Н.П. Матвейко, А.В. Бусел, В.В. Поплавский, А.П. Храмцов (СССР). -№ 4699507/26; Заявл. 31.05.89; Опубл. 8.05.91, Бюл. № 33. - 2 с.

Матвейко

THE SUMMARY

Matvejko Nikolai Petrovich

Synthesis highly active corrosion-resisting of electrode materials on a basis disilicide of transitive metals

Key words: disilicides of metals, carbon, synthesis of materials, anodi allocation of chlorine, cathodic reception of hydrogen, anodi oxidation potassium iodite.

As objects of research in dissertation to work the wide circle of compositions disilicides of d-elements and carbon was considered.

Subject of research is the phase, structural, electrophysical, corrosion and electrochemical properties of electrode materials depending on structure of an electrode, temperature, electrolyte structure and nature of electrochemical reaction.

The purpose of work was the development a new class of highly active and corrosion-resisting of composite electrode materials on a basis disilicides of transitive metals and carbon and regular researches of their electrophysical, corrosion and electrochemical properties.

On the basis of experimental researches optimum conditions of synthesis of electrode materials on a basis disilicides of transitive metals having high electric conductivity, corrosion stability and activity for the first time are established during anodi allocation of chlorine, cathodic of allocation of hydrogen and anodi oxidation potassium iodite up to potassium iodate.

The methods of updating of transitive metals by silicon and carbon are developed with the purpose of synthesis of superficial connection, active and corrosion-resisting during electrochemical reception of oxidizers and reducers in water solutions electrolytes.

Experimentally are reasonable and the electrode materials having high corrosion stability during anodi reception of chlorine and potassium iodate are received.

Structures of electrode materials having high activity during reception of chlorine, hydrogen and potassium iodate experimentally are reasonable.

The electrochemical parameters of processes of anodi allocation of chlorine, cathodic of allocation of hydrogen and anodi reception potassium iodate on composite electrode materials from disilicides of transitive metals are experimentally established.

Are investigated kinetics and mechanisms of course of electrochemical processes of allocation of chlorine, hydrogen, and also process of oxidation potassium iodite up to potassium iodate on the synthesized electrode materials.

The results of researches are used by development and manufacturing of devices for clearing filter of pipes water supply of chinks, electrochemical reception of disinfectant solutions, activation of knitting materials, clearing phosphogypsum.

The developed electrode materials, ways of reception of hydrogen, potassium iodate are protected by the copyright certificates on the inventions.

МАТВЕЙКО Николай Петрович

**СИНТЕЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ
ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
БИСИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Подписано в печать 21.12.2004. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 2,4. Уч. - изд. л. 2,8.

Тираж 100 экз. Заказ 792.

Учреждение образования

“Белорусский государственный технологический университет”.

220050, Минск, Свердлова, 13а. Лицензия ЛИ №02330/0133255 от 30.04.04.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования

“Белорусский государственный технологический университет”.

220050, Минск, Свердлова, 13.

ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.