

На правах рукописи



НИКИТИН Вячеслав Сергеевич

**ФОРМИРОВАНИЕ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА ПРИ СТАЦИОНАРНЫХ И
НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург 2018

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических производств ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: **Останина Татьяна Николаевна**,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры технологии электрохимических производств ХТИ ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого президента России Б.Н. Ельцина»

Официальные оппоненты: **Соловьева Нина Дмитриевна**,
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств Энгельсского технологического института (филиала) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Гришенкова Ольга Владимировна,
кандидат химических наук, научный сотрудник
лаборатории электродных процессов
Института высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук

Ведущая организация: Институт металлургии Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «17» октября 2018 года в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, направить по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.

E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru. Факс: +7(343)374-59-92.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН и на сайте ИВТЭ УрО РАН: http://www.ihte.uran.ru/?page_id=10018

Автореферат диссертации разослан «___» 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

ний выхода по току цинка осуществляли методом интервального анализа совместно с сотрудником ИММ УрО РАН С. И. Кумковым.

Достоверность результатов обеспечивается применением сертифицированного оборудования, достоверных и аттестованных методик выполнения измерений, использованием математико-статистических методов для расчета погрешностей при оценке адекватности экспериментальных данных теоретическим положениям.

Апробация результатов и публикации

По материалам диссертации опубликовано **14** научных работ, в том числе **7** статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК, и зарубежных журналах, индексируемых в научных базах Scopus и Web of Science, **7** тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Результаты работы доложены и обсуждены на II Научно-технической конференции магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Химия в федеральных университетах» (Екатеринбург, 2014); IX Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев-2015» (Санкт-Петербург, 2015); X Международном Фрумкинском симпозиуме по электрохимии (Москва, 2015); IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой (Екатеринбург, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); III Международной научной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Энгельс, 2017); Первой Международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, основной части, включающей четыре главы, посвященные обзору литературных источников, методике эксперимента, изложению результатов и их обсуждению, заключения и списка литературы. Материал работы изложен на **133** страницах, содержит **60** рисунков, **8** таблиц и список литературы из **113** наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и защищаемые положения.

В первой главе приведен анализ литературных источников, содержащих результаты исследования электроосаждения рыхлых осадков в стационарных и импульсных режимах электроосаждения. Показано, что сведения о влиянии параметров импульсных режимов электролиза на свойства и морфологию рыхлых осадков металлов отсутствуют в научной литературе.

В описаны основные методы исследования динамики электроосаждения рыхлых осадков, определения их физических свойств (удельной поверхности, плотности и пористости) и морфологии частиц. В качестве объекта исследования был выбран процесс получения рыхлых осадков цинка из цинкатного электролита (0,3 моль/л ZnO и 4 моль/л NaOH).

Диффузионные параметры восстановления цинкатных ионов (предельный диффузионный ток и коэффициент диффузии) определяли с помощью методов вольтамперометрии и хронопотенциометрии, используя электрохимические станции Solartron 1280C (Solartron Analytical) и ZiveSP5 (WonATech). Рабочий электрод штырькового типа был изготовлен из цинковой проволоки (Ц1) диаметром 2 мм и высотой 10 мм. Потенциал измеряли относительно неполяризованного цинкового электрода в исследуемом растворе.

Для оценки площади поверхности электрода с рыхлым осадком цинка использовали методы хронопотенциометрии при постоянном токе и импедансной спектроскопии. Импеданс измеряли в индифферентном растворе 0,5 моль/л Na₂SO₄ на гладком электроде и на электроде с рыхлым осадком с помощью электрохимического комплекса IM6 (Zahner Elektrik). Результаты импедансных измерений обрабатывали в программе ZView2.

Рыхлые осадки цинка получали в стационарных и импульсных режимах. Импульсные режимы представляли собой чередование импульсов постоянного тока (или потенциала) и пауз. Амплитуда импульсов была равна силе тока, превышающей предельный диффузионный ток на гладком электроде в 6 и 11 раз (коэффициент истощения $K_i = I / I_d$), или потенциалу 0,38 В, соответствующему этому току. Время импульсов и пауз варьировали от 1 до 30 с.

В ходе эксперимента одновременно с электрохимическими измерениями проводили сбор выделяющегося газообразного водорода, рассчитывали выход по току водорода и металла, а с учетом последнего – массу выделившегося металла. Осуществляли видеонаблюдение за процессом роста рыхлого осадка с помощью видеокамеры Sony DSR-200SE. По видеозаписи определяли толщину слоя рыхлого осадка (или длину дендритов) в любой момент времени, рассчитывали объем осадка, а с учетом массы – его плотность и пористость. Исследования морфологии рыхлых осадков цинка были проведены на сканирующем электронном микроскопе Mira 3 LMU (Teskan, Чехия). Методом БЭТ определяли на анализаторе СОРБИ N 4.1 удельную поверхность порошка цинка в центре коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Погрешность экспериментов оценивали на основе дисперсии при проведении n параллельных опытов, применяя методику малых выборок с использованием коэффициента Стьюдента при уровне значимости 5 %.

В описана возможность и описаны результаты измерения *in situ* площади поверхности рыхлых осадков методами хронопотенциометрии и



Рисунок 1 – Зависимость $-i$ для гладкого цинкового электрода в цинкатном растворе

Рисунок 2 – Хронопотенциограммы на электроде с рыхлым осадком цинка. Время электролиза 5 минут при $K_i = 6$. Цифрами указаны значения тока (мА)

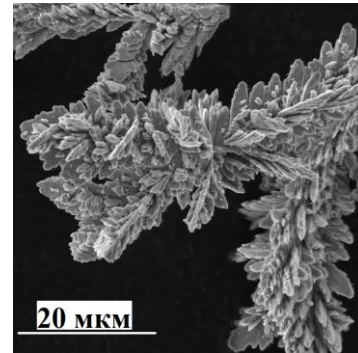


Рисунок 3 – Зависимость площади поверхности рыхлого осадка цинка от переходного времени. Условия электролиза: $K_i = 6$, время – 5 мин

Рисунок 4 – Дендритная структура рыхлого осадка цинка, полученного при $K_i = 6$ за 20 минут электролиза

При изучении фрактальных поверхностей используют подход [1], в соответствии с которым поверхность зависит от масштаба измерения (δ):

$$N(\delta) \sim \text{Const} / \delta^{D_f} \quad (5)$$

где $N(\delta)$ – количество клеток размером $\delta \times \delta$, покрывающих поверхность; d – топологическая размерность масштабного объекта. Количество клеток зависит от масштаба измерения и фрактальной размерности (D_f):

$$N(\delta) \sim \text{Const} / \delta^{D_f} \quad (6)$$

С ростом тока электрохимический процесс проникает вглубь осадка, и, как следствие, становятся доступными для диффузии и для измерения все более мелкие детали рельефа высокоразвитой поверхности. В связи с этим в качестве масштабного фактора при измерении площади использовали эффективную толщину диффузионного слоя, которую определяли по величине τ :

$$\tau \sim \text{Const} / i \quad (7)$$

4. **Никитин, В.С.** Влияние параметров режима импульсного потенциала на концентрационные изменения в объеме рыхлого осадка цинка и его свойства / Никитин В.С., Останина Т.Н., Рудой В.М. // *Электрохимия*. – 2018. – Т. 54; № 9. В печати.

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science:

1. Ostanina, T.N. Determination of the surface of dendritic electrolytic zinc powders and evaluation of its fractal dimension / T.N. Ostanina, V.M. Rudoi, **V.S. Nikitin**, A.B. Darintseva, O.L. Zalesova, N.M. Porotnikova // *Russ. J. Non Ferr. Met.* – 2016. – V. 57; № 1. – P. 47-51.

2. Ostanina, T.N. Change in the physical characteristics of the dendritic zinc deposits in the stationary and pulsating electrolysis / T.N. Ostanina, V.M. Rudoy, **V.S. Nikitin**, A.B. Darintseva, S.L. Demakov // *J. Electroanal. Chem.* – 2017. – V. 784. – P. 13-24.

3. **Nikitin, V.S.** Determination of the surface area of loose metal deposits by impedance spectroscopy / V.S. Nikitin, V.M. Rudoi, T.N. Ostanina, E.A. Dolmatova // *J. Anal. Chem.* – 2017. – V. 72; № 4. – P. 390-395.

Другие публикации:

1. **Nikitin, V.S.** Electrocrystallization of dendritic zinc deposits under pulsating and constant potential / Nikitin V.S., Ostanina T.N. // *Book of abstracts. IX International conference of young scientists on chemistry «Mendeleev-2015»*. – Saint-Petersburg, 2015. – P. 99.

2. **Nikitin, V.S.** Investigation of processes at formation of dispersed zinc particles / V.S. Nikitin, V.M. Rudoy, T.N. Ostanina, V.Y. Kuznetsov // *10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry: Abstracts*. – Moscow, 2015. – P. 109.

3. **Никитин, В.С.** Динамика электрокристаллизации дендритных осадков цинка в гальваностатическом и потенциостатическом режимах / В.С. Никитин, Т.Н. Останина, В.М. Рудой, А.С. Фарленков // *Chimica Techno Acta*. – 2015. – Том. 2; № 3. – С. 208-212.

4. **Никитин, В.С.** Оценка структурных особенностей дендритных осадков металлов с помощью метода хронопотенциометрии / Никитин В.С., Останина Т.Н., Долматова Е.А. // *Тезисы докладов IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и Молодежной научной школой*. – Екатеринбург: АХУ УрО РАН, 2016. – С. 135.

5. Останина, Т.Н. Влияние параметров импульсного электролиза на концентрационные изменения в объеме рыхлого осадка и его свойства / Останина Т.Н., Рудой В.М., **Никитин В.С.**, Даринцева А.Б., Останин Н.И. // *XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*. В 5 т. Т. 3 : тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016. – С. 376.

6. **Никитин, В.С.** Получение наноструктурированных высокопористых материалов в нестационарных режимах электролиза / Никитин В.С., Останина Т.Н. // *Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: сборник материалов III Международной научной конференции молодых ученых. Энгельс, 25-28 апреля 2017 г.* Т. 1. – Саратов: ГАУ ДПО «СОИРО», 2017. – С. 177-180.

7. **Никитин, В.С.** Effect of parameters of pulse potential mode on concentration changes in volume of loose deposit and its properties / В.С. Никитин, Т.Н. Останина, В.М. Рудой // *Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов): сборник докладов*. – Екатеринбург: ООО «Издательский дом «Ажур», 2017. – С. 24-27.