

*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 13<sup>00</sup> 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](mailto: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](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.

Во \ | h j h c ] e зписаны 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 | j \_ | v \_ c ] e зснована 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)

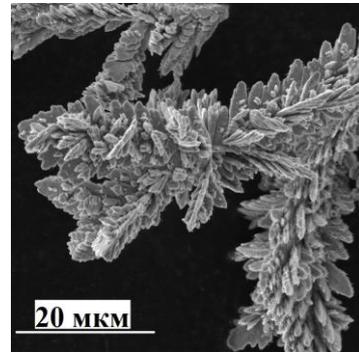


Рисунок 3 – Зависимость площади поверхности рыхлого осадка цинка от переходного времени. Условия электролиза:  $K_i = 6$ , время – 5 мин

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 ( $\delta$ ):

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

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  $\tau$ :

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



























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 // *10<sup>th</sup> 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.