

Висновки. Порівняльний аналіз результатів дослідження корозійної та електрохімічної поведінки міді та заліза у сірчаноокислотних розчинах, що вміщують цистеїн та метіонін, показав, що інгібуючий вплив вказаних амінокислот обумовлений утворенням на поверхні металів захисних шарів з металлоорганічних комплексних сполук. Такі сполуки утворюються на межі розподілу електрод/електроліт внаслідок взаємодії амінокислот з катіонами міді та заліза, що з'являються тут внаслідок іонізації металів.

Список літератури: 1. Bick M.V., Vishnevskaya Yu.P., Tkachenko D.A. About role of metal complexes at corrosion protection of metals by organic inhibitors in acid solutions // 57-th Annual meeting of Internat. Soc. of Electrochemistry. – 2006. – Abst. S5. – P. 116.

Надійшла до редколегії 15.04.08

УДК 541.135

И.Д. ГОЛОВКО, Д.А. ГОЛОВКО, канд. хим. наук,
Ф.И. ДАНИЛОВ, докт. хим. наук, ГВУЗ "УГХТУ", г. Днепропетровск

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Методом інверсійної вольтамперометрії вивчено анодну поведінку сталевого (Ст 3) електроду в лужному середовищі. Досліджено вплив різноманітних чинників (складу електроліту, температури, потенціалу електроду) на кінетику іонізації Fe, що супроводжується утворенням аніонів FeO_4^{2-} . Запропоновано реакційну схему транспасивного розчинення Fe і встановлено параметри електролізу, за яких досягаються найбільш сприятливі умови для накопичення у лужному електроліті аніонів ферату.

Anodic behaviour of steel (Ст 3) electrode in alkaline medium is studied by the cyclic voltammetry. Influence of various factors (electrolyte composition, temperature, electrode potential) on kinetic Fe ionization, which accompanies by FeO_4^{2-} -anions formation, is investigated. It is proposed reaction scheme of Fe transpassive dissolution and established electrolysis parameters, at which most favourable conditions for ferrate anions accumulating in alkaline electrolyte are reached.

В последнее время значительно возрос интерес к ферратам (соединениям Fe(VI)), образующимся в результате транспасивного растворения железа

в щелочных растворах, обусловленный их перспективным применением, прежде всего в экологических целях для очистки воды и воздуха [1, 2] и использованием в качестве активной массы "супер-железных" источников тока [3]. Однако многостадийный процесс $\text{Fe(0)} \rightarrow \text{Fe(VI)}$ остается все еще недостаточно изученным. Отсутствие полной информации о кинетических закономерностях и механизме ионизации железа в концентрированных растворах гидроксидов щелочных металлов не позволяет эффективно управлять процессом электрохимического синтеза ферратов и сдерживает разработку новых технологий на его основе.

Представленная работа посвящена анализу совокупности электрохимических реакций, протекающих на поверхности железного электрода, в результате которых образуются соединения Fe(VI) .

Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной термостатированной ячейке с использованием комплекта импульсного потенциостата ПИ-50.1.1 на стальном (Ст 3) электроде в щелочной среде.

На анодных поляризационных кривых, полученных в растворах с содержанием гидроксида натрия $\sim 2\text{M}$ наблюдаются два четких максимума тока. Увеличение скорости развертки потенциала (dE/dt) способствует росту плотности тока в максимумах (J_{max}) и некоторому смещению потенциала максимума (E_{max}) в анодную область. Линейная зависимость $J_{\text{max}} = f(\sqrt{dE/dt})$ свидетельствует о диффузионных ограничениях, а резкое снижение плотности тока с уменьшением величины dE/dt и смещение E_{max} указывает на определенный вклад в кинетику процесса пассивационных явлений.

Известно, что в области потенциалов первого максимума на поверхности электрода формируется пленка гидроксида железа(II) [4]. По мере увеличения анодной поляризации после первой области пассивности наблюдается подъем тока, который вызван протеканием реакций электрохимического окисления соединений Fe(II) . При этом в растворе накапливаются гидроксокомплексы Fe(OH)_4^- и образуются фазовые пленки Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, FeO(OH) , вызывающие вторую пассивацию электрода. Далее экспоненциальный рост анодной плотности тока обусловлен электрохимическим выделением газообразного кислорода, которое происходит на запассивированной поверхности. При развертке в отрицательную область потенциалов регистрируются два катодных пика, которые соответствуют двум последовательным

реакциям электрохимического восстановления соединений, локализованных в пассивной пленке $\text{Fe(III)} + e^- \rightarrow \text{Fe(II)}$ и $\text{Fe(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Fe(0)}$.

В более концентрированных растворах NaOH кинетика процесса ионизации железа претерпевает некоторые изменения – при достижении определенного значения потенциала электрода ($E > 0,4 \text{ В}$) в прианодном пространстве обнаруживается пурпурно-фиолетовое окрашивание, обусловленное образованием, параллельно выделению кислорода, соединений Fe(VI). В этом случае на инверсионной вольтамперограмме фиксируется катодный пик ($E = -0,37 \text{ В}$) (рис. 1), причем высота его тем больше, чем больше время выдержки электрода при потенциале инверсии. Очевидно, что в этом случае имеет место реакция электрохимического восстановления анионов FeO_4^{2-} .

В результате проведенных экспериментов было установлено, что с ростом концентрации NaOH эффективность процесса по FeO_4^{2-} увеличивается (рис. 2). Обычно эту тенденцию объясняют повышением устойчивости ферратов, обладающих высокой реакционной способностью, с ростом pH. В этой связи можно предположить, что определенный вклад в снижение значений $\text{Вт}(\text{FeO}_4^{2-})$, кроме выделения кислорода, вносит снижение pH прианодного пространства при электролизе, поскольку и образование анионов FeO_4^{2-} , и O_2 протекает со значительным потреблением OH^- -ионов, в связи с чем поверхностная концентрация анионов OH^- при наличии транспортных ограничений может стать меньше объемной. Было установлено, что повышение температуры (выше $\sim 35 \text{ }^\circ\text{C}$) для ускорения диффузионных процессов нецелесообразно, поскольку это приводит к увеличению скорости разложения ферратов.

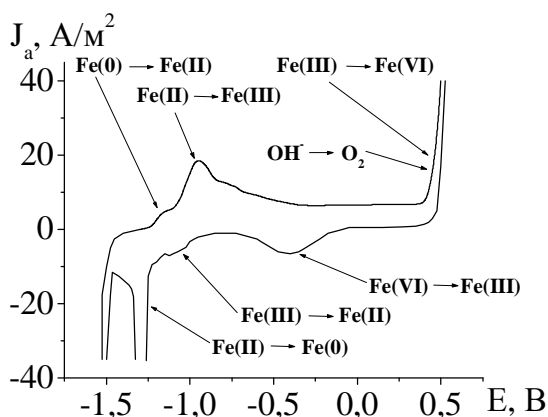


Рис. 1. Инверсионная вольтамперограмма стального электрода (Ст 3) в 10M NaOH. $T = 298 \text{ К}$, $dE/dt = 50 \text{ мВ/с}$.

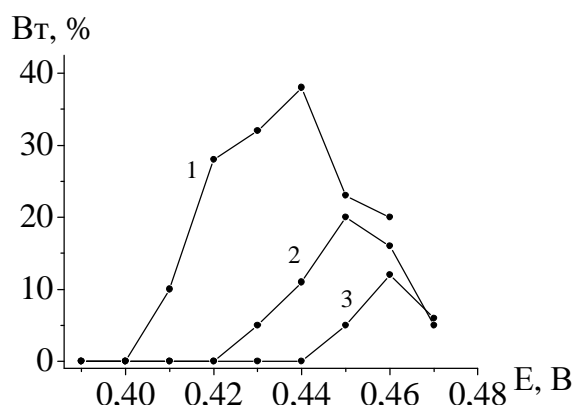


Рис. 2. Влияние потенциала электрода на выход по току феррата. Концентрация NaOH, М: 1 – 14, 2 – 11, 3 – 8. $T = 298 \text{ К}$.

В ходе экспериментов по электрохимическому окислению магнетита в 14М NaOH найдено, что образование феррата протекает достаточно эффективно ($V_{\text{тmax}} = 53 \%$), поэтому предположено, что анионы FeO_4^{2-} образуются из соединений, локализованных в пассивной пленке.

Исходя из анализа полученных результатов с привлечением литературных данных [4], предложена реакционная схема образования соединений Fe(VI): $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeOOH} \rightarrow \text{FeO}_4^{2-}$ и установлены режимы, при которых достигаются наиболее благоприятные условия для накопления в щелочном электролите анионов феррата.

Список литературы: 1. *Golovko D.A., Goncharova I.V., Golovko I.D., Belyanovskaya E.A., Danilov F.I.* Absorption of NO and CO by the alkaline solutions of sodium ferrate. // 232nd ACS National Meeting, San Francisco, CA, September 10 – 14, 2006. – P. 604 – 607. 2. *Sharma V.K.* Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant. // *Advances in Environmental Research.* – 2002. – Vol. 6, № 2. – P. 143 – 156. 3. *Yu X., Licht S.* Advances in Fe (VI) charge storage: Part I. Primary alkaline super-iron batteries. // *Journal of Power Sources* – 2007. – Vol. 171, № 2. – P. 966 – 980. 4. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. – Л.: Химия, 1989. – 320 с.

Надійшла до редколегії 06.04.08

УДК 621.35 + 621.9.047

В.Ф. ГОЛОГАН, докт. техн. наук, **Ж.И. БОБАНОВА**, канд. хим. наук,
С.Х. ИВАШКУ, научн. сотр., ИПФ АН Молдовы, г. Кишинев

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ХРОМИРОВАНИЯ ПРИ ПОДКЛЮЧЕНИИ К ИСТОЧНИКУ ПИТАНИЯ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА

У роботі приведені результати дослідження процесу осадження хрому при різних параметрах індуктивно-емкісного пристрою. Змінюючи значення індуктивності і ємкості можна робити істотний вплив на кінетику осадження, збільшення продуктивності (2,7 – 3 рази) і зносостійкості (2 рази) осадків.

In paper the experimental dates received at various parameters of the inductance-capacitor device. Varying inductance and capacity under identical conditions of electrolysis, it is possible to change kinetics of plating process, increasing productivity of deposition (2 times) and wear resistance of coating (2,7 – 3 times).