

4. Варгалюк В.Ф. Исследование электрохимического поведения платины в водных и диметилформамидных растворах / В.Ф.Варгалюк, В.А.Полонский, Н.В. Кондратюк // Вісник Дніпропетр. ун-ту. – Хімія. – 2003. – Вип.9. – С.8–12
5. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И.Гинзбург, Н.А.Езерская, И.В.Прокофьева – М., 1972 – 602 с.

Надійшла до редколегії 12.01.09

УДК 544.6

В. Ф. Варгалюк, Е. А. Плясовська

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ $\text{Sn}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ ОКСИДНОЇ ПЛІВКИ НА ОЛОВІ

Здійснено електрохімічне формування змішаного $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ оксидного шару на поверхні олова шляхом введення в лужний електроліт для анодної обробки олова титанвмісної добавки. Досліджені захисні властивості отриманих плівок, відзначено їх суттєве покращення у порівнянні з покриттями, сформованими в лужних розчинах без добавок. Запропонований метод для керування співвідношенням кисневих сполук титану та стануму в оксидній плівці за допомогою різних режимів електролізу.

Завдяки тому, що останнім часом тонкошарові плівки оксидів неблагородних металів широко використовуються як каталізатори та фотокatalізатори в багатьох галузях промисловості (синтез неорганічних речовин, екотехнології [2] тощо), зростає зацікавленість у нових методах їх формування, які б дозволяли керувати властивостями та складом таких плівок.

Фотокatalізатори та газочутливі сенсори на основі оксидів стануму та титану формують здебільшого золь-гель методом [8; 9], при цьому утворюються наночастинки складу $\text{Sn}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ із структурою рутилу. Електрохімічне отримання оксидних шарів змішаного складу, які містять TiO_2 , здійснюється, як правило, на поверхні титанових сплавів [7].

До основи нашого дослідження була поставлена задача розробки електрохімічного методу формування змішаного $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ оксидного шару на поверхні олова та регулювання його властивостей шляхом змінення складу електроліту і режиму електролізу.

Задача вирішувалась введенням у лужний електроліт титанвмісної добавки. Досліджуваний інтервал концентрацій лугу складав від 0,1 до 1,0 М, а титанвмісної добавки в перерахунку на титан – від 10^{-3} до 10^{-4} М. Використання КОН замість натрієвого лугу дозволило збільшити розчинність добавки. Досліджувалися два режими анодного окислення олова – одно- та двохступеневий. Стосовно розчинів КОН, які не містять добавок, вказаний метод описаний в [2].

Присутність Титану в отриманих оксидних плівках виявлялася спектрофотометричним методом: попередньо окиснену в тих чи інших умовах олов'яну пластину площею 20 см^2 вносили до 2н розчину сульфатної кислоти до повного розчинення поверхневого шару і проводили спектрофотометричні вимірювання за методикою [6].

Як видно з потенціодинамічних кривих (рис.1) додання до електроліту титанвмісної речовини не змінює загальної форми і, Е-кривої, однак максимум анодного

струму (пік А – область активного розчинення металу) помітно зменшується, що свідчить про додаткову пасивацію поверхні олова, а максимум D (транспасивна область) навпаки, зростає. Підвищення як концентрації лугу, так і концентрації добавки (табл.1) приводять до значного зростання максимального струму D.

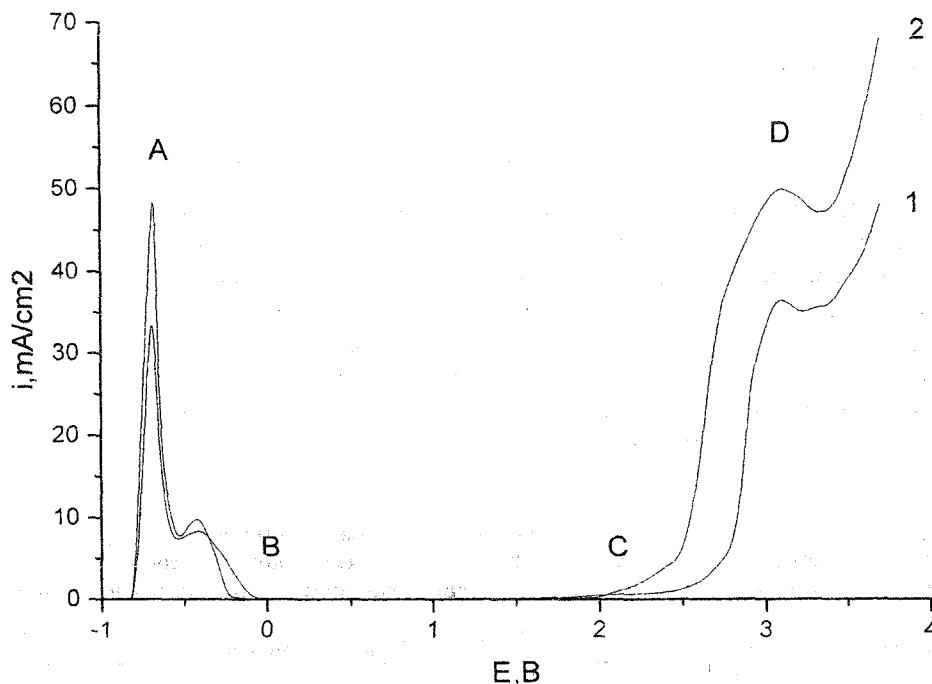


Рис.1. Співвідношення вольтамперних кривих, отриманих у 0,5 М розчині KOH (1) та в електроліті, що містить 0,5 М KOH 10^{-3} М Ti^{4+} (2) ($V_{\phi} = 20$ мВ/с)

Залежність максимального анодного струму D (рис.1) від концентрації Ti^{4+} при різних концентраціях KOH ($V_{\phi} = 20$ мВ/с)

Таблиця 1

C(KOH), M	i, mA/cm^2		
	10^{-4} М Ti^{4+}	10^{-3} М Ti^{4+}	$5 \cdot 10^{-3}$ М Ti^{4+}
0,1	22,0	33,5	45,1
0,5	46,0	51,2	55,2
1,0	57,3	59,6	60,0

Цей факт указує на ущільнення оксидного покриття при введенні добавки в електроліт [1], що може бути використано для підвищення корозійної стійкості олов'яних чи лужжених виробів шляхом анодної обробки. Для перевірки даного припущення нами були проведенні дослідження корозійної стійкості SnO_2-TiO_2 оксидних покріттів, як традиційними способами [4], так і методом зняття кривих самоактивації [5]. Установлено, що час самоактивації олов'яних зразків, пасивованих у титанвмісних електролітах порівняно зі зразками, які анодно обробляли в лужжих розчинах без добавок, збільшується в декілька разів (табл. 2). Також покращується стійкість зразків до агресивних середовищ і підвищених температур (м'який та

жорсткий режими). Отримані параметри дозволяють знизити концентрацію лугу без втрати захисних властивостей плівки.

Таблиця 2

Час самоактивації олов'яних зразків у 0,5 М КОН, анодованих протягом 2-3 с при потенціалі 3,1 В (н.в.е.)

C(KOH), M	C(Ti ⁴⁺), M			
	0	1*10 ⁻⁴	1*10 ⁻³	5*10 ⁻³
0,1	93	170	930	1010
0,5	99	1270	1850	1920

Якщо більш суттєвою у прикладному відношенні є не захисна здатність оксидної плівки, а її каталітична активність по відношенню до тієї чи іншої групи реакцій, то на перший план виходить можливість керування співвідношенням кисневих сполук титану та стануму, які утворюються на поверхні олова при анодній обробці в лужних розчинах. Нами досліджено вплив режиму електролізу та концентрації лугу на кількісний склад оксидного шару. Вміст титану, як зазначено вище, визначався спектрофотометричним методом, а кількість окисленого стануму – кулонометричним [4]. Отримані результати приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Залежність кількості титану / стануму в анодно сформованих плівках на поверхні олова (вміст Ti⁴⁺ при обох концентраціях лугу – 10⁻³ М) від часу електролізу та концентрації лугу при різних режимах електролізу: 1 – одноступенева пасивація; 2 – двохступенева пасивація

C(KOH), M	C(Ti ⁴⁺)/C(Sn)*10 ⁸ , моль/см ²			
	Час електролізу, с (режим електролізу)	50 (1)	10-40 (2)	20 (1)
0,1		2,31 / 35,72	6,37 / 36,73	1,48 / 18,06
0,5		5,20 / 31,33	7,52 / 34,48	2,26 / 20,06

З порівняння експериментальних даних табл. 3 видно, що при переході від одноступеневого до двохступеневого режиму пасивації при всіх досліджених варіантах концентрації лугу та часу анодної обробки спостерігається зростання вмісту титану від 1,45 до 2,75 разів. До того ж, при загальному часі електролізу 20 с зміна режиму приводить до зменшення кількості окисленого стануму в плівці. Ці факти свідчать про те, що при електрохімічному формуванні змішаного SnO₂–TiO₂ оксидного шару на поверхні олова співвідношення його компонентів можуть бути змінені не тільки за умов змінення складу електроліту, але й за допомогою режиму електролізу.

Бібліографічні посилання

1. **Варгалюк В. Ф.** Анодные процессы в системе Sn/KOH в области высокой анодной поляризации / В. Ф. Варгалюк, Е. А. Плясовская, В. Н. Ковтун // Вопросы химии и химической технологии – 2007. – №4. – С. 106 – 109.
2. **Варгалюк В. Ф.** Влияние режима электролиза на свойства электрохимически сформированных антикоррозионных покрытий на олово / В. Ф. Варгалюк, Е. А. Плясовская // Вісник технічного університету «ХПІ» – 32’2008. – С. 123 – 128.

3. Ведь М. В. Электрохимические системы: синтез, диагностика, управление / М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – 2000. – № 115. – С. 100–105.
4. Виткин А. И. Основы теории и технология производства белой жести / А. И. Виткин, Д. П. Галкин, Б. И. Берлин. – М.; 1978. – 392 с.
5. Головко Д. А. Самоактивация оловянного электрода, модифицированного анодной обработкой в щелочном растворе / Д. А. Головко, Е. А. Беляновская // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – №1. – С. 84 – 86.
6. Марченко Э. М. Фотометрическое определение элементов / Э. М. Марченко. – М., 1971. – 501с.
7. Овчаренко В. И. О влиянии потенциала на скорость растворения предварительно окисленного титанового электрода / В. И. Овчаренко, Т. В. Гурина, Доан Ньят Тинь // Защита металлов. – 1974. – Т.10, №4. – С.463 – 467.
8. Чепик Л. Ф. Исследование кристаллизации SnO_2 , полученного золь-гель методом из солей олова разной степени окисления / Л. Ф.Чепик, Е. П. Трошина, Т. С. Машенко и др. // ЖПХ – 2001. – Вып.10. – С. 1569–1572.
9. Шарыгин Л. М. Коллоидно-химические превращения при электролизе двухкомпонентного водного раствора SnCl_4 и TiCl_4 / Л. М. Шарыгин, С. М. Вовк, О. Ю. Смышляева и др. // Коллоидный журнал. – 1991. – Т.53, №1. – С. 48–51.

Надійшла до редакції 30.01.09

УДК 518.12-541

В. И. Коробов¹, В. Ф. Очков²

¹Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара
²Московський енергетичний інститут (технічний університет)

МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ СРЕДСТВАМИ ПАКЕТА MATHCAD

Розглянуто методи обчислення констант швидкостей окремих стадій складної хімичної реакції у середовищі математичного пакета Mathcad. Запропоновано нечутливу до початкових наближень методику оцінки констант, яка забезпечує швидкі та точні розрахунки.

В отличие от прямой задачи формальной химической кинетики в обратной задаче рассчитываются кинетические параметры реакционной системы (порядки реакций, константы скоростей отдельных стадий, энергии активации и др.) по данным, полученным из эксперимента. В большинстве случаев обработка результатов кинетических измерений без применения компьютерной техники либо крайне трудоемка, либо в принципе невозможна. В литературе можно найти сведения о решении обратных кинетических задач с помощью различных прикладных программ, например, KinsimXP [2; 3], Kintecus [4], Mlab [5], Dynafit [7], Gepasi [9–11]. Как правило, упомянутые программы являются малодоступными и предназначены для решения частных задач. Представляет интерес проведение кинетических расчетов с использованием наиболее универсальных математических пакетов (систем компьютерной математики): Mathcad [25], Maple [17], Mathematica [18], MATLAB [16; 26]. Анализ работ [6; 12; 14; 19; 20] показывает, что если для решения прямой задачи химической кинетики подходят все указанные пакеты, то обратную задачу целесообразно решать в средах Mathcad или MATLAB. При этом в отличие от других