

v/s Bruker (скан. 150, кристалл ZnSe, разрешение  $2\text{см}^{-1}$ , диапазон  $600\text{-}4000\text{см}^{-1}$ ). Во всех образцах 100% ПАНи присутствует на той стороне пленки, которая находилась в контакте с раствором мономера. На обратной стороне пленки его концентрация варьируется от 0 до 40% в зависимости от условий синтеза. Содержание полимера оценивали по отношению интенсивности полосы  $1591\text{см}^{-1}$  (ПАНи) к интенсивности полосы  $1026\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-OH}}$ ) в спектре целлюлозы. При этом следует отметить, что все эти образцы представляют собой конечные продукты синтеза, когда время реакции 1 час, и структура ПАНи в композитной пленке соответствует форме эмеральдинового основания (рис. 4.)

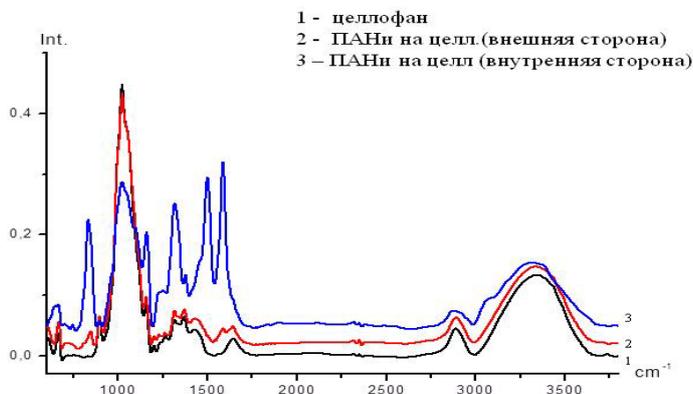


Рис.4. ИК спектры ПАНи на целлофане при концентрации окислителя 0,05 моль/л, мономера 0,1 моль/л в 0,5 М HCl.

Полученные композитные мембраны могут найти применение в устройствах очистки и разделения многокомпонентных смесей, в водородно-кислородных топливных элементах, в сенсорных устройствах, в качестве токопроводящих, электрохромных элементов и устройств на их основе.

#### Литература

1. Feldheim D.L., Elliot C.M. Switchable gate membranes. Conducting polymer films for the selective transport of neutral solution species //J. of Membrane Sci. 1992. V.70. № 1. P. 9-15
2. Меньшикова И.П. Композиционные материалы на основе полианилина и полиамидных матриц, их структура и свойства : диссертация к.х.н., Москва, 2009.
3. Tan S., Belanger D. Characterization and transport properties of Nafion/polyaniline composite membranes //J. Phys. Chem. 2005. V.109. P.23480-23490.
4. Березина Н. П., Кубайси А. А.-Р., Алпатова Н. М., Андреев В. Н., Грига Е. И. Химический темплатный синтез композитных мембран ПАН/МФ4СК и их сорбционные и проводящие свойства. //Электрохимия. 2004. V. 40. № 3. С. 37 -42.
5. Orlov A.V., Kiseleva S.G., Karpacheva G.P., Teplyakov V.V., Syrtsova D.A., Starannikova L.E., Lebedeva T.L. Composite films based on polyaniline: structure and gas separation properties. //J.Appl.Pol.Sci. 2003. V.89. № 5. p.1379-1384.
6. Albuquerque J.E., Mattoso L.H.S., Balogh D.T., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines.// Synth. Met. 2000. V. 113. № 1-2. P. 12-22.

#### Сведения об авторе

Киселева Светлана Георгиевна, к.х.н., старший научный сотрудник, ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А. В.Топчиева Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект 29. e-mail: skisel@ips.ac.ru

УДК 621.357

doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-60-63

### Электрохимические свойства анодных оксидных пленок на титане, ванадии, ниобии

А. А. Попова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Майкопский государственный технологический университет, 385000, Россия, г. Майкоп, ул. Первомайская, 191, e-mail: ang.popova@gmail.com

#### Аннотация

В настоящей работе с использованием комплекса электрохимических методов исследовали кинетику анодного окисления титана, ванадия и ниобия в неводных растворах алифатических спиртов с целью установления характера влияния электронного строения молекул органического растворителя на скорость и механизм формирования тонкой поверхностной пленки.

**Ключевые слова:** тонкие оксидные пленки, переходные металлы, анодное поведение, спирты

# Electrochemical Properties of Anodic Oxide Films on Titanium, Vanadium, Niobium

A. A. Popova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Maykop State Technological University, 191 Pervomayskaya Str., Maykop, 385000, Republic of Adygheya, Russia, e-mail: ang.popova@gmail.com

## Abstract

The paper studies the kinetics of anodic oxidation of titanium, vanadium, tantalum in nonaqueous alcohol solutions by electrochemical methods. The purpose of this investigation is to determine the influence of the electron structure of molecules of organic solvent on kinetics and mechanism of anodic oxide film formation.

**Keywords:** thin oxide films, d-metal, anodic behavior, alcohols

Конструкционные возможности деталей, изготовленных из титана, ванадия, ниобия, неразрывно связаны с формирующимися на их поверхности оксидными пленками. Пленки, полученные на данных металлах при химическом осаждении или из газовой фазы, обладают ценными механическими, электрическими, защитными свойствами, но характеризуются высокой неравномерностью толщины вследствие большой скорости формирования. Эта проблема также затрудняет детальное исследование механизмов формирования пленок в водных средах и на воздухе, в особенности, методами *in situ*, и делает невозможным управление процессом наращивания оксидных слоев с заданными свойствами [1,2]. Для электрохимических оксидов титана, ванадия, ниобия, полученных в нейтральных органических средах, характерны малые толщины, равномерность, прочность, стойкость к статическим и периодическим нагрузкам, температурным ударам и агрессивным средам, полезные оптические и полупроводниковые свойства.

Среди факторов, определяющих характеристики и механизм образования поверхностных пленок на титане, ниобии, ванадии в безводных органических средах, важнейшее значение имеет анодная поляризация, природа растворителя и металла, что позволяет целенаправленно влиять на параметры пленок.

В настоящей работе исследовали кинетику анодного окисления титана, ванадия и ниобия в неводных растворах алифатических спиртов с целью установления характера влияния электронного строения молекул органического растворителя на скорость и механизм формирования анодной оксидной пленки в системах Me, Oх/L на ранних стадиях поляризации.

В качестве рабочих электродов использовали Ti (99,99%), V (99,99%), Nb (99,99%) площадью 1 см<sup>2</sup>. Образцы перед работой обезжиривали, подвергали тщательной механической зачистке в инертной атмосфере. Токи нормировали на единицу истинной поверхности электрода. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Потенциалы пересчитывали относительно стандартного водородного электрода. Измерения проводили в стандартной термостатируемой трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Для приготовления рабочих сред использовали безводные перхлораты лития (о.с.ч.), аммония (о.с.ч.), калия (о.с.ч.), метанол, этанол, н-пропанол, н-бутанол, н-пентанол, н-гексанол. Растворители перегоняли и абсолютировали по методикам [3] непосредственно перед измерениями. Отсутствие воды контролировали хроматографически.

Природу растворителя оценивали с помощью индукционной константы Гаммета-Тафта и принципа линейного соотношения свободных энергий [4].

Потенциостатические, гальваностатические кривые и цикловольтамперограммы снимали с помощью потенциостата/гальваностата Autolab302.

Поляризационные кривые, полученные на изучаемых металлах в 0,1 М растворах перхлоратов в безводных алифатических спиртах, имеют вид, характерный для пассивирующихся металлов. На кривых отчетливо выражены области активного растворения, перехода в пассивное состояние по достижении критического потенциала пассивации и выхода из пассивной области при потенциалах выше 0,5 В. При смене направления поляризации токи на характеристических участках кривых снижаются. Получена линейная зависимость суммарной константы скорости электродной реакции от функции природы растворителя.

Анализ хроноамперограмм (ХАГ) титана в безводных растворах электролитов показал, что формирование анодной оксидной пленки в изученных системах определяется двумя кинетическими за-

конами. При  $E < E_{кр}$  линейные  $\lg i, \lg \tau$ -зависимости  $\left( \frac{d \lg i}{d \lg \tau} \rightarrow 1 \right)$  при линейности  $i, \tau^{-1}$ -зависимостей и отсутствии линейности в координатах  $i, \tau^{-1/2}$  соответствуют логарифмическому закону роста пленки, характеризующему ведущую роль электронного переноса в пленке на ранних стадиях оксидообразова-

ния при активном формировании адсорбционных электрохимических комплексов на поверхности электрода [5-9]. При  $E < E_{кр}$  имеет место линейная связь между  $\lg i$  и обратной диэлектрической проницаемостью  $1/\epsilon$  вследствие усиления дипольных взаимодействий при интенсивном изменении поляризованности поверхности и приэлектродного пространства.

Изменение диэлектрической проницаемости и реорганизация микроструктуры растворителя, в том числе микроокружения иона металла, приводит к снижению энергии взаимодействия поверхностного комплекса с внешними слоями окружения за счет их разрыхления, что облегчает доступ новых молекул растворителя в ближнее окружение металла и повышает реакционную способность металла по отношению к другим лигандам. Результаты расчетов энергий связи лигандов с комплексообразователем-металлом в поверхностном электрохимически-адсорбционном октаэдрическом комплексе показывают, что прочность связи закономерно возрастает с увеличением атомного номера металла, при этом межъядерные расстояния металл – лиганд уменьшаются.

Линейность хроноамперограмм в координатах  $i, \tau^{-1}$  нарушается, но проявляется в координатах  $i^1, \tau^{1/2}$  в широком диапазоне потенциалов анодной области. При этом фиксируется независимость значений величины  $i\tau^{1/2}$  от  $i$ , отсутствовавшая при более низких потенциалах, и частичная линейность  $i\tau, \tau^{1/2}$  – зависимостей.

Линейные участки  $i, \tau^{-1/2}$  – зависимостей, соответствующие параболическому закону роста пленки, экстраполируются в области начала координат, что при отсутствии зависимостей хроноамперограмм от частоты вращения ВДЭ и проявившихся особенностях  $i\tau, i$  – зависимостей свидетельствуют о нарастании диффузионных ограничений процесса [9,10].

Установлено наличие корреляции между величинами разности потенциалов плоских зон ( $\Delta E_{fb}$ ) исследованных переходных металлов  $M_1$  и  $M_2$ , разности потенциалов их нулевых полных зарядов и разности критических потенциалов  $\Delta E_{кр}$ . Наличие такой корреляции обусловлено компенсацией специфических взаимодействий металлов с растворителем, формированием схожих оксидных структур и общим, для разных металлов, механизмом роста барьерного слоя на границе Me/L [11,12].

Электрохимическое окисление титана, ванадия, ниобия в нейтральных спиртовых растворах перхлоратов включает процессы формирования на поверхности электрода адсорбционно-электрохимического комплекса и изменения степени окисления металла в нем.

Предполагалось, что закономерности протекающих химических стадий с реорганизацией координационных сфер комплексов аналогичны закономерностям гомогенных реакций.

При переносе  $z - z'$  электронов в одну стадию, участии в электрохимической стадии активных комплексов  $M^{(z)}ROH_m$  и  $M^{(z')}ROH_m$ , существовании равновесия между комплексами окисленной и восстановленной форм, равновесия между поверхностными и присутствующими в растворе комплексами описываются уравнениями:



а реакция на поверхности электрода может быть выражена уравнением:



Константы равновесия определяются выражениями

$$\beta_{mn} = \frac{[M^{(z)}ROH_n][ROH]^{m-n}}{[M^{(z)}ROH_m]} \quad (4)$$

$$\beta'_{kl} = \frac{[M^{(z')}ROH_l][ROH]^{k-l}}{[M^{(z')}ROH_k]} \quad (5)$$

Если реакции протекают во внешней плоскости Гельмгольца, то

$$\beta_{kl} = \frac{\beta_l}{\beta_k} \quad \text{и} \quad \beta'_{mn} = \frac{\beta'_n}{\beta'_m} \quad (6)$$

где  $\frac{\beta_l}{\beta_k}$  и  $\frac{\beta'_n}{\beta'_m}$  характеризуют отношение констант устойчивости в равновесных гомогенных реакциях соответствующих комплексов, адсорбированных на поверхности электродов, при малых степенях заполнения поверхности данными комплексами.

Плотность тока обмена можно выразить соотношением:

$$j_o = j^o [M^{(z)}ROH_l]^{k-l} [M^{(z')}ROH_l]^l \quad (7)$$

Преобразуя выражения (4), (5), (7), получаем:

$$j_o = j^o (\beta_{mn})^{1-\alpha} (\beta_{kl})^\alpha [M^{(z)} ROH_n]^{1-\alpha} [M^{(z')} ROH_l]^\alpha [ROH]^\alpha \Sigma i \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что при постоянной концентрации свободного лиганда и отсутствии зависимости плотности тока обмена от концентрации частиц промежуточной степени окисления должна выполняться линейная зависимость  $\lg j_o, \lg C_{M^{z'}}$  и  $\lg j_o, \lg C_{M^{z}}$ , а сумма наклонов этих зависимостей должна быть равна единице, что и подтвердили данные эксперимента.

#### Литература

1. Попова А.А. Методы защиты от коррозии. – С-Пб.: Изд. «Лань», 2014.-272 с.
2. Григорьев В.П., Попова А.А., Попова Ал.А. Влияние природы растворителя на механизм формирования поверхностной пленки на переходных металлах в нейтральных органических средах // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2004. № 12. С. 33-37.
3. Попова А.А. Анодное оксидообразование на металлах IV, V и VI групп Периодической системы в перхлоратных средах на основе неводных протонодонорных и апротонных растворителей. Дисс.... д-ра хим. наук. Тамбов, 2011.
4. Гаммет Л. Основы физической органической химии. -М.: Мир, 1972. -534 с.
5. Попова А.А., Попова Ал.А. К проблеме механизма роста оксидных пленок на переходных металлах в спиртовых средах при анодной поляризации // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2001. № 1. С. 66-68.
6. Попова А.А. Кинетика и механизм анодного поведения титана и циркония в перхлоратных неводных средах // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 1. С. 30-36.
7. Григорьев В.П., Попова А.А., Попова Ал.А. Кинетические закономерности формирования оксидных пленок на Cr, Mo, W при анодной поляризации в спиртовых растворах // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2004. № 1. С. 51-55.
8. Попова А.А. Влияние комплексообразования на анодное поведение переходных металлов. Ч I // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2007. № 5. С. 30-33.
9. Попова А.А. Влияние комплексообразования на анодное поведение переходных металлов. Ч II // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2007. № 6. С. 41-44.
10. Попова А.А., Попова Ал.А. Изучение роли диффузии в механизме формирования анодной поверхностной пленки на цирконии в перхлоратных спиртовых средах // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2004». Материалы II Всероссийской конференции. 2004. С.146.
11. Grigor'ev V.P., Popova A.A. Relationship between zero-charge potentials, critical passivation potentials, and flat band potentials for transition metals of group IV-VI of Periodic table in neutral alcohol media // Protection of Metal and Physical chemistry o Surfaces. 2011. V 47. № 7. P. 850-855.
12. Григорьев В.П., Попова А.А. О взаимосвязи потенциалов нулевого заряда, критических потенциалов пассивации и потенциалов плоских зон для переходных металлов IV-VI групп Периодической системы в нейтральных спиртовых средах // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 5. С. 6-11.

#### Сведения об авторе

Попова Ангелина Алексеевна, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии, физики и физико-химических методов исследования ФГБОУ ВО «Майкопский государственный технологический университет», Россия, 385000, г. Майкоп, ул. Первомайская, 191, 8(8772)523217, e-mail: ang.popova@gmail.com

УДК 541.64

doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-63-66

### Свойства полимерных композиционных материалов на основе полиамидобензимидазолов с добавками частиц сажи

В. В. Хахинов<sup>1,2</sup>, О. В. Ильина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Россия,  
г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

<sup>2</sup>Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,  
e-mail: khakhinov@mail.ru

**Аннотация** Проведено сравнительное изучение термомеханических и прочностных свойств полимерных композитных и пленочных материалов на основе полибензимидазолов с добавками сажи. Исследованные материалы являются более термостойкими и трудногорючими, обладают высокими механо-прочностными показателями в сочетании с химической стойкостью в агрессивных средах в сопоставлении с промышленными аналогами.

**Ключевые слова:** полимерные композиты, полимерные пленки, реактопласты, полибензимидазолы, термостойкость, огнестойкость, сажа,