

Московский Государственный Университет
имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

На правах рукописи

Джунгурова Гиляна Евгеньевна

**Электрохимическое модифицирование поверхности металлов с
использованием фторсодержащих ионных жидкостей**

Специальность – 02.00.04. – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
проф., д.х.н. Кустов Л.М.

Москва

2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	8
Глава 1. Ионные жидкости	8
1.1 Общие сведения об ионных жидкостях	8
1.2 Ионная проводимость	10
1.3 Электрохимическая стабильность	10
1.4 Вязкость.....	13
1.5 Гидрофобность	14
1.6 Двойной электрический слой	16
Глава 2. Электрохимическое полирование	19
2.1 Механизм и кинетика электрохимического полирования.....	19
2.2 Электрохимическое полирование металлов в ИЖ.....	23
Глава 3. Анодное растворение металлов в ИЖ	27
Глава 4. Наноструктуры на поверхности металлов	31
4.1 Механизм образования пористого анодного оксида алюминия в водных растворах.....	31
4.2 Механизм образования нанотрубок в анодном оксиде титана в водных растворах.....	35
4.3 Металл-оксидные наноструктуры на поверхностях других металлов.....	37
4.4 Формирование наноструктур в ИЖ.....	38
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	40
Глава 5. Исходные вещества, аппаратура и техника эксперимента	40
5.1 Исходные вещества.....	40
5.2 Аппаратура.....	42
5.3 Техника эксперимента	42
5.3.1 Электрохимическое полирование платины	42
5.3.1.1 Платинирование	43
5.3.1.2 Электрохимическое полирование	44
5.3.2 Электрохимическое полирование меди, никеля, титана и нержавеющей стали.....	46
5.3.2.1 Гальваностатический режим	46

5.3.2.2 Потенциостатический режим	46
5.3.3 Анодная обработка титана и никеля в смеси VmimCl -пропиленгликоль	47
5.3.4 Циклическая вольтамперометрия	47
5.3.5 Приготовление насыщенной водой гидрофобной ИЖ VmimNTf_2	47
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	48
Глава 6. Электрохимическое полирование металлов	48
6.1 Электрохимическое полирование платины	48
6.2 Электрохимическое полирование меди, никеля, титана и нержавеющей стали	57
Глава 7. Электрохимическое поведение меди в гидрофобной ИЖ VmimNTf_2	63
7.1 Электрохимическое поведение меди в «сухой» ИЖ VmimNTf_2	63
7.1.1 Циклическая вольтамперометрия	63
7.1.2 Гравиметрический анализ	65
7.2 Влияние воды на анодное поведение меди в гидрофобной ИЖ VmimNTf_2	68
7.2.1 Циклическая вольтамперометрия	68
7.2.2 Гравиметрический анализ	69
7.2.3 Анализ поверхности	71
7.2.4 Влияние воды на анодное поведение никеля в гидрофобной ИЖ VmimNTf_2	73
7.2.5 Коррозионные исследования	74
7.3 Влияние состояния поверхности медного электрода на анодное поведение меди в гидрофобной ИЖ VmimNTf_2	76
7.3.1 Анодное поведение меди с естественным оксидным покрытием (NSO)	77
7.3.2 Анодное поведение меди, прокаленной до цветов побежалости	83
7.3.3 Анодное поведение меди, электрохимически восстановленной в VmimNTf_2	86
7.3.4 Анодное поведение меди, электрохимически осажденной из водного раствора CuSO_4	88
Глава 8. Формирование наноструктур в процессе электрохимической обработки металлов	92
8.1 Формирование ячеистой структуры на поверхности электрода	92
8.1.1 Гальваностатические условия	92
8.1.2 Потенциостатические условия	95
8.1.2.1 Хронопотенциометрический анализ	95

8.1.2.2 Анализ поверхности никеля с помощью растровой электронной микроскопии	98
8.1.2.3 Критерий образования ячеистой структуры	101
8.2 Электрохимическое получение наночастиц оксидов никеля и титана	106
ВЫВОДЫ	109
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	111
Приложение А Определение содержания меди в осадке методом йодометрического титрования	128
Приложение Б Электрохимическое осаждение меди из водного раствора CuSO_4	129

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время происходит стремительное развитие научных исследований и технологических разработок в области «зеленой химии». Одним из важных направлений «зеленой химии» является замена традиционных растворителей. Перспективным представляется использование ионных жидкостей (ИЖ), так как эти соединения негорючи, термически устойчивы, обладают низким давлением паров и низкой токсичностью, а также могут быть использованы повторно. ИЖ находят широкое применение в электрохимии, благодаря своим уникальным свойствам, таким как достаточно высокая ионная проводимость, широкое электрохимическое окно стабильности. Наиболее привлекательно использование ИЖ в качестве электролитов в процессах электрополирования, электроосаждения металлов и сплавов и в процессах получения электрохимическими методами наночастиц металлов и их сплавов. Электрохимические методы обработки металлов приобретают все большее значение вследствие легкости их реализации, а также возможности оптимизации условий получения поверхностей с требуемым качеством.

Электрохимическое полирование металлов приводит к уменьшению шероховатости поверхности и появлению зеркального блеска. В результате полирования качество поверхности металлов улучшается: повышается отражательная способность, увеличивается коррозионная стойкость. Оптимизация условий проведения процесса предопределяет необходимость получения знаний об особенностях электрохимического поведения различных металлов в электролитных системах разной природы.

Качество микрорельефа при электрохимической обработке зависит от режима электролиза: плотности тока, времени и электролита. ИЖ в качестве электролита имеют преимущества за счет возможности подбора оптимальных свойств (электропроводности, вязкости, комплексообразования, окна электрохимической устойчивости), что позволяет целенаправленно получить необходимый конечный результат. Однако, по причине относительно недавнего возникновения интереса к ИЖ, в литературе мало данных по этому вопросу.

На основании изложенного, накопление и обобщение данных по влиянию свойств ИЖ на процессы анодной электрохимической обработки металлов является актуальным.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы было

1. установление закономерностей поведения некоторых переходных металлов 4 периода при анодной электрохимической обработке во фторсодержащих ИЖ
2. определение условий электрохимического воздействия, обеспечивающих формирование различных наноструктур на поверхности электрода.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- исследование поведения металлов различной природы (никель, медь, титан и платина) при анодном растворении во фторсодержащих ИЖ в условиях, обеспечивающих сглаживание микрорельефа поверхности;
- исследование кинетики анодного растворения платины в ИЖ;
- изучение влияния содержания воды в гидрофобных фторсодержащих ИЖ на процессы формирования микрорельефа, активации и пассивации поверхности меди и никеля;
- исследование влияния состояния поверхности растворимого анода на качество микрорельефа при анодной обработке металлов;
- исследование условий формирования различных наноструктур при анодной поляризации металлов в ИЖ.

Научная новизна:

- впервые изучена кинетика процесса анодного растворения платинированной платины во фторсодержащих ИЖ. Обнаружен эффект полирования при анодной обработке платины в ИЖ, подобраны оптимальные условия электрохимического полирования платины.
- впервые обнаружено ингибирующее влияние воды при анодном растворении меди и никеля в гидрофобной ИЖ.
- выявлены закономерности анодного растворения медного электрода с различным состоянием поверхности в ИЖ. Предложен механизм процесса анодного растворения медного электрода с участием поверхностных оксидов меди.
- найдены условия формирования различных наноструктур на металлической поверхности при электрохимической обработке никеля, титана и нержавеющей стали в ИЖ.

Практическая значимость работы:

- найдены оптимальные условия электрохимического полирования платины, меди, никеля, титана и нержавеющей стали в ИЖ, улучшающие качество поверхности и позволяющие сократить расход энергии и материалов (металла).
- показана возможность воды ингибировать электрохимическую коррозию металлов в гидрофобных ИЖ.
- предложено теоретическое обоснование определения толщины оксидного покрытия меди по изменению механизма анодного растворения медного электрода в гидрофобной ИЖ.
- определены условия, обеспечивающие получение различных наноструктур (гексагональные ячейки, нанотрубки) на поверхности металлов при электрохимической обработке.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования электрохимического поведения меди в гидрофобной ИЖ (ингибирующая роль воды, механизм анодного растворения медного электрода)

- основные кинетические и электрохимические закономерности процессов полирования платинированной платины во фторсодержащих ИЖ
- условия формирования различных наноструктур при анодной поляризации никеля, титана и нержавеющей стали в ИЖ.

Апробация работы и публикации. Основное содержание работы изложено в 7 публикациях (из них 3 статьи и 4 тезиса докладов). Результаты исследований доложены на: Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2011, 2013), ECS Meeting (Seattle, 2012), Third International Symposium on Green Chemistry for Environment, Health and Development (Skiathos, 2012).

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Глава 1. Ионные жидкости

1.1 Общие сведения об ионных жидкостях

Трудно найти универсальное определение ионным жидкостям (ИЖ). ИЖ представляют собой соединения, состоящие из ионов и находящиеся в жидком состоянии при комнатной температуре. Как правило, ИЖ состоят из объемного, несимметричного органического катиона и слабо координирующего неорганического или органического аниона. Даже при том, что ИЖ были впервые описаны еще в 1910-х годах [1], только в последние 20 лет значительно возрос интерес к ИЖ в научной и промышленной сферах деятельности. Этот интерес обусловлен в основном экологическими характеристиками ИЖ, рассматриваемым в качестве альтернативы традиционным летучим органическим растворителям, и их широким спектром физико-химических свойств. Существует огромное количество органических катионов и анионов, которые могут быть соединены с образованием различных ИЖ, и это одна из наиболее важных особенностей этих соединений.

ИЖ показывают интересные перспективы в различных областях электрохимии, в катализе, материаловедении и т.п. Поскольку эти области находятся в постоянном развитии, всегда существует необходимость дизайна и синтеза новых ИЖ. Прогнозируемое количество возможных ИЖ достигает порядка 10^{18} [2]. ИЖ на основе катионов имидазолия ($[C_n\text{mim}]^+$), пиридиния ($[C_4\text{py}]^+$), пирролидиния ($[C_4\text{mpyr}]^+$), тетраалкиламмония ($[N_{6,2,2,2}]^+$) и тетраалкилфосфония ($[P_{6,6,6,14}]^+$) (Рисунок 1) являются наиболее распространенными. Из них самые популярные ИЖ с катионом 1,3-диалкилимидазолия, отличающиеся относительно простым способом синтеза и возможностью широко варьировать физико-химические свойства ИЖ, изменяя в ее составе только анион. Структура ИЖ и их взаимодействие с окружающей средой является чрезвычайно важным при оценке и выборе ИЖ для определенного применения.

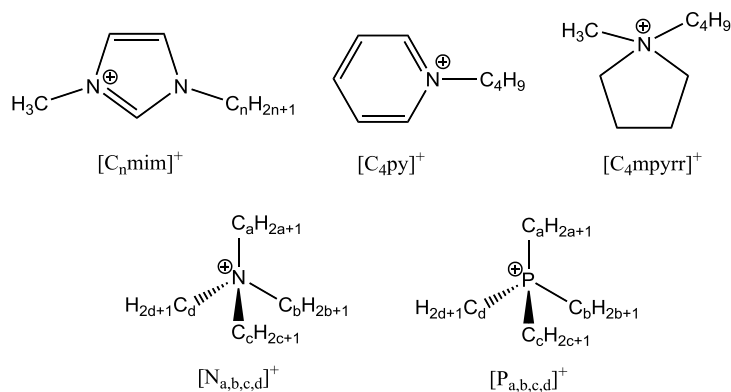


Рисунок 1 – Катионы ИЖ

ИЖ можно условно поделить на три основных класса. Первое поколение ИЖ основано на галогеналюминатных анионах, таких как $[\text{AlCl}_4]^-$ [3]. Эти жидкости имеют серьезные недостатки в применении из-за их высокой чувствительности к влаге, требующей работы с ними в инертной атмосфере. ИЖ второго поколения на основе, например, тетрафторборатного $[\text{BF}_4]^-$ или гексафторфосфатного $[\text{PF}_6]^-$ анионов [4], менее активны по отношению к воде, но тем не менее адсорбируют влагу из атмосферного воздуха, что приводит к изменению физико-химических свойств ИЖ. Более "современные" ИЖ [5], состоящие из более гидрофобных анионов, таких как бис(трифторметилсульфонил)имид $[\text{NTf}_2]^-$ или трис(перфторалкил)трифторфосфат $[\text{FAP}]^-$, менее чувствительны к влаге, чем их предшественники. Такие ИЖ располагаются между ИЖ второго и третьего поколения. Структуры наиболее распространенных анионов приведены на Рисунке 2. Третье поколение составляют ИЖ, содержащие функциональные группы, например: гидрокси-, карбокси-, amino-, сульфо-, тиогруппы и др. Эти ИЖ называют "task-specific" ИЖ (впервые синтезированы Дэвисом и соавт. [6]) Способность варьировать составляющие катионы и анионы позволяет конструировать ИЖ с требуемыми свойствами [7].

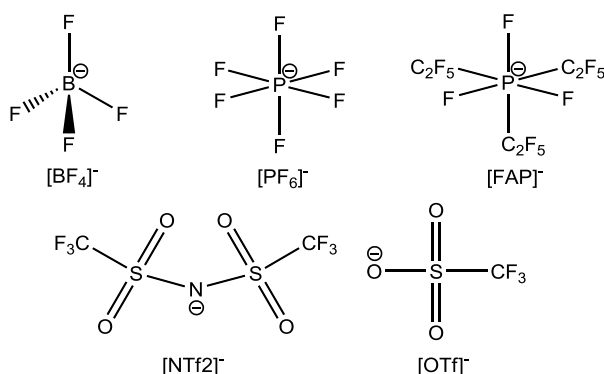


Рисунок 2 – Анионы ИЖ

ИЖ обладают рядом уникальных свойств, такими как низкое давление паров, хорошая термическая стабильность, высокая полярность, способностью растворять многие соединения, широкое окно электрохимической стабильности, хорошая электропроводность. Хотя они имеют широкий диапазон полярности и способность к образованию водородных связей, многие из них находятся в жидком состоянии при температуре от 180 до 600 К.

Наиболее важными характеристиками ионных жидкостей с точки зрения электрохимии являются ионная проводимость, электрохимическая стабильность, вязкость, гидрофобность и нелетучесть. Идеальный электролит должен обладать высокой ионной проводимостью ($> 10^{-4}$ См/см), хорошей ионной подвижностью ($> 10^{-14}$ м²/(В·с)), широким окном электрохимической стабильности (> 3 В), и низкой летучестью. ИЖ удовлетворяют многим из этих свойств и характеристик.

1.2 Ионная проводимость

Транспортные свойства играют важную роль в электрохимии. Одним из главных транспортных свойств является проводимость. Будучи полностью состоящими из ионов, ИЖ, как предполагается, являются одними из наиболее концентрированных электролитических сред с большим количеством носителей заряда на единицу объема. Когда эти носители заряда подвижны, возможна очень высокая проводимость. Проводимость ИЖ лежит в широком диапазоне 0,1-20 мСм/см [8] и в основном зависит от подвижности ее катиона, так как коэффициенты диффузии катионов ИЖ выше, чем у анионов. Достаточно высокой проводимостью порядка 10 мСм/см обладают имидазолиевые ИЖ [9]. ИЖ на основе четвертичного аммония характеризуются более низкой проводимостью. Стоит отметить, что ИЖ, содержащие анионы трицианометанид $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ и дицианамид $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ обладают одними из самых высоких значений проводимости (до 36 мСм/см) [10,11]. Но эти значения значительно ниже, чем у концентрированных водных электролитов (например, проводимость водного раствора КОН (29,4 мас %), применяемого в щелочных аккумуляторах, равна 540 мСм/см).

Влияние длины алкильной цепи в ряду диалкилимидазолиевых ИЖ на проводимость было рассмотрено в работе [12]. Увеличение длины алкильной цепи приводит к возрастанию вязкости и снижению проводимости.

Разбавление чистых ИЖ молекулярными растворителями или добавление небольших катионов (Li^+) приводит к увеличению проводимости, что делает их пригодными для применения в батареях или конденсаторах [13,14]. Тем не менее при комнатной температуре проводимость чистых ИЖ достаточно высока для того, чтобы электрохимические процессы в этих средах происходили так же, как и в обычных органических электролитах (молекулярных органических растворителях с солевыми добавками). ИЖ могут играть роль как растворителя, так и вспомогательных солей.

1.3 Электрохимическая стабильность

Электрохимическая стабильность – это одно из самых важных свойств ИЖ, определяющее возможность их использования в электрохимических технологиях. Мерой электрохимической стабильности является электрохимическое окно, представляющее собой диапазон потенциалов, между которыми электролит не окисляется и не восстанавливается.

ИЖ обычно имеют широкое электрохимическое окно – типичная ширина окна ИЖ составляет 4,5-5 В (Таблица 1) [5,13]. В целом, диапазон электрохимического окна ИЖ немного шире, чем диапазон, наблюдаемый в обычных органических электролитах, и в значительной степени превышает область допустимых потенциалов в водных электролитах. В работах [5,13,15] было показано, что окисление анионов и восстановление катионов, соответственно,

отвечают анодным и катодным пределам, наблюдаемым в ИЖ. Потенциалы, при которых начинаются эти процессы, определяют допустимое электрохимическое окно. Однако довольно трудно точно сравнить разнообразные данные потенциалов, представленные в литературе. Во-первых, чистота ИЖ имеет большое влияние на ширину электрохимического окна. Во-вторых, природа материала, из которого изготовлен рабочий электрод, может изменять потенциалы разложения электролита. Так, электрохимическое окно 1-бутил-3-метилимидазолия трифторацетата $\text{BmimCF}_3\text{COO}$, измеренное с помощью платинового электрода (2,5 В), меньше, чем окно, полученное на стеклоуглероде (4,5 В), что может быть связано с каталитической активностью металлической платины [16]. В-третьих, значения потенциалов часто указывают относительно различных квазиэлектродов сравнения, и, следовательно, эти данные не могут быть сопоставлены с высокой степенью точности.

Таблица 1 – Электрохимическое окно ИЖ

ИЖ	Катодный предел, В	Анодный предел, В	Рабочий электрод	Электрод сравнения	Электрохимическое окно, В	Лит-ра
BmimCl	-1,4	+0,7	стеклоуглерод	Pd	2,1	[17]
BmimBF_4	-2,2	+2,4	Au	Ag	4,6	[18]
BmimPF_6	-2,5	+3,9	стеклоуглерод	Pt	6,4	[19]
BmimNTf_2	-1,9	+2,3	Pt	Ag	4,2	[20]
$\text{N}_{6,2,2,2}\text{NTf}_2$	-2,5	+2,5	стеклоуглерод	Ag	5,0	[21]
BmpyrrNTf_2	-3,0	+2,5	стеклоуглерод	Ag	5,5	[15]

Тем не менее можно вывести общие тенденции. Соли четвертичного аммония и пирролидиния более стабильны к восстановлению, чем соответствующие соли имидазолия [5,15]. Восстановление катиона имидазолия связано с "высокой" кислотностью $\text{C}_2\text{-H}$ протона, так восстановление катиона 1,3-диалкилимидазолия приводит к образованию карбена (Рисунок 3) [5,16]. Соответственно, 1,3-диалкил-2-метилимидазолий, демонстрируя более слабые кислотные свойства, разрушается при более отрицательных потенциалах [5]. Исследования показали, что $[\text{Bmim}]^+$ катион через образование карбена в дальнейшем димеризуется и деалкилируется на катоде [22].

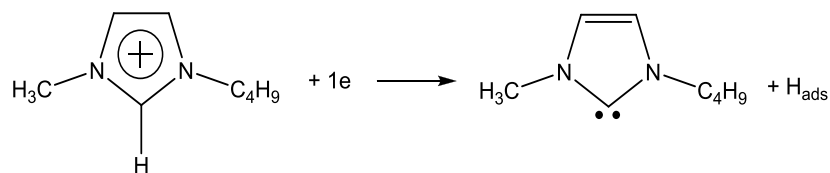
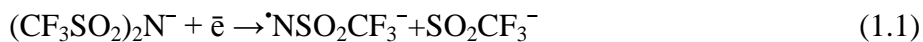


Рисунок 3 – Предполагаемый механизм электрохимического восстановления 1-бутил-3-метилимидазолия [16]

Сравнивая соли на основе аниона $[\text{NTf}_2]^-$, Макфарлейн и соавт. заметили, что у солей пирролидиния катодный предел больше на 0,5 В по сравнению с соответствующей солью четвертичного аммония [15]. Это электрохимическое окно является одним из самых широких для ИЖ. Сопоставимо большую электрохимическую стабильность наблюдали также Бузео и соавт. для трис[(N-гексил)-тетрадецил]фосфония трифтортрис(пентафторэтил)фосфата [23].

Со стороны окисления, ИЖ, содержащие фторидные анионы, такие как $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ или $[\text{NTf}_2]^-$, являются очень стабильными. Тем не менее, анион $[\text{BF}_4]^-$ в BmimBF_4 , как было обнаружено, распадается на графитовом аноде с образованием BF_3 и фторуглеродов [22]. Анион $[\text{NTf}_2]^-$ считается более стабильным. Однако в работе [24] показано, что $[\text{NTf}_2]^-$ анион начинает участвовать в серии восстановительных реакций на катоде при потенциалах $\sim -2,0$ В (относительно электрода сравнения Fc/Fc^+). Предполагается, что процесс вызывает расщепление S-N связи в анионе [24].



Возможно, что механизм этой реакции сложнее, поскольку электрохимическое восстановление анионов на катоде в целом представляется проблематичным.

Также было предложено использовать ИЖ в смеси с молекулярными растворителями для увеличения стабильности последних [13,23]. Значительное увеличение анодного предела наблюдается в случае добавления ИЖ, основанных на анионе трифтортрис(пентафторэтил)фосфат $[\text{FAP}]^-$, к раствору ацетонитрила [23]. Был проведен тщательный анализ таких систем ИЖ/органический растворитель, в результате которого было определено, что эта комбинация имеет преимущество над широко используемым электролитом тетрабутиламмоний перхлорат/ацетонитрил в отношении анодного предела, но без каких-либо улучшений в катодной области [23].

Величина электрохимического окна чувствительна к примесям. Примеси галогенидов обычно появляются в процессе получения ИЖ, в котором в основном в качестве прекурсоров используют хлориды и бромиды. Галогениды окисляются гораздо легче, чем органические анионы [22,25,26]. В органическом анионе отрицательный заряд делокализован в большем объеме. Таким образом, загрязнение галогенидами снижает электрохимическую стабильность ИЖ. Тем не менее, электрохимическое окисление хлорид-иона (или бромид-иона) можно

использовать для определения содержания хлоридных (бромидных) примесей, а также для очистки ИЖ от этих примесей [22,25,26].

1.4 Вязкость

По сравнению с типичными органическими растворителями, ИЖ гораздо более вязкие. В Таблице 2 приведены примеры физических свойств некоторых ИЖ и обычных апротонных растворителей. Как видно из таблицы, значения вязкости ИЖ лежат в диапазоне от 30 до 450 сП при комнатной температуре, что значительно выше, чем у воды ($\eta(\text{H}_2\text{O}) = 1,002$ сП при 293,15 К) и водных растворов. Вязкость является одним из самых важных свойств в электрохимических исследованиях, поскольку она оказывает сильное влияние на скорость массопереноса в растворе и на проводимость.

Таблица 2 – Вязкость (η), плотность (ρ), электропроводность (κ) при температуре 293 К для ИЖ и молекулярных растворителей

Вещество	η , сП	ρ , г/см ³	κ , мСм/см
EmimNTf ₂	34 ^[5]	1,52 ^[5]	8,8 ^[5]
BmimNTf ₂	52 ^[5]	1,43 ^[30]	3,9 ^[5]
BmimOTf	90 ^[5]	1,3 ^[5]	3,7 ^[5]
BmimBF ₄	112 ^[27]	1,21 ^[28]	1,7 ^[30]
BmimPF ₆	371 ^[28]	1,37 ^[28]	1,5 ^[30]
ацетонитрил*	0,34 ^[29]	0,79 ^[29]	7,6 ^[29]
диметилсульфоксид*	1,99 ^[29]	1,10 ^[29]	2,7 ^[29]
*органический растворитель, содержащий 0,1 М Bu ₄ NClO ₄ , при температуре 295 К			

Вязкость ИЖ в значительной степени зависит от структуры аниона и от температуры [5,13]. Низкими значениями вязкости обладают ИЖ, содержащие объемный анион [NTf₂]⁻, высокими значениями – ИЖ, содержащие неплоские симметричные анионы. Наиболее вязкие ИЖ содержат анион [PF₆]⁻.

Катионы также оказывают влияние на вязкость ИЖ. Для любых типов катионов, увеличение длины алкильного заместителя приводит к увеличению вязкости из-за усиления ван-дер-ваальсового взаимодействия между катионами [5,31,32]. Увеличение вязкости в ряду солей 3-алкил-1-метил-имидазолия с анионом [NTf₂]⁻, как было обнаружено, носит линейный характер с увеличением количества групп CH₂, тогда как более сложное поведение наблюдается в случае соответствующей серии солей с анионом [PF₆]⁻ [31].

Значительное снижение вязкости, как правило, наблюдается в ИЖ с увеличением температуры [33,27]. При изменении температуры на 5 К вблизи комнатной температуры значение вязкости изменяется на 20% [13,27]. Вязкость большинства ИЖ описывается уравнением Гузмана-Андраде

$$\eta = Ae^{E/(RT)}, \quad (1.2)$$

где E - энергия активации вязкого течения.

Для некоторых ИЖ лучше подходит эмпирическое уравнение Фогеля-Фулчера-Таммана

$$\eta = \eta_0 e^{B/(T-T')} \quad (1.3)$$

ИЖ, вязкость которых подчиняется закону Аррениуса, обычно содержат асимметричные катионы без функциональных групп в алкильной цепи. Модель Фогеля-Фулчера-Таммана точно описывает ИЖ, содержащие небольшие, симметричные катионы с низкой молярной массой [27].

Стоит отметить, что хотя электростатические взаимодействия в ИЖ отличают их от обычных органических растворителей, однако, различия в вязкости ИЖ в основном связаны с влиянием водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий [5,34].

1.5 Гидрофобность

Под смешиваемостью с водой часто понимается гидрофобность. Гидрофобность в основном зависит от состава ИЖ. С точки зрения гидрофобности (растворимости в воде), ИЖ можно разделить на две группы: несмешивающиеся с водой или гидрофобные ИЖ, например VmimPF_6 и VmimTf_2N , и смешивающиеся с водой или гидрофильные, такие как VmimBF_4 [35].

Смешиваемость ИЖ с водой сильно зависит от их анионов [35]. ИЖ, в состав которых входят анионы Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CH_3COO^- и CF_3COO^- смешиваются с водой. ИЖ, состоящие из анионов, таких как $[\text{PF}_6]^-$ и $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, являются гидрофобными. Смешиваемость с водой ИЖ на основе анионов $[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ зависит от структуры катионов. Смешиваемость снижается с увеличением длины цепи в алкильной группе катиона, что связано с повышением поверхностной активности за счет удлинения цепи катиона [35,36]. В то же время введение конкретных функциональных групп (гидроксильной, алкоксильной, аминогруппы) увеличивает растворимость. В работе [37] был составлен следующий ряд катионов по увеличению гидрофобности: $[\text{C}_n\text{mim}]^+ < [\text{C}_n\text{mru}]^+ \leq [\text{C}_n\text{mrygr}]^+ < [\text{C}_n\text{mpip}]^+$.

Тем не менее независимо от их растворимости в воде, все ИЖ гигроскопичны до некоторой степени и могут адсорбировать значительное количество воды из атмосферы (Таблица 3).

Таблица 3 – Содержание воды в ИЖ [38]

ИЖ	Высушенная в вакууме, ppm	В атмосферных условиях, ppm	Насыщенная водой, ppm
VmimCl	2231	61049	смешиваемая
VmimI	1050	11349	смешиваемая
VmimBF ₄	119	5083	смешиваемая
VmimPF ₆	268	2119	24194
VmimNTf ₂	144	491	5680
EmimNTf ₂	105	3385	19940

В литературе имеется несколько экспериментальных и теоретических исследований о состоянии воды в ИЖ при комнатной температуре, в частности для ИЖ на основе имидазолия [39,40,41]. При исследовании диффузии воды в гидрофобной *bmimTf₂N* было обнаружено, что коэффициенты диффузии $[Vmim]^+$, $[Tf_2N]^-$ и воды возрастают с увеличением концентрации воды в ИЖ [40]. Однако увеличение коэффициента диффузии воды было значительнее, чем увеличение коэффициентов диффузии других частиц. Авторы [40] объясняют это явление гипотезой образования небольших агрегатов воды в ИЖ, размер и связь которых увеличивается с содержанием воды.

Авторами работы [42] была предложена модель, способная предсказывать смешиваемость с водой новых ИЖ. Тем не менее, кинетика сорбции воды ИЖ была исследована лишь в незначительной степени. Опубликованы данные [43] по определению кинетики абсорбции воды ИЖ (*VmimBF₄*, *VmimPF₆* и *VmimTf₂N*) методом инфракрасной спектроскопии (NIRS), а также по определению структуры поглощенной воды.

С другой стороны, знание кинетики сорбции воды важно для понимания связи между структурой ионов, составляющих ИЖ, и растворимостью воды, а также для оценки подходящей методики применения ИЖ.

В работе [44] проводили весовое определение кинетики сорбции паров воды несколькими ИЖ, а именно *VmimBF₄*, *VmimPF₆*, *VmimTf₂N*, *EmimTf₂N*, *OmPyrTf₂N* при контролируемых условиях влажности и температуры. Оказалось, что для всех исследованных ИЖ выполняется кинетическое уравнение

$$M = M' (1 - e^{-kt}), \quad (1.4)$$

где M – молярное соотношение воды и ИЖ;

t – время;

M' и k – кинетические параметры.

Стационарные значения молярного соотношения (M), а также скорость сорбции паров воды в целом отражают степень гидрофильности-гидрофобности ИЖ (Рисунок 4).

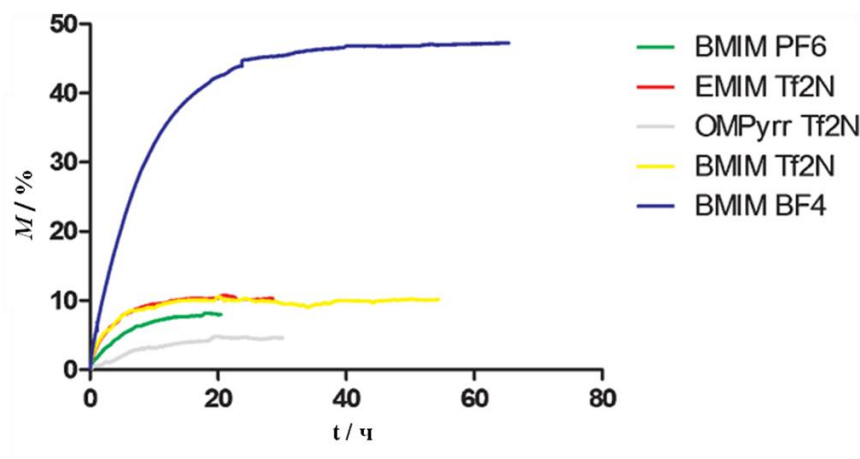


Рисунок 4 – Кинетика сорбции паров воды ионными жидкостями при относительной влажности воздуха 43% [44]

Поскольку контакта с вездесущей водой вряд ли можно избежать, вода представляет собой наиболее распространенную примесь в ИЖ, которая может значительно изменить важные физико-химические свойства, такие как полярность, вязкость, проводимость. Такие примеси трудно удалить из гидрофильных ИЖ из-за их высокой гигроскопичности. Вода также может действовать как соразтворитель, повышая растворимость полярных растворенных веществ или в качестве антирастворителя, уменьшая сольватацию различных газов и неполярных соединений [28,45]. Загрязнение ИЖ водой является одним из возможных объяснений высокой вариабельности результатов измерения свойств ИЖ, полученных разными авторами. Поглощенная вода может также влиять на реакции и процессы, происходящие в ИЖ.

1.6 Двойной электрический слой

Строение границы раздела между электродом и раствором имеет очень большое значение при изучении кинетики и механизма электрохимических реакций. Так как ИЖ при комнатной температуре представляют собой расплавы солей, то можно было ожидать, что строение двойного электрического слоя (дэс) в ИЖ будет похоже на дэс в высокотемпературных расплавах солей. Тем не менее, есть существенные различия между этими двумя классами жидкостей. В то время как расплавленные соли моделируются в виде небольших сферических зарядов, ИЖ часто состоят из объемных ионов со сложной химической структурой. Кроме того, заряды ионов ИЖ обычно делокализованы между многими атомами [46]. Поведение частиц в объеме ИЖ и на границе ИЖ-электрод определяется кулоновскими, ван-дер-ваальсовыми, диполь-дипольными, водородными и сольвофобными взаимодействиями [47,48,49].

Несмотря на трудности моделирования структуры ИЖ, содержащих сложные и «высококонтрированные» ионные частицы, были предложены новые модели дэс в ИЖ [50,51,52]. Интересно, что эти модели также разделяют двойной слой ИЖ на внутренний (плотный) и внешний (диффузный) слои, как и модель Гуи-Чапмена-Штерна для разбавленных водных растворов электролитов (Рисунок 5).

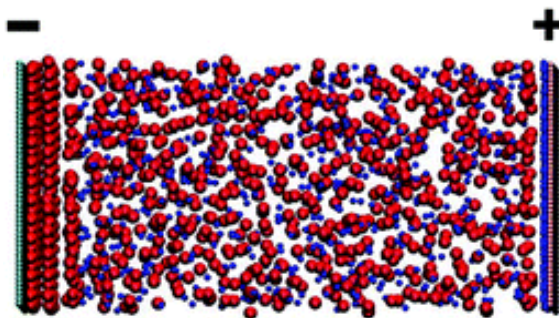


Рисунок 5 – Приближенная модель строения дэс ИЖ [53]

Большое внимание в литературе уделено свойствам дэс в ИЖ. Теоретически [50,53,54,55] и экспериментально [56,57,58,59] было установлено, что кривые дифференциальной емкости в ИЖ имеют форму колокола с одним или несколькими максимумами (Рисунок 6) в отличие от U-образных кривых, обычно наблюдаемых в разбавленных электролитах [60].

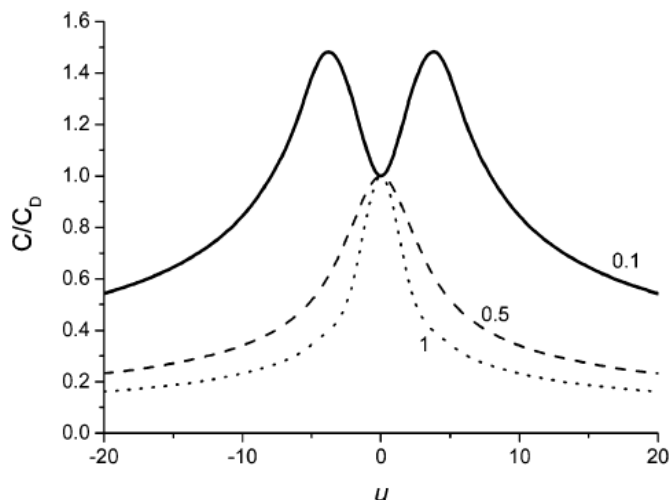


Рисунок 6 – Модельная зависимость емкости дэс ИЖ от электродного потенциала [50]

При высоких потенциалах ионы ИЖ сильно ориентированы вблизи электрода в упорядоченные слоистые структуры (Рисунок 7), и локальная плотность ионов на электроде близка к максимально возможному значению. Как следствие формирования решеточной структуры на поверхности электрода, при высокой плотности заряда емкость дэс уменьшается

обратно пропорционально квадрату напряжения (приблизительно). Это емкостное поведение при высоких плотностях заряда не может быть описано стандартной теорией Гуи-Чапмена-Штерна, которая прогнозирует монотонное увеличение емкости с возрастанием электродного потенциала. Авторами [50,54] была разработана модель дэс, описываемая теорией среднего поля, которая принимает во внимание влияние размеров ионов ИЖ и может описать эффекты, связанные с упаковкой ионов на поверхности, по крайней мере, качественно. Однако, эти теории не учитывают многие важные детали химического взаимодействия в системе.

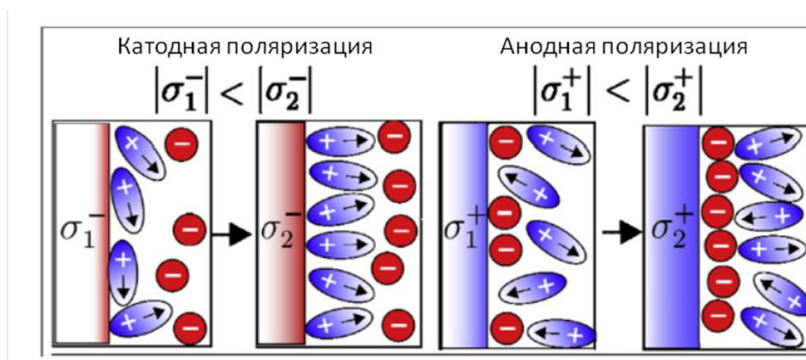


Рисунок 7 – Графическое представление ориентации ионов в приэлектродном пространстве при катодной и анодной поляризации со слабо и сильно заряженной поверхностью электродов [55]

Свойства дэс в чистой ИЖ, как было показано, зависят от (i) молекулярной геометрии ионов ИЖ [53,57,61,62,63], (ii) материала и электрического потенциала электрода [57,62,64,65], (iii) температуры [57,66].

Дифференциальная емкость дэс в ИЖ зависит от размера катиона и аниона. Влияние длины алкильной цепи на дэс в имидазолиевых ИЖ было изучено в работах [57,59]. Оказалось, что емкость дэс возрастает с уменьшением длины алкильной цепи катиона ($Rmim^+$), так как при этом уменьшается толщина дэс за счет его уплотнения. Влияние аниона изучали с помощью серий имидазолиевых ИЖ в работе [62]. Для ИЖ с галогенид-анионами толщина дэс увеличивается с размером аниона. Однако, для ИЖ с анионами более сложной структуры ($[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[NTf_2]^-$), прямой связи между структурой ионов и особенностями кривых емкости не наблюдается.

Влияние материала электрода на емкость дэс незначительно. Общая форма кривых емкости от потенциала главным образом зависит от природы аниона. Хотя были замечены небольшие различия между металлическими и неметаллическими электродами [62].

При увеличении температуры дифференциальная емкость растет в связи с тем, что термически разрушаются ионные ассоциаты, и, следовательно, утончается внешний слой дэс [62].

Глава 2. Электрохимическое полирование

Электрохимическое полирование (ЭХП) является важным технологическим процессом в точном машиностроении и высокотехнологичных отраслях промышленности [67]. Процесс ЭХП широко используется в производстве промышленных деталей, для которых высок спрос на такие качества поверхности, как гладкость, чистота и блеск. ЭХП применяется в медицинской, нефтехимической, фармацевтической, полупроводниковой, биомедицинской, электронной и оптической промышленности. Кроме того, ЭХП используется для подготовки поверхности для дальнейшей обработки при электроосаждении и в методе напыления конденсацией из паровой (газовой) фазы (PVD) [68].

ЭХП является процессом анодной обработки металлической поверхности, в результате которого поверхность становится гладкой и блестящей [69, С.72].

2.1 Механизм и кинетика электрохимического полирования

Самые ранние объяснения процесса ЭХП были даны Жаке и Элмором. Жаке объяснил ЭХП с помощью образования приповерхностного вязкого слоя из продуктов анодного растворения [70]. Толщина этого вязкого слоя неодинакова на различных участках шероховатой поверхности: в микровпадинах она больше, чем на микровыступах. Неравномерная толщина вязкого слоя приводит к неравномерности омического сопротивления, в результате на микровыступах устанавливается более высокая плотность тока, чем во микровпадинах поверхности, поэтому последние растворяются менее интенсивно, что приводит к выравниванию поверхности. Это объяснение было позже оспорено Элмором [71]. Он объяснил эффект полирования различными условиями диффузии продуктов реакции на отдельных участках шероховатой поверхности. Предполагалось, что переходящие в раствор ионы металла удаляются от анода посредством диффузии или конвекции, а не миграции частиц. Условия диффузии продуктов растворения анода от микровыступов благоприятнее, чем от микровпадин, что может способствовать их преимущественному растворению и сглаживанию металла. Эти теории не раскрывают в целом механизм анодного полирования, так как, в основном, базируются на влиянии отдельных факторов, в то время как полирование является сложным процессом, сопровождающимся протеканием нескольких параллельных реакций. Существует несколько гипотез, объясняющих механизм ЭХП, все они связаны с формированием на поверхности анода тонкого вязкого слоя электролита [72,73]. Но не существует еще универсальной теории, широко описывающей данный процесс. Как правило, полагается, что процесс ЭХП носит диффузионный характер, и это подтверждается многочисленными экспериментальными наблюдениями.

При изучении ЭХП многих металлов было обнаружено, что лучшее качество поверхности получается в определенном диапазоне потенциалов (Рисунок 8, участок E_a - E_b) вольтамперметрических характеристик металла. На участке E_a - E_b (Рисунок 8) плотность тока не зависит от потенциала. В этой области анодное растворение металла контролируется массопереносом.

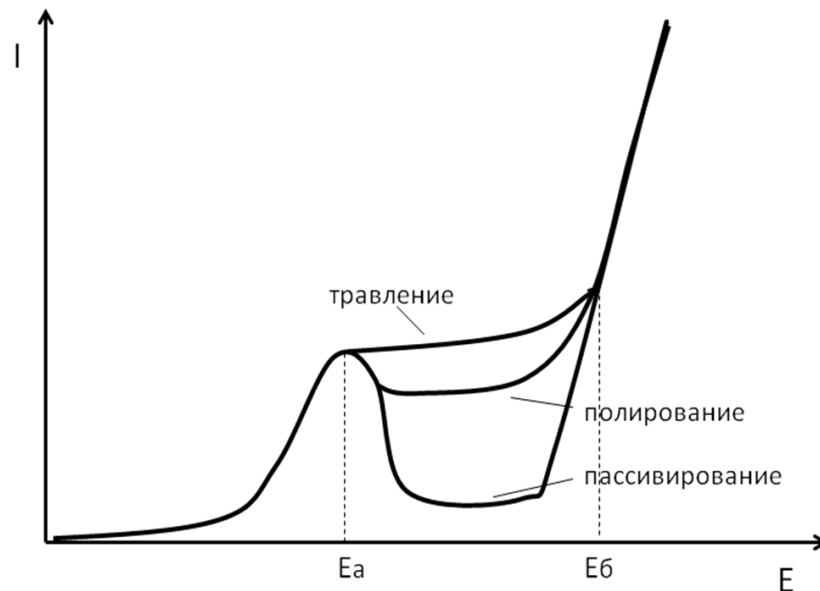


Рисунок 8 – Схематическая диаграмма анодной поляризации металла

Предельный ток, соответствующий этому диапазону потенциалов, характеризует процесс формирования на аноде пассивной пленки, тормозящей травящее действие электролита и придающей блеск металлической поверхности. Такая пленка может возникнуть как при взаимодействии образовавшихся ионов металла с компонентами электролита, так и в результате непосредственного окисления металла [69, С.72]. Толщина пассивирующей пленки зависит от соотношения скоростей ее образования и растворения в электролите. Наибольший блеск получается при минимальной толщине пленки. Для достижения необходимой толщины пленки, скорости процессов формирования пленки и ее растворения должны быть не только близкими по значению, но и высокими [69, С.73].

Кинетика анодного поведения металлов изучена, в основном, в водных растворах. Вагнер опубликовал в своей работе [74] математический анализ идеального процесса ЭХП, основанный на механизме диффузии акцепторов. Идеальный процесс полирования выполняется при условии, когда предельное значение плотности тока соответствует максимальному градиенту концентрации (максимальной скорости диффузии): практически все акцепторы, приближающиеся к аноду, легко вступают в реакцию с ионами металла, и таким образом концентрация акцепторов на аноде значительно ниже, чем объемная концентрация.

В работе [74] были получены уравнения, описывающие уменьшение шероховатости поверхности в зависимости от величины начального отклонения неровностей от средней плоскости поверхности, количества растворенного вещества на единицу площади поверхности и от произведения плотности тока и времени. Вагнер рассматривает профиль поверхности в синусоидальном виде с длиной волны (a) и амплитудой (b) (Рисунок 9).

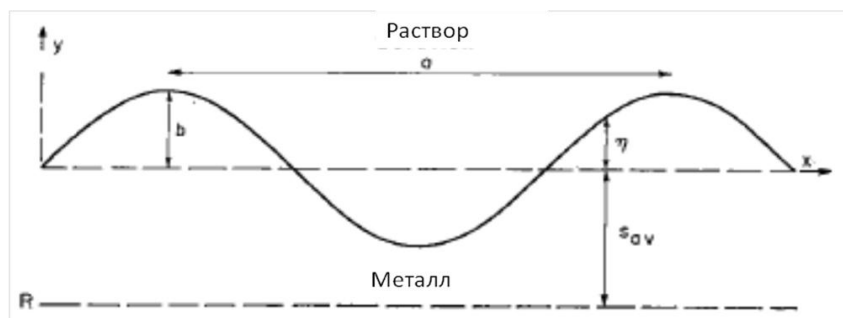


Рисунок 9 – Синусоидальный профиль поверхности электрода [74]

Уравнения [74] показывают, что в процентном отношении амплитуда синусоидальных коротких волн будет уменьшаться гораздо быстрее, чем амплитуда длинных синусоидов. Другими словами, "микрошероховатость" исчезнет быстрее, чем "макронеровности". Было показано [74], что полученные выводы хорошо согласуются с экспериментальными данными для полирования меди в фосфорной кислоте. Хотя Вагнер предложил основную концепцию и математическое описание идеального процесса ЭХП, кинетика сглаживания поверхности во время электрополирования еще не очень хорошо ясна.

Изменение морфологии поверхности меди и ниобия в процессе ЭХП было исследовано с использованием анализа масштабирования (scaling analysis) и теории электрополирования Вагнера [75,76]. Для оценки шероховатости поверхности была взята величина «ширины» поверхности w , которая определяется как среднее квадратичное значение отклонения высоты поверхности $h(r,t)$ относительно некоторой плоскости над системой размера l .

$$w(l,t) = \left\langle (h(r,t) - \bar{h}(r,t))^2 \right\rangle^{0.5} \quad (2.1)$$

Результаты исследований [75,76] показали, что «ширина» поверхности в зависимости от масштаба длины l в течение различного времени полирования определяется двумя функциями масштабирования ($l \leq l_c$, $w \sim l^\alpha$ и $l \geq l_c$, $w \approx \text{const}$). Критическая длина l_c определяется экспериментально и равна 7-8 мкм и 12,5 мкм для меди (Рисунок 10) и ниобия, соответственно [75,76].

Анализ экспериментальных данных показал, что зависимость «ширины» поверхности от времени полирования описывается с помощью экспоненциального уравнения (2.2), которое согласуется со спрогнозированной математической моделью процесса идеального полирования.

$$w(t) = w_0 \exp(-\Psi t/\lambda) \quad (2.2)$$

В этом выражении (2.2) фактор Ψ – константа, которая определяется условиями электрополирования по следующей формуле

$$\Psi = \frac{\pi j M_M}{F \rho_M}, \quad (2.3)$$

где j – плотность тока полирования, мА/см²;

M_M – молярная масса металла, г/моль;

F – константа Фарадея, Кл/моль;

ρ_M – плотность металла, г/см³.

При этом предполагается, что выход по току процесса полирования равен 100%. Для случая электрополирования ниобия, растворение металла происходит с образованием только ионов Nb⁺⁵ [76].

Показатель степени шероховатости (α), как оказалось, имеет линейную зависимость от времени полирования

$$\alpha(t) = \alpha_0 - Bt \quad (2.4)$$

Было замечено, что значение B зависит от температуры режима полирования: B возрастает с понижением температуры [76].

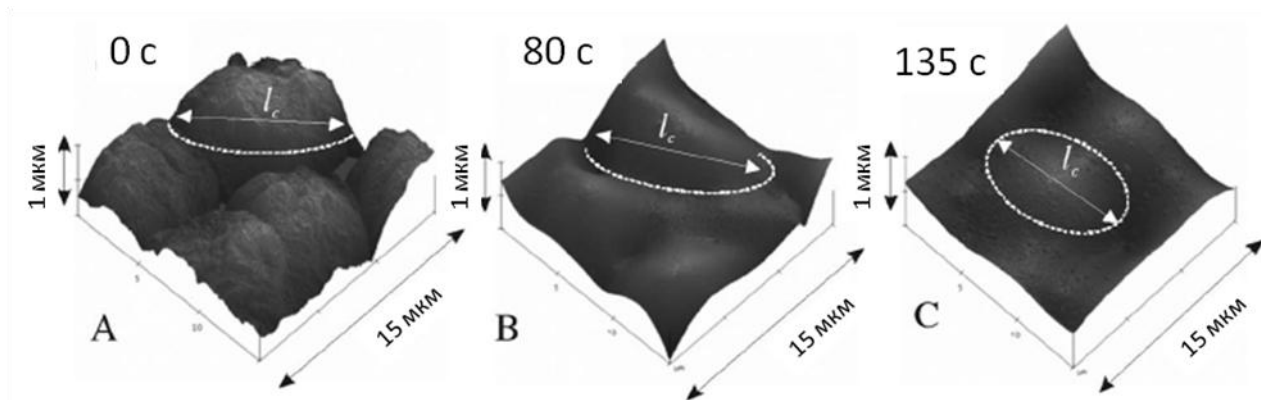


Рисунок 10 – Микроструктура поверхности образца исходной меди (А) и после электрополирования в течение 80 с (В) и 135 с (С). Данные получены с помощью метода сканирующей зондовой микроскопии [75]

В работе [77] было исследовано растворение циркония в смеси HCl–метанол при постоянном потенциале в зависимости от концентрации HCl и температуры. При низких потенциалах реакция имеет кинетический контроль, и скорость зависит от концентрации HCl. В этой области потенциалов происходит травление металла, сопровождающееся отрывом от электрода мелкодисперсных частиц α -циркония. При потенциалах выше 0,5 В и концентрации HCl более 1,5 М плотность тока достигает предельного значения, в результате чего

металлическая поверхность полируется. Сила тока электрополирования уменьшается с увеличением концентрации HCl. Авторами [77] было получено уравнение экспоненциальной зависимости предельного тока от концентрации HCl и температуры в условиях электрополирования. Были определены энергии активации при потенциалах 0,0 В и 1,0 В (реакции коррозии и ЭХП), которые равны 16,5 и 7,7 ккал/моль, соответственно.

2.2 Электрохимическое полирование металлов в ИЖ

В настоящее время освоено ЭХП многих металлов и сплавов. Большинство исследований в этой области проведено для нержавеющей стали, хотя металлы, такие как медь, никель, титан и ниобий также изучены [78,79,80]. Традиционные смеси для полирования металлов и сплавов основаны на концентрированных неорганических кислотах (серной, фосфорной, плавиковой). Процессы ЭХП проводятся при повышенных температурах, в результате чего происходит выделение токсичных газов, вызывающих коррозию. Кроме того, наличие побочных процессов существенно понижает выход по току: ИЖ лишены этих недостатков. Еще одним преимуществом использования ИЖ в ЭХП является то, что процесс полирования в ИЖ не требует предварительной механической или химической обработки металлической поверхности в отличие от классического метода электрополирования. В настоящее время по использованию ИЖ для электрополирования металлов имеется немного данных (Таблица 4). Однако, некоторые фирмы используют пилотные установки для ЭХП различных деталей в ИЖ [81,82]. Из имеющихся в литературе работ большинство посвящено электрополированию металлов в ИЖ, основанной на холин хлориде. Этот электролит впервые был предложен Эбботтом [83]. Стоит отметить, что ИЖ на основе холин хлорида (витамина В) соответствуют требованиям «green chemistry», что обусловило интерес к их использованию.

В исследовании [84] проводили электрополирование алюминия в ИЖ на основе холин хлорида. Условия экспериментов приведены в Таблице 4. Степень полированности поверхности алюминия оценивали по изменению степени блеска металла. Электрополирование алюминия проводили при различных значениях плотности тока и потенциала в течение 5 мин. В диапазоне потенциалов от 5 В ($17,2 \text{ мА/см}^2$) до 9 В (39 мА/см^2) наблюдалось формирование блестящей и гладкой поверхности металла, при потенциалах $> 14 \text{ В}$ (101 мА/см^2) происходило травление поверхности с питтинговыми образованиями.

Таблица 4 – Электрохимическое полирование металлов в ИЖ

№	Металл	ИЖ	Время, мин	Температура, °С	Разность потенциалов, В	Плотность тока, мА/см ²	Лит-ра
1	Al	смесь нитрата тетрагидрата цинка и холин хлорида (2:1)	5	20	9	39	[84]
2	Нерж. сталь	смесь хлорида дигидрата олова SnCl ₂ *2H ₂ O и хлорида гидрата холина (2:1)	6	40	-	65	[84]
		смесь мочевины и холин хлорида (2:1)	6	60	12	-	[83]
		смесь этиленгликоля и холина хлорида (2:1)	6	25	-	60-70	[83]
3	Nb	смесь мочевины и холин хлорида (4:1) + сульфаминовая кислота + персульфат аммония	-	120	20-30	330	[85]
4	Ag	смесь холин хлорида	15	70	-	-	[86]
5	Ni	смесь холин хлорида	15	70	-	-	[86]
6	Ti	[TMHA][Tf ₂ N]	-	50	9	-	[87]

Смесь этиленгликоля и хлорида холина ($\text{HOС}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$) эффективна для электрополирования нержавеющей стали [83,89,90,91]. В работе [89] было обнаружено, что качество полирования нержавеющей стали марки 316 в ИЖ связано с процессом разрушения оксидной пленки на поверхности металла, которая образуется после предварительной обработки рабочего электрода (шлифование-промывание-сушка). Было установлено, что растворение оксидной пленки в ИЖ происходит медленнее, чем в водных растворах кислот. На Рисунке 11 показана микрофотография переходной зоны между неблестящей (Рисунок 11,

слева) и слегка блестящей области (Рисунок 11, справа), где наблюдается свободная от оксидов поверхность с заметной ориентацией отдельных плоскостей кристалла. Авторы [89] полагают, что если оксид не удаляется равномерно с поверхности металла, то полирование не происходит. Было установлено, что при низких плотностях тока ($<50 \text{ mA/cm}^2$) на поверхности образуется питтинг (Рисунок 11, слева), а в области при плотности тока выше 50 mA/cm^2 получается зеркальная полированная поверхность. С помощью метода сканирующей зондовой микроскопии было определено, что в результате полирования микрошероховатости на поверхности могут достигать значений $< 100 \text{ nm}$.

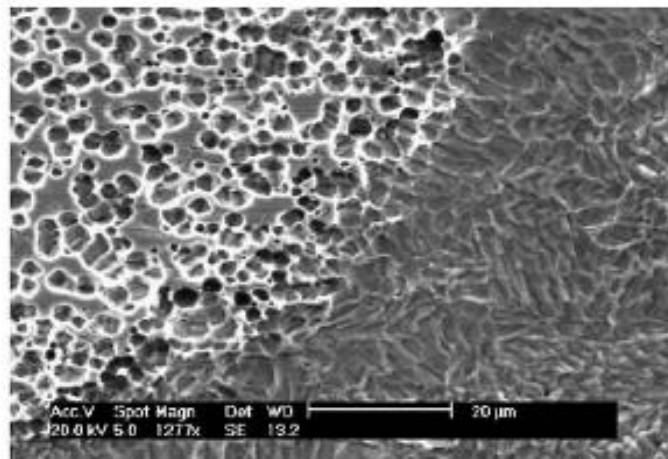


Рисунок 11 – Микроструктура поверхности нержавеющей стали 316, травленной в смеси этиленгликоля и хлорида холина (1:2) при потенциале 7 В в течение 10 мин при 45°C Данные получены с помощью метода растровой электронной микроскопии [89]

Было замечено улучшение полирующей способности смеси этиленгликоля и хлорида холина при добавлении хлорида лития (5 мас.%). Увеличение содержания ионов хлора приводит к увеличению электропроводности, что соответствует уменьшению потребляемой мощности. Более того, пластинка, отполированная в смеси, содержащей хлорид лития, также характеризуется блеском и высокой отражающей способностью [91]. Влияние воды на качество полирования нержавеющей стали в смеси этиленгликоля и хлорида холина изучали в работе [89]. Было обнаружено, что присутствие воды в ИЖ расширяет область плотностей тока, при которых получается зеркальная поверхность. Положительный эффект воды на полирование авторы связывают с уменьшением вязкости и увеличением электропроводности ИЖ, или с тем, что вода, возможно, принимает участие в механизме растворения. При содержании воды в ИЖ более 10 мас.% поверхность получается шероховатой с питтинговыми образованиями.

Работа [85] посвящена ЭХП ниобия в ИЖ на основе холин хлорида. В этих работах были предложены различные составы смеси холин хлорида и мочевины со вспомогательными

добавками хлорида, сульфата, сульфамата и персульфата аммония, сульфаминовой кислоты, улучшающими качество полированной поверхности.

В работе [87] исследовали электрохимическое растворение титана в [ТМНА][Tf₂N]. При анодной поляризации титана от -0,5 до +6,0 В (относительно электрода сравнения I₃⁻/Γ) на поверхности металла формируется тонкая оксидная пленка (10-20 нм), которая придает поверхности светло-золотой оттенок. Оксид титана, как предполагают, образуется посредством реакции (2.5), в которой участвует вода, содержащаяся в ИЖ в следовых количествах (с_{H₂O} = 50-100 мас. ppm [87]):



Анодное растворение титана происходит при потенциале +9,0 В, в результате поверхность титана приобретает серебряный металлический блеск, и наблюдается потеря массы титанового электрода. Было замечено, что при данных условиях ИЖ приобретает цвет, характерный ее частичному разложению. Авторы показали, что после того, как титан был механически отполирован в инертной атмосфере, потенциал его растворения снижается до +1,6 В. С помощью гравиметрического метода было обнаружено, что титан, в основном, растворяется с образованием ионов Ti³⁺ [87].

Глава 3. Анодное растворение металлов в ИЖ

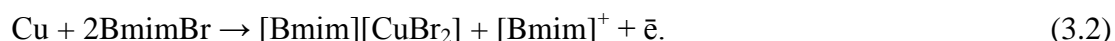
Знание анодных свойств металлов в ИЖ имеет существенное значение для многих отраслей науки и техники. При анодной поляризации могут происходить различные процессы – растворение, травление, полирование, окисление металла, для которых общей реакцией (но не единственной) является



Преимущественное протекание одного из упомянутых процессов определяется составом электролита и условиями растворения: током (или потенциалом), использованием проточной системы, перемешиванием и др. [88, С. 9].

Так как анодное растворение металлов в большой степени определяет операционную стабильность гальванических элементов, коррозионную стабильность металлических материалов, изучение этого процесса в ИЖ представляет интерес.

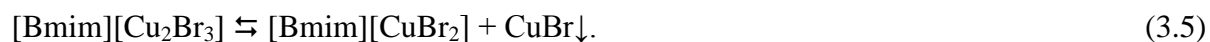
В работе [92] была исследована кинетика анодного окисления меди в $VmimBr \cdot H_2O$. При анодной поляризации меди в $VmimBr \cdot H_2O$ возможны два необратимых анодных процесса. Эти процессы сопровождаются образованием хорошо растворимого соединения $[Vmim][CuBr]$ по следующей предполагаемой реакции



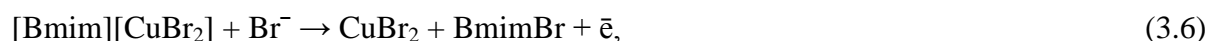
При низких потенциалах $\sim 0,2$ В (плотность тока до 5 mA/cm^2) выход этой реакции по току составляет 100%. Было отмечено, что в этой области потенциалов происходит травление меди с образованием тонкой белой пленки $CuBr$, которая легко удаляется с поверхности. Как предполагается, эта пленка образуется согласно механизму растворения-осаждения двумя возможными способами:



или



При более высоких потенциалах $\sim 0,6$ В в приэлектродном пространстве наблюдалось образование вещества черного цвета $CuBr_2$. При этом выход по току для $Cu(I)$ снижается до 50-70%, что связано с протеканием следующего процесса:



Подробно было изучено электрохимическое поведение никеля, меди, монели (Ni 66,03 мас.% и Cu 31,22 мас.%) и никелево-медного сплава (Ni 30,36 мас.% и Cu 66,45 мас.%) в трифториде триэтиламмония ($TEA \cdot 3HF$) [93]. Установлено, что относительная стабильность исследуемых электродов в $TEA \cdot 3HF$, а также в ацетонитриле, пропиленкарбонате и сульфолане,

содержащих 0,1 М ТЕА·3НФ, располагается в следующем порядке: Ni > монель > сплав Ni-Cu > Cu. Процесс растворения никеля в ТЕА·3НФ происходит необратимо при потенциале ~ -0,1 В (относительно Pt-электрода сравнения), после чего электрод полностью пассивируется за счет образования пленки NiF₂. Поведение монели и сплава Ni-Cu в большей степени похоже на поведение никелевого электрода. В то же время в случае поляризации меди в ТЕА·3НФ процесс пассивации не наблюдается. Данные ЦВА меди показывают обратимый анодный пик при потенциале ~ 0,1 В и два катодных – при потенциалах ~ -0,44 В и -0,63 В. Авторы [93] отметили, что идеальная обратимость и высокое значение отношения зарядов q_a/q_к для медного электрода в ТЕА·3НФ дает возможность использовать его в качестве электрода сравнения в этой среде. Было замечено, что плотность тока анодного растворения электрода возрастает с увеличением содержания в нем меди в следующем порядке Ni > монель > сплав Ni-Cu > Cu. В работе [93] также исследовали влияние воды на анодное поведение электродов. При добавлении воды в ТЕА·3НФ в количестве 10 мас.% анодное растворение во всех случаях возрастает, и потенциал пика растворения сдвигается в анодную область на 100 мВ для никелевого и на 300 мВ для медного электродов. Потенциалы анодного пика для сплавов сохраняются, но при этом нарушается пассивация и необратимость процесса окисления.

Опубликовано несколько работ [26,94], посвященных окислению золота Au в ИЖ в присутствии Cl⁻ ионов. Авторы [26] обнаружили электрохимическое окисление хлорид иона на Au-электроде в BmimBF₄, содержащем 9439 ppm Cl⁻, и предлагают принять во внимание возможность следующих процессов:



В работе [94] приведены данные по электрохимическому поведению золота в 15 мМ растворе Na[AlCl₄] в BmimNTf₂, на основании которых авторы предлагают следующий механизм анодного растворения золота, инициированного Cl⁻ ионами:



Было изучено анодное поведение тугоплавких металлов, молибдена и вольфрама, в бинарных смесях хлорида с мочевиной, этиленгликолем и глицерином [95]. Оказалось, что Mo и W растворяются в этих системах довольно хорошо (для смеси с глицерином выход по току составляет до 80%) с образованием MoCl₅ и WCl₂, WCl₅, соответственно. При высоких плотностях тока растворение металлов происходит в условиях диффузионного контроля, в то время как при малых плотностях тока в условиях кинетического контроля с уменьшением плотности тока потеря массы электродов увеличивается. Было обнаружено [95], что в бинарных

смесях с увеличением числа ОН-групп у спиртов металлы растворяются лучше. Это наблюдение авторы объясняют тем, что ОН-группы стабилизируют образующийся хлорид металла и ускоряют подвод и отвод частиц от электродной поверхности. Исследованные смеси могут быть использованы для электрохимического полирования, а также для осаждения тяжелых тугоплавких металлов, таких как Мо и W [95].

Авторы работ [96,97] исследовали анодное поведение магния в [ТНМА][Тf₂N], содержащем Mg(Tf₂N)₂. Установлено, что окислительно-восстановительный потенциал пары Mg²⁺/Mg⁰ составляет +1,41 В (относительно электрода сравнения Li⁺/Li⁰). В работе [97] при добавлении в электролит н-декана, ТГФ, этанола, воды и щавелевой кислоты с попыткой модифицировать поверхностный слой таким образом, чтобы стимулировать анодное растворение, было показано, что только вода заметно влияет на растворение магния (Рисунок 12). Авторы обнаружили каталитическую роль воды в исследуемом процессе: магний растворяется посредством образования промежуточных соединений MgO/Mg(OH)₂ с последующим их растворением с выделением воды (реакции 3.12 и 3.13):

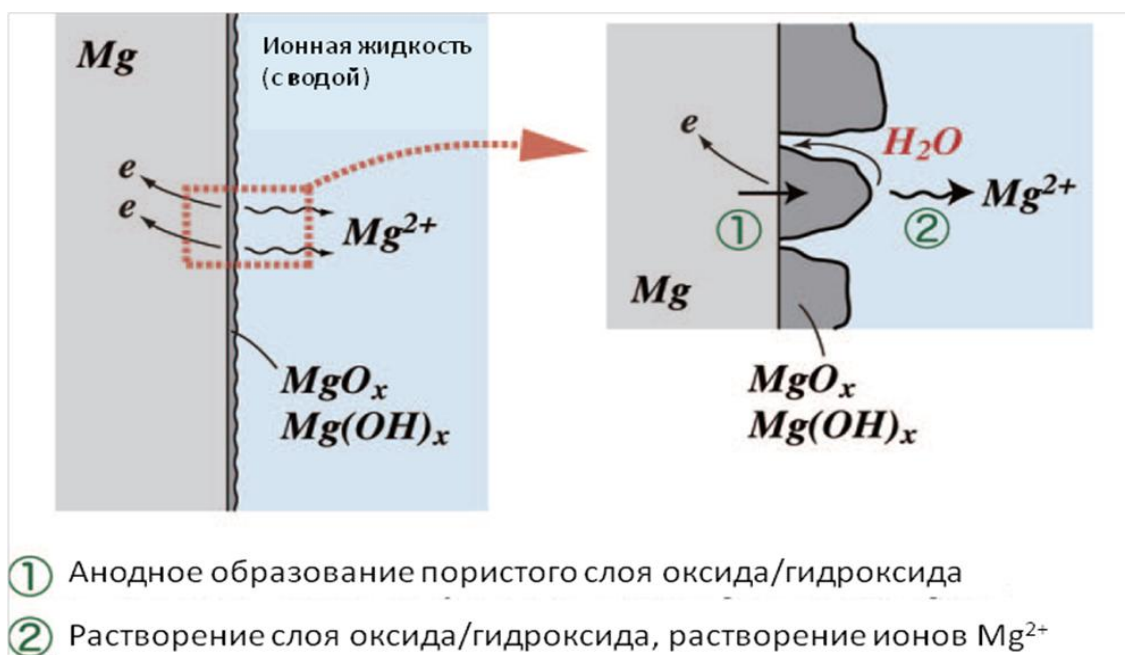
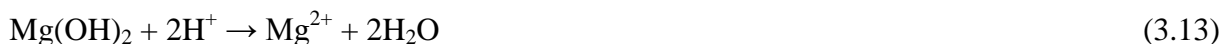


Рисунок 12 – Механизм анодного растворения магния в присутствии воды [97]

Электрохимическое растворение металлов в ИЖ также рассматривается при гальванотехнических исследованиях [98,99,100]. При исследовании электроосаждения меди в BmimNTf₂, оказалось, что лучшим методом введения катионов меди в раствор ИЖ является анодное растворение медного электрода, в результате которого медь переходит в состояние +1 и, как предполагается, образует Cu(Tf₂N) [99]. Электрохимическое образование ионов Cu⁺ при

растворении меди в [MAP][Tf₂N] также было подтверждено с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ЕС-XPS), проведенного в условиях *in situ* [101].

В литературе большое внимание уделяется коррозионному поведению металлов и их сплавов в ИЖ, так как коррозионная стойкость металлических материалов является важной проблемой во многих промышленных процессах. Коррозионное поведение ряда металлов и сплавов в различных ИЖ электрохимическими методами изучено в работах [102,103,104]. В целом коррозионная активность ИЖ сильно зависит от химической природы катиона и аниона [103], кроме того, присутствие воды в ИЖ играет решающую роль [104]. Высокой коррозионной стойкостью по отношению к ИЖ обладает ряд металлов и сплавов: нержавеющая сталь устойчива в безводных системах, а также при наличии следов воды [103,104]; медь, никель, сталь AISI 1018, латунь и инконель 600 показывают низкие значения плотности тока коррозии в C₄mimTf₂N при комнатной температуре; магний и сплавы AZ91, характеризующиеся огромными скорости коррозии в водных растворах, практически инертны в «сухом» C₄mimTfO [106].

Глава 4. Наноструктуры на поверхности металлов

В последние годы синтез наноструктурированных материалов привлекает значительное и постоянно растущее внимание в исследованиях, так как эти структуры благодаря своим уникальным свойствам показывают высокий потенциал в технологических применениях, например, в катализаторах [107,108], запоминающих устройствах [109], фотонных кристаллах [110] и биосенсорах [111]. К химическим методам получения наноструктур металлов и их оксидов относятся химическое травление и осаждение, электрохимическая размерная обработка (электрополирование, травление, оксидирование, электроосаждение, электрохимическое заострение, электрокристаллизация) и др. Особый интерес представляют методы получения наноструктур, которые основываются на явлении самоорганизации, поскольку эти методы обеспечивают высокую степень порядка на наноуровне. В последние десятилетия в исследуемой проблеме получили широкое развитие электрохимические методы, в частности анодная поляризация, которая приводит к образованию самоорганизованных наноразмерных структур. На данный момент в литературе имеется много работ, посвященных исследованию различных пористых и трубчатых структур при анодировании алюминия и титана. Также формирование пористых анодных оксидных пленок наблюдается на поверхности гафния, ниобия, тантала, вольфрама, ванадия и циркония.

Было широко признано, что образование пор в анодном оксиде металла основывается на двух конкурирующих процессах: растворение оксида на границе раздела электролит/оксид и окисление металла на границе раздела оксид/металл. На самом деле, механизм формирования этих пор, часто гексагональной структуры, намного сложнее. Хотя механизм образования, упорядочение пор, контроль размера пор были широко изучены [112,113] и много работ проведено по оптимизации условий получения этих пленок [114,115,116], вопрос явления самоорганизации на металлической поверхности при анодной поляризации остается открытым.

4.1 Механизм образования пористого анодного оксида алюминия в водных растворах

Хотя данные об анодированном оксиде алюминия (АОА) с высокой плотностью пор впервые были опубликованы в 1950-х годах [117], АОА с высоко упорядоченными порами впервые был получен 40 лет спустя [114].

Формирование пористого оксида алюминия зависит от плотности тока или напряжения анодирования, температуры, pH и состава электролита. Эти параметры определяют степень химического взаимодействия между анодированным оксидом алюминия и электролитом в процессе анодирования. Такое взаимодействие ускоряется под действием электрического поля.

Зарождение и рост пор связаны с ускоренным растворением оксида алюминия под действием электрического поля [112]. Проведение более детальных исследований [118]

позволило предположить, что в результате электрополирования или другой предварительной обработки может формироваться слегка зубчатая поверхность алюминия, покрытая слоем оксида.

Упорядоченные гексагональные поры в пленках АОА могут быть получены при анодной обработке алюминия в подходящих электролитах при определенных значениях напряжения. Кроме того, было замечено, что с увеличением времени анодирования происходит улучшение упорядочения пор. Идеальные гексагональные поры АОА с очень узким распределением по размерам были получены Масудой и др. с помощью двухступенчатого процесса анодирования с использованием 0,3 М раствора щавелевой кислоты при постоянном напряжении 40 В при температуре 0°C [114].

В работе [119] было обнаружено, что гексагональное упорядочение может также быть получено с помощью процесса электрополирования при высокой плотности тока. Авторы [119] полагают, что образование различных структур на поверхности (полосы и «egg-carton» (Рисунок 13)) во время электрополирования может быть объяснено с помощью растворения металла, происходящего под действием электрического поля. Во время электрополирования под действием напряжения вблизи поверхности металла формируется двойной слой. Это создает градиент потенциала по нормали к границе раздела металл-электролит. Электролит содержит органические молекулы, такие как этанол. Градиент потенциала снижает порог для десорбции органических молекул и, следовательно, гребни с более высокими градиентами потенциалов преимущественно покрыты этими молекулами. Растворение Al^{3+} затрудняется на гребнях, и впадины растворяются быстрее (Рисунок 14).

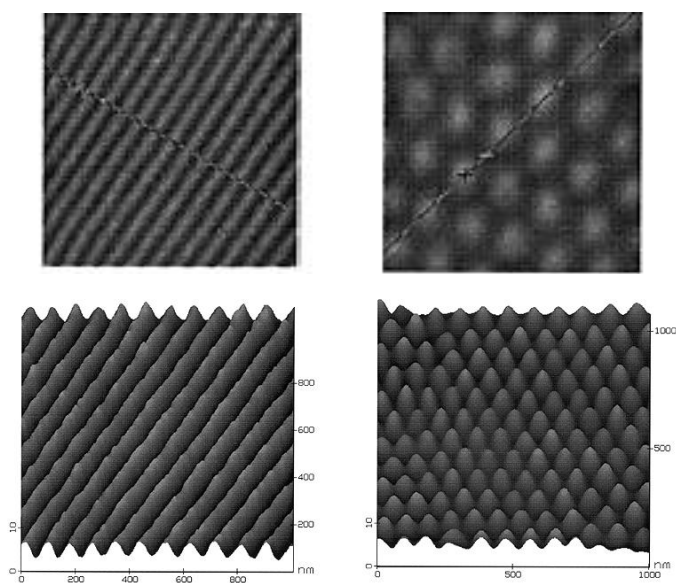


Рисунок 13 – Микроструктура поверхности алюминия после электрополирования при потенциале 50 В в течение 10 с (полосы, слева) и 60 В в течение 30 с («egg-carton», справа).

Данные получены с помощью метода сканирующей зондовой микроскопии [119]

Этому дестабилизирующему механизму противостоит механизм стабилизации кривизны, который способствует растворению атомов Al на гребнях поверхности. В результате чего коротковолновые неровности сглаживаются. Более важно, что по мере того как впадины становятся глубже, стабилизирующий эффект в них увеличивается, а дестабилизирующий градиент потенциала в двойном слое уменьшается. Следовательно, конечное равновесное амплитудное значение $h(x,y)$ структур (Рисунок 14) достигается, когда эти два механизма уравниваются с получением регулярных структур. Двумерное распределение амплитудного значения $h(x,y)$ подчиняется обобщенному нелинейному уравнению Курамото-Сивашинского. Численное моделирование для выражения двумерного параметра $h(x,y)$ показывает хорошую сходимость с экспериментальными данными. Полученное моделирование ясно показывает, что в зависимости от напряжения и длительности электрополирования, на поверхности могут быть получены структуры в виде полос или «egg-carton» (Рисунок 13), или другие случайные структуры [119].

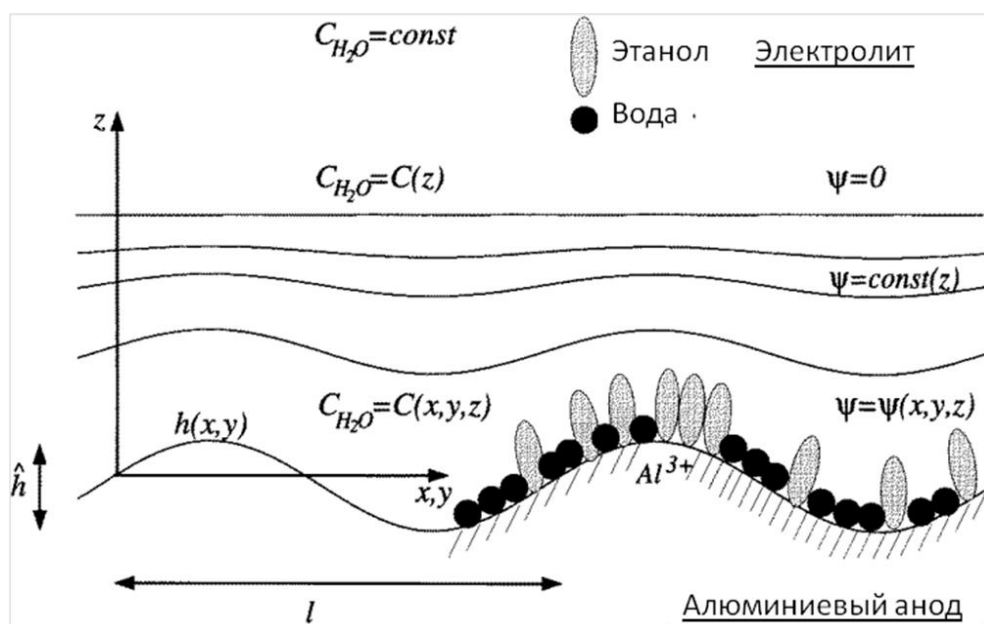


Рисунок 14 – Объяснение химии образования различных морфологий на поверхности при электрохимическом полировании алюминия. Области, покрытые молекулами этанола, защищены от растворения и это приводит к формированию различных волнообразных структур на поверхности [119]

Сингх и др. [120] объясняют зарождение пор и самоорганизацию пористых структур в оксидной пленке алюминия на начальном этапе с помощью значительных упругих напряжений в слое оксида. Основным элементом этой теории является отношение Батлера-Вольмера, описывающее экспоненциальную зависимость тока от перенапряжения и зависимость энергии активации межфазных реакций на границе оксид/электролит от давления Лапласа и упругих

напряжений в оксидном слое. В случае, когда эффект упругих напряжений незначителен, приближение малого отклонения от идеальной поверхности приводит к образованию пространственно нерегулярных массивов пор, которые наблюдались в экспериментах. В случае, когда эффект упругого напряжения в слое оксида является значительным, неустойчивость может преобразоваться от типа длинноволновой к типу коротковолновой. Приближение малого отклонения от идеальной поверхности коротковолновой неустойчивости показывает, что в последнем случае происходит рост пространственно регулярных, гексагонально упорядоченных массивов пор.

Воробьева и др. [121] рассматривают распределение приложенного напряжения в трех основных компонентах электрохимической системы: в растущем оксидном слое, слое Гельмгольца на границе раздела электролит/оксид и слое пространственного заряда Гуи-Чапмена. Было установлено, что трансформация слоя Гельмгольца связана с эффектами самоорганизации в слое Гуи-Чапмена, что приводит к росту высокоупорядоченных пор.

Хотя принцип упорядочения пор широко исследуется [114,118,120,121,122,123], наиболее часто принимаемая модель основана на механических напряжениях в процессе окисления [122,124]. Ионная плотность Al^{3+} в анодном оксиде алюминия ($3,66 \cdot 10^{22}/\text{см}^3$), соответствующая массовой плотности $\sim 3,1 \text{ г}/\text{см}^3$ [125] значительно ниже, чем атомная плотность металлического алюминия $6,02 \cdot 10^{22}/\text{см}^3$. Механическое напряжение, происходящее из объемного расширения в процессе формирования оксида на границе оксид/металл, возможно, происходит из-за силы отталкивания между соседними порами. В работе [122] предполагают, что сила отталкивания должна учитываться в самоорганизации образования гексагональных пористых решеток. Было высказано предположение, что не слишком большое и не слишком маленькое расширение может привести к упорядочению пор. Наиболее упорядоченное периодическое расположение пор наблюдается, когда увеличение объема оксида алюминия в процессе окисления происходит \sim в 1,4 раза, что не зависит от электролита [126].

Существует еще одна модель, дающая объяснение упорядоченности пор с помощью напряженности поля [123,127]. Когда одна пора растет, чтобы сформировать цилиндрическую стенку (Рисунок 15D), напряженность поля вдоль DD' или EE' в стенке поры является такой же, как и на дне поры, оксидный слой может расти не только вниз, но и вбок. Другими словами, одна пора может постоянно увеличивать свой диаметр, хотя это развитие ограничено высокой плотностью пор и фиксированной пористостью при определенных условиях анодирования.

Когда две поры достаточно разделены, как показано на Рисунке 15E, они будут расширяться и, следовательно, соседние стенки будут двигаться в направлении друг к другу до тех пор, пока две стенки не соединятся в одну с толщиной $2d_B$ (Рисунок 15F). Когда две поры

расположены слишком близко, то есть, когда $d < 2d_w$, поры будут двигаться друг от друга, чтобы увеличить толщину стенки, как показано на Рисунке 15H и 15I, для того чтобы достичь требуемой напряженности. Поскольку окончательный размер пор и пористость определяются условиями анодирования, эти процессы приводят к движению пор, т.е. к самонастройке. Когда происходит такое двумерное саморегулирование расстояния между порами во всей области, может быть достигнута гексагональная структура.

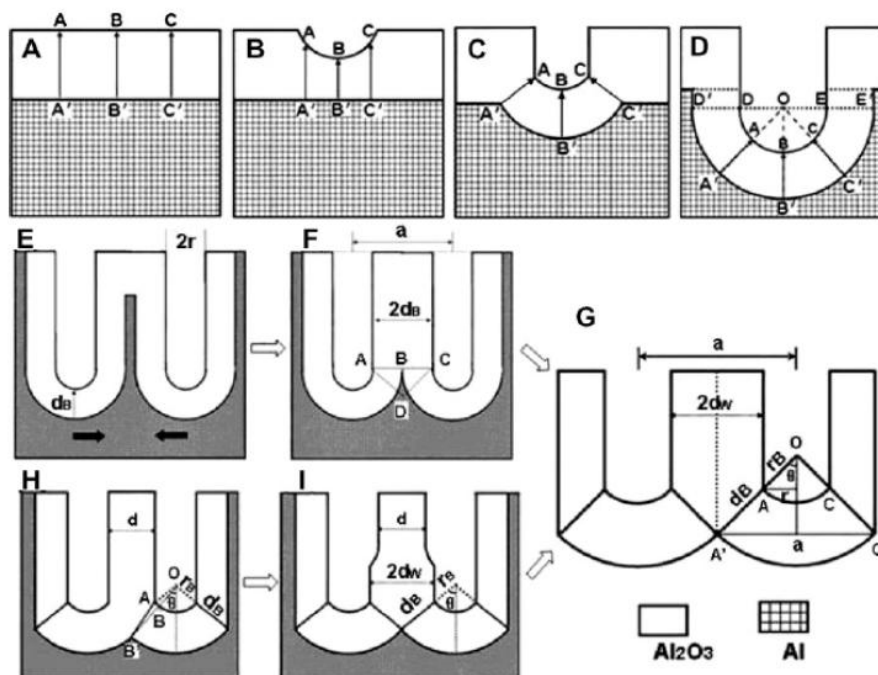


Рисунок 15 – Схематическая диаграмма, объясняющая упорядочение пор с помощью напряженности поля [123]

4.2 Механизм образования нанотрубок в анодном оксиде титана в водных растворах

Наиболее существенное различие между анодным оксидом титана (АОТ) и анодным оксидом алюминия (АОА) состоит в том, что последний представляет собой сплошную пленку с массивом пор, в то время как первый состоит из разделенных нанотрубок (Рисунок 16)

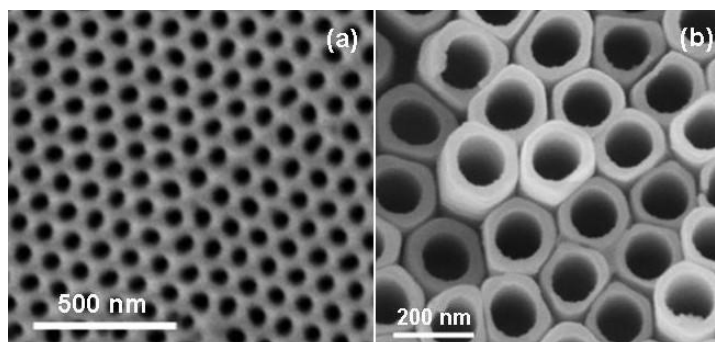


Рисунок 16 – Анодные оксиды алюминия (a) и титана (b) [123]

Механизм формирования нанотрубок в АОТ в водных растворах должен быть похож на механизм образования пор в АОА, т.е. поры формируются из ямок на поверхности и продолжают свой рост, в основе которого лежит равновесие между растворением оксида на границе электролит/оксид и окислением металлического титана на границе раздела оксид/металл [128]. С помощью модели, предложенной Су и др. для АОА [123], можно объяснить морфологию полусферического дна нанотрубок АОТ и часто наблюдаемое искажение формы поры, так как поры имеют тенденцию к увеличению их размеров.

Существуют и другие точки зрения. Например, Макак и др. предполагают, что растворение оксида в росте АОТ является доминирующим фактором по сравнению с влиянием электрического поля, способствующего перемещению ионов. Так как скорость растворения оксида титана в значительной степени зависит от локальной кислотности во фторсодержащем электролите, рост пор происходит на дне поры, где кислотность выше, чем у отверстия поры [116,129,130]. Но эта модель не может объяснить правильную форму и упорядочение пор на ранней стадии, а также образование зазора между нанотрубками.

С того момента, как было обнаружено, что стенки нанотрубок АОТ имеют двойной слой (Рисунок 17), понимание формирования щели в АОТ стало гораздо легче. Первоначально разрыва между нанотрубками нет. Вместо этого, между нанотрубками образуется слой гидроксида (Рисунок 17D). Так как плотность этого слоя ниже, чем у диоксида титана, когда гидроксид распадается с образованием оксида, происходит сжатие объема. Если направление сжатия перпендикулярно к стенке, то нанотрубки разделены (Рисунок 17E). Если направление сжатия параллельно стенке, гребни на поверхности нанотрубок образуют серию уплотнительных колец с постоянным расстоянием (Рисунок 17F). Эти данные были подтверждены изображениями HR TEM. Это объяснение отличается от модели разработанной Макак и соавт. [116]. Авторы [116] предполагают, что во время анодирования происходят относительно регулярные колебания тока. Было обнаружено, что частота колебаний тока хорошо сопоставляется с расстоянием между гребнями на боковых стенках нанотрубок. Таким образом, колебания тока согласуются с изменениями в толщине стенки. Это можно объяснить тем фактом, что каждый скачок тока сопровождается «всплеском» pH на вершине поры.

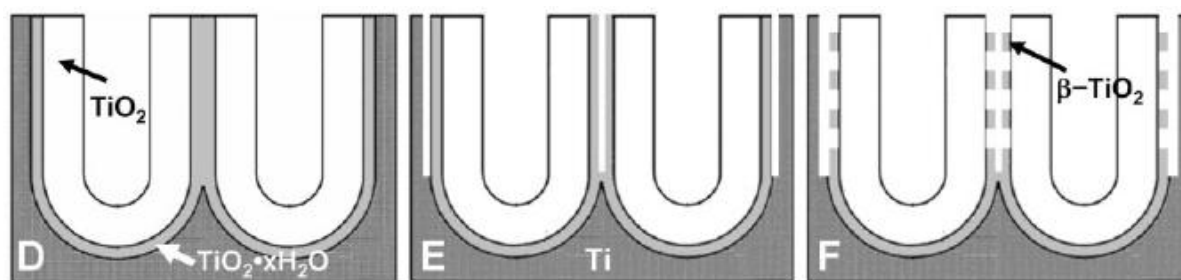


Рисунок 17 – Схематическая диаграмма формирования щели в АОТ [123]

Подобно АОА, для роста стенок нанотрубок АОТ необходимо большое количество анионов O^{2-}/OH^- . Эти анионы в основном образуются при диссоциации воды. Таким образом, даже с использованием органического электролита, раствор должен содержать несколько процентов воды.

4.3 Металл-оксидные наноструктуры на поверхностях других металлов

Анодирование гафния. Оксид гафния обладает многими интересными свойствами, такими как высокая химическая и термическая стабильность, высокий показатель преломления и относительно высокая диэлектрическая постоянная. Эти свойства делают оксид гафния ценным материалом, используемым в качестве защитного покрытия, оптического покрытия, конденсатора [131]. Самоорганизованные пористые слои оксида гафния были успешно получены впервые в работе [132] с помощью анодирования гафния при ~ 50 В в 1М H_2SO_4 с добавлением 0,2 мас % NaF при комнатной температуре. Было обнаружено, что потенциал анодирования является ключевым фактором, влияющим на морфологию и структуру пористого оксида. Было установлено, что диаметр пор возрастает с увеличением потенциала. Пористые оксидные слои гафния с высоким соотношением сторон могут быть выращены толщиной до нескольких десятков микрометров.

Анодирование ниобия. Пористые структуры оксида ниобия могут быть применены в газовых сенсорах [133], катализе [134], оптических [135] и электрохромных [136] устройствах. Анодирование ниобия было изучено в различных электролитах [137]. Самоорганизованные пористые оксидные пленки анодного ниобия были успешно получены в работах [138,139] в 1М H_2SO_4 с добавлением 1 мас % HF и 1,5% HF, соответственно. В результате оптимизированного процесса анодирования (отжиг-анодирование) могут быть получены анодные пленки Nb_2O_5 с эффективной толщиной более 500 нм, состоящей из защитного наружного слоя (толщиной 90-130 нм) и внутреннего слоя (300-400 нм) [140]. В работе [141] был предложен механизм формирования структур при анодировании ниобия. Так как объем оксида ниобия намного больше, чем объем металлического ниобия, окисление металлического ниобия приводит к увеличению внутреннего напряжения в оксидном слое. По мере того как внутреннее напряжение увеличивается, оксид ниобия набухает, образуя выпуклости, и облегчает окисление металлического ниобия, что приводит к образованию микроконусов. Если выпуклости не образуются, достаточно сильное внутреннее напряжение, нарушающее оксидный слой, также ведет к росту микроконусов.

Анодирование тантала. Оксид тантала Ta_2O_5 привлекает интенсивное внимание в связи с его применением в оптических устройствах, конденсаторах, а также в качестве защитного покрытия для химического оборудования [142]. Анодирование тантала проводили в серной, фосфорной кислотах, в растворах Na_2SO_4 с получением аморфного слоя Ta_2O_5 с равномерной

толщиной [143]. Самоорганизованный пористый анодированный оксид тантала с достаточно узким распределением по размерам был синтезирован в работах [144,145] методом анодирования тантала в 1М H₂SO₄ с добавлением 2 мас % HF в течение 2 ч.

Анодирование вольфрама. Оксид вольфрама WO₃ используется в газовом зондировании, в различных электрохромных и фотохромных процессах [146]. На основе ранних исследований непористых анодных оксидных пленок вольфрама [147], нанопористый анодный оксид с низкой регулярностью пор был получен при гальваностатическом анодировании вольфрама в щавелевой кислоте [148]. Хороший прогресс в управлении морфологией и в упорядочении анодного оксида вольфрама был сделан несколькими исследовательскими группами [149,150,151]. Например, в работе [151] в результате анодной поляризации вольфрама в 0,3 М щавелевой кислоте при 35 В в течение 1 ч был синтезирован анодный оксид WO₃, с плотными порами, имеющими небольшое распределение по размерам.

Анодирование циркония. Оксид циркония является важным функциональным материалом, который используется в качестве промышленного катализатора и носителя катализаторов [152]. Уникальной особенностью анодирования циркония по сравнению с другими анодными оксидами металлов, указанными выше, является то, что слой ZrO₂, полученный при комнатной температуре, имеет кристаллическую структуру [153], а не аморфную, которая наблюдается у других анодных оксидов металлов. Формирование самоорганизующегося пористого слоя оксида циркония было обнаружено при анодировании циркония при 30 В в 1М H₂SO₄ с добавлением 0,2 мас % NH₄F [154,155].

Стоит отметить, что структуры пористых анодных оксидов металлов, указанных в данном разделе, похожи на АОА, а не АОТ. Идеально упорядоченные поры для этих анодных оксидов переходных металлов на настоящее время еще не были достигнуты. В дальнейших исследованиях этих материалов, необходимо усовершенствовать условия анодирования с помощью контролирования скорости растворения оксидов и скорости окисления металлов.

4.4 Формирование наноструктур в ИЖ

Благодаря уникальным физическим и химическим свойствам ИЖ применение их в синтезе и стабилизации наночастиц весьма перспективно. Состоящие из катионов и анионов ИЖ могут образовывать защитную электростатическую оболочку вокруг наночастиц, предотвращая их агрегацию [156]. Особенно катионы и анионы с длинными или объемными алкильными цепями, подобно поверхностно-активным веществам, могут пространственно стабилизировать наночастицы в растворе [156]. Способность ИЖ образовывать супрамолекулярные системы [157] может быть использована в синтезе протяженных упорядоченных наноразмерных структур [156]. Например, ИЖ в настоящее время используются в качестве агентов, управляющих формированием структуры при синтезе нанопористых материалов и

цеолитов [158], также в работе [159] было обнаружено, что с помощью ИЖ можно контролировать размеры наночастиц, синтезируемых *in situ*. С точки зрения микроволновой химии, преимуществом ИЖ является наличие больших катионов с высокой поляризуемостью и проводимостью. Микроволновым методом в ИЖ синтезируют оксиды металлов, как правило, в виде наноигл или наностержней [160], наночастицы металлов, покрытые оболочкой из углерода [161].

Как уже было отмечено, ИЖ являются хорошими электролитами. Среди электрохимических методов наибольшее внимание в литературе уделяется электроосаждению. Для многих металлов электроосаждение в ИЖ не приводит к крупнокристаллическим покрытиям. В работе [162] было показано, что механизмы зарождения и роста наночастиц металлов для большого числа ИЖ имеют схожий характер. Авторы [163] продемонстрировали, что размер катиона ИЖ играет важную роль в определении морфологии образующегося осадка металла. При электроосаждении железа на золоте и платине в BmimBF_4 были получены псевдостержни и псевдоквадратные кольца [164]. В работе [165] были синтезированы полые гексагональные Cu-Sn трубки в $\text{EmimN}(\text{CN})_2$, содержащем ионы Cu(I) и Sn(II), при температуре 313 К. В растворе EmimCl , содержащем ионы Fe(II), Co(II), Zn(II), на платине формируются нанопроволоки Fe-Co-Zn диаметром 100-200 нм и длиной 50 мкм [166].

Анализ литературных данных показал, что ИЖ являются интересными объектами изучения в области электрохимии. Некоторые электрохимические свойства ИЖ требуют дальнейшего глубокого исследования, например, вопрос о строении дэс, являющийся одним из основополагающих, остается до сих пор открытым. ИЖ вносят большой вклад в область развития «зеленой химии», замена экологически вредных электролитов в различных технологических процессах, в частности в процессах анодной электрохимической обработки металлов, представляется важной задачей. Кинетика и механизм электрохимических процессов, которые в большей степени определяются химической природой и состоянием поверхности электрода (структурные и химические особенности электрода: размеры и ориентация отдельных кристаллитов, наличие на поверхности оксидных пленок), в ИЖ малоизучены. Исследования ИЖ в синтезе наноматериалов находятся на ранних стадиях. Дальнейшее развитие и применение ИЖ в производстве различных наноматериалов является перспективным направлением нанотехнологий. Накопление значительного объема данных по электрохимическому поведению металлов в ИЖ представляет научный и технологический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глава 5. Исходные вещества, аппаратура и техника эксперимента

5.1 Исходные вещества

Объектами исследования служили металлы:

- платиновая пластинка с видимой поверхностью $S \sim 1 \text{ см}^2$
- пластинка нержавеющей стали аустенитного типа
- медная пластинка Cu (99,99%)
- никелевая пластинка Ni (99,9%)
- титановая фольга Ti (99,95%)

Структурные формулы и свойства ИЖ приведены в Таблицах 5 и 6, соответственно. ИЖ были синтезированы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва) с.н.с. Красовским В.Г. VmimCl был получен в жидком метастабильном состоянии.

Таблица 5 – Структурные формулы исследуемых ионных жидкостей

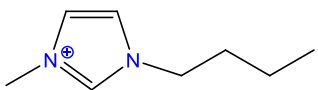

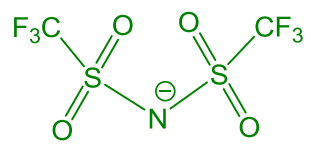
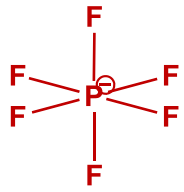
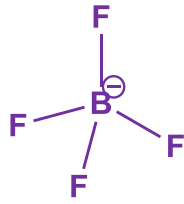
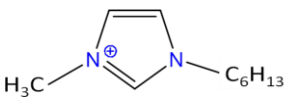
ИЖ	Структурная формула	
	катион	анион
Хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия VmimCl		
Бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия VmimNTf₂		
Гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия VmimPF₆		
Тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия VmimBF₄		
Тетрафторборат 1-гексил-3-метилимидазолия HmimBF₄		

Таблица 6 – Физико-химические характеристики ИЖ

	BmimPF_6	BmimBF_4	HmimBF_4	BmimNTf_2	BmimCl
Температура плавления, °С	10 ^[45]	-81 ^[167]	-82 ^[168]	-25 ^[45]	41 ^[45]
Температура стеклования, °С	-80 ^[45]	-97 ^[45]	-	-104 ^[45]	-76 ^[169]
Температура разложения, °С	349 ^[45]	403 ^[45]	-	439 ^[45]	254 ^[45]
Вязкость, сП	371 ^[28]	112 ^[27]	177 ^[28]	52 ^[5]	-
Плотность, г/см ³	1,37 ^[28]	1,21 ^[28]	-	1,43 ^[30]	1,08 ^[45]
Удельная электропроводность, мСм/см	1,5 ^[30]	1,7 ^[30]	-	3,9 ^[5]	-
Гидрофобность Доктанол/вода	0,022 ^[170]	0,003 ^[170]	-	0,11-0,62 ^[170]	0,004 ^[170]
Электрохимическая стабильность					
Электрод	стеклоуглерод	Au	-	Pt	стеклоуглерод
Электрод сравнения	Pt	Ag	-	Ag	Pd
Катодный предел, В	-2,5	-2,2	-	-1,9	-1,4
Анодный предел, В	+3,9	+2,4	-	+2,3	+0,7
Электрохимическое окно, В	6,4 ^[19]	4,6 ^[18]	-	4,2 ^[20]	2,1 ^[17]

5.2 Аппаратура

Электрохимическое анодное растворение металлов проводили в гальваностатическом и потенциостатическом режимах при помощи потенциостатов П-5848 и AUTOLAB PGSTAT302N. Эксперименты проводили при температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) на воздухе.

Потерю массы образцов при полировании определяли гравиметрическим методом. Образцы металлов до и после анодного воздействия промывали в ацетоне, тщательно высушивали, доводили до постоянного веса и взвешивали на аналитических весах KERN ABT 220-4M (погрешность измерения массы составляла $5 \cdot 10^{-5}$ г).

Поляризационные измерения (в режиме циклической вольтамперометрии, потенциодинамическом режиме) проводили в трехэлектродной ячейке при помощи потенциостатов ПИ-50-1 и AUTOLAB PGSTAT302N. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали платиновую и серебряную проволоки, соответственно. Скорость развертки потенциала варьировалась в пределах 1-100 мВ/с.

Морфологию и состав поверхности образцов исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе «LEO EVO-50 XVP» («Karl Zeiss», Германия), энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА) с использованием детектора «INCA-energy 450» («Oxford Instruments»).

Также в работе были использованы методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и титриметрический метод анализа. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре XSAM-800 с использованием $\text{Mg K}\alpha$ (1253,6 эВ) излучения. РФА проводили с помощью спектрометра с волновой дисперсией «Спектроскан МАКС-G».

5.3 Техника эксперимента

5.3.1 Электрохимическое полирование платины

Исследование кинетики электрохимического полирования платины проводили на платинированной платине. Химическая устойчивость этого металла, а также развитая поверхность позволяют регистрировать изменения в процессе электрохимического полирования.

Электрохимическое полирование, платинирование и чистку платины проводили в гальваностатическом режиме с помощью потенциостата П-5848. Потенциодинамические кривые регистрировали для определения истинной площади поверхности платины на потенциостате П-5848 или ПИ-50-1.

5.3.1.1 Платинирование

Платиновую пластинку (видимая поверхность $S = 1 \text{ см}^2$) промывали бидистиллятом, анодно поляризовали в $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ ($i = 10 \text{ мА/см}^2$) в течение 10-15 мин, снова промывали бидистиллятом и катодно поляризовали относительно платинового вспомогательного электрода в $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$ ($i = 10 \text{ мА/см}^2$) в течение 20-30 мин. Критерием чистоты поверхности служило равномерное газовыделение с поверхности пластины. После этого электрод промывали бидистиллятом.

Осаждение платины проводили катодным током $i = 1 \text{ мА/см}^2$ в течение 90 мин из 1%-го водного раствора H_2PtCl_6 подкисленного HCl . По окончании платинирования электрод промывали бидистиллятом и катодно поляризовали током 100 мА в $0,05\text{M H}_2\text{SO}_4$.

Для определения истинной поверхности платиновой пластинки регистрировали потенциодинамическую кривую «сила тока (I)– потенциал (E)» в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ в интервале потенциалов $-0,2 \text{ В} - +0,4 \text{ В}$ (Рисунок 18). Скорость развертки потенциостата ПИ-50-1 составляла 10 мВ/с .

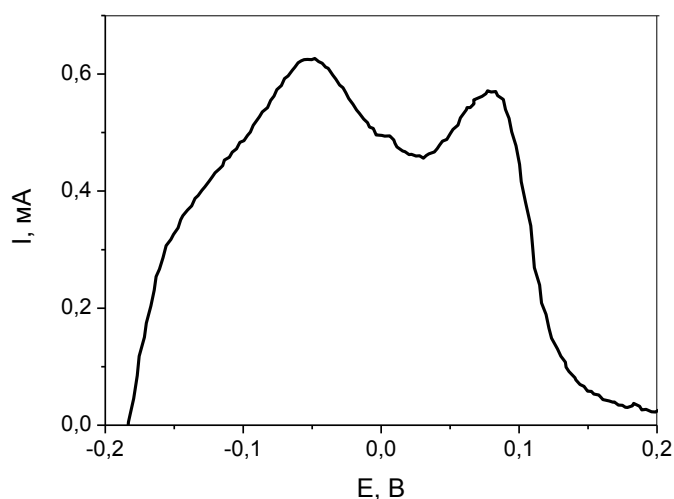


Рисунок 18 – Потенциодинамическая кривая Pt/Pt в $0,5 \text{ M}$ серной кислоте до полировки в VmimPF_6 , скорость развертки $V=10 \text{ мВ/с}$
(потенциалы приведены по хлорсеребряному электроду сравнения)

Площадь поверхности (S) определяли по формуле

$$S = Q_H/Q_O, \quad (5.1)$$

где Q_H – количество электричества, необходимое для окисления всего адсорбированного водорода, определяемое по потенциодинамической кривой;

Q_O – количество электричества, необходимое для окисления адсорбированного водорода с $1 \text{ см}^2 \text{ Pt}$, равное 210 мкКл [171].

Для определения Q_H по потенциодинамической кривой необходимо проинтегрировать площадь под кривой, отвечающую водородной области с учетом поправки на зарядение двойного электрического слоя (Рисунок 18). В случае регистрации на П-5848 для перехода к электрическим единицам необходимо оценить, какому количеству электричества соответствует площадь 1 см^2 , учитывая скорость развертки, скорость движения диаграммной ленты и диапазон тока.

5.3.1.2 Электрохимическое полирование

В исследуемую ионную жидкость (4 мл) помещали рабочий и вспомогательный электроды. С помощью потенциостата П-5848 задавали анодный ток $I = 20 \text{ mA}$ (видимая поверхность $S = 1 \text{ см}^2$), полирование проводили в течение 4 мин без перемешивания. $S_{\text{раб}} = S_{\text{вспом}}$, расстояние между электродами здесь и в последующих опытах составляло $\sim 0,5 \text{ см}$.

После электрополирования электроды промывали в спирте или ацетоне и проводили электрохимическую очистку электродов попеременно анодным и катодным током. Начинали с анодного тока 100 mA в $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ в течение 5 мин. Затем меняли фоновый электролит и включали катодный ток 100 mA в течение 5 мин. Заканчивали очистку катодным током в течение 15 мин.

Для определения истинной площади поверхности платиновой пластинки после электрополирования снимали потенциодинамическую кривую (5.3.1.1). В данных условиях было проведено последовательно 6 полировок до прекращения уменьшения истинной площади поверхности платинированной пластинки (Рисунок 19).

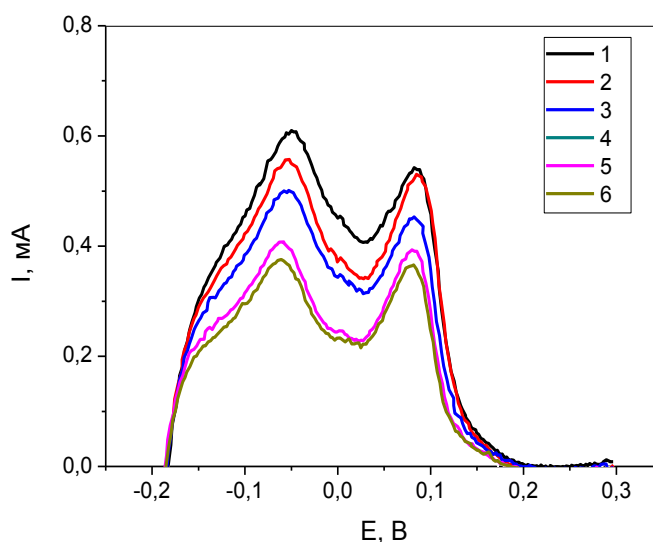


Рисунок 19 – Серия потенциодинамических кривых Pt/Pt в $0,5 \text{ M}$ серной кислоте после последовательных полировок в VnImPF_6 , скорость развертки $V = 10 \text{ мВ/с}$ (потенциалы приведены по хлорсеребряному электроду)

По методике электрохимического полирования платины, описанной выше, было проведено четыре аналогичных эксперимента с различными ионными жидкостями (BmimPF₆, NmimBF₄, BmimBF₄, BmimNTf₂).

Условия и результаты проведенных электрополировок приведены в Таблице 7.

Таблица 7 – Условия и результаты электрохимического полирования платинированной платины

№	ИЖ	Время полирования, с	Сила тока, мА	S_{max} , см ²	S' , см ²	S_{min} , см ²	Δf^* , %
1	BmimPF ₆	240	20	69±3	65±3	39±2	43±2
		480			59±3		
		720			53±3		
		1140			42±2		
		1520			42±2		
		1920			39±2		
2	BmimBF ₄	240	20	83±4	70±4	52±3	39±2
		480			64±4		
		720			58±3		
		960			52±3		
3	NmimBF ₄	240	20	80±4	63±3	47±2	42±2
		480			56±3		
		720			53±3		
		960			44±2		
		1200			38±2		
		1440			47±2		
4	BmimNTf ₂	240	20	96±5	70±4	68±3	28±2
		480			68±3		
		720			69±3		
* $\Delta f = ((S_{max} - S_{min})/S_{max}) \cdot 100\%$ – изменение фактора шероховатости							

5.3.2 Электрохимическое полирование меди, никеля, титана и нержавеющей стали

Анодную обработку меди, никеля, титана и нержавеющей стали проводили в ионных жидкостях (ИЖ): 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифлюорометилсульфонил)имид (BmimNTf_2), 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат (BmimBF_4), 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид (BmimCl). Электрополирование металлов исследовали в гальваностатическом и потенциостатическом режимах при постоянной температуре $T \sim 25^\circ\text{C}$ на воздухе. Используемый объем электролита – 3 мл.

5.3.2.1 Гальваностатический режим

Электрохимическое растворение проводили в двухэлектродной ячейке с неразделенным пространством без перемешивания с помощью потенциостата П-5848. В качестве электродов использовали медную пластинку (99,99%) толщиной 0,04 см, никелевую фольгу (99,9%) толщиной 0,01 см, титановую фольгу (99,95%) толщиной 0,01 см, пластинку нержавеющей стали (аустенитного класса) толщиной 0,04 см. Рабочий и вспомогательный электроды были изготовлены из одного материала одинакового размера с площадью обрабатываемой поверхности $\sim 0,5 - 1 \text{ см}^2$. Медную, никелевую пластинки и пластинку нержавеющей стали протравливали в концентрированных серной или соляной кислотах в течение 20 мин (Таблица 8). Затем образцы промывали бидистиллятом, обрабатывали спиртом или ацетоном и тщательно высушивали, доводили до постоянного веса и взвешивали на аналитических весах KERN ABT 220-4M (погрешность измерения массы составляла $5 \cdot 10^{-5}$ г). Электроды располагали вертикально, расстояние от рабочего электрода (анода) до вспомогательного электрода составляло 0,3–0,5 см. Условия экспериментов представлены в Таблице 8.

Таблица 8 – Условия анодной обработки исследуемых металлов

Металл	Предварительное травление	Плотность тока, mA/cm^2	Время полирования, мин
Cu	H_2SO_4 (конц.)	4-8	10-20
Ni	HCl (конц.)	6,5-8	10-20
Ti	–	2,5-7,5	10-20
Нерж. сталь	HCl (конц.)	4-8	10-20

5.3.2.2 Потенциостатический режим

В потенциостатическом режиме исследовали электрополирование никеля в BmimNTf_2 . Анодную обработку проводили в трехэлектродной ячейке с неразделенным пространством без перемешивания с помощью потенциостата AUTOLAB PGSTAT302N. В качестве анода использовали никелевую фольгу (99,9%) толщиной 0,01 см. Площадь обрабатываемой

поверхности никелевой пластинки составляла $\sim 0,4 \text{ см}^2$. Электроды располагали вертикально, расстояние от рабочего электрода (анода) до вспомогательного электрода (платиновая проволока диаметром 0,1 см) было равно 0,3 см. В качестве электрода сравнения была взята платиновая проволока диаметром 0,03 см, расстояние до рабочего электрода составляло 0,2 см.

Образцы до и после анодного воздействия промывали в ацетоне, тщательно высушивали, доводили до постоянного веса и взвешивали на аналитических весах KERN ABT 220-4M.

5.3.3 Анодная обработка титана и никеля в смеси VmimCl -пропиленгликоль

Анодную обработку титана и никеля в смеси VmimCl -пропиленгликоль ($V(\text{VmimCl}):V(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2) = 1:1$) проводили в гальваностатическом режиме с помощью потенциостата AUTOLAB PGSTAT302N. Использовали трехэлектродную схему: рабочий и вспомогательный электрод – титановая (никелевая) фольга (площадь обрабатываемой поверхности $S \sim 0,4 \text{ см}^2$), электрод сравнения – серебряная проволока диаметром 0,05 см. Электроды располагали вертикально, расстояние между рабочим и вспомогательным электродами составляло 0,3-0,4 см, между рабочим электродом и электродом сравнения $\sim 0,2$ см. Анодную обработку исследовали при $i = 2,5 - 7,5 \text{ мА/см}^2$, время анодного воздействия варьировали от 50 секунд до 20 минут. Образцы до и после электрохимической обработки промывали в ацетоне, тщательно высушивали, доводили до постоянного веса и взвешивали на аналитических весах KERN ABT 220-4M.

5.3.4 Циклическая вольтамперометрия

Вольтамперометрические измерения проводили в ИЖ при $T=25^\circ\text{C}$ на воздухе без перемешивания. В ячейку с неразделенным пространством помещали рабочий электрод (платиновый точечный электрод с видимой поверхностью $S = 0,03 \text{ см}^2$ или пластинка исследуемого металла $S = 0,2 \text{ см}^2$), вспомогательный электрод – платиновая проволока диаметром 0,1 см, электрод сравнения – серебряная проволока диаметром 0,05 см. Измерения проводили, устанавливая с помощью потенциостата Пи-50-1 или AUTOLAB PGSTAT302N границы линейной развертки потенциала, начиная от стационарного, $V_{\text{разв}} = 1-100 \text{ мВ/с}$.

5.3.5 Приготовление насыщенной водой гидрофобной ИЖ VmimNTf_2

В пробирку к 4 мл «сухого» VmimNTf_2 добавляли 4 мл дистиллированной воды, затем перемешивали в течение 5-10 мин, после чего ИЖ мутнела. ИЖ давали отстояться в течение ~ 2 ч, пока она не станет прозрачной. После этого органическую фазу отделяли от водной. Концентрация воды в «сухом» VmimNTf_2 составляет $3,84 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, в насыщенном водой – $31,73 \cdot 10^{-2} \text{ М}$. Концентрацию воды определяли по стандартной методике титрования по Фишеру в ИОХ РАН (к.х.н. Красовский В.Г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Глава 6. Электрохимическое полирование металлов

Электрохимическое полирование представляет собою процесс растворения металла в условиях частичной пассивности, что приводит к удалению с поверхности слоя с повышенной концентрацией напряжений, дефектов, сглаживанию шероховатостей.

Электродные процессы обычно состоят из нескольких элементарных стадий, а именно:

- массоперенос-подвод реагентов и отвод продуктов
- адсорбция реагентов
- перенос электрона на границе электрод-раствор
- химические реакции (например, рекомбинация получившихся после электрохимической стадии частиц)

В зависимости от состава электролита и природы металла лимитирующей может оказаться любая из этих стадий. В общем виде процесс полирования может быть описан следующими уравнениями



где Me_{sur} –поверхностные атомы металла, L_{ads} –адсорбированные на поверхности металла частицы из раствора, $(\text{MeL}_m)^{n-}_{\text{ads}}$ –адсорбированные на поверхности частицы, $(\text{MeL}_m)^{n-}_{\text{s}}$ –частицы в растворе. В ИЖ из-за слабого сольватирующего эффекта анионов $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$ реакции (6.1) и (6.2) могут быть представлены по-другому



6.1 Электрохимическое полирование платины

Исследование кинетики электрополирования платины в ИЖ имеет как самостоятельное значение, так и вспомогательное. С одной стороны, этот металл находит практическое применение в полированном виде, а с другой стороны, благодаря его способности адсорбировать водород, легко измерить величину поверхности электрохимическими методами. Это позволяет произвести количественную оценку изменений, происходящих в процессе полирования (получить данные по изменению фактора шероховатости и площади поверхности платины от времени полирования) и экстраполировать эти результаты на процессы полирования других металлов.

Электрохимическое полирование платины исследовали в ИЖ: VmimPF_6 , VmimBF_4 , NmimBF_4 , VmimNTf_2 .

Для выбора режима электрополирования платины были проведены предварительные эксперименты с силой тока полирования в диапазоне от 3 до 25 мА (видимая поверхность $S = 1 \text{ см}^2$). На основании полученных данных для исследования кинетики процесса полирования было выбрано значение тока равное 20 мА. При этих условиях минимальное значение истинной площади поверхности платиновой пластинки достигается после 20 мин полирования.

Изменения поверхности платиновой пластинки в ходе полирования определяли путем регистрации потенциодинамических кривых по методике, описанной в 5.3.1.2. На Рисунке 20 представлены водородные области потенциодинамических кривых Pt/Pt, снятых в растворе серной кислоты.

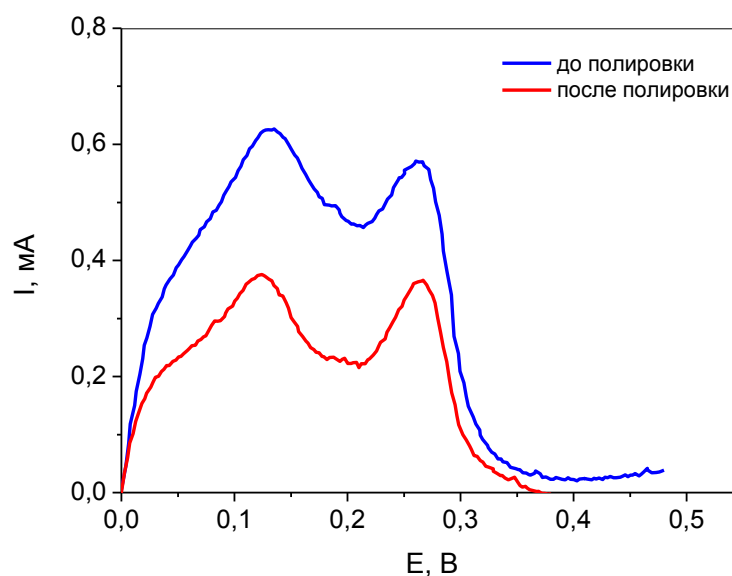


Рисунок 20 – Потенциодинамические кривые Pt/Pt в 0,5 М серной кислоте до и после полирования в VmimPF_6 , $t_p=2160 \text{ с}$, $V=10 \text{ мВ/с}$ (потенциалы приведены по обратимому водородному электроду)

При анодной развертке потенциала в области потенциалов 0-0,35 В (по о.в.э) происходит окисление адсорбированного водорода, а при потенциалах 0,7 – 1,6 В – адсорбция кислорода на электродах. В диапазоне потенциалов 0,35 – 0,7 В находится область двойного слоя. При потенциалах водородной области на анодных потенциодинамических кривых наблюдается два максимума тока окисления (десорбции) адсорбированного водорода. Уменьшение максимумов тока после полирования свидетельствует об уменьшении шероховатости поверхности.

По данным потенциодинамических измерений проводили определение истинной площади поверхности платиновой пластинки, как описано в 5.3.1.1. Минимальная достигнутая поверхность пластинки, с видимой поверхностью $S = 1 \text{ см}^2$, составила $39 \pm 2 \text{ см}^2$.

Была определена зависимость истинной площади поверхности платиновой пластинки от времени полирования (Таблица 7). На основании этих данных вычислены параметры кинетики процесса электрохимического полирования платины.

Порядок реакции полирования определяли методом графического дифференцирования и методом Аврами-Ерофеева [172]. Ниже приведены функциональные зависимости, которые были получены для исследования кинетики электрохимического полирования платины в VmimPF_6 :

1. Дифференциальный метод определения порядка (Рисунок 21)

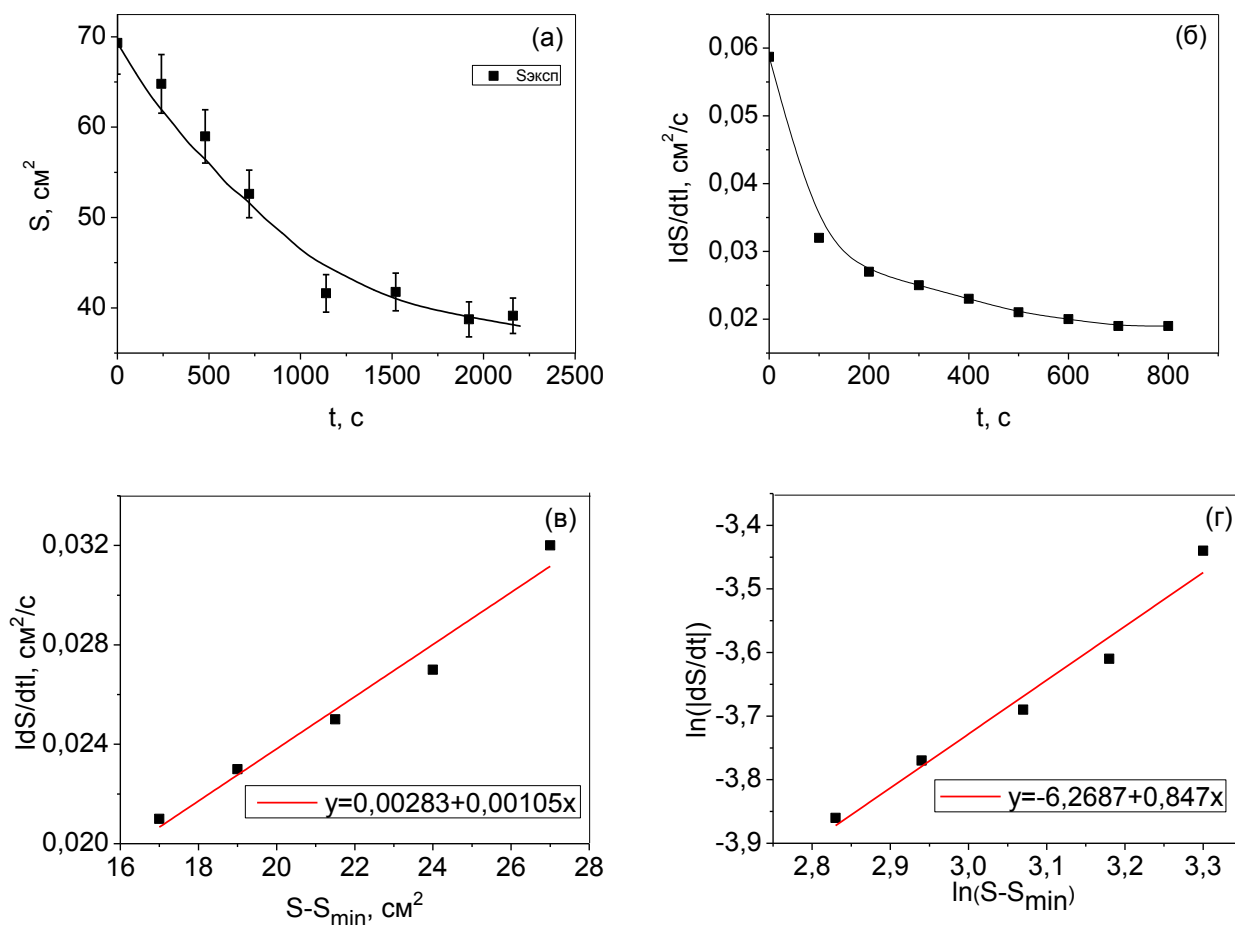


Рисунок 21 – Определение порядка реакции по дифференциальному методу

(а) – $S = f(t)$

(б) – $|dS/dt| = f(t)$

(в) – $|dS/dt| = f(S - S_{\min})$

(г) – $\ln(|dS/dt|) = f(\ln(S - S_{\min}))$

2. Метод Аврами-Ерофеева

Для математической обработки экспериментальных данных, полученных в ходе проведения электрохимической полировки платины, было использовано уравнение Ерофеева-Аврами:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n), \quad (6.5)$$

где α – степень превращения;

τ – время;

k – константа скорости реакции;

n – порядок реакции.

Степень превращения (α) в реакциях полирования оценивали по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{S_{\max} - S}{S_{\max} - S_{\min}} \quad (6.6)$$

Параметр n и k определяли, представив экспериментальные зависимости в координатах $\ln(\ln(1-\alpha))$ от $\ln\tau$ (Рисунок 22).

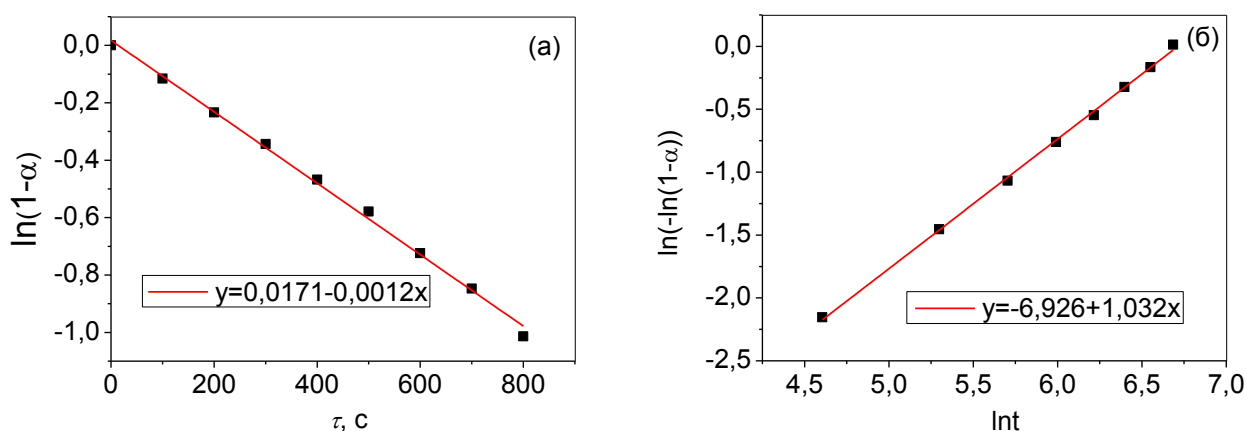


Рисунок 22 – Определение порядка реакции по методу Аврами-Ерофеева

(а) – $\ln(1-\alpha)=f(t)$

(б) – $\ln(\ln(1-\alpha))=f(\ln t)$

Определенные двумя математическими методами порядок и эффективная константа скорости процесса полирования представлены в Таблице 9.

Таблица 9 – Кинетические параметры процесса полирования платины

ИЖ	Порядок реакции		Эффективная константа скорости, 10^3 c^{-1}	
	Дифференциальный метод	Метод Аврами-Ерофеева	Дифференциальный метод	Метод Аврами-Ерофеева
VmimPF ₆	0,85±0,07	1,03±0,01	1,9±0,1	1,0±0,1
VmimBF ₄	1,10±0,08	0,93±0,02	1,3±0,3	3,1±0,4
HmimBF ₄	0,93±0,04	1,01±0,01	2,8±0,3	2,2±0,2

Порядок реакции во всех трех исследуемых ИЖ оказался одинаковым и составил ~ 1 . Согласно полученной зависимости можно записать следующее кинетическое уравнение для процесса полирования платины в VmimPF_6 , VmimBF_4 , NmimBF_4 :

$$-\frac{dS}{dt} = k_{\text{eff}} (S - S_{\text{min}}) \quad (6.7)$$

После интегрирования данного уравнения получили зависимость истинной площади поверхности от времени:

$$S(t) = S_{\text{min}} + (S_{\text{max}} - S_{\text{min}}) \cdot e^{-k_{\text{eff}} \cdot t} \quad (6.8)$$

На Рисунке 23 представлены кривые, соответствующие изменению истинной площади поверхности платины от времени при полировании в NmimBF_4 .

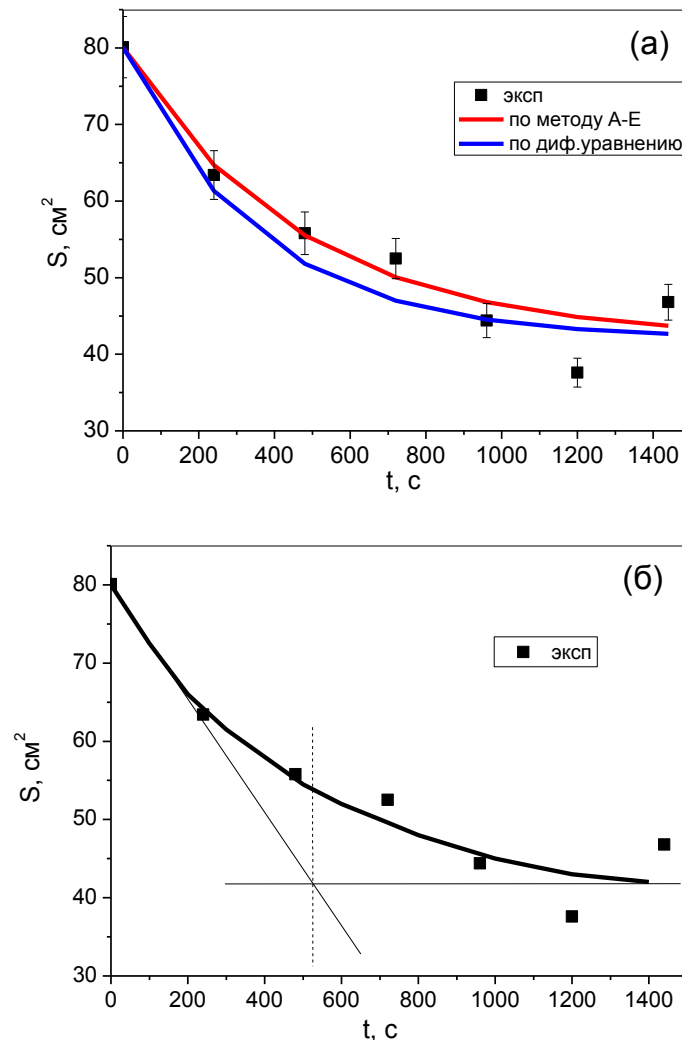


Рисунок 23 – (а) Зависимость площади поверхности от времени для полирования Pt в NmimBF_4 , экспериментальные значения, рассчитанные дифференциальным методом (синяя кривая), рассчитанные по уравнению Аврамы-Ерофеева (красная кривая).
(б) Определение оптимального времени полирования методом касательных

Близость теоретических и экспериментальных значений площади поверхности показывает правильность выведенных кинетических уравнений обоими методами. С помощью метода касательных было определено оптимальное значение времени процесса полирования, требуемого для получения гладкой и блестящей поверхности платины. Точка пересечения касательных, проведенных к экспериментальной кривой зависимости истинной площади поверхности от времени полирования, соответствует времени равному ~ 10 мин для полирования в VmimPF_6 , VmimBF_4 , HmimBF_4 (Рисунок 23б).

Из Рисунка 23а видно, что исследуемый процесс лучше описывается уравнением Авраами-Ерофеева для гетерогенных топохимических реакций. Поэтому в дальнейшем при обсуждении результатов будем опираться на данные, полученные вторым методом.

Во всех исследованных ИЖ порядок реакции одинаковый. Различия в скорости полирования обусловлены различными эффективными константами скорости, что может быть связано со свойствами самих ИЖ. Тем не менее, эффективная константа скорости реакции для всех ИЖ оказалась одинакового порядка, что свидетельствует о родстве механизмов растворения платины с поверхности платиновой пластинки в изучаемых ИЖ. В Таблице 10 показано сравнение экспериментальных констант скорости, вязкости и удельной электропроводности ИЖ. Среди изученных ИЖ наибольшее значение эффективной константы наблюдалось для VmimBF_4 , что можно объяснить ее низкой вязкостью и высокой электропроводностью по сравнению с другими жидкостями.

Таблица 10 – Эффективная константа скорости процесса и свойства ИЖ

ИЖ	Эффективная константа скорости реакции (метод Авраами-Ерофеева), 10^3 c^{-1}	Вязкость, мПа·с	Удельная электропроводность, мСм/см
VmimPF_6	$1,0 \pm 0,1$	257,1	1,46
HmimBF_4	$2,2 \pm 0,2$	177	1,23
VmimBF_4	$3,1 \pm 0,4$	91,4	1,73

Морфология поверхности платинированной платины до и после полирования была исследована также с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ). На Рисунке 24 представлены микроструктура поверхности платины до и после электрополирования, соответственно. На Рисунке 24а, соответствующем исходному образцу платины, видны дефекты покрытия: имеются трещины, неоднородность покрытия подложки, осадок рыхлый. После электрополирования поверхность становится более однородной, исчезают трещины и другие микродефекты покрытия, осадок становится более плотным. Из Рисунка 24г видно, что исчезновение трещин и других микродефектов покрытия в VmimNTf_2

происходит за более короткое время. На основании полученных результатов можно заключить, что среди изученных ИЖ наилучшими свойствами для электрополирования платины обладают VmimBF_4 и VmimNTf_2 .

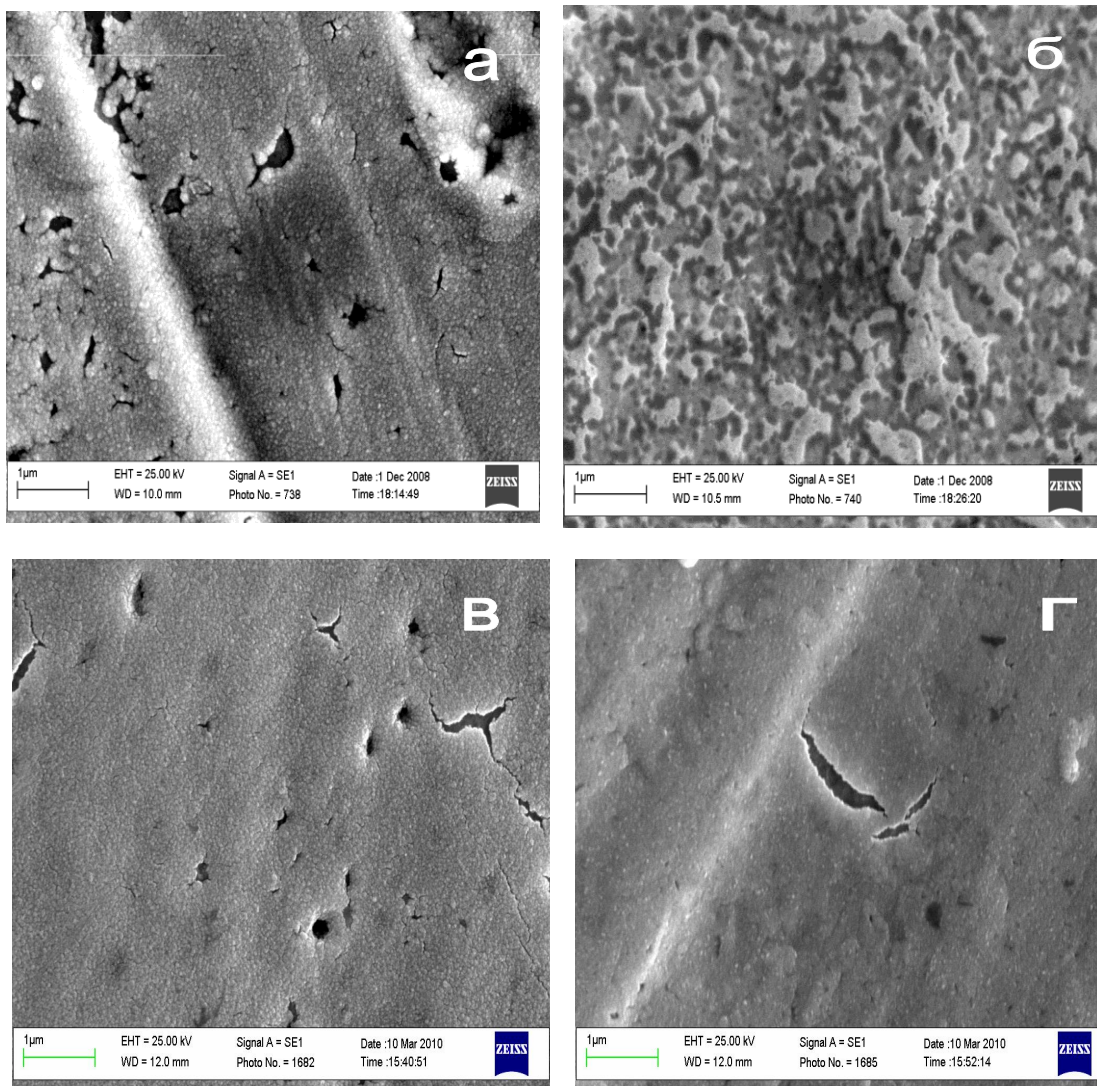
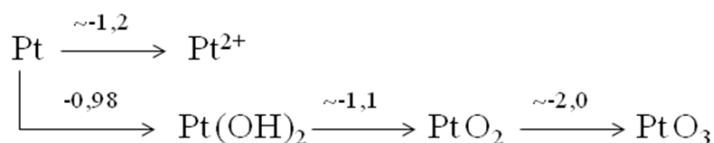


Рисунок 24 – Микроструктура поверхности платины до полирования (а) и после полирования (б, в, г) в ионных жидкостях (б) VmimPF_6 , (в) NmimBF_4 , (г) VmimNTf_2 , время полирования б - 2000 с, в - 1200 с, г - 240 с

Основные степени окисления платины +2 и +4. Свободные ионы, соответствующие этим степеням окисления, присутствуют в водных растворах лишь в низких концентрациях. В водном растворе может существовать целый ряд комплексных платинитов и платинатов, в состав которых входят ионы галогенов или другие лиганды. Анодное окисление платины в кислых и щелочных растворах может приводить к образованию различных соединений. Возможные превращения и соответствующие им электродные потенциалы приведены на схеме 1.

Схема 1 – Диаграмма Латимера для платины в кислой и щелочной средах [173, С. 215]



Согласно данным [173, С. 214], галогенидные комплексы Pt(II) менее устойчивы, чем соответствующие галогенидные комплексы Pt(IV) и могут диспропорционировать согласно следующему уравнению



В условиях электрополирования гидролиз фторсодержащих анионов маловероятен [45,174]. Растворение платины в VmimPF_6 , VmimBF_4 , HmimBF_4 может приводить к образованию комплексов платины Pt(II) и Pt(IV), стабилизированных анионами тетрафторбората и гексафторфосфата [175].

Для выяснения механизма анодного поведения платины в VmimNTf_2 использовали метод циклической вольтамперометрии. ЦВА платины в VmimNTf_2 в интервале потенциалов E [0,0÷1,5 В] (электрод сравнения – серебряная проволока) представлена на Рисунке 25. На анодной ветви ЦВА видны два максимума, один из которых является квазиобратимым (Рисунок 25, Π_A), которому соответствует максимум на катодной ветви Π_K . Разность потенциалов между E_{Π_A} и E_{Π_K} составляет менее 200мВ, что соответствует критерию квазиобратимости. Как следует из [176], этот максимум и последующее возрастание тока следует отнести к процессам, происходящим с материалом электрода в ходе анодной поляризации, а не с ИЖ. Рассчитанное значение E^0 составляет

$$E^0 = \frac{E_k + E_a}{2} = 0,56 \text{ В} \quad (6.10)$$

Это значение ниже, чем отмеченное в литературе [173, С. 213] для водных растворов. Возможно, это связано с образованием комплексных соединений другого состава и их разной концентрацией.

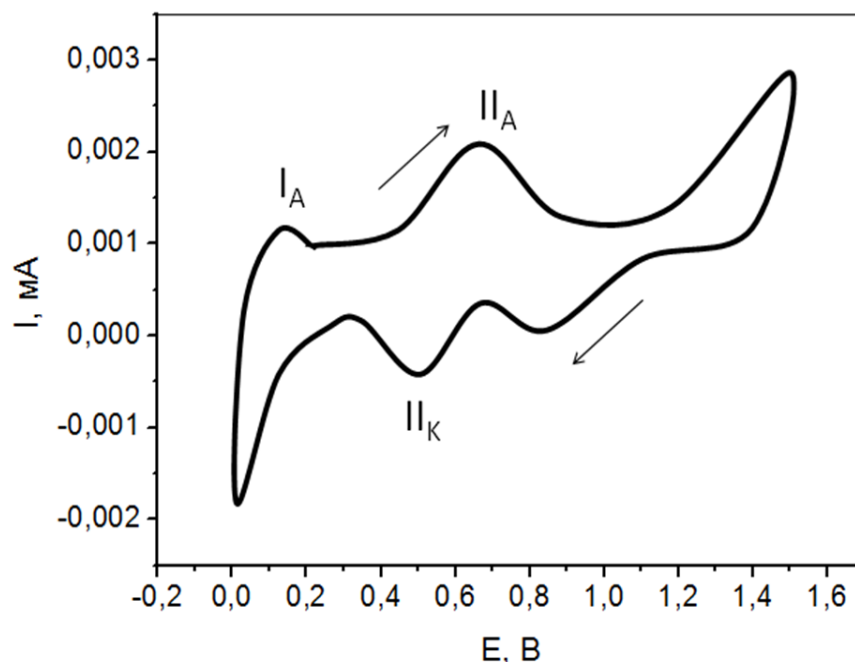


Рисунок 25 – ЦВА платины в VmimNTf₂. Скорость развертки 50 мВ/с.
Электрод сравнения – серебряная проволока

Для квазиобратимой системы пиков можно оценить количество электронов, принимающих участие в электродной реакции

$$\alpha = \frac{1,857RT}{n | E_p - E_{1/2p} | F}, \quad (6.11)$$

где $E_p, E_{1/2p}$ потенциалы анодного пика и полупика. Отсюда, для $t = 25^\circ\text{C}$

$$\alpha n = \frac{0,047}{\Delta E} \quad (6.12)$$

Согласно литературным данным [177] для реакции



$\alpha = 0,38$, тогда $n = 2$. Значит, растворение платины в ИЖ происходит через образование Pt^{2+} , которая может быть сольватирована анионами ИЖ и молекулами воды [178]. В ИЖ, находящейся в контакте с атмосферой, нельзя исключить также возможность образования поверхностных и фазовых оксидов [176]. При дальнейшем увеличении потенциала происходит необратимое окисление частиц $\text{Pt}^{(II)}$ до $\text{Pt}^{(IV)}$.

6.2 Электрохимическое полирование меди, никеля, титана и нержавеющей стали

Особенностью ЭХП является сглаживание поверхности металла за счет интенсивного растворения мельчайших выступов, шероховатостей и гребешков после механической обработки. При этом в микроуглублениях, канавках и впадинах сохраняется пассивность и малая растворимость металла. Поверхность деталей после электрополирования приобретает яркий блеск, но глубокие риски не сглаживаются.

В результате ЭХП возникает блеск и улучшается микрорельеф поверхности. Выравнивание поверхности и ее гляцевание обусловлены двумя различными, но взаимосвязанными процессами:

1. Образованием на аноде относительного толстого вязкого слоя из продуктов растворения. Такой слой обуславливает выравнивание поверхности; на вершинах микровыступов поверхности он значительно тоньше, чем во впадинах, и сопротивление его во впадинах значительно выше, чем на выступах, поэтому плотность тока на поверхности дна впадин будет меньше, чем на выступах. Этим объясняется преимущественное растворение микровыступов и сглаживание поверхности.

2. Образованием и удалением тонкой оксидной пленки, которая толще во впадинах и тоньше на микровыступах поверхности анода. При их устранении повышается оптическая гладкость поверхности и усиливается блеск [88, С. 10].

Детали после электрополирования становятся блестящими, и что более важно приобретают более высокие эксплуатационные характеристики (прочность, износостойкость, коррозионная стойкость и др.). Поверхность электрополированных деталей должна быть гладкой, светлой и блестящей без растравливания, трещин, продуктов коррозии. Степень блеска не нормируется. На электрополированной поверхности не являются браковочными следующие признаки:

- неравномерный блеск на участках, имеющих различную термическую и механическую обработку;
- отдельные матовые и белесые участки на поверхности деталей, к которым не предъявляют требования по декоративности;
- отсутствие эффекта электрополирования в труднодоступных местах: щелях, зазорах, тонких отверстиях диаметром до 15 мм, сквозных — до 10 мм, а также отверстиях и углублениях, труднодоступных для электрополирования;
- следы от контакта с приспособлением в виде матовых и темных участков;
- механическая полировка (при необходимости) мест контакта с приспособлением и получения точных размеров детали после электрополирования;

- черные точки на резьбе, если нет других указаний в нормативно-технической документации

- следы механической обработки основного металла до электрополирования и другие отклонения, допустимые нормативно-технической документацией на основной металл [179].

Такие металлы, как никель, титан, медь а также нержавеющая сталь, находят применение в полированном виде для изготовления медицинских инструментов, деталей различного оборудования, для тепловой изоляции.

Выбор этих металлов, как объектов исследования, определялся также тем, что у них различная кристаллическая решетка, различные валентные состояния. Они образуют разное число устойчивых оксидов, покрывающих их поверхность при анодном окислении. Все вышеперечисленное позволяет выявить как общие закономерности, так и специфические особенности поведения этих металлов в ИЖ.

Электрохимическое полирование меди, никеля, титана и нержавеющей стали исследовали при найденных условиях полирования платины (электролит – ИЖ, сила тока 20 мА (видимая поверхность $S = 1 \text{ см}^2$), время полирования 10-15 мин, температура 25°C). В качестве электролитов были выбраны три ИЖ: VmimNTf_2 , VmimBF_4 и VmimCl . Первые две ИЖ показали наилучшие результаты при полировании платины. В VmimNTf_2 сглаживание поверхности происходит за более короткое время с минимальной потерей металла. ИЖ VmimBF_4 обладает наибольшим значением эффективной константы скорости процесса полирования. Для сравнения была взята хлоридная ИЖ, так как известно, что хлорид-ионы, могут как активировать, так и пассивировать поверхность металла при анодной поляризации.

Анодную обработку исследуемых металлов и сплавов проводили согласно методике 5.3.2.1. Традиционно для электрохимических исследований осуществляют предобработку поверхности электрода, включающую обезжиривание, химическое или электрохимическое травление, механическое полирование.

В разделе 2.1 отмечено, что в результате анодной обработки металлов возможны три предельных случая:

1. пассивация за счет образования на поверхности соединений (оксидов или солей), препятствующих растворению (ингибирование) металла
2. полирование, которое соответствует равенству скоростей образования и растворения поверхностных соединений
3. травление, соответствующее неравномерному растворению самого металла

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при анодном воздействии в исследуемых условиях на металлической поверхности могут происходить разные процессы в зависимости от электролита.

В результате полирования в VmimNTf_2 металлическая поверхность становится гладкой и блестящей. На Рисунке 26 приведены микрофотографии поверхности титана, полученные с помощью метода растровой электронной микроскопии, до и после обработки в ИЖ. Видно выравнивание микрорельефа поверхности (Рисунок 26б).

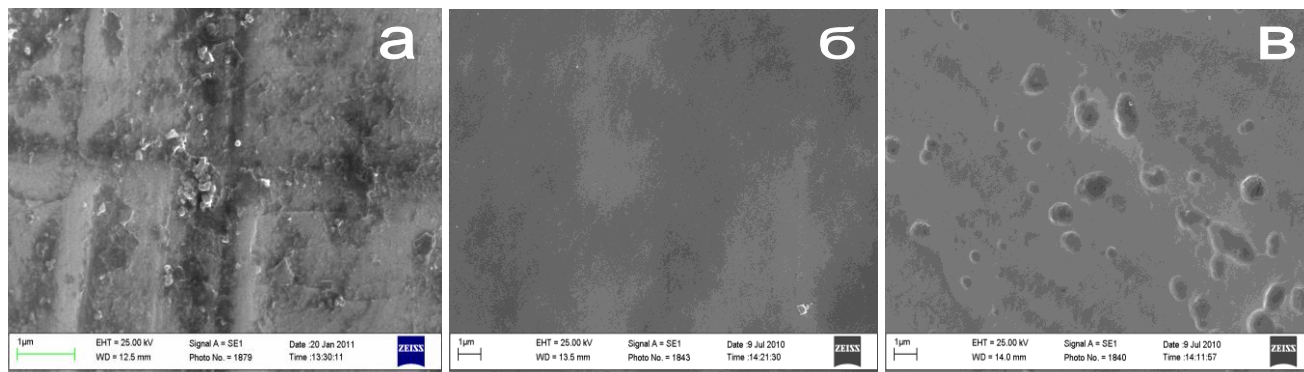


Рисунок 26 – Микроструктура поверхности титана до полировки (а) и после полировки (б, в) в VmimNTf_2 (б) и VmimCl (в)

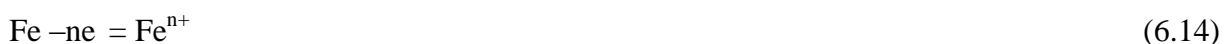
После полирования в VmimCl получается блестящая полированная поверхность с заметными ямками травления (Рисунок 26в). Как известно, хлорид-ионы могут проявлять себя в качестве эффективных локальных депассиваторов, что приводит к питтингу поверхности. Присутствие хлорид-ионов в щелочных растворах вызывает локальную активацию меди и появление питтинговых образований [180].

В случае анодной обработки в тетрафторборатной жидкости VmimBF_4 на поверхности стали образуется рентгеноаморфный осадок желто-зеленого цвета. По цвету, элементному составу поверхности образцов (Таблица 11), а также данным РФА (Рисунок 27) можно предположить, что осадок представляет собой смесь фторидов железа: FeF_2 (желтовато-белый) и FeF_3 (светло-зеленый). Скорость образования осадка оказывается выше, чем скорость его растворения.

Таблица 11 – ЭДМА образцов нержавеющей стали

Элементный состав нержавеющей стали, ат. %	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	F
до полирования	66	19	9	4	1	1	–
после полирования в VmimBF_4	21	9	1	1	1	9	58

Ниже предложена возможная реакция образования фторидов:



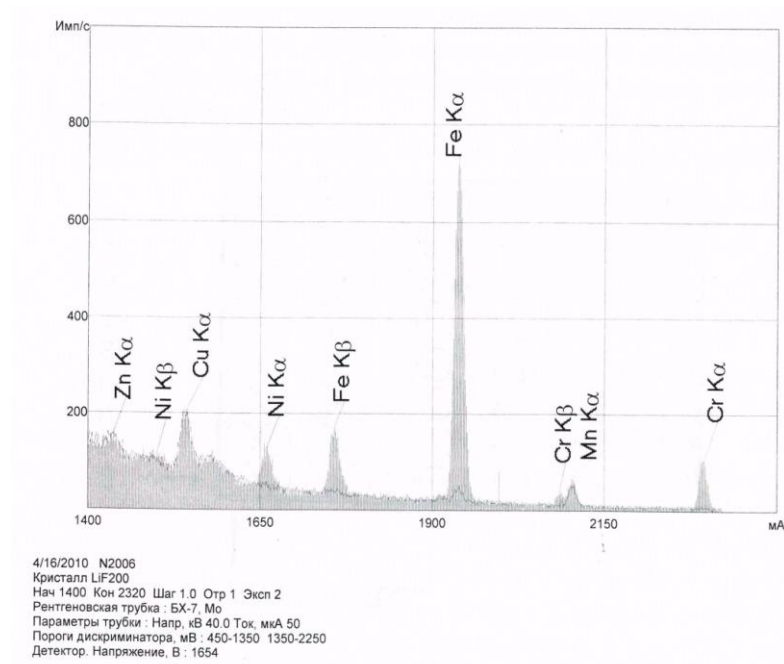


Рисунок 27 – РФА осадка, образующегося на поверхности нержавеющей стали при полировании в тетрафторборатной ИЖ

В среде ИЖ с анионом BF_4^- возможно фторирование стали [181]:



Итак, анализируя полученные результаты по полированию, изученные ИЖ можно соотнести с тремя вышеперечисленными предельными случаями анодной обработки металлов. В тетрафторборатной ИЖ происходит пассивация поверхности, в трифлатимидной – полирование. В случае с хлоридной ИЖ наблюдается два процесса: полирование и травление.

Стоит отметить, что после электрохимического полирования металлов в BmimNTf_2 поверхность приобретает зеркальный блеск. Сравнивая электронно-микроскопические снимки поверхности нержавеющей стали (Рисунок 28) до и после электрополирования, можно заметить, что мельчайшие выступы, шероховатости и гребешки на поверхности исходных образцов сгладились. На Рисунке 28б хорошо видна ячеистая структура поверхности. Образовавшиеся ячейки имеют размер (~150 нм) меньший по сравнению с длинами волн видимого света, что придает поверхности наблюдаемый зеркальный блеск. Полирующий эффект более выражен в трифлатимидной ИЖ, по сравнению с хлоридной, в которой как и в случае с титаном (Рисунок 24в) имеются полированные участки и участки с ямками травления.

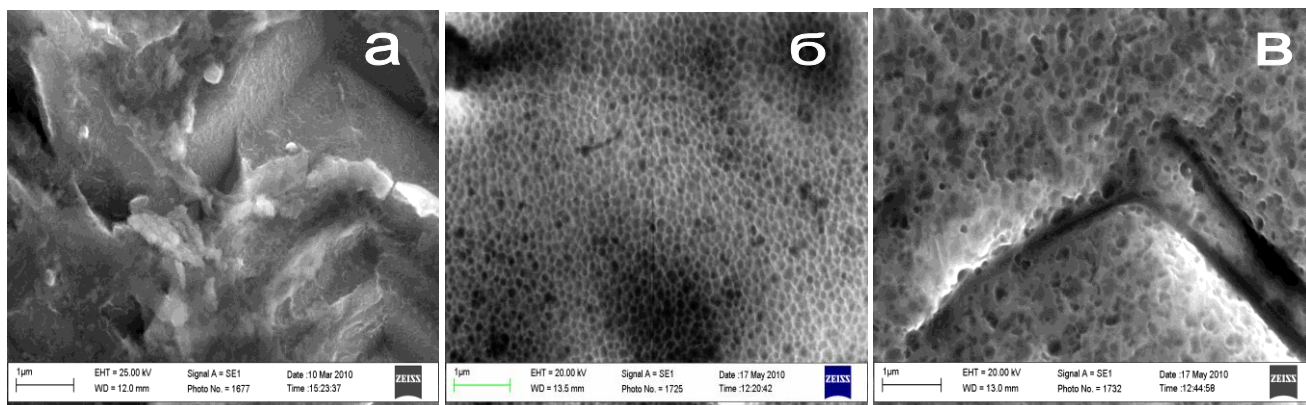


Рисунок 28 – Микроструктура поверхности стали до полирования (а) и после полирования (б, в) в ионных жидкостях VmimNTf_2 (б) и VmimCl (в)

Похожая ячеистая структура также образуется при полировании никеля в VmimNTf_2 (Рисунок 29). В среднем диаметр ячеек составил ~ 100 нм.

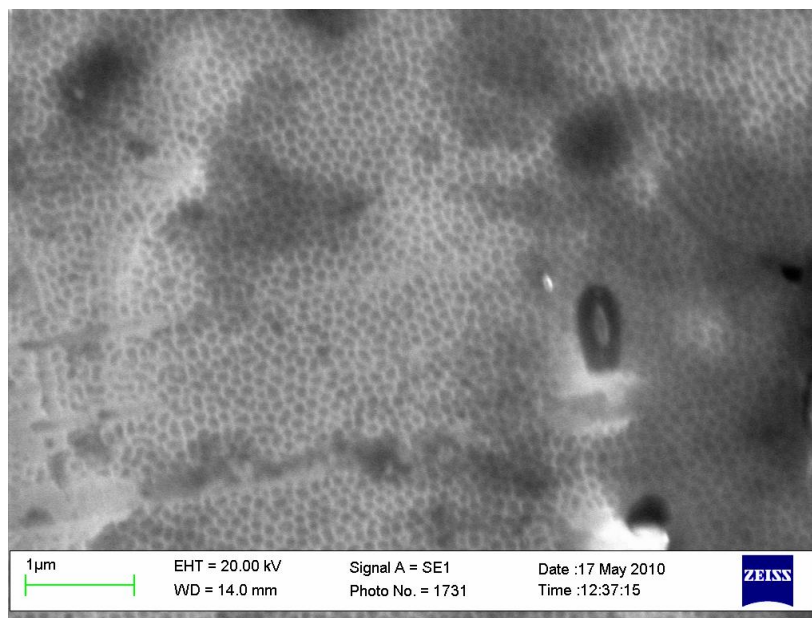


Рисунок 29 – Микроструктура поверхности никеля после полирования в VmimNTf_2

В литературе [182] для получения блестящих покрытий методом электрополирования использовали образцы стали, предварительно отполированные алмазной пастой. Подбор условий, в частности, вязкости электролита за счет изменения соотношения количества хлорной кислоты и бутилового эфира в температурном режиме $t < 10^\circ\text{C}$ приводит к получению ячеистой структуры стали. По мнению авторов, такая структура образуется только после формирования вязкого слоя и при определенных значениях напряжения. В работе [182] достаточно убедительно связывают это явление с конвекцией Бенара (ячейки Бенара) или с электроконвекцией.

Как видно из Рисунка 28б и 29, в настоящей работе периодически упорядоченная структура получена при полировании аустенитной нержавеющей стали и никеля в VmimNTf_2 в достаточно мягких условиях при комнатной температуре. Вероятно, эта ИЖ обладает оптимальным для электрополирования значением вязкости.

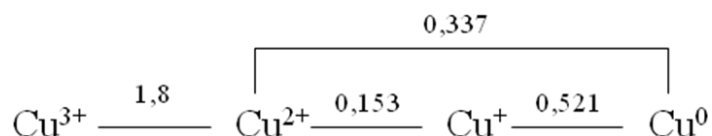
При исследовании электрохимического полирования платины, меди, никеля, титана и нержавеющей стали были выявлены следующие особенности:

1. Кинетика электрохимического полирования платинированной платины в ИЖ подчиняется уравнению реакции первого порядка.
2. Процесс уменьшения поверхности платины при анодном воздействии происходит до определенного предела. Дальнейшее увеличение времени анодного воздействия приводит только к потере массы электрода без существенного уменьшения микронеровностей поверхности. На основании этого были определены оптимальные условия процесса электрохимического полирования платины (электролит VmimBF_4 , плотность тока 20 mA/cm^2 , время полирования 10-15 мин, температура 25°C). Блестящие полированные образцы никеля, титана и стали были получены в условиях, установленных для платины, что подтверждает справедливость экстраполяции полученных для платины результатов для электрополирования других металлов.
3. Лучшей полирующей способностью обладает ионная жидкость VmimNTf_2 . После полировки металлических образцов в этом электролите поверхность их становится блестящей и гладкой (плотность тока $4-8 \text{ mA/cm}^2$, время полирования 10-15 мин, температура 25°C)
4. Согласно полученным результатам, можно заключить, что ИЖ могут сами проявлять полирующие свойства. Это может сократить число стадий предобработки металла, исключив механическую полировку.

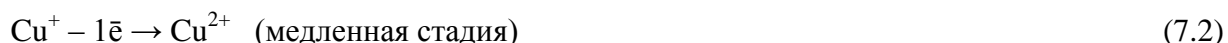
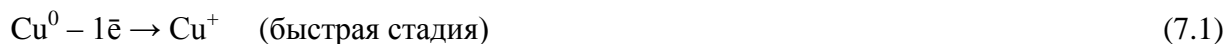
Глава 7. Электрохимическое поведение меди в гидрофобной ИЖ VmimNTf_2

Наиболее типичные степени окисления меди +1 и +2. Процесс анодного растворения меди в значительной степени зависит от состава электролита и от потенциала. Анодное окисление меди в кислых и щелочных растворах может приводить к образованию различных соединений. Возможные превращения меди и соответствующие им электродные потенциалы приведены на схеме 2.

Схема 2 – Диаграмма Латимера для меди [173, С. 192]



При анодном растворении в нейтральных водных электролитах медь растворится через образование одновалентных ионов Cu^+ [183,184,185]. Механизм ионизации меди в электролитах, анионы которых практически не образуют комплексов с ионами меди, состоит из следующих стадий [186,187]:



Как известно из литературы, в органических средах медь наиболее устойчива в состоянии Cu^+ [188,189]. Устойчивость одновалентных ионов меди также была замечена в ИЖ [100,190,191,192].

7.1 Электрохимическое поведение меди в «сухой» ИЖ VmimNTf_2

7.1.1 Циклическая вольтамперометрия

Постоянная оптимизация электролитов для различных химических источников тока повышает интерес к ионным жидкостям. Исследование электрохимического поведения меди в ионных жидкостях является актуальным в связи с использованием меди в различных химических источниках тока в качестве коллектора тока («current collector»).

Электрохимическое поведение меди исследовали с помощью метода циклической вольтамперометрии. Для получения чистой медной поверхности, свободной от оксидов, медный электрод предварительно протравливали в 20% растворе соляной кислоты HCl в течение 20 мин.

На Рисунке 30 приведены циклические вольтамперограммы, полученные на травленной Cu в VmimNTf_2 без перемешивания при $\nu=10$ мВ/с (методика 5.3.4). Здесь и далее для ИЖ VmimNTf_2 введем обозначение «ИЖ-1». Измерения проводили начиная со стационарного потенциала $-0,3$ В в интервале $-0,3$ В \rightarrow $+1,2$ В \rightarrow $-0,3$ В. Первый цикл ЦВА Cu -электрода

(Рисунок 30, вставка) имеет хорошо выраженный необратимый диффузионный пик анодного тока при потенциале +0,75 В. Наблюдаемый максимум можно соотнести с процессом активного растворения меди (реакция 7.1). Видно, что с увеличением номера цикла анодные токи активного растворения меди существенно уменьшаются, что связано с процессом пассивации электрода. В гидрофобной ИЖ, как известно, содержится вода в следовых количествах. Концентрация воды в «сухой» ИЖ-1 составляет $3,8 \cdot 10^{-2}$ М. Вероятно, молекулы воды оказывают пассивирующее действие на медь, адсорбируясь на активных центрах металлической поверхности.

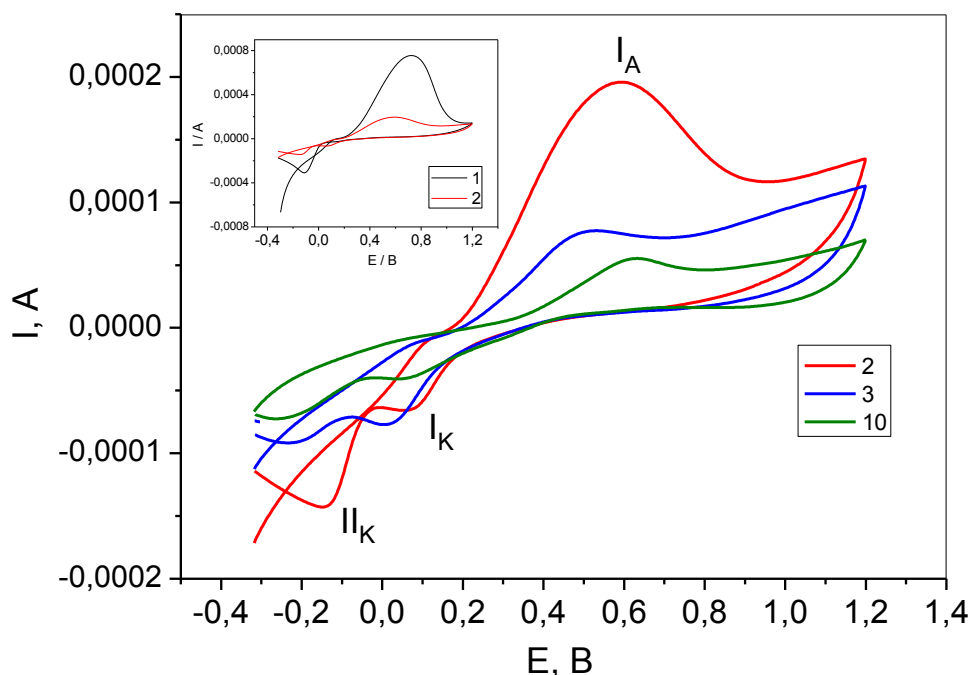


Рисунок 30 – ЦВА травленной меди в «сухой» ИЖ-1. Скорость развертки 10 мВ/с. Электрод сравнения – серебряная проволока

После прохождения первого цикла характер ЦВА несколько изменяется. Следует отметить появление в анодной области при более положительных потенциалах «плеча», а на обратном ходе в катодной области – второго пика восстановления (Рисунок 30). Возникновение второй области анодного растворения может быть связано с процессом образования поверхностного оксида с участием воды:



Катодный пик первого цикла ЦВА-кривой Cu-электрода отвечает полуреакции



Возможно, появление второго катодного пика связано с восстановлением образующегося оксида. С возрастанием номера цикла второй катодный пик значительно

уменьшается и достигает постоянного значения, что можно связать с уплотнением структуры оксида и достижением стационарного состояния на поверхности Си-электрода.

7.1.2 Гравиметрический анализ

Зависимость изменения массы электрода от количества пропущенного электричества при гальваностатической поляризации позволяет определить электрохимический эквивалент металла и установить состав продуктов растворения.

По закону Фарадея масса вещества, выделяющегося при электролизе, пропорциональна силе тока, времени и химическому эквиваленту вещества:

$$m = \frac{M}{n \cdot F} It \quad (7.5)$$

где m – масса вещества, г;

I – сила тока, А;

t – время, с;

M – молярная масса вещества, г/моль;

n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе;

F – константа Фарадея, равная 96485 Кл/моль.

Для серии одинаковых по размеру медных пластинок (площадь обрабатываемой поверхности $\sim 0,5 \text{ см}^2$) одного образца проводили анодную обработку в гальваностатическом режиме (методика 5.3.2.1), пропуская разное количество электричества. После каждого воздействия определяли потерю массы медного анода с помощью аналитических весов с точностью $5 \cdot 10^{-5}$ г. Выбор плотности тока полирования ($i = 4 \text{ мА/см}^2$) был основан на данных ЦВА. С одной стороны, при выбранном значении плотности тока не должно происходить разрушение ИЖ и выделение тепла. С другой стороны, значение плотности тока должно быть близко к значениям в области пассивации. Каждую серию зависимости съема массы медного электрода от количества пропущенного электричества проводили не менее трех раз.

Полученная зависимость съема массы травленого медного электрода от пропущенного количества электричества в «сухой» ИЖ-1 приведена на Рисунке 31. Данная экспериментальная зависимость подчиняется закону Фарадея и описывается уравнением

$$m_{\text{Cu}} = K_{ef} Q \quad (7.6)$$

где m_{Cu} – потеря массы меди, г;

Q – количество электричества, Кл;

K_{ef} – эффективная константа, г/Кл.

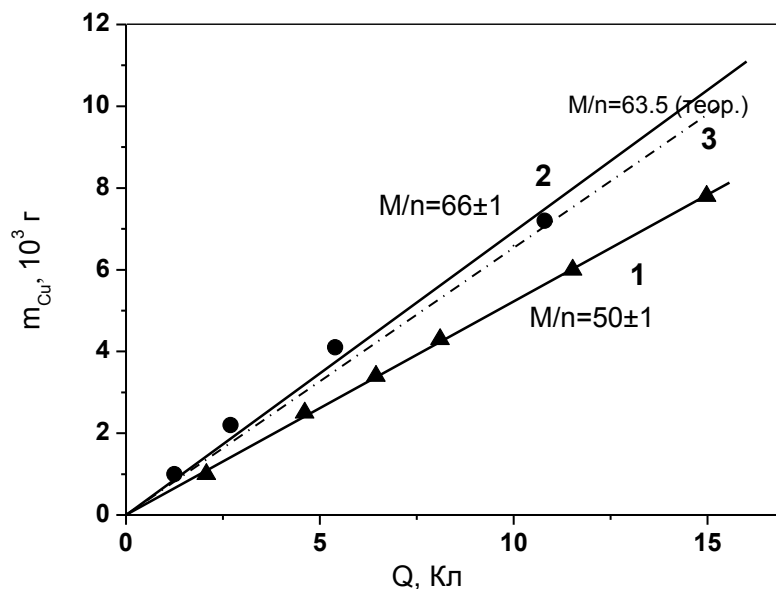


Рисунок 31 – Зависимости потери массы травленого медного электрода от количества электричества для анодного растворения в «сухой» ИЖ-1 (1), VmimCl (2), теоретическая (3)

Наклон зависимости $m-Q$ для анодного растворения травленой меди в «сухой» ИЖ-1 меньше, чем теоретический наклон, характеризующий образование одновалентных ионов меди, что свидетельствует о наличии конкурирующих процессов. Таким возможным процессом является разложение воды, которое подтверждается наблюдаемым образованием пузырьков газа как на аноде, так и на катоде:



Электрическая энергия может затрачиваться на разрушение оксидной пленки при возможном ее образовании в результате разложения воды на металлической поверхности.

Выдержка медного образца в «сухой» ИЖ-1 сопровождается визуально определяемым полирующим эффектом (Рисунок 32).



Рисунок 32 – Фотография медного образца после электрополирования в ИЖ-1 (2,8 Кл)

Для сравнения было проведено исследование анодного растворения травленого медного электрода в гидрофильной ИЖ VmimCl , смешивающейся с водой в любых пропорциях. Как известно, хлорид-ионы могут оказывать как активирующее, так и пассивирующее воздействие при анодной поляризации металла [193]. В случае с хлоридной жидкостью наклон зависимости потери массы медного анода от количества электричества близок к значению $63,5$ г/моль-экв, что согласуется с полуреакцией (7.1). Очевидно, при анодном растворении меди в VmimCl конкурирующие реакции отсутствуют. Обладая специфической способностью адсорбироваться на поверхности металлов, хлорид-ионы способны вытеснять пассивирующие частицы, такие как кислород или воду. Обладающие большим сродством к металлу хлорид-ионы способны образовывать поверхностные комплексы, легко переходящие в раствор. Как известно, ионы Cu^+ образуют устойчивые комплексы с ионами Cl^- .

Образующиеся при анодном воздействии ионы меди (I) могут находиться в растворе в виде растворимых комплексов, а также образовывать нерастворимые продукты как на поверхности металла, так и в объеме электролита. Раствор ИЖ-1 в ходе анодного растворения меди постепенно меняет окраску с бесцветной на желтую ($\sim 0-1,5$ Кл), после более длительного воздействия ($\sim 1,5-2$ Кл) желтая жидкость приобретает слабо зеленоватый оттенок. ИЖ на основе Cu(I) имеют коричнево-желтый цвет [194,195]. Со временем становится заметным образование осадка желтого цвета, а жидкость темнеет до коричневого цвета. Зеленый оттенок жидкости, возможно, придает соли $\text{Cu}[\text{NTf}_2]_2 \times \text{H}_2\text{O}$ синего цвета [192], которые могут присутствовать в небольшом количестве в растворе ИЖ-1 в результате окисления $\text{Cu}[\text{NTf}_2]$ на воздухе. Наличие ионов меди(II) в растворе подтверждается качественной реакцией с концентрированным раствором аммиака, который приобретает синее окрашивание после добавления к нему использованной ИЖ-1 желто-зеленого цвета. Как известно, бесцветный комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ на воздухе быстро окисляется до $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ синего цвета.

Для установления состава продуктов осадок желтого цвета декантировали, промыли несколько раз в ацетоне и высушили до постоянного веса. Осадок приобрел зеленый цвет. Количественное содержание меди в исследуемом осадке определяли титриметрическим методом и методом энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА). В Таблице 12 приведены данные элементного анализа. Согласно полученным данным осадок может представлять собой смесь солей $\text{Cu}(\text{NTf}_2)$ и $\text{Cu}(\text{NTF}_2)_2$. Содержание меди в осадке, определенное методом йодометрического титрования (Приложение А), составило $\omega(\text{Cu}) = 34\%$, что согласуется с данными ЭДМА.

Таблица 12 – Сравнение данных ЭДМА осадка с элементным составом трифлатимидных солей меди

ат. %	Cu	O	F	C	N	S
Осадок	14	32	25	16	7	6
Cu(NTf ₂)	6	25	38	12,5	6	12,5
Cu(NTF ₂) ₂	3	26	39	13	6	13

Таким образом, образующиеся в результате анодного растворения меди ионы Cu(I) дают продукты, легко химически окисляющиеся до соединений Cu(II).

7.2 Влияние воды на анодное поведение меди в гидрофобной ИЖ VmimNTf₂

Большинство промышленных процессов проводится в атмосфере воздуха. Как известно, ИЖ в известной степени гигроскопичны и быстро адсорбируют воду из атмосферного воздуха. Поэтому представляло интерес изучить влияние воды на анодные процессы, проводимые в ИЖ.

Влияние воды на анодное поведение меди и никеля в гидрофобной ИЖ изучали на травленых медном и никелевом электродах в VmimNTf₂ (ИЖ-1) с различным содержанием воды в аэробных условиях. Растворы ИЖ-1 готовили путем смешивания «сухой» и насыщенной водой ИЖ-1. Насыщенную водой ИЖ-1 готовили по методике 5.3.5.

7.2.1 Циклическая вольтамперометрия

Исследование влияния воды на анодное растворение меди проводили с помощью метода циклической вольтамперометрии (методика 5.3.4). На Рисунке 33 показаны анодные ветви первых циклов вольтамперограмм. Значения стационарного потенциала в «сухой» ИЖ-1 для медного электрода с естественным оксидным покрытием (NSO) и для травленого медного электрода равны -0,2 В (Рисунок 33). Для травленого электрода в насыщенной водой ИЖ значение стационарного потенциала ниже и составляет -0,8 В. Интересно, что значение стационарного потенциала для травленого медного электрода в «сухой» ИЖ-1 в присутствии хорошо известного ингибитора коррозии металла бензотриазола (БТА) такое же, что и для травленого медного электрода в насыщенной водой ИЖ-1.

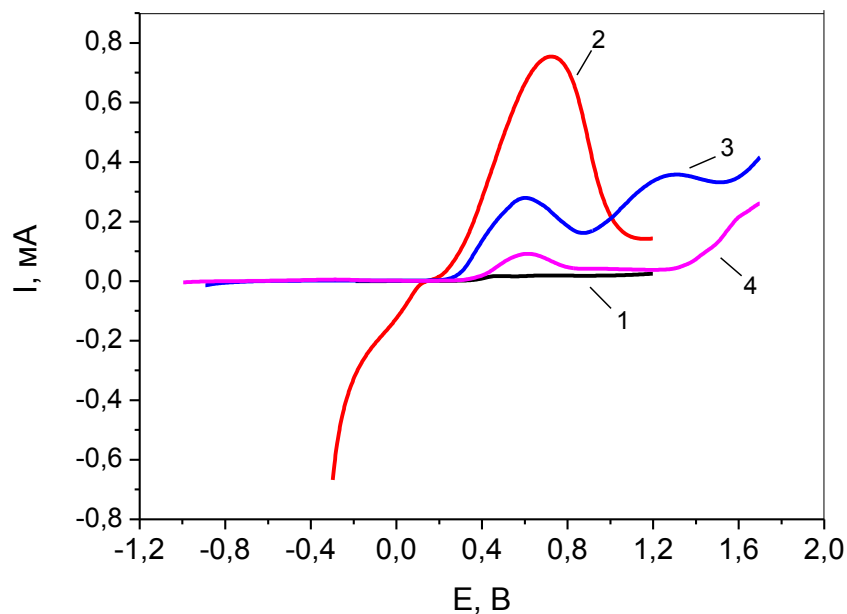


Рисунок 33 – Анодные ветви первых циклов вольтамперограмм для NSO-электрода в «сухой» ИЖ-1 (1); для травленного медного электрода: в «сухой» ИЖ-1 (2), насыщенной водой ИЖ-1 (3), «сухой» ИЖ-1 в присутствии 1 мас.% БТА (4). Скорость развертки 10 мВ/с. Электрод сравнения – серебряная проволока

Из Рисунка 33 видно, что добавление БТА (кривая 4) и воды (кривая 3) к сухой ИЖ-1 (кривая 2) существенно изменяет вид анодной ветви ЦВА. Кривые 3 и 4 имеют идентичный характер: у них наблюдаются одинаковые стационарные потенциалы и плато нулевого тока при потенциалах от -1 В до +0,2 В. Ток пика растворения меди (реакция 7.1) значительно уменьшается по сравнению с кривой 2, соответствующей растворению меди в «сухой» ИЖ-1. Второй максимум на кривой 3 при $E = +1,3$ В отвечает разложению воды (реакция 7.7)

Таким образом, сходство анодного поведения меди в насыщенной водой ИЖ-1 и в «сухой» ИЖ-1 в присутствии БТА свидетельствует об ингибирующем влиянии воды в гидрофобной ИЖ.

7.2.2 Гравиметрический анализ

Ингибирующая роль воды подтверждается данными гравиметрического анализа. Гравиметрический анализ проводили аналогично (7.1.2). Зависимости потери массы химически протравленного медного электрода от пропущенного количества электричества для систем с различным содержанием воды в ИЖ-1 (Таблица 13) представлены на Рисунке 34. Потеря массы медного анода при гальваностатической поляризации зависит от содержания воды в ИЖ-1. Видно, что при увеличении концентрации воды в ИЖ-1 скорость растворения меди уменьшается. Более того, такой же ингибирующий эффект при анодном растворении меди в насыщенной водой ИЖ наблюдается в присутствии 1 мас.% БТА в «сухой» ИЖ-1 (Рисунок 34,

красные треугольники). Таким образом, вода действует как ингибитор, замедляющий анодное растворение металла.

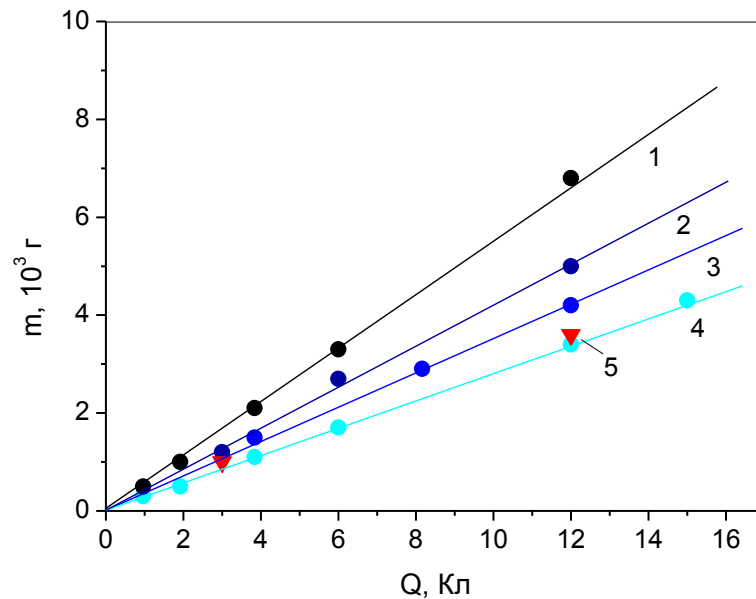


Рисунок 34 – Зависимости потери массы медного электрода от количества электричества для анодного растворения в «сухой» ИЖ-1 (1), насыщенной водой ИЖ-1 (4), смеси «сухой» ИЖ-1 и насыщенной водой ИЖ-1 в соотношении 1:1 (2) и 1:2 (3), «сухой» ИЖ-1 в присутствии 1 мас.% БТА (5)

Таблица 13 – Значения $K_{ef}F$ и молярной концентрации воды в ИЖ-1

ИЖ-1	$K_{ef}F$, г/моль	C_B , М	C_B/C_H
«Сухая»	53,8	$3,84 \cdot 10^{-2}$	0,0025
Смесь 1:1	41,4	$17,79 \cdot 10^{-2}$	0,5125
Смесь 1:2	35,0	$22,43 \cdot 10^{-2}$	0,675
Насыщенная водой	27,6	$31,73 \cdot 10^{-2}$	1

Полученные экспериментальные зависимости (Рисунок 34) подчиняются закону Фарадея и описываются уравнением (7.6). Установлено, что эффективная константа K_{ef} (г/Кл) зависит от концентрации воды согласно следующему уравнению

$$K_{ef} = 6,2 \cdot 10^{-4} - 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot C_B/C_H, \quad (7.9)$$

где C_B и C_H – молярные концентрации воды в используемой ИЖ-1 и насыщенной водой ИЖ-1, соответственно.

На Рисунке 35 приведена зависимость удельной m_{Cu} от соотношения C_B/C_H для $Q = 12$ Кл которая имеет линейный характер. Это может быть положено в основу аналитического определения содержания воды в ИЖ-1.

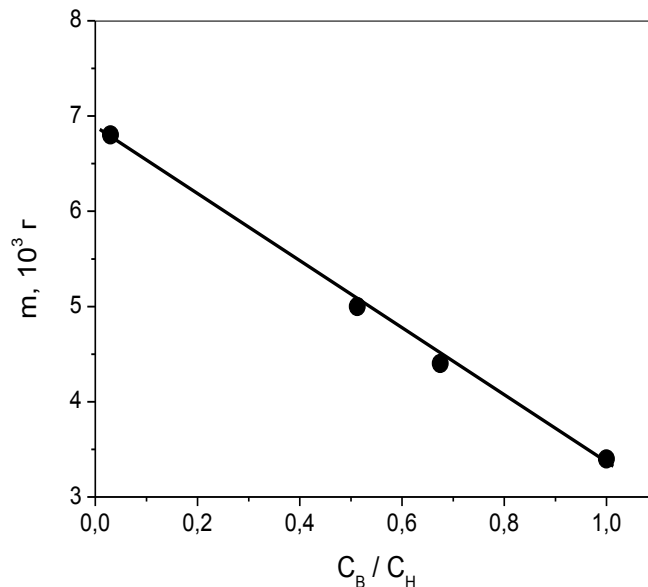


Рисунок 35 – Зависимость потери массы медного электрода от $C_{\text{в}}/C_{\text{н}}$ ($C_{\text{в}}$ и $C_{\text{н}}$ – молярные концентрации воды в используемой ИЖ-1 и насыщенной водой ИЖ-1, соответственно) для электрохимического растворения меди в ИЖ-1 при $Q=12$ Кл.

Как обсуждалось ранее (7.1.2), для анодного растворения меди в «сухой» ИЖ-1 значение $K_{\text{ef}}F$ меньше 63,5 г/моль, что указывает на наличие в процессе полирования конкурирующих реакций. Уменьшение потери массы медного анода с увеличением концентрации воды в ИЖ-1 может быть связано с параллельно протекающей реакцией разложения воды, сопровождающейся выделением кислорода (уравнение 7.7)

7.2.3 Анализ поверхности

На Рисунке 36 показаны изображения поверхности исходного медного образца, травленного в смеси концентрированных кислот, и образцов меди после анодной поляризации. После анодной обработки в насыщенной водой ИЖ (Рисунок 36в) заметно, что поверхность образца частично покрыта оксидной пленкой, защищающей металл от электрохимической коррозии. Согласно данным элементного анализа, эта пленка представляет собой оксид Cu_2O (65,8 и 31,8 ат.% Cu и O, соответственно).

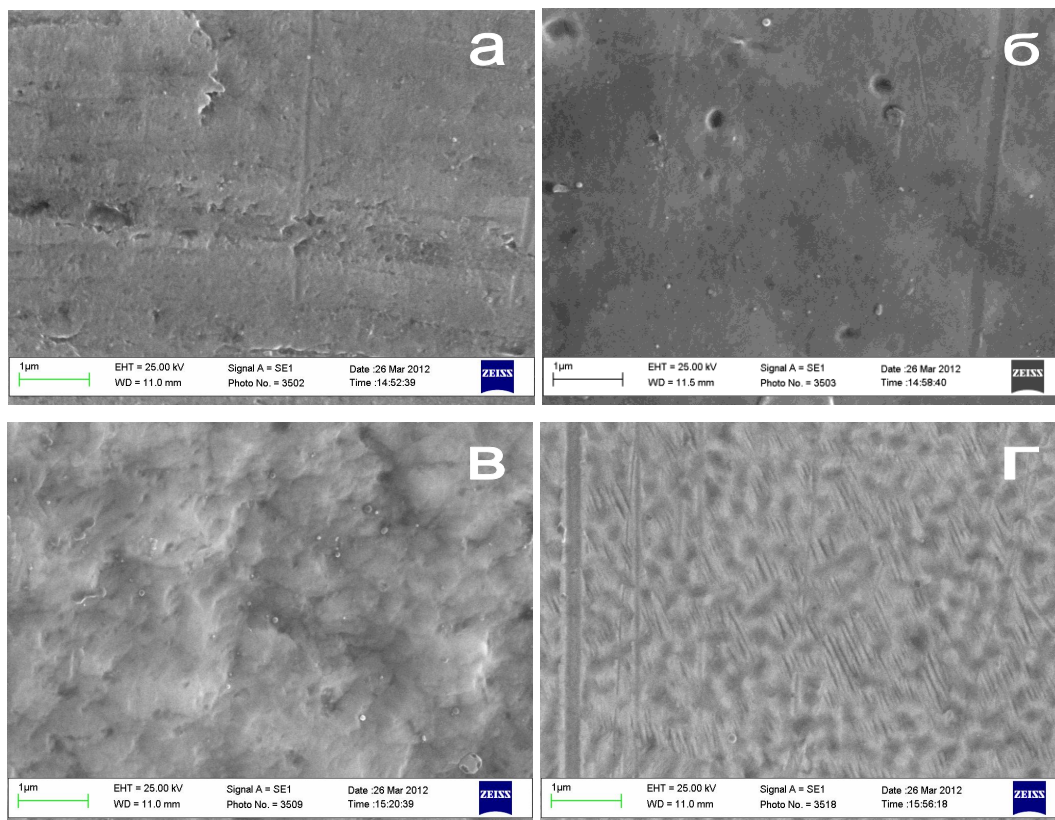


Рисунок 36 – Микроструктура поверхности травленной меди: исходный образец (а) и образцов после анодной поляризации в «сухой» ИЖ-1 (12 Кл) (б), в насыщенной водой ИЖ-1 (12 Кл) (в), в «сухой» ИЖ-1 в присутствии 1 мас.% БТА (12 Кл) (г)

Частичное образование на поверхности оксида при анодном растворении меди также подтверждается данными метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). С помощью этого метода были исследованы медные образцы после анодной поляризации ($Q = 12$ Кл) в «сухой» ИЖ-1 (образец 1), в смеси «сухой» и насыщенной водой ИЖ-1 в соотношении 1:1 (образец 2) и в насыщенной водой ИЖ-1 (образец 3). На Рисунке 37 представлены обзорные РФЭ-спектры изученных образцов, на которых видно присутствие на поверхности и в приповерхностных слоях толщиной около 3 нм меди, кислорода и углерода. Видно также, что толщина слоя покрытия медных пластинок углерод- и кислородсодержащими соединениями увеличивается от образца 1 к образцам 2 и 3. После анодной поляризации медного электрода в насыщенной водой ИЖ-1 атомное отношение Cu/O уменьшается до 0,042, в случае «сухой» ИЖ-1 и смеси оно равно 0,117 и 0,089, соответственно.

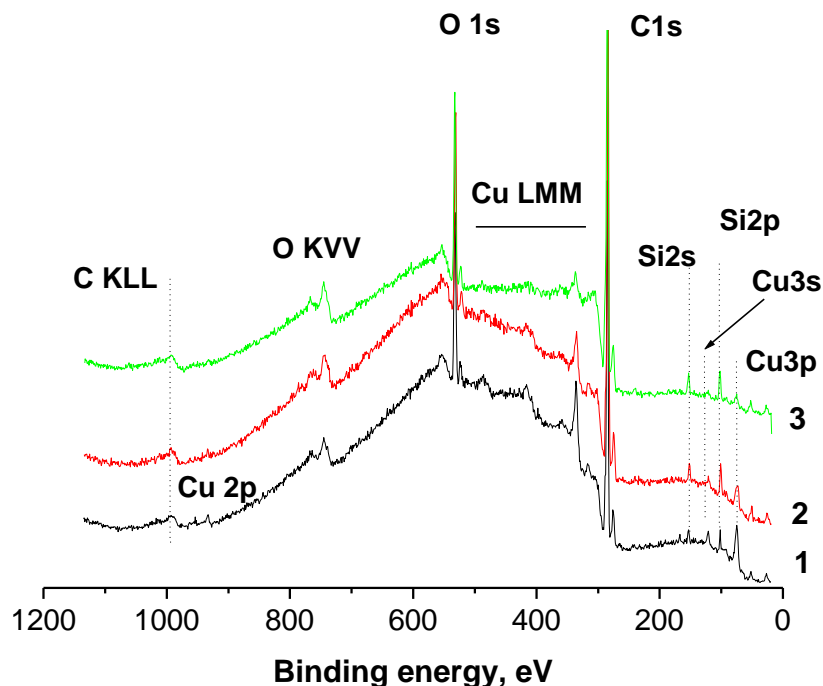


Рисунок 37 – РФЭ-спектры медных образцов после анодной поляризации (12 Кл) в «сухой» ИЖ-1 (1), в смеси «сухой» и насыщенной водой ИЖ-1 в соотношении 1:1 (2) и в насыщенной водой ИЖ-1 (3)

Анодная поляризация медного электрода в "сухой" ИЖ-1 в присутствии 1 мас.% БТА также приводит к питтинговой коррозии поверхности образца (Рисунок 36г). БТА является контактным ингибитором коррозии с адсорбционным механизмом. Электрополирование происходит в этом случае только на местах свободных от БТА в отличие от образца, показанного на Рисунке 36б.

7.2.4 Влияние воды на анодное поведение никеля в гидрофобной ИЖ VmimNTf_2

Ингибирующий эффект воды также был обнаружен при анодном растворении никеля в VmimNTf_2 (ИЖ-1). Анодное растворение никелевой фольги проводили при тех же условиях, что и для меди: в гальваностатическом режиме (методика 5.3.2.1, $i=4 \text{ mA/cm}^2$) в ИЖ-1 с различным содержанием воды. Гравиметрический анализ показал, что, как и в случае меди, потеря массы никелевого электрода при гальваностатической поляризации зависит от концентрации воды в ИЖ-1 (Рисунок 38). Полученные экспериментальные зависимости для никеля также подчиняются закону Фарадея и описываются уравнением

$$m_{Ni} = K_{Ni} \cdot Q \quad (7.10)$$

Наклон зависимости потери массы Ni-электрода от количества пропущенного электричества в «сухой» ИЖ соответствует электрохимическому эквиваленту никеля равному 0,3041 мг/Кл в полуреакции

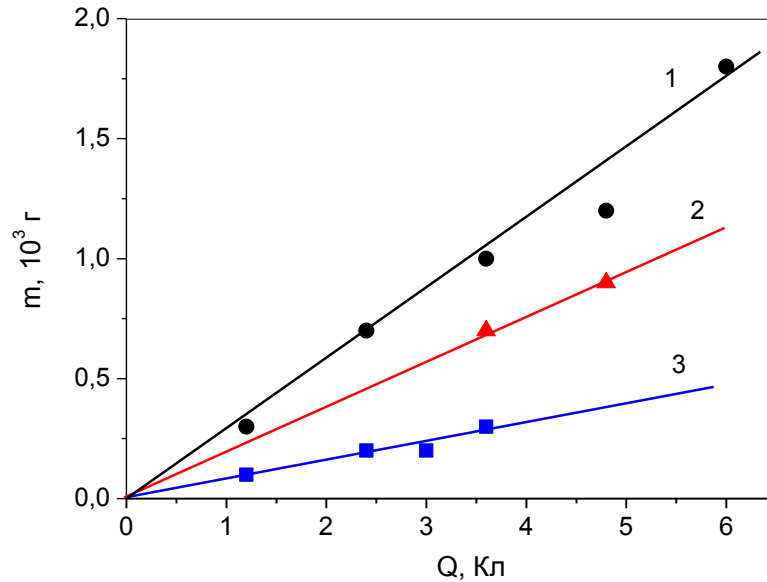


Рисунок 38 – Зависимости потери массы никелевого электрода от количества электричества для электрохимического растворения в «сухой» ИЖ-1 (1), насыщенной водой ИЖ-1 (3), смеси «сухой» ИЖ-1 и насыщенной водой ИЖ-1 в соотношении 1:1 (2).

С увеличением содержания воды в ИЖ-1 скорость растворения никеля уменьшается. Для случая с насыщенной водой ИЖ-1 значение K_{ef} почти в 3 раза меньше, чем для «сухой» ИЖ-1. Таким образом, вода действует как ингибитор, снижая скорость анодного растворения металла.

7.2.5 Коррозионные исследования

Для подтверждения наблюдаемого эффекта ингибирования были проведены коррозионные исследования. На Рисунке 39 представлены поляризационные кривые для травленных медного и никелевого электродов в «сухой» и насыщенной водой ИЖ-1.

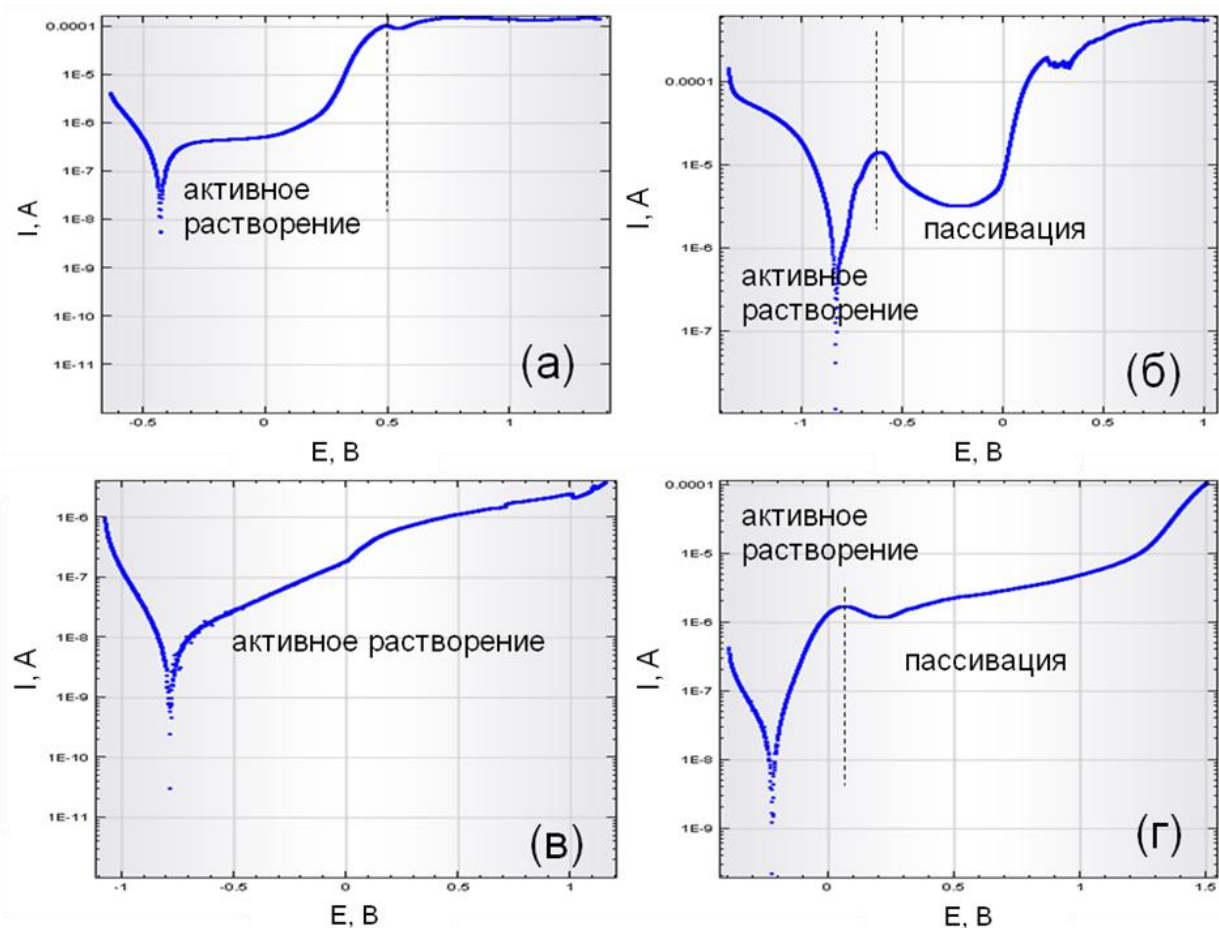


Рисунок 39 –Поляризационные кривые для металлов в ИЖ-1: Cu в ИЖ_{сух} (а) и в ИЖ_{нас} (б), Ni в ИЖ_{сух} (в) и в ИЖ_{нас} (г). Скорость развертки 1 мВ/с. Электрод сравнения – серебряная проволока

Для меди в насыщенной водой ИЖ-1 поляризационная кривая аналогична наблюдаемой в работах [196,197]. Авторы [196] проводили исследование коррозии меди в водных растворах 0,1 М Cl⁻, содержащих от 0,1 до 50,0 мМ BmimCl(BmimBr). Единственная разница состоит в том, что величина тока коррозии значительно выше в водных растворах. Область активного растворения меди в «сухой» ИЖ-1 лежит в пределах от -0,4 до +0,5 В. В насыщенной водой ИЖ-1 активное растворение меди происходит при потенциалах от -0,8 до -0,6 В. Дальнейшее увеличение потенциала (от -0,6 до +1,0 В) приводит к уменьшению плотности тока. Область активного растворения никеля в «сухой» ИЖ-1 составляет от -0,8 до +1,2 В, в то время как в насыщенной водой ИЖ она лежит в пределах от -0,2 до 0,1 В. Видно (Рисунок 39), что области активного растворения металлов в насыщенной водой ИЖ-1 значительно меньше, чем в «сухой» ИЖ-1. Для исследуемых металлов в насыщенной водой ИЖ-1 с увеличением потенциала (Рисунок 39б и 39г) плотность тока растворения металла падает, что свидетельствует о пассивации электродов [102].

Таким образом, при анодном растворении меди и никеля в гидрофобной ИЖ VmimNTf_2 происходит несколько конкурирующих процессов:

1. Анодное растворение металлов с образованием растворимых продуктов
2. Образование на поверхности нерастворимых продуктов, ингибирующих дальнейшее анодное растворение металла
3. Анодное разложение воды с выделением кислорода.

С увеличением содержания воды в ИЖ ингибирующий эффект возрастает.

7.3 Влияние состояния поверхности медного электрода на анодное поведение меди в гидрофобной ИЖ VmimNTf_2

Свойства металлических материалов существенно зависят от состояния их поверхности. Поверхность большинства металлов в обычных условиях покрыта оксидной пленкой. Оксидные пленки часто играют защитную роль в химической и электрохимической коррозии металлов. В то же время поверхностные оксиды могут ухудшать полезные свойства металлов.

Для выяснения механизма анодного растворения медного электрода в ИЖ-1 были выбраны 4 образца с различным состоянием поверхности, а именно, с различным содержанием поверхностных оксидов:

- (i) с естественным оксидным покрытием (NSO)
- (ii) прокаленный до цветов побежалости (предварительно протравленный электрод прокаливали при $T = 700 \text{ K}$ в течение 10 с)
- (iii) электрохимически восстановленный (ЭХВ) в ИЖ-1
- (iv) осажденный из водного раствора CuSO_4

Поверхность первых двух медных образцов покрыта слоями оксидов Cu_2O и CuO . Поверхность последних по условиям их подготовки можно считать свободной от оксидов. Схемы состояний поверхности показаны на Рисунке 40. При анодном растворении медного электрода в зависимости от состояния его поверхности могут проходить реакции, приведенные в Таблице 14.

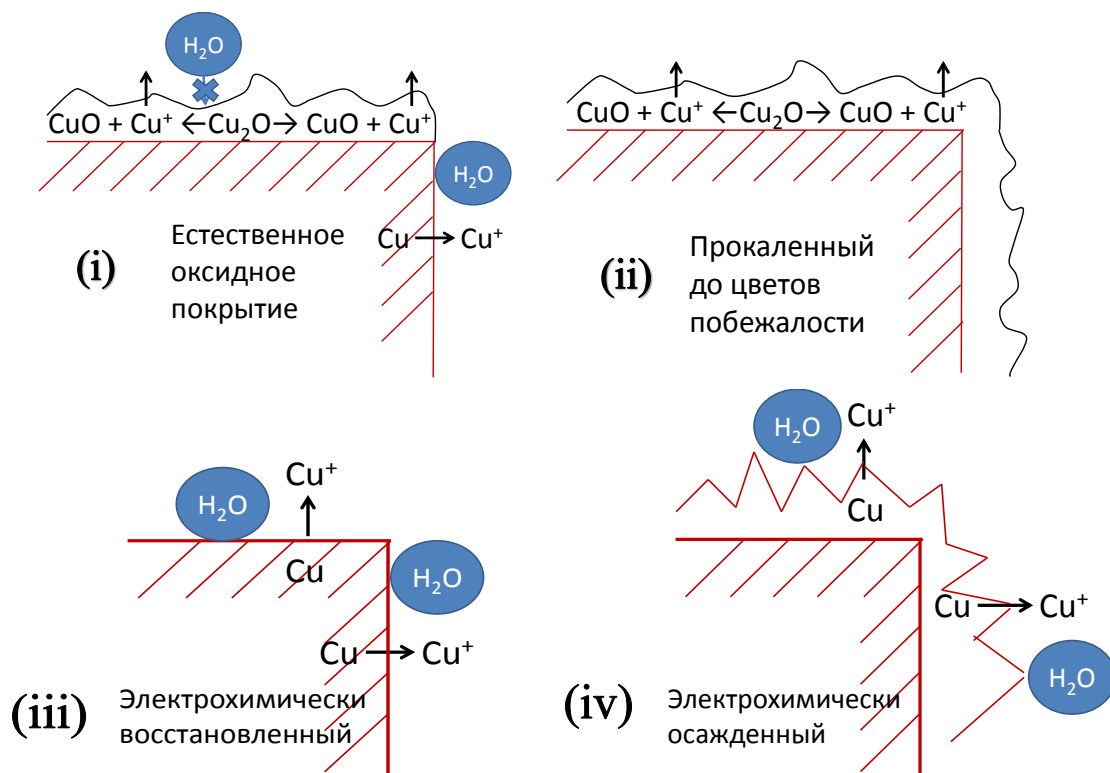


Рисунок 40 – Схемы состояний поверхности меди и процессов, происходящих на медном электроде на первой стадии анодного воздействия в «сухой» ИЖ-1

Таблица 14 – Реакции медного анода и их электрохимический эквивалент ($k = M/nF$)

№	реакция	M/n , г/моль	k , мг/Кл
1	$\text{Cu}^0 - 1\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$	63,5	0,66
2	$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	9,0	0,09
3	$\text{Cu}_2\text{O} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{CuO}$	63,5	0,66
4	$\text{CuO} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{O}_{\text{ад}}$	39,8	0,41

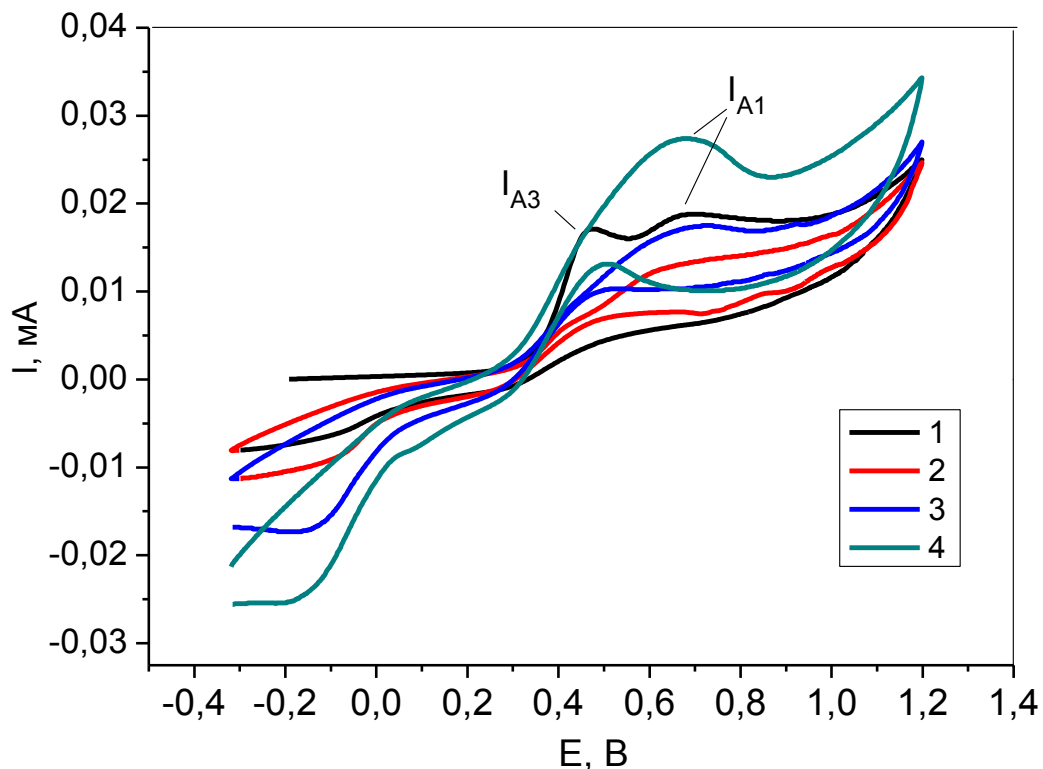
7.3.1 Анодное поведение меди с естественным оксидным покрытием (NSO)

Электрохимическое поведение травленого медного электрода, не содержащего на поверхности оксидов, было исследовано с помощью метода циклической вольтамперометрии ранее в разделе 7.1.1. Влияние состояния поверхности меди на ее анодное поведение изучали с помощью ЦВА медного электрода с естественным оксидным покрытием (NSO) в «сухой» ИЖ-1.

Обычно медь покрыта тонким слоем оксидов Cu_2O и CuO , которые эффективно защищают медь от атмосферной коррозии при комнатной температуре в отсутствие влаги и углекислого газа. Как известно, металлическая медь находит широкое применение в

электротехнической промышленности. Оксидная пленка меди является полупроводящей и принимает участие в электрохимических процессах. Интересно было изучить влияние поверхностных оксидов на анодное поведение меди.

На Рисунке 41 представлена ЦВА (-0,3 – +1,2 В) электрода NSO, регистрируемая от стационарного потенциала $E^0 \sim -0,2$ В в «сухой» ИЖ-1. Из Рисунка 41 видно, что форма анодных ветвей для первого и последующих циклов значительно отличаются. Анодная ветвь первого цикла ЦВА характеризуется двумя небольшими пиками ($\sim 0,02$ мА). Первый пик (I_{A3}) при $E \sim 0,45$ В, который исчезает после второго цикла, может быть связан с растворением оксида Cu_2O (Таблица 14, реакция 3). Интересно, что второй пик (I_{A1}) при $E \sim 0,75$ В, соответствующий реакции 1, на втором цикле уменьшается по сравнению с первым циклом, далее возрастает с увеличением номера цикла. Этот факт, возможно, объясняется пассивацией поверхности образовавшимся в ходе реакции 3 оксида меди CuO , который в дальнейшем растворяется согласно реакции 4. Стоит отметить, что форма вольтамперограммы с увеличением номера циклов становится схожей с формой вольтамперограммы для травленого медного электрода (Рисунок 30). Таким образом, можно предположить, что поверхностные оксиды удаляются с поверхности меди после циклизации в «сухой» ИЖ.



Рисунке 41 – ЦВА электрода NSO (1^{ый}-4^{ый} циклы) в «сухой» ИЖ-1. Скорость развертки 10 мВ/с. Электрод сравнения – серебряная проволока

Анодное растворение всех исследуемых медных образцов (площадь обрабатываемой поверхности $\sim 0,5 \text{ см}^2$) проводили в одинаковых условиях электрохимического полирования по методике 5.3.2.1 и исследовали с помощью гравиметрического анализа, как и в разделе 7.1.2, повторяя каждую серию троекратно.

На Рисунке 42 показана зависимость потери массы электрода NSO от количества пропущенного электричества в «сухой» ИЖ-1. Стоит отметить, что здесь и далее полученные данные обрабатывали с помощью стандартного метода наименьших квадратов (программа «Origin»), при этом максимальная погрешность в определении наклонов не превышала 1-1,5%.

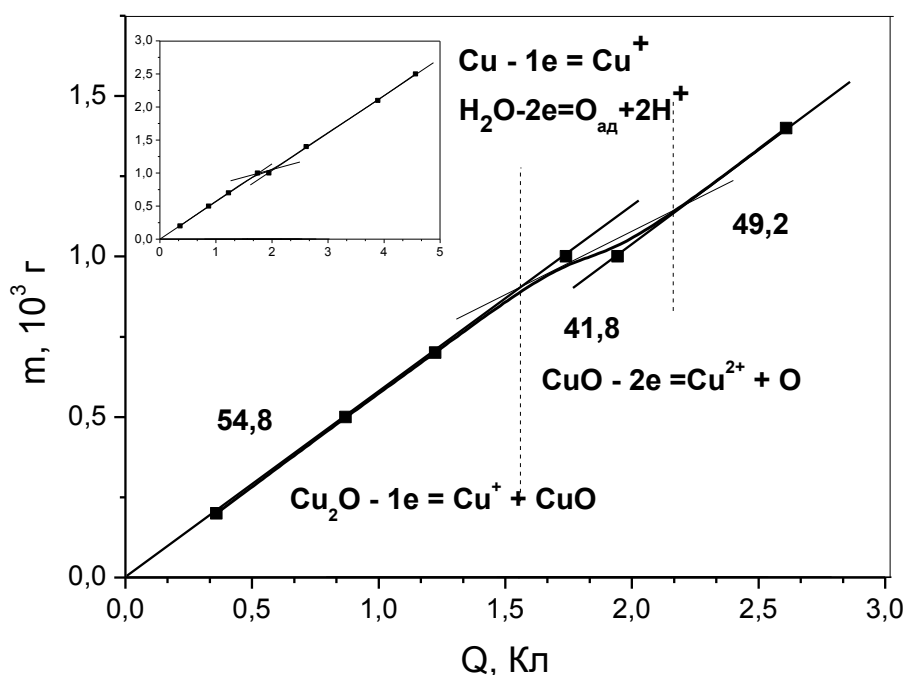


Рисунок 42 – Зависимость потери массы медного электрода NSO от количества пропущенного электричества в «сухой» ИЖ-1

Данная зависимость состоит из трех участков с различными наклонами (Таблица 15), что демонстрирует участие оксидов в анодном растворении медного электрода.

На Рисунке 42 заметны два линейных участка и четкий воспроизводимый переходный сегмент в области от 1,55-2,15 Кл. Наклоны линейных участков в интервалах пропущенного количества электричества 0-1,55 Кл (I), 2,15-6,00 Кл (III) составили 54,8, 49,2 г/моль, соответственно. Наклон переходного участка (1,55-2,15 Кл (II)), определенный по касательной в точке перегиба, равен 41,8 г/моль.

Таблица 15 – Анодное растворение медного электрода NSO в BmimNTf₂

Участок	$k_{ef}F$, г/моль	Q/Кл	Q _i /Кл				α_1	α_2	α_3	Δm , мг	
			Q ₁	Q ₂	Q ₃	Q ₄				эспер.	теор.
I	54,8	0-1,55	0,73	0,21	0,60	-	0,29	0,83	-	0,880	0,875
II	41,8	1,55-2,15	0,10	0,03	-	0,48	0,29	-	4,8	0,260	0,264
III	49,2	2,15-6,0	2,98	0,86	-	-	0,29	-	-	-	-

Q – общее количество электричества
Q_i – количество электричества, затраченное на соответствующую реакцию (Таблица 14)
 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – отношение Q₂/Q₁, Q₃/Q₁ и Q₄/Q₁, соответственно
 Δm – экспериментальная и теоретическая потери массы медного электрода

Наблюдаемые особенности в зависимости $m-Q$ для электрода NSO в сухой ИЖ-1 приводят к заключению, что механизм электрополирования включает три стадии, описываемые тремя линейными наклонами. Начало анодного растворения связано с реакцией 3 (Таблица 14), так как поверхность покрыта оксидной пленкой. Образцы NSO меди были приготовлены путем нарезания медной пластинки, поэтому срезы, свободные от оксидов места, занимали примерно 10% от всей площади обрабатываемой поверхности. Разумно принять во внимание реакцию 1, происходящую на свободных от оксидов участках медного электрода. Однако, ожидаемый наклон, соответствующий двум конкурирующим реакциям 1 и 3, в области 0-1,55 Кл не подходит к наблюдаемому наклону (54,8 г/моль). Отметим, что в начале процесса было заметно выделение кислорода O₂. Выделение кислорода происходит только на чистой свободной от оксидов металлической поверхности. В разделе 7.2 показано, что остаточные количества воды в ИЖ-1 действительно разряжаются на травленном медном электроде. К тому же, вклад двухэлектродного процесса ($Cu_2O - 2e \rightarrow Cu^{2+} + CuO$) можно считать незначительным, потому что только следы ионов Cu²⁺ были обнаружены в ИЖ-1. Остаточные количества воды, присутствующие в гидрофобной ИЖ-1, ингибируют растворение меди за счет одновременного разряда воды согласно реакции 2. На Рисунке 40а наглядно показаны процессы, происходящие на первой стадии электрохимического растворения медного электрода NSO.

В переходной области, возможно, начинает растворяться образовавшийся в результате реакции 3 оксид CuO (реакция 4), что приводит к снижению наклона зависимости $m-Q$ на втором участке.

Как только весь оксид CuO растворится согласно реакции 4, наклон зависимости возрастает. К этому моменту (область III) поверхность медного электрода очищена от оксидов, и растворение меди (реакция 1) происходит по всей поверхности электрода. Однако, ясно, что

одна реакция 1 не может объяснить наблюдаемый наклон (49,2 г/моль). Так, возможно, имеет место конкуренция двух реакций 1 и 2.

Несмотря на то, что реакция 2 не вносит вклад в потерю массы медного электрода, зависимость m - Q носит линейный характер. Это подразумевает, что отношение Q_2/Q_1 , где Q_1 и Q_2 – количества электричества, затраченные в реакциях 1 и 2, соответственно, постоянно.

При условии, что $Q_2/Q_1 = \alpha_1$ и $Q = Q_1 + Q_2$, общее затраченное количество электричества равно $Q = (1 + \alpha_1)Q_1$. В этом случае, потеря массы медного электрода может быть выражена с помощью уравнения

$$m = M_{Cu}Q_1/zF \quad (7.12)$$

или

$$m = M_{Cu}Q/zF(1 + \alpha_1) \quad (7.13)$$

где M_{Cu} – молярная масса Cu, F – константа Фарадея, $z = 1$.

С другой стороны, экспериментально было обнаружено что, зависимость m от Q имеет линейный характер (Рисунок 40, область III)

$$m = K_I Q \quad (7.14)$$

где Q – общее количество затраченного электричества,

K_I – экспериментальная константа, которая равна $49,2/F$ г/Кл.

Объединив уравнения (7.13) и (7.14) получаем

$$K_I = M_{Cu}/(1 + \alpha_1)F \text{ и } \alpha_1 = 0,29 \quad (7.15)$$

Предполагая, что отношение Q_2/Q_1 не изменяется при конкуренции двух реакций 1 и 2, рассмотрим область I в интервале 0-1,55 Кл, в которой потеря массы медного электрода происходит за счет реакций 1 и 3, сопровождающейся реакцией 2. Потеря массы медного электрода может быть определена с помощью уравнения

$$m = m_1 + m_3 = 54,8Q/F \quad (7.16)$$

где m_1 и m_3 – потеря массы медного электрода за счет реакции 1 и 3, соответственно;

Q – общее количество затраченного электричества.

Уравнение (7.16) может быть переписано в следующем виде

$$63,5(Q_1 + Q_3) = 54,8Q \quad (7.17)$$

где Q_1 и Q_3 – количества электричества, затраченные в реакциях 1 и 3, соответственно.

Линейная зависимость m - Q в рассматриваемой области подразумевает, что отношение Q_3/Q_1 постоянно. Обозначив отношение Q_3/Q_1 как α_2 , получаем $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = (1 + \alpha_1 + \alpha_2)Q_1$. Затем, можно представить уравнение в виде

$$63,5Q_1(1 + \alpha_2) = 54,8 Q_1(1 + \alpha_1 + \alpha_2) \text{ и } \alpha_2 = 0,83 \quad (7.18)$$

В области 1,55-2,15 Кл потеря массы медного электрода связана с реакциями 1 и 4, сопровождающимися разложением воды. Считая, что отношения $Q_2/Q_1 = \alpha_1 = 0,29$ и $Q_4/Q_1 = \alpha_3$

(Q_4 – количество электричества, затраченное в реакции 4) постоянны, можно записать следующее уравнение

$$M_{CuO}Q_4/2F + M_{Cu}Q_1/1F = 41,8Q/F \quad (7.19)$$

где M_{CuO} – молярная масса CuO. Это дает $\alpha_3 = 4,8$.

Полученные значения α_1 , α_2 , α_3 позволяют рассчитать количество электричества, затраченного на соответствующий процесс, и потерю массы медного электрода для каждой области. В области 1,55-2,15 Кл потеря массы, рассчитанная по уравнению

$$m = M_{CuO}Q\alpha_3/2F + M_{Cu}Q\alpha_1/1F, \quad (7.20)$$

составила 0,26 мг, что согласуется с экспериментальными данными (Таблица 15). Таким образом, замедление в изменении массы медного электрода, наблюдаемое в области, согласуется с предполагаемой моделью.

Сравнив количество оксида CuO, образовавшегося в результате реакции 3 и растворившегося в результате реакции 4, можно оценить состав и толщину оксидного покрытия исходного образца меди. Количество электричества, затраченное в реакции 3, позволяет найти количество вещества (n , моль) оксида Cu₂O с помощью уравнения

$$n(\text{Cu}_2\text{O}) = k_3Q_3/M_{\text{Cu}_2\text{O}} \quad (7.21)$$

где k_3 – электрохимический эквивалент (Таблица 14),

Q_3 – количество электричества, затраченное в реакции 3,

$M_{\text{Cu}_2\text{O}}$ – молярная масса Cu₂O.

Количество вещества оксида Cu₂O составило $2,8 \cdot 10^{-3}$ ммоль. Согласно реакции 3 масса образовавшегося оксида CuO рассчитывается по уравнению $m(\text{CuO}) = n(\text{Cu}_2\text{O}) \cdot M_{\text{CuO}}$ и равно 0,22 мг. В то время как, количество электричества Q_4 соответствует массе растворившегося оксида CuO равной 0,20 мг ($m(\text{CuO}) = k_4Q_4$). Близость полученных значений позволяет предполагать, что оксидный слой исходного образца состоял, в основном, из оксида Cu₂O. Отсутствие окиси меди черного цвета также наблюдалось визуально.

Толщину оксидного слоя Cu₂O (h , нм) можно определить с помощью следующего уравнения:

$$h = k_3Q_3/10^4/\rho_{\text{оксид}}S \quad (7.22)$$

где ρ – плотность оксида ($\rho_{\text{Cu}_2\text{O}} = 6,10 \text{ г/см}^3$),

S – площадь поверхности анода ($S=0,5 \text{ см}^2$).

Полученное значение толщины оксидного слоя Cu₂O составило 1298 нм.

7.3.2 Анодное поведение меди, прокаленной до цветов побежалости

Для подтверждения предложенного механизма растворения медного электрода с участием поверхностных оксидов исследовали анодное поведение меди, покрытой тонкой оксидной пленкой. Медный анод предварительно протравливали в смеси концентрированных кислот, затем прокаливали на воздухе при температуре ~ 700 К в течение 10 с до получения пленки с цветами побежалости. Цвета побежалости образуются на поверхности меди в результате формирования тонкой прозрачной поверхностной оксидной пленки, состоящей из слоев Cu_2O и CuO , и интерференции света в ней (Рисунок 43).

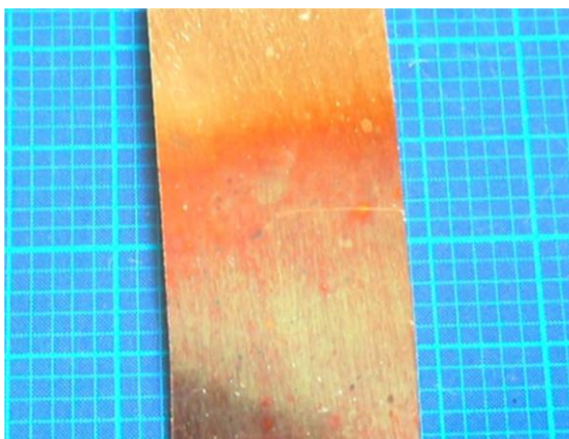


Рисунок 43 – Фотография образца меди, прокаленного до цветов побежалости

Зависимость потери массы медного анода, прокаленного до цветов побежалости, от пропущенного количества электричества в ИЖ-1 изображена на Рисунке 44. В этом случае, как и в случае NSO-электрода, на кривой зависимости $m-Q$ также заметны три участка с различными наклонами (Таблица 16), что свидетельствует об изменении механизма растворения исследуемого медного анода. Как видно из Таблиц 15 и 16, значения наклонов в первых двух областях для случая электрода NSO и прокаленного до цветов побежалости значительно отличаются.

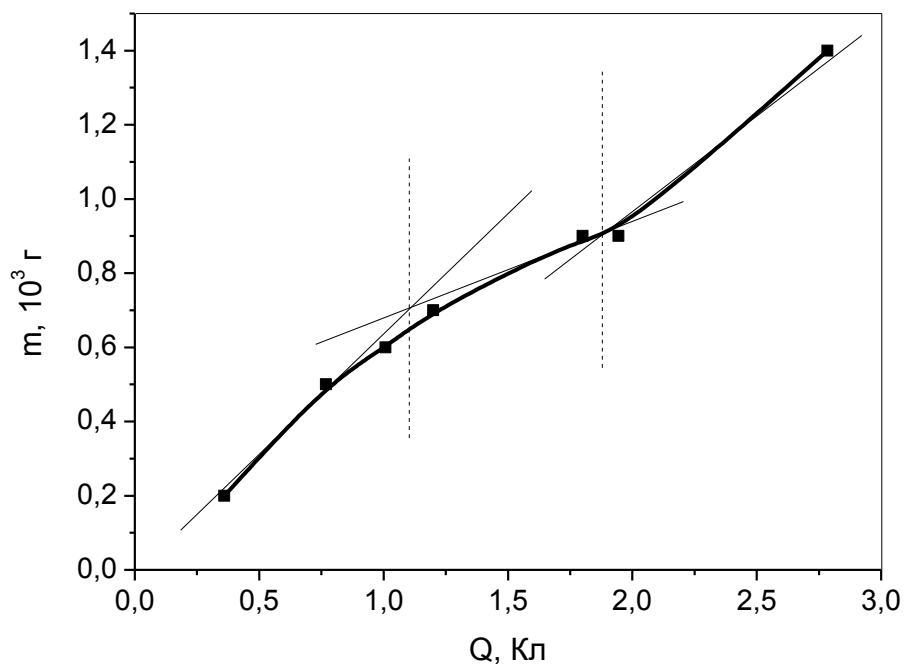


Рисунок 44 – Зависимость потери массы от пропущенного количества электричества для анодного растворения медного электрода, прокаленного до цветов побежалости, в «сухой» ИЖ-1.

Таблица 16 – Анодное растворение медного электрода, прокаленного до цветов побежалости, в ИЖ-1

Участок	$K_{ef}F$, г/моль	Q/Кл	Q_i /Кл				α_i	Δm , мг	
			Q_1	Q_2	Q_3	Q_4		эспер.	теор.
I	63,7	0-1,10	-	-	1,10	-		0,73	0,724
II	22,4	1,10-1,88	-	0,345	-	0,435	0,79	0,17	0,179
III	48,2	1,88-3,00	0,85	0,27	-	-	0,32	-	-

Q – общее количество электричества
 Q_i – количество электричества, затраченное на соответствующую реакцию (Таблица 14)
 α_1, α_4 – отношение Q_2/Q_1 , и Q_2/Q_4 , соответственно
 Δm – экспериментальная и теоретическая потери массы медного электрода

Наклон зависимости $m-Q$ в первой области равен 63,7 г/моль. Так как в начале обработки вся поверхность образца покрыта слоями оксида меди, разумно предположить, что наблюдаемый наклон обусловлен протеканием реакции 3. Отклонение первой кривой от линейной зависимости, вероятно, происходит в связи с началом растворения образовавшегося в

ходе реакции 3 оксида меди CuO (реакция 4). Вероятно, конкуренция между реакциями 1 и 2 начинается, как только на поверхности металла появляются свободные от оксидов места.

Приближение к линейности дает возможность описать полученную зависимость $m-Q$ как пересечение двух линий (Рисунок 44), характеризующих реакцию 3 в диапазоне 0-1,10 Кл и конкуренцию реакций 2 и 4 в диапазоне 1,88-3,0 Кл. Наклоны этих линий приведены в Таблице 16.

Таким образом, слой Cu₂O, лежащий ближе к поверхности металлической меди, первым принимает участие в процессе анодного растворения медного электрода, прокаленного до цветов побежалости (Рисунок 45). После пропускания 1,1 Кл наклон зависимости $m-Q$ значительно падает (22,4 г/моль). Уменьшение наклона, возможно, объясняется двумя конкурирующими процессами растворения оксида CuO (реакция 4) и разложения воды (реакция 2). Видимо, на возникающих свободных от оксидов участках поверхности преимущественно происходит разложение воды, а не растворение металлической меди (реакция 1).

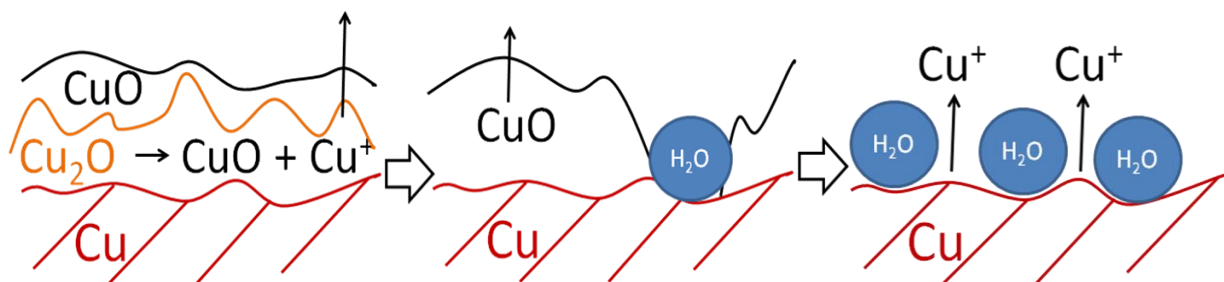


Рисунок 45. Схема анодного растворения медного электрода, прокаленного до цветов побежалости в «сухой» ИЖ-1

В ходе анодного растворения прокаленного медного электрода поверхность меди постепенно освобождается от покрывающего ее оксидного слоя. После пропускания 1,88 Кл наклон зависимости $m-Q$ возрастает до постоянного значения. Наклон линии в третьей области составил 48,2 Кл, что указывает на конкуренцию реакции 1 и 2, как и в случае с медным электродом NSO. Отношение Q_2/Q_1 (α_1) в этом случае равно 0,32 (Таблица 16).

Механизм анодного поведения медного электрода, покрытого оксидной пленкой, в результате которого поверхность меди освобождается от оксидов и сглаживается, подтверждается данными растровой электронной микроскопии (Рисунок 46).

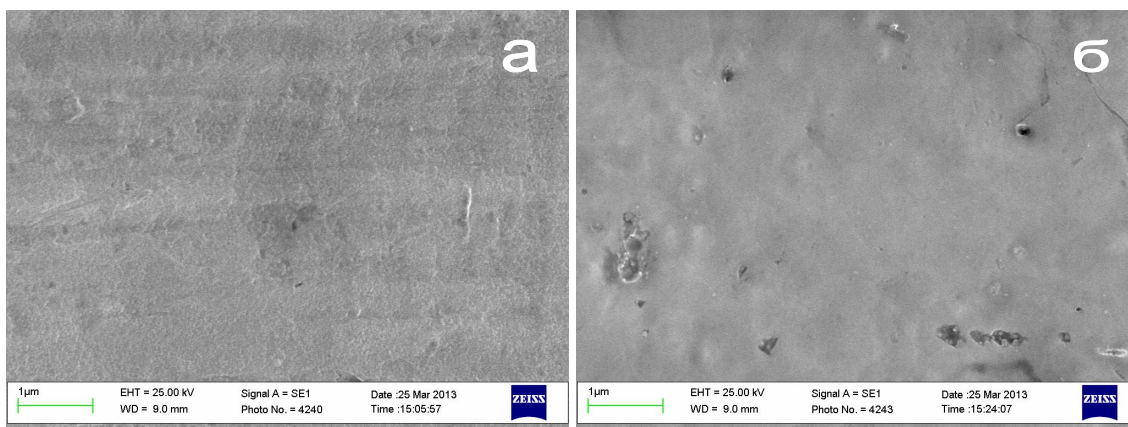


Рисунок 46 – Микроструктура поверхности меди, прокаленной до цветов побежалости до (а) и после (б) анодной поляризации в «сухой» ИЖ-1 (4,2 Кл)

7.3.3 Анодное поведение меди, электрохимически восстановленной в VmimNTf_2

Результаты разделов 7.3.1 и 7.3.2 подтверждаются данными, полученными при исследовании анодного поведения медного анода, предварительно электрохимически восстановленного в ИЖ-1 (ЭХВ-электрод). При электрохимическом полировании меди с медным противэлектродом наблюдали выделение водорода на катоде в результате разложения воды (реакция 7.8).

После завершения электрохимической обработки катод заметно светлел, и масса его незначительно уменьшалась ($\Delta m \sim 0,1$ мг), что свидетельствует о восстановлении оксидов на поверхности катода:



Для получения гладкой свободной от оксидов поверхности медный электрод сначала протравливали в смеси концентрированных кислот, затем для полного очищения поверхности выдерживали электрод при катодном токе ($i = 6 \text{ мА/см}^2$) в ИЖ-1 в течение 15 мин ($Q \sim 3$ Кл).

Зависимость потери массы ЭХВ-электрода от пропущенного количества электричества изображена на Рисунке 47. Следует отметить, что в данном случае зависимость $m-Q$ имеет линейный характер с самого начала растворения меди (Рисунок 47). Кроме того, наклон зависимости такой же, как для окисленных медных электродов после растворения оксидных пленок (48,2 г/моль).

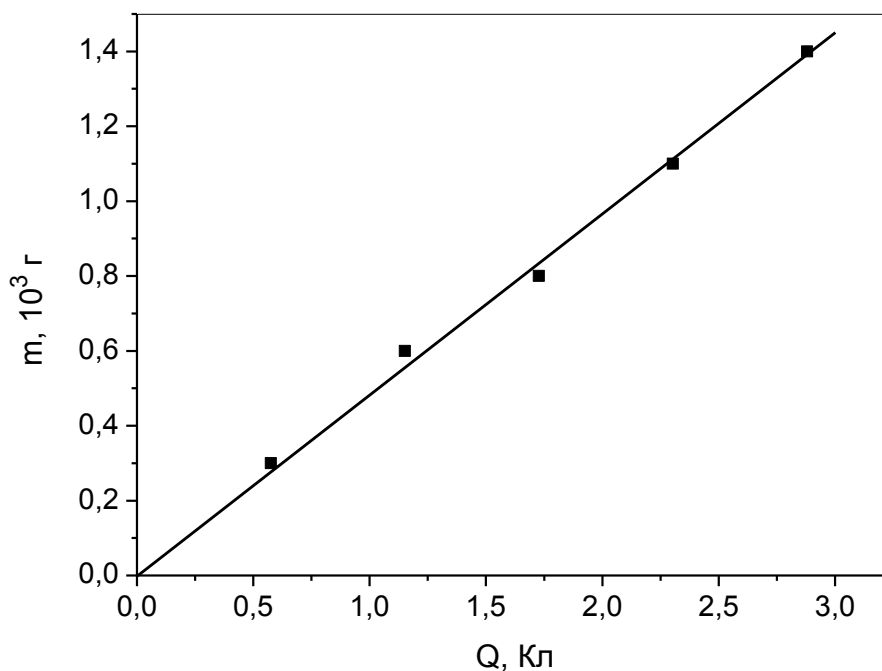


Рисунок 47 – Зависимость потери массы от пропущенного количества электричества для анодного растворения электрохимически восстановленного в ИЖ-1 медного электрода

Поверхность ЭХВ-электрода изначально была гладкой и свободной от оксидов. Полученные результаты подтверждают то, что при анодном растворении меди в ИЖ-1 после удаления с ее поверхности оксидной пленки происходят конкурирующие процессы. Это явление объясняется в предположении, что при анодном растворении меди в гидрофобных ИЖ разложение воды (реакция 2) может протекать только на свободной от оксидов и выровненной поверхности меди. Постоянный наклон зависимости $m-Q$ для ЭХВ-электрода в условиях конкуренции реакций 1 и 2 также показывает, что во время электрополирования меди соотношение Q_2/Q_1 не меняется.

Используя формулы 1 и 2 и наблюдаемое значение наклона для ЭХВ-электрода, можно рассчитать значение отношения Q_2/Q_1 . Для этого случая, $\alpha_1 = 0,32$.

Таким образом, анодное поведение медного электрода в гидрофобной ИЖ-1 сильно зависит от состояния поверхности металла. В случае гладкой свободной от оксидов поверхности медного электрода поведение металла также зависит от наличия воды в гидрофобной ИЖ-1.

7.3.4 Анодное поведение меди, электрохимически осажденной из водного раствора CuSO_4

В предыдущем разделе 7.3.3 были рассмотрены особенности поведения медного электрода с гладкой свободной от оксидов поверхностью. Интересно было исследовать влияние шероховатости/гладкости на анодное растворение свободного от оксидов медного электрода. Шероховатая поверхность была получена с помощью электрохимического осаждения меди из водного раствора CuSO_4 (Приложение Б). В этом случае поверхность электрода покрыта микрокристаллами металлической меди. Металлические медные кристаллиты образца рассматриваются как неровная поверхность, не содержащая оксидов (Рисунок 48а).

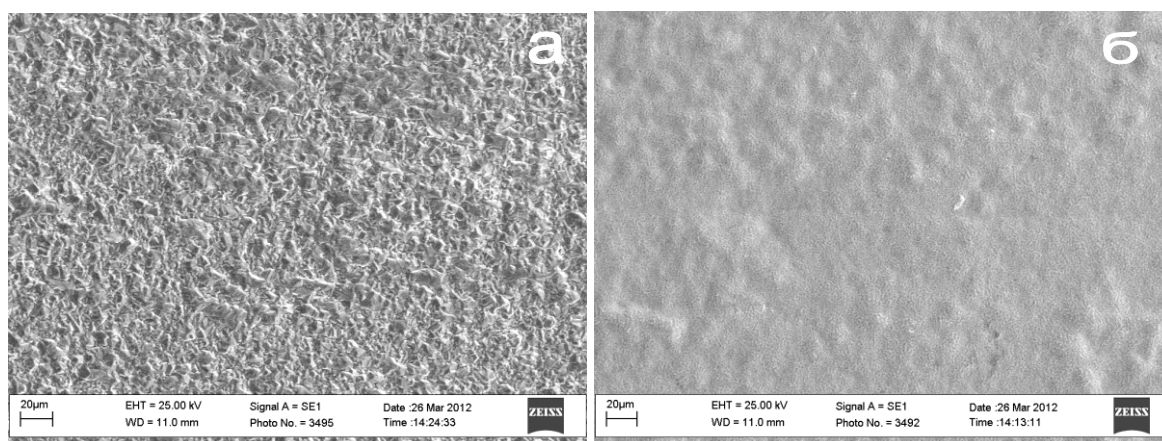


Рисунок 48 – Микроструктура поверхности меди, осажденной из водного раствора CuSO_4 до (а) и после (б) анодной поляризации в «сухой» ИЖ-1 (3,8 Кл)

На Рисунке 49 представлен график зависимости потери массы медного анода, приготовленного с помощью электроосаждения меди из водного раствора CuSO_4 . Наблюдается резкое различие между двумя зависимостями потери массы медных электродов, не содержащих на поверхности оксидов (Рисунки 47 и 49). В отличие от полученной зависимости $m-Q$ для ЭХВ-электрода (Рисунок 47), зависимость потери массы осажденного медного электрода от пропущенного количества электричества в ИЖ-1 состоит из двух линейных участков (Рисунок 49). Наклон первой линии равен 0,62 мг/Кл, что в пределах погрешности ($\pm 0,04$ мг/Кл) соответствует реакциям 1 и 3 (Таблица 14). В связи с тем, что электрод был приготовлен в условиях, исключающих образование поверхностных оксидов, целесообразно связать начальный участок зависимости $m-Q$ с реакцией 1. Ясно, что растворение меди согласно реакции 1 приведет к электрополированию шероховатости металлических кристаллитов меди, образованных электроосаждением меди из водного раствора CuSO_4 . Микрофотографии поверхности, представленные на Рисунке 48, иллюстрируют изменение состояния поверхности этого медного электрода до и после анодного воздействия в «сухой» ИЖ-1.

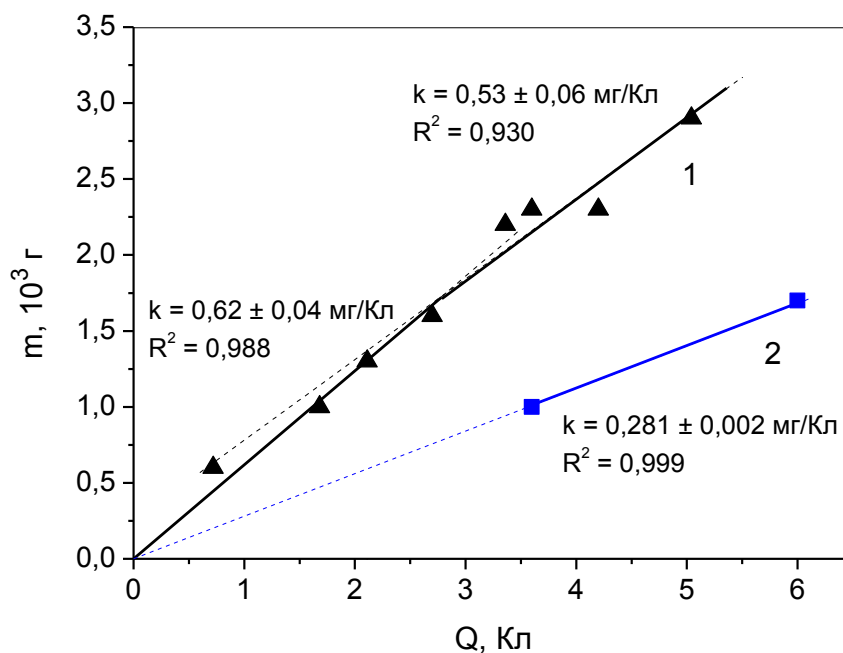


Рисунок 49 – Зависимость потери массы от пропущенного количества электричества для анодного растворения медного электрода, осажденного из водного раствора CuSO_4 , в «сухой» (1) и насыщенной водой (2) ИЖ-1

Появление второго линейного участка зависимости $m-Q$ свидетельствует об изменении механизма анодного растворения меди, полученной с помощью электроосаждения из водного раствора CuSO_4 . Наклон этого участка составил $0,53 \pm 0,06$ мг/Кл. Этот результат показывает сходство механизма анодного растворения осажденного электрода на этом участке с механизмом в случае ЭХВ-электрода, который основывается на конкуренции реакций 1 и 2. Многочисленные наблюдения показывают, что электрохимические реакции 1 и 2 эффективно конкурируют только на гладкой свободной от оксидов поверхности. Вероятно, изменение механизма анодного растворения меди, полученного с помощью электроосаждения из водного раствора CuSO_4 , связано с появлением на поверхности сглаженных участков в результате электрополирования. Относительно большой разброс значений потери массы осажденного электрода ($R^2 = 0,930$), возможно, связан с различием в начальной степени шероховатости образцов, полученных с помощью осаждения из водного раствора медного купороса.

На шероховатой свободной от оксидов поверхности предпочтительнее происходит растворение меди, чем разложение воды на тех же участках поверхности. Это замечание подтверждается тем, что выделение газа на аноде в данном случае наблюдалось только через 10-15 мин после начала электролиза.

Как видно на Рисунке 49, изменение механизма анодного растворения меди, имеющей шероховатую поверхность, происходит после пропускания $\sim 2,8$ Кл в "сухой" ИЖ-1. Этот

результат, очевидно, можно рассматривать как оценку времени, необходимого для процесса электрохимического полирования.

Ранее было установлено, что причиной замедления анодного растворения меди в гидрофобной ИЖ-1 является окисление воды на гладкой свободной от оксидов поверхности медного электрода. Вклад побочной реакции разложения воды на наклон зависимости потери массы медного электрода возрастает с увеличением концентрации H_2O .

Такое же снижение величины наклона зависимости $m-Q$ наблюдается при анодном растворении медного электрода, приготовленного с помощью осаждения из раствора CuSO_4 в насыщенной водой ИЖ-1 (Рисунок 49, кривая 2). Ранее в разделе 7.2.2 зависимость $m-Q$ с тем же наклоном (27,6 г/моль) была получена в случае травленого медного анода.

Предполагая, что отношение $Q_2/Q_1 = \alpha_1$ является постоянным, можно вычислить α_1 , используя формулы 1 и 2. Полученное значение α_1 составило 1,31. Этот результат показывает, что $Q_2 = 0,57Q$, т.е. более половины от общего количества электричества расходуется на реакцию 2 в насыщенной водой ИЖ-1.

Стоит отметить, что наклон зависимости $m-Q$ в ходе анодного растворения осажденного медного электрода в насыщенной водой ИЖ-1 не меняется в отличие от случая «сухой» ИЖ-1. Очевидно, анодное растворение меди в насыщенной водой ИЖ-1 не зависит от шероховатости поверхности. Как известно, в ИЖ молекулы воды способны образовывать кластеры [198]. С увеличением концентрации воды в гидрофобной ИЖ содержание молекул воды, не связанных в кластеры и способных проникать в глубокие впадины на шероховатой поверхности меди, увеличивается (Рисунок 50). В насыщенной водой ИЖ-1 свободные молекулы воды, заполняя углубления на поверхности медного электрода, ингибируют травление меди, тем самым способствуют уменьшению времени, необходимого для электрополирования.

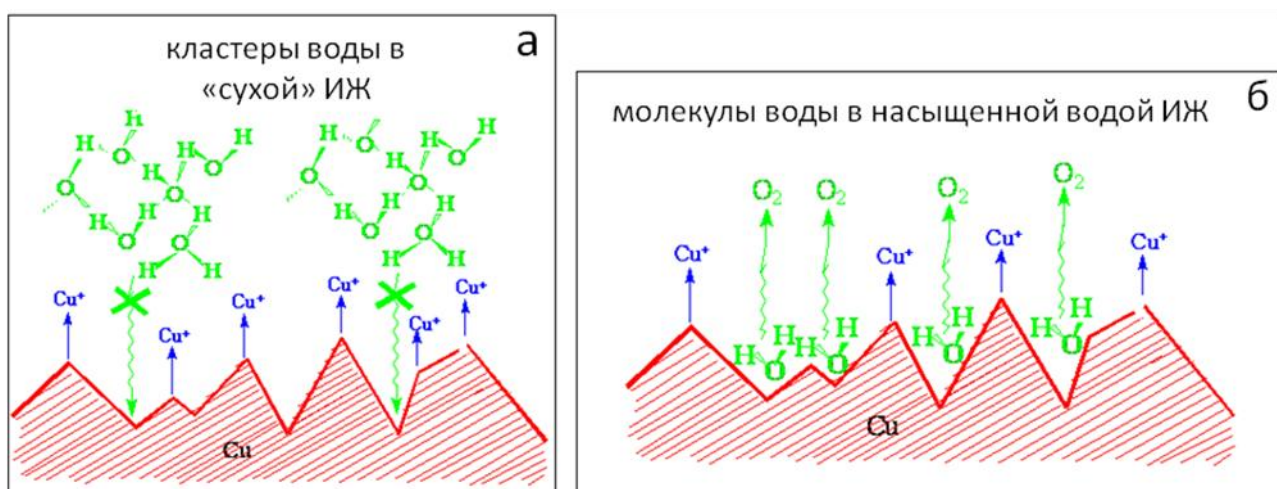


Рисунок 50 – Схема электрохимического полирования неровной поверхности медного электрода в «сухой» (а) и насыщенной водой (б) ИЖ-1

Таким образом, состояние поверхности медного электрода значительно влияет на анодное поведение меди в гидрофобной ИЖ-1. Изменение в механизме анодного растворения меди может быть использовано для определения толщины оксидного покрытия и для оценки времени процесса полирования. Во всех случаях после удаления оксидных слоев и выравнивания поверхности наклон зависимостей потери массы медного анода от количества пропущенного электричества одинаков и равен 49 ± 1 г/моль (Таблица 17). Полученная закономерность свидетельствует о схожести механизма электрохимического полирования сглаженной поверхности медного анода в результате конкуренции двух реакций:

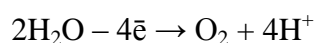
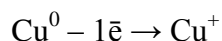


Таблица 17 – Значения $K_{ef}F$ для различных образцов меди после сглаживания поверхности

$$(\alpha_1 = Q_2/Q_1)$$

Образец	$K_{ef}F$, г/моль	α_1
Медь, прокаленная до цветов побежалости	48,2	0,32
Электрохимически восстановленная медь	48,2	0,32
Медь с естественным оксидным покрытием	49,2	0,29
Травленая медь	50,1	0,27
Медь, осажденная из водного раствора CuSO_4	47,8	0,33
Среднее значение	48,7	0,31

Глава 8. Формирование наноструктур в процессе электрохимической обработки металлов

8.1 Формирование ячеистой структуры на поверхности электрода

Электрохимическое полирование металлов проявляется в сглаживании макро- и микро шероховатостей поверхности и возникновении блеска. В процессе анодной обработки возможно сглаживание поверхности металла без повышения блеска. Возникновение блеска преимущественно связывают с ингибированием растворения металла, который является самым предпочтительным процессом при анодной поляризации. Таким образом, удаление различных шероховатостей можно считать необходимым условием для полирования.

Параметры, которые влияют на электрополирование, включают в себя плотность анодного тока, потенциал, время процесса, температуру, состав и концентрацию электролита, соотношение поверхностей анода и катода.

Ранее было показано (раздел 6.2), что в ИЖ VmimNTf_2 в результате анодного воздействия ($i = 6,5 \text{ mA/cm}^2$) поверхность нержавеющей стали и никеля приобретает блеск и, кроме того, на металлической поверхности наблюдается образование упорядоченной ячеистой структуры близкой к гексагональной. В настоящем разделе было изучено влияние таких параметров, как плотность тока и потенциал на формирование упорядоченных структур на поверхности стали и никеля.

8.1.1 Гальваностатические условия

Процесс анодного растворения металла определяется не только составом ИЖ, как это было показано в разделе 6.2, но также зависит от плотности тока или потенциала (Рисунок 8). Для выбора оптимальных условий формирования структур на поверхности электрода исследовали электрохимическое полирование нержавеющей стали при различных плотностях тока, выбрав время анодного воздействия 10 мин. Это время было выбрано на основании результатов, полученных в разделе 6.2, а также как время, соответствующее полному удалению 1 mg/cm^2 металла [199], для получения сопоставимых результатов.

На Рисунке 51 показана динамика изменения состояния поверхности нержавеющей стали в зависимости от плотности анодного тока. При плотности тока 6 mA/cm^2 происходит процесс активного растворения поверхности стального электрода, что видно из Рисунка 51г. С увеличением плотности тока поверхность сглаживается, трещины между зёрнами аустенитной стали становятся менее глубокими (Рисунок 51в и 51д).

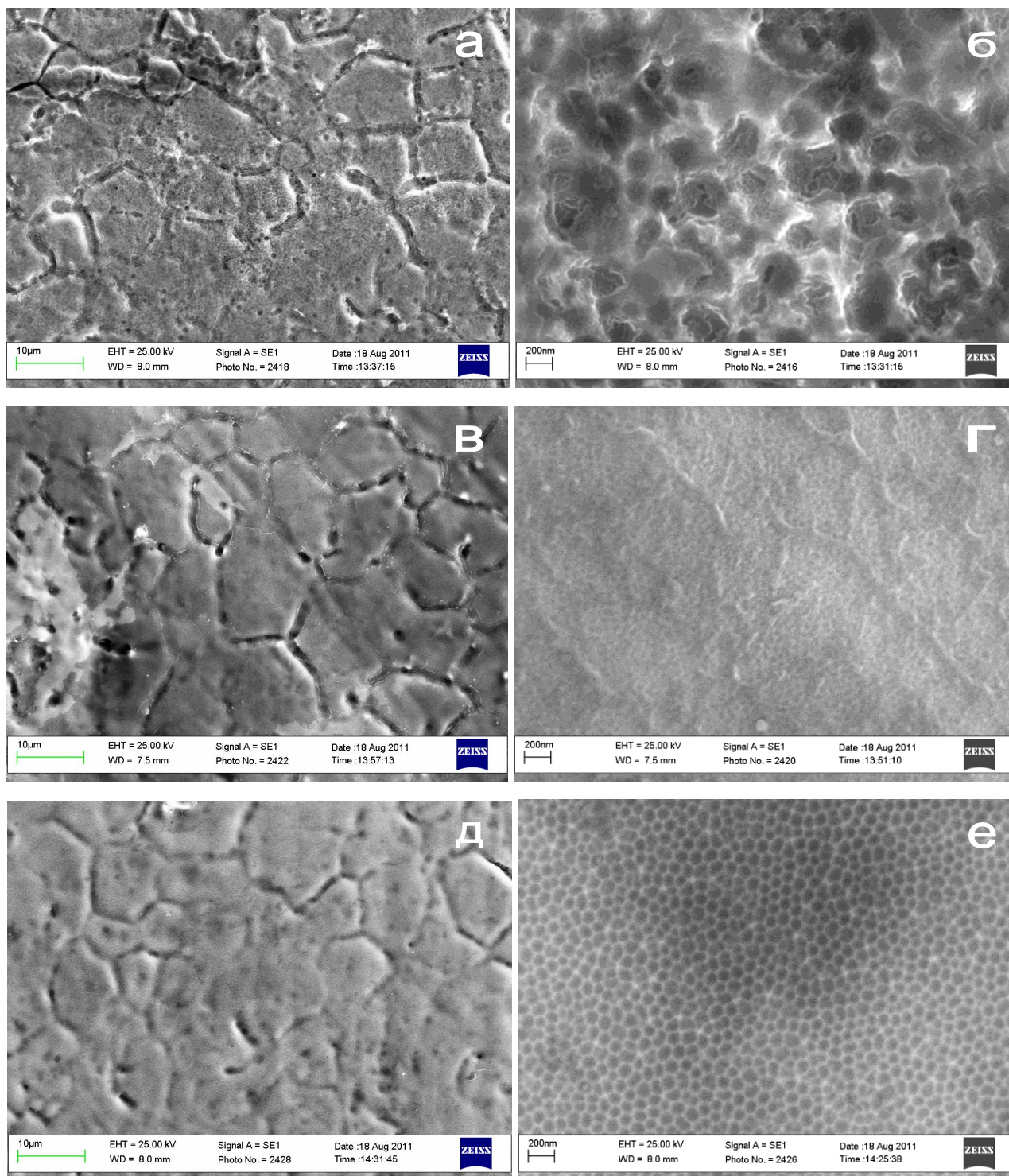


Рисунок 51 – Микроструктура поверхности нержавеющей стали после полирования при постоянном токе плотностью 6 мА/см² (а, б), 7 мА/см² (б, г) и 8 мА/см² (д, е) в течение 10 минут в BmimNTf₂

На поверхности нержавеющей стали после анодного воздействия при плотности тока $i = 7 \text{ мА/см}^2$ заметны светлые пятна (Рисунок 51в). На Рисунке 52 представлена область поверхности со светлым и темным участком. На светлом участке видна четкая структура подложки, состоящая из гексагональных ячеек диаметром $\sim 60 \text{ нм}$. Нержавеющая сталь обычно

покрыта плотной оксидной пленкой. «Внешний» (темный) слой может представлять собой поверхностные оксиды. Для очистки поверхности стальной электрод был предварительно протравлен в концентрированной соляной кислоте в течение 20 мин без нагревания [69, С.51]. Выбор серной кислоты для предварительной обработки поверхности стали определялся тем, что удаление оксидной пленки происходит за счет нарушения ее связи с металлом в результате ее «подтравливания» и разрыхления газообразными продуктами, выделяющимся при реакции кислоты с металлом. В других кислотах, например, в соляной кислоте, происходит преимущественно химическое растворение самой оксидной пленки [69, С.51]. Вероятно, ячеистая структура может формироваться или одновременно химическим и/или электрохимическим воздействием (см. раздел 7.5) с растворением «внешнего» поверхностного оксидного слоя или на полученной упорядоченной структуре формируется тонкий слой пористого оксида, слабосвязанного с поверхностью электрода. Возможность химического растворения оксидов различных металлов показана в работах [200,201].

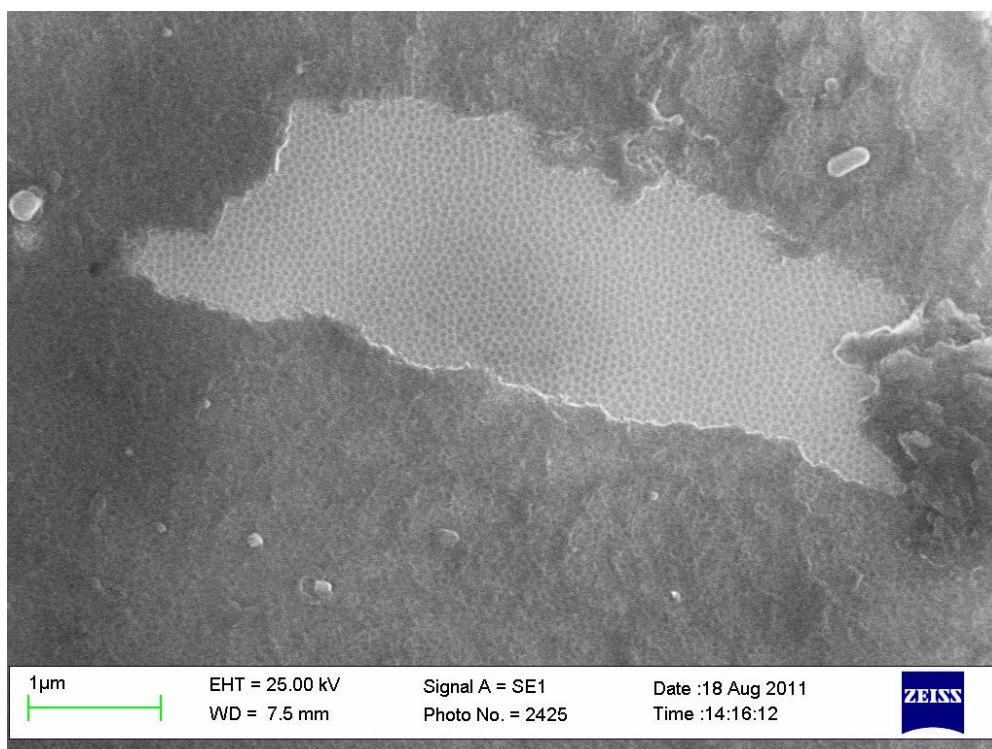


Рисунок 52 – Микроструктура поверхности нержавеющей стали после полирования при постоянном токе плотностью 7 mA/cm^2 в течение 10 минут в VmimNTf_2

После 10 минут анодного воздействия при плотности тока $i = 8 \text{ mA/cm}^2$ образование ячеистой структуры наблюдается на всей поверхности стального электрода (Рисунок 51е). Диаметр полученных ячеек лежит в диапазоне от 70 до 120 нм. Увеличение плотности тока приводит к возрастанию диаметра ячеек.

На поверхности никеля после полирования в VmimNTf_2 при плотности тока $i = 8 \text{ mA/cm}^2$ в течение 10 минут формируется более четкая структура ячеек (диаметр $\sim 70 \text{ nm}$) (Рисунок 53а), чем при тех же условиях в случае полирования нержавеющей стали (Рисунок 51е). После более длительного анодного воздействия (30 мин) исследуемая структура на поверхности никеля не наблюдается (Рисунок 53б).

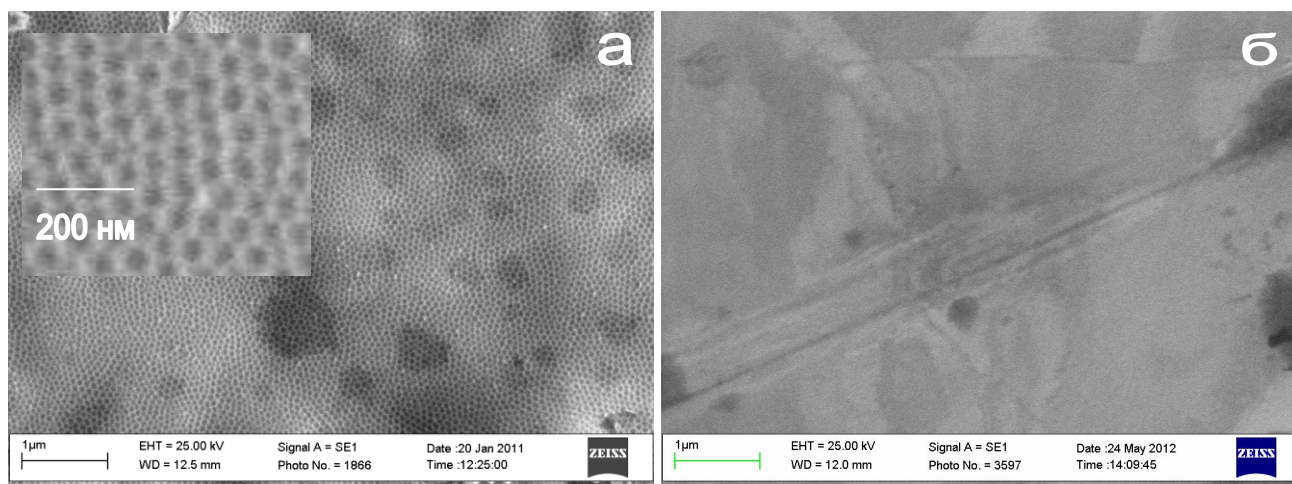


Рисунок 53 – Микроструктура поверхности никеля после полирования в VmimNTf_2 при постоянном токе плотностью 8 mA/cm^2 в течение 10 (а) и 30 (б) минут

8.1.2 Потенциостатические условия

Практическую реализацию процессов электрохимического полирования, как правило, проводят в двухэлектродной системе в гальваностатическом режиме, при этом скорость растворения металла регулируется плотностью тока, рассчитанной на геометрическую поверхность. Однако, процесс полирования поверхности сопровождается изменением ее истинной площади (фактора шероховатости, представляющего собой отношение истинной и геометрической поверхности (см. Таблица 7)). Соответствующим образом изменяется и плотность тока. Более точным управляющим параметром при электрохимическом растворении электрода является потенциал. Поэтому представляло интерес исследовать условия формирования наноструктур на металлической поверхности в потенциостатическом режиме.

8.1.2.1 Хронопотенциометрический анализ

Для определения области потенциалов, в которой происходит формирование структурированной поверхности на никеле, были проведены хронопотенциометрические измерения. На Рисунке 54 представлены гальваностатические транзиенты (зависимости потенциала E от времени t), снятые в ходе анодной поляризации никелевого электрода в VmimNTf_2 при постоянных плотностях тока. При малых плотностях поляризующего тока

(менее $\sim 3,5 \text{ mA/cm}^2$) потенциал плавно возрастает и достигает своего стационарного значения ($\sim 2-2,5 \text{ V}$). При этих значениях тока происходит травление поверхности электрода.

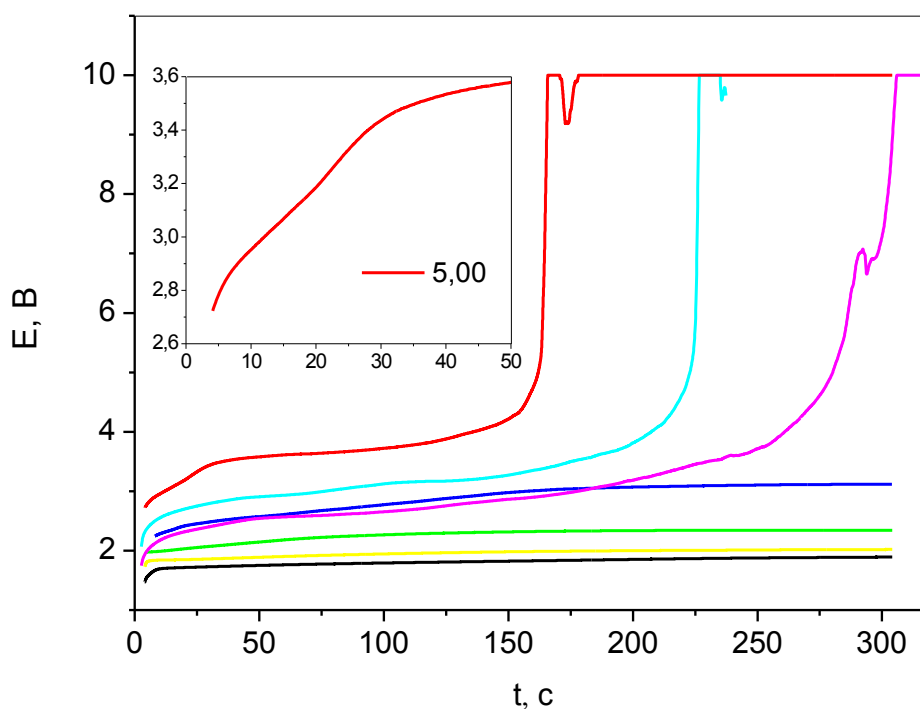


Рисунок 54 – Гальваностатические транзиенты никелевого электрода в BmimNTf_2 для плотности тока ($\text{— } 0,25; \text{— } 0,50; \text{— } 1,25; \text{— } 2,50; \text{— } 3,75; \text{— } 4,15; \text{— } 5,00 \text{ mA/cm}^2$)

Увеличение плотности тока приводит к появлению перегиба и резкого скачка потенциала (Рисунок 54, кривые, соответствующие $i = 3,75; 4,15; 5,00 \text{ mA/cm}^2$). Перегиб, наблюдаемый вначале анодного воздействия, возможно, объясняется изменением состава и структуры поверхности в связи с растворением пленки поверхностного оксида на никеле. При плотности тока 5 mA/cm^2 изменение характера кривой $E-t$ происходит в диапазоне потенциалов от $3,0$ до $3,2 \text{ V}$, соответствующем времени анодного воздействия $\sim 20 \text{ s}$ (Рисунок 54, вставка). Время, при котором происходит резкий скачок потенциала, как видно из Рисунка 54, уменьшается с возрастанием плотности тока и для плотности тока 5 mA/cm^2 составляет 160 s . Резкий скачок потенциала, наблюдаемый после некоторого времени, называемого транзиентным временем τ , указывает на очень высокое сопротивление, которое не может быть связано с омическими потерями или перенапряжением выделения кислорода. В литературе такой резкий скачок потенциала связывают с удалением дефектов («сглаживанием») на всей или части поверхности [199]. Следует отметить, что зависимость величины времени, при котором происходит скачок потенциала, от обратного квадрата плотности тока (i^{-2}) имеет линейный характер (Рисунок 55). Это может быть связано с тем, что при высокой скорости анодных

процессов концентрация вещества, участвующего в этих реакциях, приближается к нулевому значению в приэлектродном пространстве [203, Р. 64]. В нашем случае этим веществом может являться вода, которая, как было показано в предыдущих разделах, играет значительную роль в анодных электрохимических процессах в гидрофобной ИЖ.

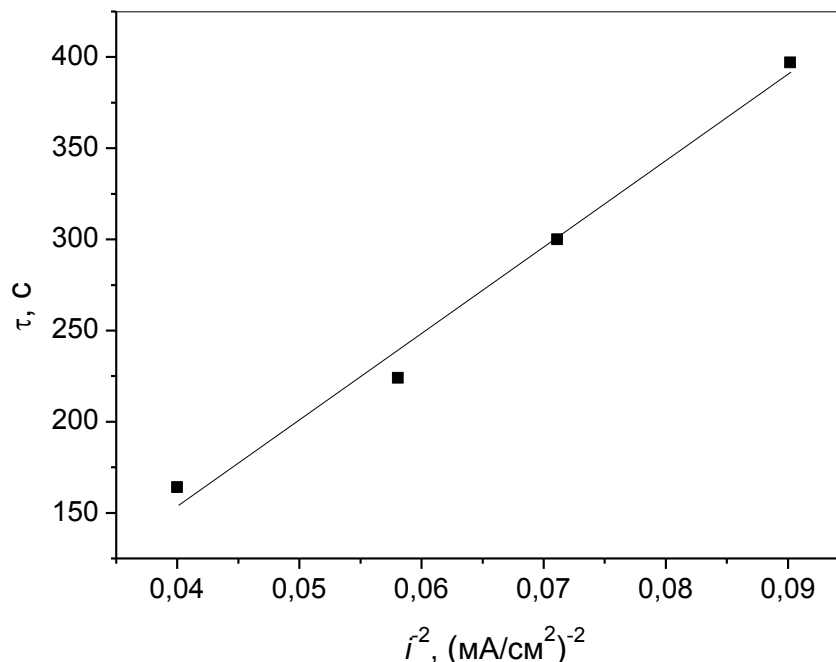
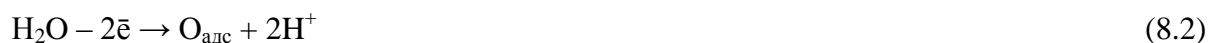


Рисунок 55 – Зависимость величины тразиентного времени τ от обратного квадрата плотности тока (i^{-2}) анодного растворения никелевого электрода в «сухом» BmimNTf_2

Механизм растворения никелевого анода с участием воды может быть представлен с помощью следующей схемы реакций:



Образующиеся в ходе анодного растворения ионы Ni^{2+} и H^+ в дальнейшем могут как переходить в раствор в свободном виде или образуя довольно устойчивые соединения с анионами ИЖ $\text{Ni}(\text{NTf}_2)_2$ и HNTf_2 [204], так и окисляться адсорбированным кислородом на поверхности электрода. В то же время молекулы воды могут непосредственно участвовать в растворении никеля, координируя свободный ион металла [205]



Ранее в данной работе было отмечено, что в гидрофобной ИЖ молекулы воды образуют кластеры (до 5 молекул) [198], что, возможно, способствует гидратации ионов никеля в растворе ИЖ. Также вероятно, что молекулы воды адсорбируются на «сглаженной» поверхности металла в виде кластеров [202].

Предполагая, что скачок потенциала, происходящий при высоких плотностях тока (Рисунок 54), обусловлен уменьшением до нулевого значения концентрации воды в приэлектродном пространстве, можно рассчитать коэффициент диффузии воды с помощью следующей формулы [203, Р. 69]

$$\tau = \frac{n^2 F^2 \pi D}{4i^2} [H_2O]_{об}^2, \quad (8.5)$$

где τ – траниентное время, с;

n – количество электронов, $n = 2$;

F – константа Фарадея, 96485 Кл/моль;

D – коэффициент диффузии воды в $VmimNTf_2$

$[H_2O]_{об}$ – концентрация воды в объеме «сухой» ИЖ $VmimNTf_2$

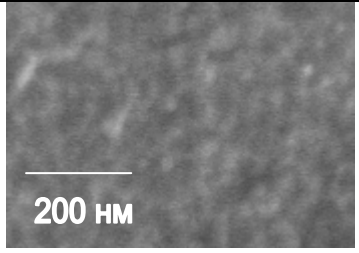
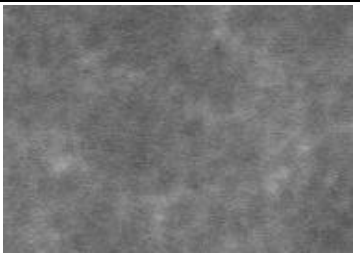

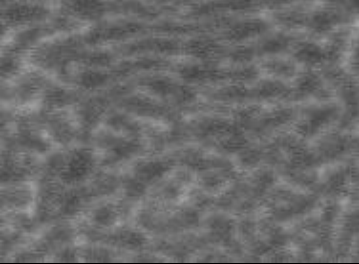
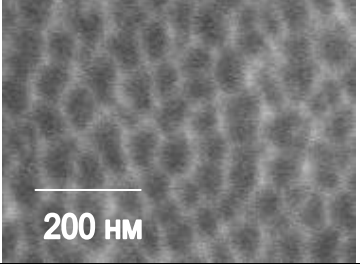
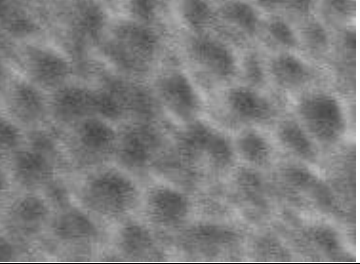
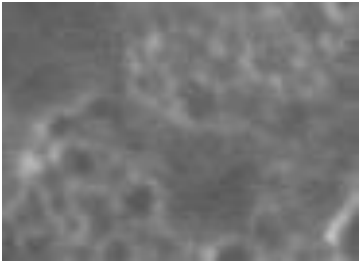
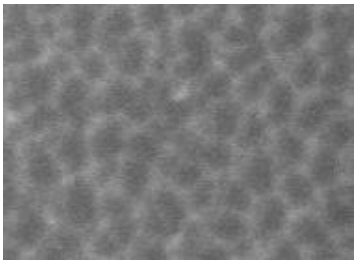
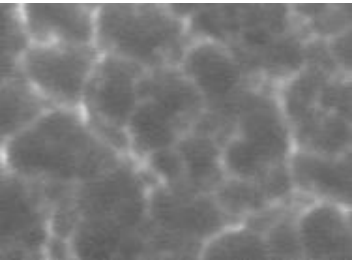
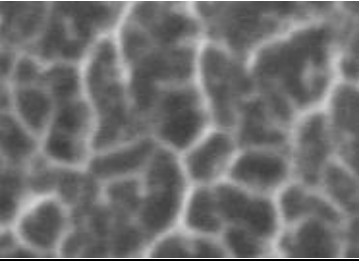
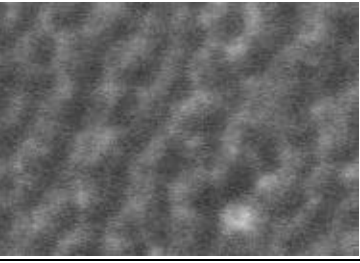
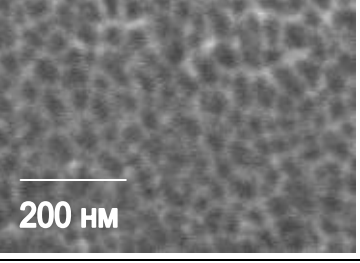
Полученное значение для коэффициента диффузии воды в $VmimNTf_2$ составило $1,6 \cdot 10^{-11}$ м²/с, что согласуется с литературными данными [40]. Этот факт подтверждает участие воды в анодном растворении никелевого электрода.

8.1.2.2 Анализ поверхности никеля с помощью растровой электронной микроскопии

На основании результатов хронопотенциометрии (раздел 8.1.2.1) анодное растворение никеля в «сухом» $VmimNTf_2$ проводили без перемешивания в диапазоне потенциалов от 1,9–3,2 В с различным временем воздействия 10–60 минут. В работе [199] было показано, что перемешивание раствора препятствует полированию поверхности из-за преобладания процесса растворения металла.

В Таблице 18 приведены снимки поверхности образцов никеля после анодного воздействия при потенциалах 2,8; 3,0; 3,1; 3,2 В в течение 20, 40, 60 минут в $VmimNTf_2$. Из таблицы видно, что наиболее четкая гексагональная структура ячеек (размером ~ 70 нм) получается при потенциалах 3,0 и 3,1 В после 40 минут воздействия. При потенциале 3,2 В после 60 минут наблюдается образование более мелких ячеек (~ 40 -50 нм) с нерегулярной упорядоченностью. Стоит отметить, что уже при 2,8 В наблюдается слабое структурирование поверхности.

Таблица 18 – Микроструктура поверхности никеля после анодной обработки в VimNTf_2 при постоянном потенциале в течение 20, 40, 60 минут

E, В	t, мин		
	20	40	60
2,8			
3,0			
3,1			
3,2			

Для потенциалов, при которых образуется ячеистая структура, заметны следующие общие тенденции. В начальный период времени анодного воздействия на поверхности никеля наблюдается постепенное растворение и «сглаживание» поверхности (~10-20 мин) (Рисунок 56).

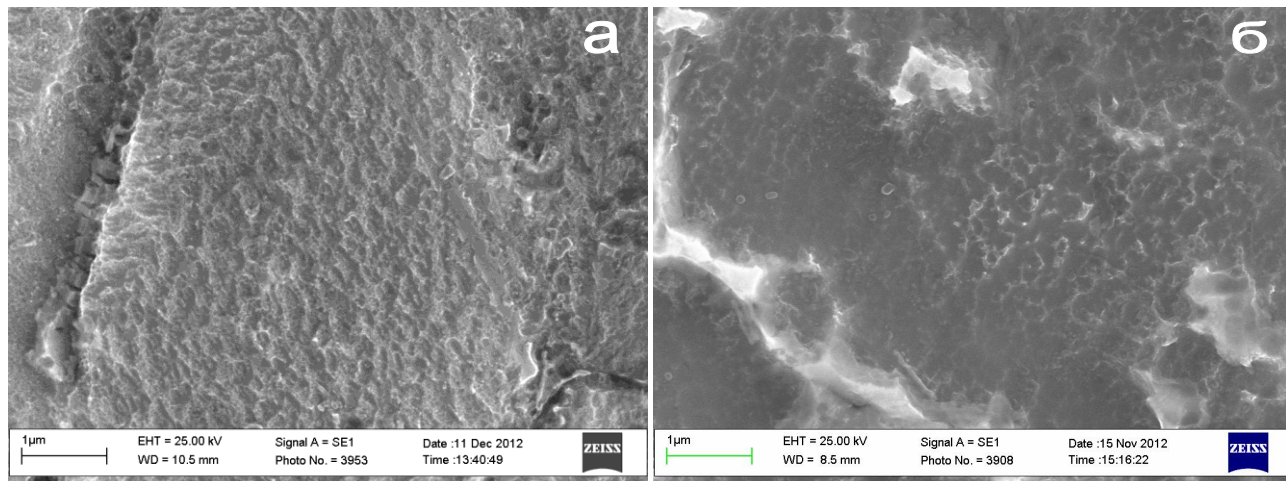


Рисунок 56 – Микроструктура поверхности никеля после анодного воздействия при постоянном потенциале 3,0 В (а) и 3,1 В (б) в течение 10 мин в VmimNTf_2

Затем происходит полирование и структурирование металлической поверхности в виде различных полос, ячеек (20-40 мин) (Рисунок 57).

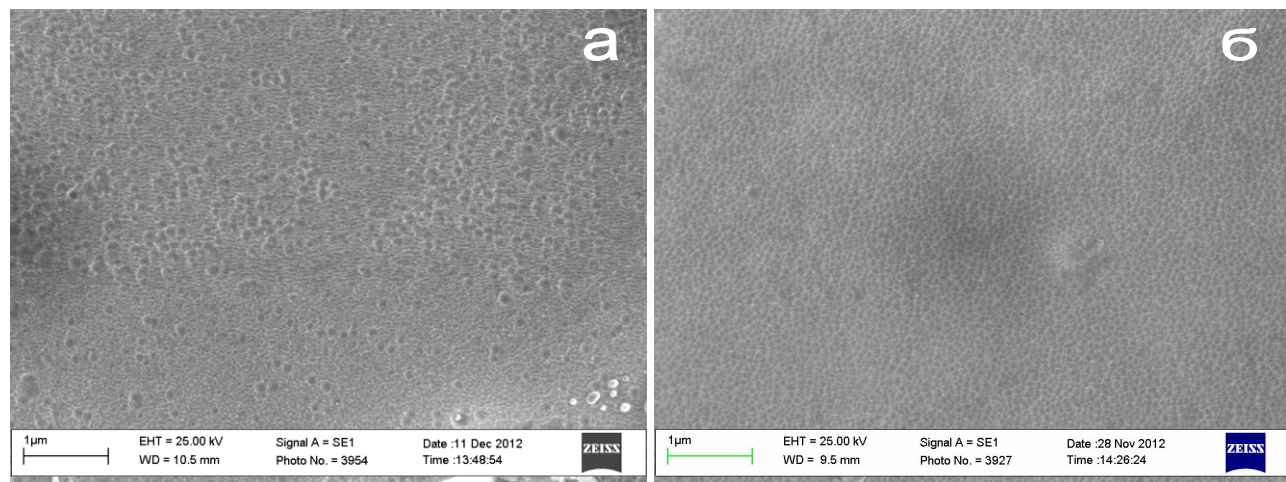


Рисунок 57 – Микроструктура поверхности никеля после анодного воздействия при постоянном потенциале 3,0 В в течение 20 минут (а) и 3,1 в течение 40 минут (б) в VmimNTf_2 .

При более длительном выдерживании потенциала (40-60 мин) структура поверхности нарушается за счет образования оксидов, в результате которого может происходить рост «стенок» ячеек как в высоту, так и в ширину до полного заполнения ячеек оксидом (Рисунок 58). На Рисунке 58а заметно, что стенки ячеек укрупнились, стали более объемными и неровными.

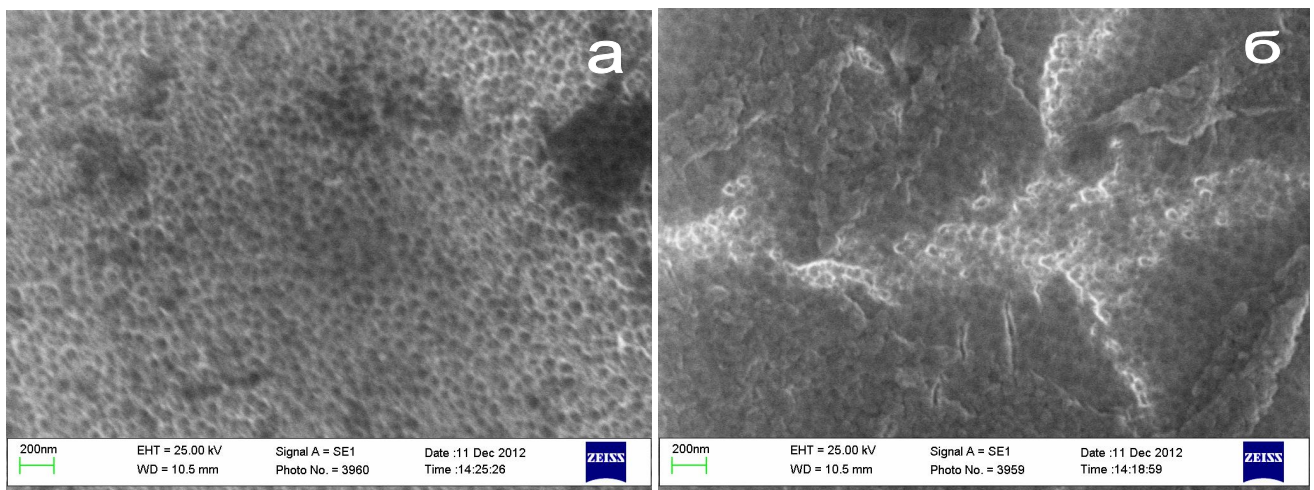


Рисунок 58 – Микроструктура поверхности никеля после анодного воздействия при постоянном потенциале 3,0 В в течение 60 минут в VmimNTf_2

Стоит отметить, что при полировании в режиме постоянного потенциала, при котором происходит образование ячеек ($E = 3,0\text{-}3,1\text{ В}$, $t=40\text{ мин}$), плотность тока была равна $\sim 2\text{ мА/см}^2$. Количество электричества, после пропускания которого на поверхности наблюдается упорядоченная ячеистая структура, составляет $\sim 4,8\text{ Кл/см}^2$ и совпадает с данными, полученными в гальваностатических условиях ($i=8\text{ мА/см}^2$, $t=10\text{ мин}$).

8.1.2.3 Критерий образования ячеистой структуры

Представляло интерес связать геометрические параметры структуры поверхности, образующейся при электрохимическом полировании никеля, с внешними условиями анодного воздействия. Образование гексагональных ячеек и нанотрубок при анодном окислении в водных растворах было первоначально замечено для алюминия, а в дальнейшем было обнаружено и для целого ряда других металлов (титан, гафний, ниобий, тантал, вольфрам, ванадий, цирконий) и продолжает интенсивно исследоваться. Все эти исследования проводились в водных растворах и ограничивались выявлением условий образования наноструктур, однако, механизм образования упорядоченных структур, возникающих на поверхности при электрополировании, изучен недостаточно. Следует отметить работы [119,206], где было получено два типа поверхностных морфологий для алюминия, а также работы [207,208], где была предложена модель, описывающая критерии образования такого рода структур. В основе этой модели лежит приближение Дебая-Хюккеля, применяемое для разбавленных электролитов. В случае ИЖ справедливость теории Дебая-Хюккеля является предметом обсуждения [50,209]. На настоящий момент существуют экспериментальные результаты [209,210], подтверждающие поведение ИЖ как разбавленных растворов электролитов, в частности исследуемого нами VmimNTf_2 [210].

В приближении Дебая-Хюккеля справедливо следующее уравнение для напряженности электромагнитного поля вблизи поверхности анода при отклонении его конфигурации от плоской

$$E_1 = -\frac{E_0}{2}[(\nabla h)^2 + \delta_E \nabla^2 h], \quad (8.6)$$

где E_1 – первая поправка к значению напряженности электромагнитного поля (в дальнейшем индексы 1 и 2 для других величин будут иметь такое же значение);

E_0 – напряженность электромагнитного поля на поверхности плоского анода (без пор) в нулевом приближении;

δ_E – дебаевская длина;

∇ – двумерный оператор Лапласа;

h – поверхностная координата (для плоской поверхности $h = 0$).

Это нелинейное уравнение дает возможность получить структуры в случае изменяемой геометрии поверхности. Уравнения такого типа применялись ранее для различного рода моделей [211].

В свою очередь, скорость растворения анода зависит от напряженности по формуле

$$K_r = K_r^* \exp\left(\frac{\beta_r E}{k_B T}\right), \quad (8.7)$$

где K_r – скорость растворения (здесь и далее знак * обозначает параметр, соответствующий случаю отсутствия поля);

β_r – коэффициент пропорциональности;

k_B – константа Больцмана;

T – температура.

Из этого уравнения в приближении Дебая-Хюккеля можно получить первую поправку к скорости растворения:

$$K_r^1 = K_r^0 \left(\frac{\beta}{k_B T}\right) E_1 + \frac{1}{2} K_r^0 \left(\frac{\beta}{k_B T}\right)^2 E_1^2 \quad (8.8)$$

При $E_1 > 0$ на выступе поверхности растворимость увеличивается, что соответствует отрицательной обратной связи, характерную для стандартного электрополирования. Для того, чтобы возникали структуры (например, в виде гексагональных пор), нужна положительная обратная связь – выступы должны растворяться медленнее.

На основании экспериментальных данных было предположено, что в основе механизма возникновения неустойчивости лежит адсорбция молекул предпочтительно на выступах поверхности и препятствующая растворению. Авторы [207] ввели для таких молекул термин «экранирующие» молекулы. Далее мы будем придерживаться такой же терминологии. Тем

самым, адсорбция должна зависеть от поля, т.е. экранирующие молекулы должны быть полярными или поляризуемыми. Помимо этого, следует учитывать механизм диффузии экранирующих молекул по поверхности.

Согласно [207] параметром, который определяет поведение системы с точки зрения возможных неустойчивостей, является величина

$$\xi = \frac{\delta_E^2}{8\nu} \left(\frac{k_d^0}{D_s^0} \right) \left(\frac{\alpha E_0^2}{k_B T} + 1 \right), \quad (8.9)$$

где $\left(\frac{D_s^0}{k_d^0} \right) = l_D^2$ – квадрат длины поверхностной диффузии;

ν – отношение энергий активации растворения и адсорбции;

α – разность эффективной поляризуемости экранирующих частиц и частиц раствора.

Тем самым ξ связывает между собой характерные длины, толщину диффузного слоя (δ_E) и длину поверхностной диффузии (l_D), с энергетикой растворения и адсорбции. Приведенное уравнение (8.9) имеет универсальный характер, в явном виде в него не входят параметры кристаллической структуры металла, вязкости растворителя, поэтому может быть использовано для любых металлов и неводных растворителей.

Анализ всех величин, входящих в уравнение (8.9), для системы электрополирования никеля в ИЖ VmimNTf_2 дает следующие результаты:

1. *Напряженность электромагнитного поля (E_0)*. Для начала нужно определить соотношение плоского электрического поля с потенциалом электрополирования

$$E_0 = \frac{E'}{2\delta_E}, \quad (8.10)$$

где E' – разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения.

2. *Дебаевская длина (δ_E)*. Как уже было отмечено ранее, вопрос о строении двойного электрического слоя в ИЖ остается открытым. Из литературных данных [210,212,213], известно, что дебаевская длина в ИЖ может составлять приблизительно от 1 до 10 нм.

3. *Разность эффективной поляризуемости экранирующих частиц и частиц раствора (α)*. При высоких потенциалах анодной поляризации анионы ИЖ образуют плотный адсорбционный слой в приэлектродном пространстве [55]. Молекулы воды могут участвовать в образовании гельмгольцевского слоя и выступать в роли экранирующих молекул. Более того дипольные моменты (P) молекулы воды и аниона $\text{cis-}[\text{NTf}_2]^-$ близки по значению ($6,17 \cdot 10^{-30}$ и $1,03 \cdot 10^{-30}$ Дж/(В/м) [214], соответственно). По этой причине, вполне возможно, что в состав приэлектродного плотного слоя помимо анионов ИЖ входят также и молекулы воды. Здесь было выбрано значение дипольного момента аниона ИЖ для *cis*-изомера, так как, известно, что анионы $[\text{NTf}_2]^-$ на поверхности преимущественно находятся в виде *cis*-изомеров

[215,216,217], хотя транс-конформация $[\text{NTf}_2]^-$ энергетически более выгодна, чем цис-конформация [218].

Эффективная поляризуемость (α') может быть получена с помощью уравнения Ланжевена-Дебая

$$\alpha' = \alpha'_0 + \frac{P^2}{3k_B T}. \quad (8.11)$$

Разность эффективных поляризуемостей воды и анионов ИЖ (α) составила $1,70 \cdot 10^{-39}$ Дж/(В/м)² ($\alpha'_0(\text{H}_2\text{O}) = 1,60 \cdot 10^{-40}$ и $\alpha'_0([\text{NTf}_2]^-_{\text{цис}}) = 1,46 \cdot 10^{-39}$ Дж/(В/м)²[214]).

4. Длина поверхностной диффузии экранирующих молекул ($l_D = \sqrt{D_s^0 / k_d^0}$). Данная величина l_D характеризует расстояние, на которое молекула диффундирует по поверхности плоского анода за 1 секунду, и является функцией от E_0

$$\frac{D_s^0}{k_d^0} = \frac{D_s^*}{k_d^*} \exp\left(\beta \frac{\alpha E_0^2}{k_B T}\right), \quad (8.12)$$

где D_s – коэффициент поверхностной диффузии;

k_d – коэффициент десорбции;

β – положительный коэффициент ($\beta = 1$).

5. Отношение энергий активации растворения и адсорбции (ν). Эта величина характеризуется отношением двух безразмерных параметров B_1 и B_2 (приведенные энергии активации). Параметры B_1 и B_2 представляют собой восприимчивости скоростей растворения и адсорбции, соответственно, к изменениям поля

$$B_1 = \frac{\beta_r E_0}{2k_B T}, \quad (8.13)$$

$$B_2 = K_a^0(E_0) \frac{\alpha E_0^2}{k_B T}, \quad (8.14)$$

где $K_a^0 = K_a^* \exp\left(\frac{\alpha E_0^2}{2k_B T}\right)$ – равновесная константа для процесса адсорбции-десорбции.

Для того чтобы возникла неустойчивость в изначально плоской геометрии системы необходимо, чтобы механизм адсорбции доминировал по отношению к механизму растворения, т.е. чтобы скорость адсорбции была более восприимчива к электрическому полю, чем скорость растворения $\nu < 1$.

Согласно уравнениям (8.13) и (8.14) можно записать следующую зависимость величины ν от E_0

$$\nu(E_0) = \frac{B_1}{B_2} = \frac{\beta_r}{2\alpha E_0 K_a^0(E_0)} = \frac{\beta_r}{2\alpha E_0 K_a^*} \exp\left(-\frac{\alpha E_0^2}{2k_B T}\right). \quad (8.15)$$

Коэффициент пропорциональности β_r для большинства металлических анодов имеет размерность порядка 10^{-31} Дж/(В/м), для растворения металлов, под воздействием поля значение β_r предположительно равно $3,7 \cdot 10^{-31}$ Дж/(В/м) [207]. В литературе значение равновесной константы для процесса адсорбции-десорбции (K_a^*) воды на никеле не было найдено. Возможно, что оно близко к значению константы K_a^* для воды на активированном угле, равному 0,16 [219].

В работе [207] для удобства проведения анализа возникновения неустойчивости было выбрано фиксированное значение $\nu = 0,64$. В результате анализа был получен диапазон значений $0,57 < \xi < 0,68$, при которых возникают стабильные гексагональные структуры. Для других значений ν соответственно будет изменяться искомый диапазон значений ξ . Следует отметить, что этот результат получен из достаточно общей модели, применимой не только для конкретного эксперимента, что позволяет использовать значения $\nu = 0,64$ и определенный для этого значения диапазон ξ для исследуемой в настоящей работе системы.

Зная окно значений потенциала, при которых существуют гексагональные структуры на поверхности никеля при электрохимическом полировании в BmimNTf_2 , можно оценить неизвестные величины δ_E и l_D^* для данного случая. Результаты вычислений приведены в Таблице 19.

Таблица 19 – Значения величин, входящих в уравнения (8.9), (8.10) и (8.12), для электрохимического полирования никеля в «сухом» BmimNTf_2

ξ	$E', \text{В}$	ν	$T, \text{К}$	$\alpha, \text{Дж}/(\text{В}/\text{м})^2$	β	$\delta_E, \text{нм}$	$\sqrt{\frac{D_s^*}{k_d^*}}, \text{нм}$
0,8015	1,9	0,64	298	$1,70 \cdot 10^{-39}$	1	1	0,48
0,7457	2,4						
0,6825	2,8						
0,6455	3,0						
0,6258	3,1						
0,6056	3,2						
0,5847	3,3						

Толщина дебаевского слоя (δ_E) в BmimNTf_2 составила 1 нм, что согласуется с литературными данными [52,212,220]. Диффузионная длина (l_D^*) для молекул воды на

никелевом электроде составила 0,48 нм, естественные значения которой, как мы считаем, лежат в диапазоне $\sim 0,3-1$ нм. Стоит отметить, что найденному значению $\delta_E = 1$ нм соответствует диапазон значений ν , рассчитанных по уравнению (8.15) для области потенциалов 1,9-3,2 В, равный 0,25 – 0,59. Верхняя граница вычисленных значений ν совпадает с используемым при расчетах значением $\nu = 0,64$.

Таким образом, качественное соответствие наших результатов с результатами работы [207] для алюминия является еще одним аргументом к рассмотрению в данном случае ИЖ как разбавленного электролита.

8.2 Электрохимическое получение наночастиц оксидов никеля и титана

На основании экспериментальных данных, полученных в предыдущем разделе, можно предположить, что образование пленки, состоящей из нанотрубок оксидов металлов, происходит посредством образования на поверхности ячеистой структуры (наноструктурированной подложки) и в присутствии в электролите вспомогательных веществ, являющихся источником кислорода. Как известно, пропиленгликоль широко применяется в качестве добавки при анодном оксидировании, а также является нетоксичным и гигроскопичным.

Ранее было обнаружено, что при добавлении пропиленгликоля к BmimCl (1:1) на поверхности титана формируются нанотрубки (Рисунок 59), длина нанотрубок около 200 нм, внешний и внутренний диаметры – 50 и 20 нм, соответственно. Данные ЭДМА (Ti – 61-63; O – 24-27; C – 7-8; Cl – 4-5 ат. %) показали, что полученные нанотрубки представляют собой оксид титана TiO_2 .

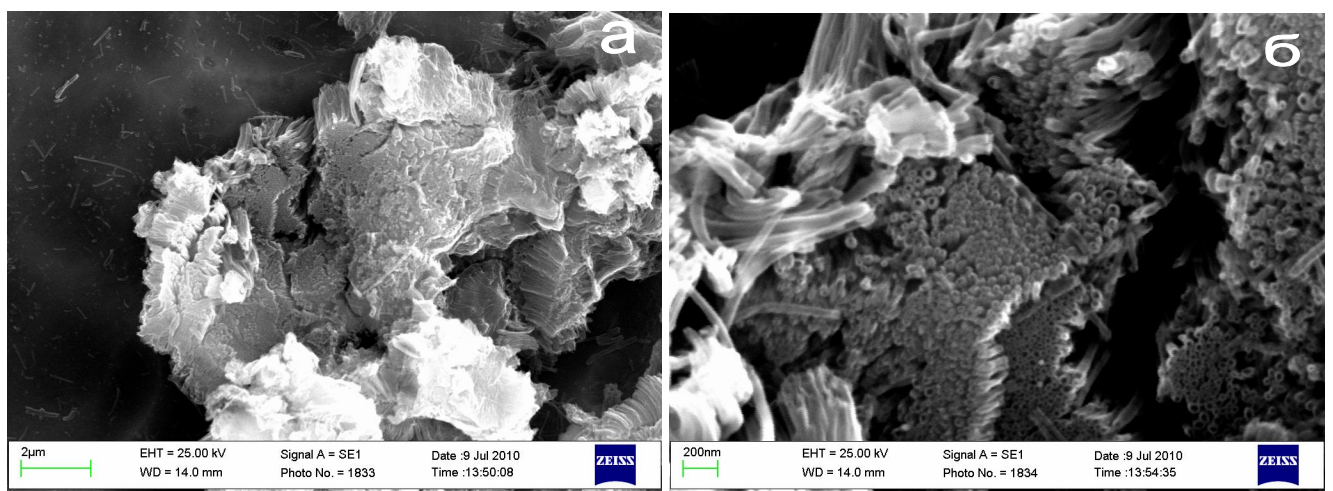


Рисунок 59 – Микроструктура поверхности титана после анодного воздействия при постоянном токе плотностью 5 mA/cm^2 в течение 20 мин в BmimCl в присутствии пропиленгликоля (1:1)

С целью получения более упорядоченного слоя оксидной пленки, состоящей из нанотрубок, никелевую пластинку с предварительно сформированной упорядоченной ячеистой структурой на поверхности помещали в раствор VmimCl -пропиленгликоль (1:1), и анодно поляризовали. Плотность тока варьировали в диапазоне от 2,5 до 7,5 mA/cm^2 , время воздействия составляло 50-1200 секунд. Наилучшие результаты были получены при $i = 7,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ и $t = 100\text{-}300 \text{ с}$ (Рисунок 60). Содержание на поверхности кислорода, согласно данным ЭДМА ($\text{Ni} - 55\text{-}78$; $\text{O} - 22\text{-}45 \text{ ат. \%}$), говорит об образовании на поверхности тонкого слоя оксида никеля.

Спирты могут адсорбироваться на поверхности через атом кислорода, и тогда в процессе их окисления будут получаться хемосорбированные частицы состава $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}]_{\text{ад}}$ и протоны. Если в адсорбции принимают участие атомы углерода, то тогда в процессе окисления сначала получают частицы состава $[\text{CH}_3\text{CHOH}]_{\text{ад}}$ и протоны. В последующих стадиях происходит окисление хемосорбированных частиц до углекислого газа [221]. В адсорбции гликолей также могут принимать участие атомы углерода, тогда при дальнейшем их окислении получается кислота, или может происходить деструктивный распад по C-C- связи. В этом случае продуктом окисления будет CO_2 [222].

Роль пропиленгликоля, по-видимому, сводится к получению воды *in situ* по реакции [223]

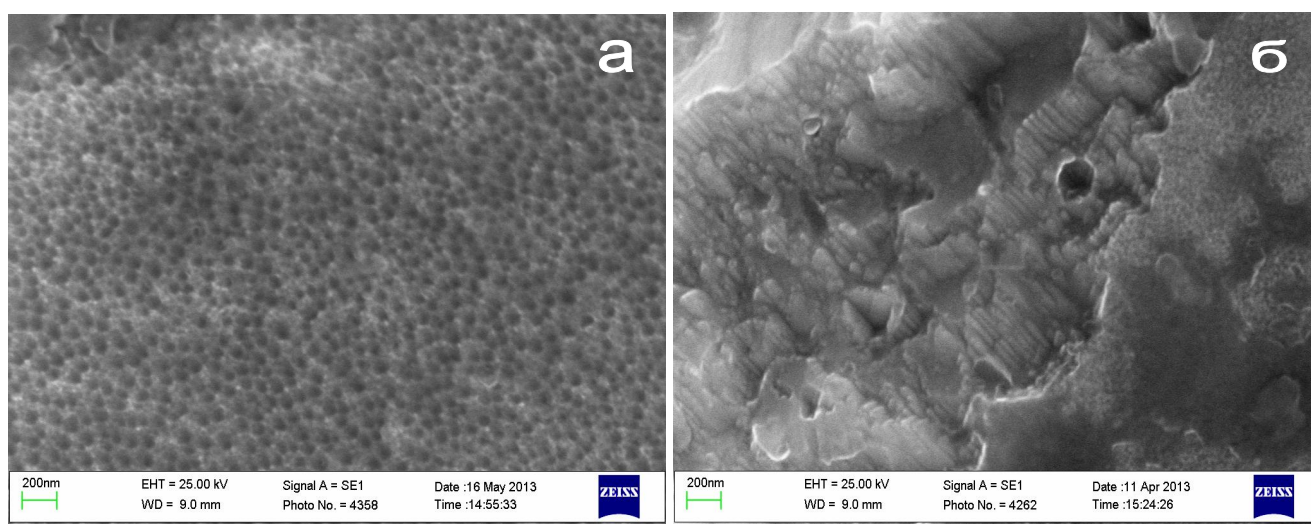
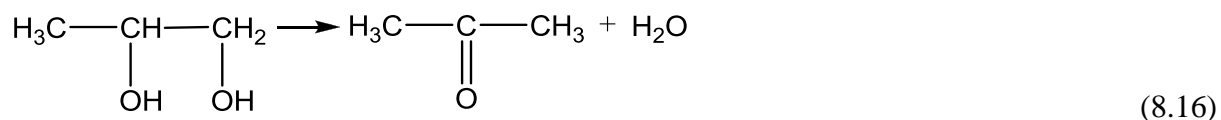


Рисунок 60 – Микроструктура поверхности никеля после анодного воздействия при постоянном токе плотностью 7,5 mA/cm^2 в течение 100 (а) и 300 (б) секунд в VmimCl в присутствии пропиленгликоля (1:1)

На Рисунке 60б видно, что стенки у соседних нанотрубок оксида никеля имеют между собой границу, но в случае с титаном (Рисунок 59б) разделение нанотрубок между собой более явное, наблюдаемое различие, вероятно, связано с природой металлов.

Анализ полученных результатов позволяет предположить следующие стадии формирования упорядоченных структур поверхности:

1. растворение поверхностного оксида и самого металла и «сглаживание» поверхности металла
2. полирование поверхности металла
3. формирование ячеек на поверхности металла при некоторых значениях потенциала, соответствующих критерию возникновения неустойчивости
4. рост наноксидов на границах сформировавшихся ячеек в условиях анодного электрохимического воздействия.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы условия и найдены оптимальные параметры электрохимического полирования нержавеющей стали, меди, никеля, титана в гидрофобных фторсодержащих ионных жидкостях. Наилучшие результаты получены при полировании металлических образцов в ионной жидкости VmimNTf_2 в гальваностатическом режиме (плотность тока 4-8 mA/cm^2 , время полирования 10-15 мин, температура 25°C).
2. Установлено, что кинетика электрохимического полирования платинированной платины в ИЖ подчиняется уравнению реакции первого порядка.
3. Впервые выявлен эффект ингибирования процесса электрохимической коррозии металлов водой в гидрофобной ионной жидкости VmimNTf_2 .
4. Установлены закономерности самоорганизации гексагональной структуры на поверхности никеля в гидрофобной ионной жидкости VmimNTf_2 . Определены условия формирования различных наноструктур на поверхности никеля, нержавеющей стали и титана в условиях электрохимического полирования в гидрофобных ионных жидкостях. Проведена оценка критерия формирования упорядоченной гексагональной ячеистой структуры на поверхности никеля при электрохимическом полировании в потенциостатическом режиме.
5. Показано, что состояние поверхности (наличие на поверхности электрода оксидных пленок) влияет на анодное поведение металла. Предложен механизм анодного растворения медного электрода с участием поверхностных оксидов CuO и Cu_2O .

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Химические соединения

Bmim	1-бутил-3-метилимидазолий
C _n mim	1-алкил-3-метилимидазолий
C _n mpip	1-метил-1-алкилпиперидиний
C _n mpy	3-метил-1-алкилпиридиний
C _n mpyr	1-алкил-1-метилпирролидиний
C ₄ py	1-бутилпиридиний
FAP	трис(пентафторэтил)трифторфосфат
Fc	ферроцен
NTf ₂	бис(трифторметилсульфонил)имид
TEA	триэтиламмоний
TMA	триметил-п-гексиламмоний
BTA	бензотриазол
ИЖ-1	1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имид (BmimNTf ₂)

Термины

NSO	естественное оксидное покрытие
АОА	анодированный оксид алюминия
АОТ	анодированный оксид титана
дэс	двойной электрический слой
ИЖ	ионные жидкости
ЦВА	циклическая вольтамперограмма
ЭХВ	электрохимически восстановленный
ЭХП	электрохимическое полирование

Методы исследования

РФА	рентгенофлуоресцентный анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РЭМ	растровая электронная микроскопия
ЭДМА	энергодисперсионный микроанализ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Walden P. Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze // Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg. – 1914. – V. 8. – P. 405-422.
2. Ionic liquids in chemical analysis / Ed. by Koel M. –CRC Press Taylor & Francis Group: USA, 2009. – P.1.
3. Wilkes J.S., Levisky J.A. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy, and Synthesis // Inorg. Chem. – 1982. – V. 21. – P. 1263-1264.
4. Wilkes J.S., Zaworotko M.J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids // Chem. Commun. – 1992. – V. 63. – P. 965-967.
5. Bonhote P., Dias A.-P. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35. – P. 1168-1178.
6. Davis J.H. Task-Specific Ionic Liquids // Chem. Lett. – 2004. – V. 33. – P. 1072-1077.
7. Jork. C., Kristen C. Tailor-made ionic liquids // J. Chem. Thermodyn. – 2005. – V. 37. – P. 537-558.
8. Galinski M., Lewandowski A. Ionic liquids as electrolytes // Electrochim. Acta. – 2006. – V. 51. – P. 5567-5580.
9. Every H.A., Bishop A.G. Ion diffusion in molten salt mixtures // Electrochim. Acta. – 2000. – V. 45. – P. 1279-1284.
10. Forsyth S.A., Batten S.R., Dai Q., MacFarlane D. Ionic Liquids Based on Imidazolium and Pyrrolidinium Salts of the Tricyanomethanide Anion // Aust. J. Chem. – 2004. – V. 57. – P. 121-124.
11. Yoshida Y., Baba O., Saito G. Ionic liquids based on dicyanamide anion: influence of structural variations in cationic structures on ionic conductivity // J. Phys. Chem. B. – 2007. – V. 111. – P. 4742-4749.
12. Every H.A., Bishop A.G., MacFarlane D. Transport properties in a family of dialkylimidazolium ionic liquids // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2004. – V. 6. – P. 1758-1765.
13. McEwen A.B., Ngo H.L. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications // J. Electrochem. Soc. – 1999. – V. 146. – P. 1687-1695.
14. Egashira M.; Okada S.; Yamaki J.-I. Effect of small cation addition on the conductivity of quaternary ammonium ionic liquids // Electrochim. Acta. – 2005. – V. 50. – P. 3708-3712.
15. MacFarlane D., Meakin P. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases // J. Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103. – P. 4164-4170.

16. Suarez P.A.Z., Consorti C.S. Electrochemical Behavior of Vitreous Glass Carbon and Platinum Electrodes in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoroacetate // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2002. – V. 13. – P. 106-109.
17. Giridhar P., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V. Electrochemical behavior of uranium(VI) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and thermal characterization of uranium oxide deposit // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 52. – P. 3006–3012.
18. Moganty S.S., Baltus R.E., Roy D. Electrochemical windows and impedance characteristics of [Bmim+][BF₄] and [Bdmim+][BF₄] ionic liquids at the surfaces of Au, Pt, Ta and glassy carbon electrodes // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – V. 483. – P. 90–94.
19. Suarez P.A.Z., Selbach V.M., Dullius J.E.L et al. Enlarged electrochemical window in dialkylimidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts // *Electrochim. Acta.* – 1997. – V. 42. – P. 2533–2535.
20. Herath M.B., Hickman T., Creager S.E., DesMarteau D.D. A new fluorinated anion for room-temperature ionic liquids // *J. Fluor. Chem.* – 2011. – V. 132. – P. 52–56.
21. Sun J., Forsyth M., MacFarlane D.R. Room-Temperature Molten Salts Based on the Quaternary Ammonium Ion // *J. Phys. Chem. B* – 1998. – V. 102. – P. 8858-8864.
22. Xiao L., Johnson K.E. Electrochemistry of 1-Butyl-3-methyl-1H-imidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150. – P. E307-E311.
23. Buzzeo M.C., Hardacre C., Compton R.G. Extended Electrochemical Windows Made Accessible by Room Temperature Ionic Liquid/Organic Solvent Electrolyte Systems // *ChemPhysChem.* – 2006. – V. 7. – P. 176-180.
24. Howlett P.C., Izgorodina E.I., Forsyth M., MacFarlane D.R. Electrochemistry at negative potentials in bis(trifluoromethanesulfonyl) amide ionic liquids // *Z Phys Chem.* – 2006. – V. 220. – P. 1483–1498.
25. Li Z., Du Z., Gu Y., Zhu L., Zhang X., Deng Y. Environmentally friendly and effective removal of Br⁻ and Cl⁻ impurities in hydrophilic ionic liquids by electrolysis and reaction // *Electrochem. Commun.* – 2006. – V. 8. – P. 1270-1274.
26. Villagran C., Banks C.E., Hardacre C., Compton R.G. Electroanalytical determination of trace chloride in room-temperature ionic liquids // *Anal. Chem.* – 2004. – V. 76. – P. 1998-2003.
27. Okoturo O.O., VanderNoot T.J. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids // *J. Electroanal. Chem.* – 2004. – V. 568. – P. 167-181.
28. Seddon K.R., Stark A., Torres M-J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – V. 72. – P. 2275-2287.
29. CRC Handbook of Chemistry and Physics [Электронный ресурс] / 76th Ed. by Lide D.R. – CRC Press, Boca Raton, FL, – 2005. – Режим доступа: <http://www.hbcprnetbase.com>.

30. Olivier-Bourbigou H., Magna L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions // *J. Mol. Cat. A: Chem.* – 2002. – V.182-183. – P. 419-437.
31. Dzyuba S.V., Bartsch R.A. Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids. // *ChemPhysChem.* – 2002. – V. 3. – P. 161-166.
32. Endress F., El Abedin S.Z. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – V. 8. – P. 2101-2116.
33. Zhang S., Sun N., He X. Physical properties of ionic liquids: database and evaluation // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2006. – V. 35. – P. 1475-1517.
34. Tokuda H., Hayamizu K., Ishii K., Susan M.A., Watanabe M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 6103–6110.
35. Wei D., Ivaska A. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors // *Anal. Chim. Acta.* – 2008. – V. 607. – P. 126-135.
36. Fitchett B.D., Rollins J.B., Conboy J.C. Interfacial Tension and Electrocapillary Measurements of the Room Temperature Ionic Liquid/Aqueous Interface // *Langmuir.* – 2005. – V. 21. – P. 12179-12186.
37. Freire M.G., Neves C.M., Carvalho P.J., Gardas R.M., Fernandes A.M., Marrucho I.M. Mutual Solubilities of Water and Hydrophobic Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 13082-13089.
38. O'Mahony A.M., Silvester D.S., Aldous L., Hardacre C., Compton R.G. Effect of water on the electrochemical window and potential limits of room-temperature ionic liquids // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – V. 53. – P. 2884-2891.
39. Moreno M., Castiglione F., Mele A., Pasqui C., Raos G. Interaction of Water with the Model Ionic Liquid [bmim][BF₄]: Molecular Dynamics Simulations and Comparison with NMR Data // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – P. 7826-7836.
40. Rollet A.L., Porion P., Vaultier M., Billard I., Deschamps M., Bessada C., Jouvensal L. Anomalous Diffusion of Water in [BMIM][TFSI] Room-Temperature Ionic Liquid // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 11888-11891.
41. Wang Y., Li H., Han S. A theoretical investigation of the interactions between water molecules and ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 24646-24651.
42. Klahn M., Stuber C., Seduraman A., Wu P. What Determines the Miscibility of Ionic Liquids with Water? Identification of the Underlying Factors to Enable a Straightforward Prediction // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 114. – P. 2856-2868.

43. Tran C.D., De Paoli Lacerda S.H., Oliveira D. Absorption of water by room-temperature ionic liquids: effect of anions on concentration and state of water // *Appl. Spectrosc.* – 2003. – V. 57. – P. 152-157.
44. Di Francesco F., Calisi N., Creatini M., Melai B., Salvo S. Water sorption by anhydrous ionic liquids // *Green Chem.* – 2011. – V. 13. – P. 1712-1717.
45. Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M., Willauer H.D., Broker G.A., Rogers R.D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation // *Green Chem.* – 2001. – V. 3. – P. 156-164.
46. De Andrade J., Boes E.S., Stassen H. Computational Study of Room Temperature Molten Salts Composed by 1-Alkyl-3-methylimidazolium Cations-Force-Field Proposal and Validation // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 13344-13351.
47. Crowhurst L., Lancaster N.L., Arlandis J.M.P., Welton T. Manipulating Solute Nucleophilicity with Room Temperature Ionic Liquids // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 11549–11555.
48. Ray A. Solvophobic Interactions and Micelle Formation in Structure Forming Nonaqueous Solvents // *Nature.* – 1971. – V. 231. – P. 313-315.
49. Hayes R., Warr G.G., Atkin R. At the interface: solvation and designing ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – P. 1709-1723.
50. Kornyshev A.A. Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change? // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 5545-5557.
51. Feng G., Zhang J.S., Qiao R. Microstructure and Capacitance of the Electrical Double Layers at the Interface of Ionic Liquids and Planar Electrodes // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 4549-4559.
52. Oldham K.B. A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface // *J. Electroanal. Chem.* – 2008. – V. 613. – P. 131-138.
53. Fedorov M.V., Kornyshev A.A. Ionic Liquid Near a Charged Wall: Structure and Capacitance of Electrical Double Layer // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – P. 11868-11872.
54. Bazant M.Z., Storey B.D., Kornyshev A.A. Double layer in ionic liquids: Overscreening versus crowding // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 106. – P. 046102-(1-4).
55. Georgi N., Kornyshev A.A., Fedorov M.V. The anatomy of the double layer and capacitance in ionic liquids with anisotropic ions: Electrostriction vs. lattice saturation // *J. Electroanal. Chem.* – 2010. – V. 649. – P. 261-267.
56. Su Y.Z., Fu Y.C., Yan J.W., Chen Z.B., Mao B.W. Double Layer of Au(100)/Ionic Liquid Interface And Its Stability in Imidazolium-Based Ionic Liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 5148-5151.

57. Lockett V., Sedev R., Ralston J., Horne M., Rodopoulos T. Differential capacitance of the electrical double layer in imidazolium-based ionic liquids: influence of potential, cation size, and temperature // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 7486-7495.
58. Islam M.M., Alam M.T., Ohsaka T. Electrical Double-Layer Structure in Ionic Liquids: A Corroboration of the Theoretical Model by Experimental Results // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 16568-16574.
59. Alam M.T., Islam M.M., Okajima T., Ohsaka T. Capacitance Measurements in a Series of Room-Temperature Ionic Liquids at Glassy Carbon and Gold Electrode Interfaces // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 16600-16608.
60. Valleau J.P., Torrie G.M. The electrical double layer. III. Modified Gouy-Chapman theory with unequal ion sizes // *J. Chem. Phys.* – 1982. – V. 76. – P. 4623-4630.
61. Fedorov M.V., Georgi N., Kornyshev A.A. Double layer in ionic liquids: The nature of the camel shape of capacitance // *Electrochem. Commun.* – 2010. – V. 12. – P. 296-299.
62. Lockett V., Sedev R., Harmer S., Ralston J., Horne M., Rodopoulos T. Orientation and Mutual Location of Ions at the Surface of Ionic Liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – P. 13816-13827.
63. Li H., Endres F., Atkin R. Effect of alkyl chain length and anion species on the interfacial nanostructure of ionic liquids at the Au(111)-ionic liquid interface as a function of potential // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 14624-14633.
64. Islam M.M., Alam M.T., Okajima T., Ohsaka T. Electrical Double Layer Structure in Ionic Liquids: An Understanding of the Unusual Capacitance-Potential Curve at a Nonmetallic Electrode // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 3386-3389.
65. Trulsson M., Algotsson J., Forsman J. Woodward C.E. Differential Capacitance of Room Temperature Ionic Liquids: the Role of Dispersion Forces // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2010. – V. 1. – P. 1191-1195.
66. Vatamanu J., Borodin O., Smith G.D. Molecular dynamics simulations of atomically flat and nanoporous electrodes with a molten salt electrolyte // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 12. – P. 170-182.
67. Adelkhani H., Nasoodi S., Jafari A.H. A study of the Morphology and Optical Properties of Electropolished Aluminum in the Vis-IR region // *J. Electrochem. Sci.* – 2009. – V. 4. – P. 238-246.
68. Lin C.C., Hu C.C. Electropolishing of 304 stainless steel: Surface roughness control using experimental design strategies and a summarized electropolishing model // *Electrochim. Acta.* – 2008. – V. 53. – P. 3356-3363.

69. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов / под. ред. П.М. Вячеславова. – 5-е изд., перепаб. и доп. Л.: Машиностроение, 1983. – 101 с.
70. Jacquet P.A. Electrolytic Method for obtaining Bright Copper Surfaces // Nature. – 1935. – V. 135. – P. 1076-1076.
71. Elmore W.C. Electrolytic Polishing // J. Appl. Phys. – 1939. – V. 10. – P. 724-727.
72. Хор Т.П. Возникновение и нарушение пассивного состояния металлов // Защита металлов. – 1967. – Т. 3. – С. 20-33.
73. Колотыркин Я.М. К вопросу о механизме анодного растворения металлов в условиях пассивности // Сер.хим.наук. – 1959. – №5. – С. 9-22.
74. Wagner C. Contribution to the Theory of Electropolishing // J. Electrochem. Soc. – 1954. – V. 101. – P.225-228
75. Shivareddy S., Bae S.E., Brankovic S.R. Cu Surface Morphology Evolution during Electropolishing // Electrochem. Solid State Lett. – 2008. – V. 11. – P. D13-D17.
76. Tian H., Reece C.E. Detailed Nb Surface Morphology Evolution During Electropolishing For SRF Cavity Production // Proceedings, 15th International Conference, SRF2011, Chicago, USA, – 2011. – ТНРО038. – Режим доступа:
<http://accelconf.web.cern.ch/accelconf/SRF2011/papers/thpo038.pdf>
77. Aylward J.R., Whitener E.M. Dissolution of Zirconium in HCl-Methanol // J. Electrochem. Soc. – 1962. – V. 109. – P. 87-91.
78. Berlouis L.E.A., Schiffrin D.J. Mass transfer effects in the electropolishing of metals // Trans. Inst. Met. Finish. – 1985. – V. 63. – P. 52-55.
79. Alanis I.L., Schiffrin D.J. The Influence of Mass Transfer on the Mechanism of Electropolishing of Nickel in Aqueous Sulphuric Acid // Electrochim. Acta. – 1979. – V. 27. – P. 837-845.
80. Pietrowski O., Madore C., Landolt D. The Mechanism of Electropolishing of Titanium in Methanol-Sulfuric Acid Electrolytes // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145. – P. 2362-2369.
81. IONMET. New Ionic Liquid Solvent Technology to Transform Metal Finishing. URL: www.eipc.org/ionmet/ (дата обращения 20.05.2011)
82. Scionix. URL: <http://www.scionix.co.uk/> (дата обращения 20.05.2011)
83. Abbott A. et al. Ionic liquids and their use // Patent US № 0097755. 2004.
84. Abbott A. et al. Ionic liquids and their use // Patent US № 7196221. 2007.
85. Palmieri V., Mondin G., Rampazzo V., Rizzetto D., Rupp V., Stivanello F. et al. Niobium Electropolishing by Ionic Liquids: What Are The Naked Facts? // Proceedings, 14th International Conference, SRF2009, Berlin, Germany, – 2009. – ТНОААU03. – Режим доступа:
<http://srf2009.bessy.de/papers/thoaaau03.pdf>

86. Abdel-Fattah T.M., Loftis J.D. Surface Characterization of High Purity Metals of Silver and Nickel Electropolished with an Ionic Liquid // *ECS Trans.* – 2010. – V. 25. – P. 57-61.
87. Uda T., Tsuchimoto K., Nakagawa H., Murase K., Nose Yo., Awakura Ya. Electrochemical Polishing of Metallic Titanium in Ionic Liquid // *Mater. Trans.* – 2011. – V. 52. – P. 2061-2066.
88. Тегарт В. Электролитическое и химическое полирование металлов / под. ред. П.В. Щиголева. – М.: ИЛ, 1957. – 180 с.
89. Abbott A.P., Capper G. Voltammetric and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 51. – P. 4420-4425.
90. Abbott A. P., Capper G. Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterisation using SEM and atomic force microscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – V. 8. – P. 4214-4221.
91. Abbott A. et al. Ionic liquids and their use as solvents // Patent US № 7183433. 2007.
92. Гришина Е.П., Раменская Л.М., Владимирова Т.В., Пименова А.М. Кинетика анодного окисления меди в ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолия бромиде // *Журн. Прикл. химии.* – 2007. – Т.80, № 2. – С. 249-252.
93. Sathyamoorthi S., Velayutham D., Suryanarayanan V., Noel M. Voltammetric investigations on the transition between dissolution, passivation and deposition characteristics of Ni, Cu and their alloys in fluorine based ionic liquid // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56. – P. 7012-7021.
94. Aldous L., Silvester D.S., Villagran C., Pitner W., Compton R.G., Lagunas M.C., Hardacre C. Electrochemical studies of gold and chloride in ionic liquids // *New J. Chem.* – 2006. – V. 30. – P. 1576-1583.
95. Abbas Q., Binder L. Anodic dissolution of refractory metals in choline chloride based binary mixtures // *ECS Trans.* – 2011. – V. 33, no. 30. – P. 57-67.
96. Sasaki I., Murase K., Ichii T., Uchimoto Y., Sugimura H. Anodic Dissolution Behavior of Magnesium in Hydrophobic Ionic Liquids // *ECS Trans.* – 2011. – V. 33, no. 27. – P. 65-70.
97. Murase K., Sasaki I., Kitada A., Uchimoto Y., Ichii T., Sugimura H. Enhanced Anodic Dissolution of Magnesium in Quaternary-Ammonium-Based Ionic Liquid Containing a Small Amount of Water // *J. Electrochem. Soc.* – 2013. – V. 160. – P. D453-D458.
98. Endres F., Schweizer A. The electrodeposition of copper on Au(111) and on HOPG from the 66/34 mol% aluminium chloride/1-butyl-3-methylimidazolium chloride room temperature molten salt: an EC-STM study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – V. 2. – P. 5455-5462.
99. El Abedin S.Z., Saad A.Y., Farag H.K., Borisenko N., Liu Q.X., Endres F. Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air- and water-stable ionic liquid at variable temperatures // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 52. – P. 2746-2754.

100. Murase K., Nitta K., Hirato T., Awakura Y. Electrochemical behavior of copper in trimethyl-n-hexylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide, an ammonium imide-type room temperature molten salt // *J. Appl. Electrochem.* – 2001. – V. 31. – P. 1089–1094.
101. Qui F., Taylor A.W., Men S., Villar-Garcia I.J., Licence P. An ultra high vacuum-spectroelectrochemical study of the dissolution of copper in the ionic liquid (N-methylacetate)-4-picolinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide // *Phys. Chem. Chem.Phys.* – 2010. – V. 12. – P. 1982–1990.
102. Perissi I., Bardi U., Caporali S., Lavacchi A. High temperature corrosion properties of ionic liquids // *Corros. Sci.* – 2006. – V. 48. – P. 2349-2362.
103. Uerdingen M., Treber C., Balsler M., Shmitt G., Werner C. Corrosion behaviour of ionic liquids // *Green Chem.* – 2005. – V. 7. – P. 321-325.
104. Reddy R.G., Zhang Z., Arenas M.F., Blake D.M. Thermal stability and corrosivity evaluations of ionic liquids as thermal energy storage media // *High. Temp. Mater. Process.* – 2003. – V. 22. – P. 87-94.
105. Bermudez M.-D., Jimenez A.-E., Martinez-Nicolas G. Study of surface interactions of ionic liquids with aluminium alloys in corrosion and erosion–corrosion processes // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 7295-7302.
106. Shkurankov A., El Abedin S. Z., Endres F. AFM-assisted investigation of the corrosion behaviour of magnesium and AZ91 alloys in an ionic liquid with varying water content // *Aust. J. Chem.* – 2007. – V. 60. – P. 35-42.
107. Greyson E.C., Babayan Y., Odom T.W. Directed Growth of Ordered Arrays of Small Diameter ZnO Nanowires // *Adv. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 1348-1352.
108. Wang X., Summers C.J., Wang Z.L. Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays // *Nano Lett.* – 2004. – V. 4. – P. 423-426.
109. Albrecht M., Ganesan S., Rettner C.T., Moser A., Best M.E., White R.L., Terris B.D. Patterned perpendicular and longitudinal media: A magnetic recording study // *IEEE Trans. Magn.* – 2003. – V. 39. – P. 2323-2325.
110. Braun P.V., Wiltzius P. Electrochemically grown photonic crystals // *Nature.* – 1999. – V. 402. – P. 603-604.
111. Haes A.J., Hall W.P., Chang L., Klein W.L., Van Duyne R.P. A localized surface Plasmon resonance biosensors: First steps toward an assay for Alzheimer's disease // *Nano Lett.* – 2004. – V. 4. – P. 1029-1034.
112. Hoar T.P., Mott N.F. A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1959. – V. 9. – P. 97-99.

113. Heber K.V. Studies on porous Al₂O₃ growth – I. Physical model // *Electrochim. Acta.* – 1978. – V. 23. – P. 127-133.
114. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // *Science.* – 1995. – V. 268. – P. 1466-1468.
115. Masuda H., Yosuya M., Ishida M. Spatially selective metal deposition into a pore-array structure of anodic porous alumina using a microelectrode // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 37. – P. 1090-1092.
116. Macak J.M, Tsuchiya H., Taveira L. et al. Smooth anodic TiO₂ nanotubes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 7463-7465.
117. Keller F., Hunter M.S., Robinson D.L. Structural features of oxide coatings on aluminum // *J. Electrochem. Soc.* – 1953. – V. 100. – P. 411-419.
118. O’Sullivan J.P., Wood G.C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1970. – V. 317. – P. 511-543.
119. Bandyopadhyay S., Miller A.E., Chang H.C., et al. Electrochemically assembled quasi-periodic quantum dot arrays // *Nanotechnology.* – 1996. – V. 7. – P. 360-371.
120. Singh G.K., Golovin A.A., Aranson I.S. Formation of self-organized nanoscale porous structures in anodic aluminum oxide // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. 205422-(1-12).
121. Воробьева А.И., Уткина Е.А., Ходин А.А. Исследование механизма самоорганизации при формировании самоупорядоченной структуры пористого анодного оксида алюминия // *Микроэлектроника.* – 2007. – Т. 36. №6. – С. 437-445.
122. Jessensky O., Müller F., Gosele U. Self organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 72. – P. 1173-1175.
123. Su Z.X., Zhou W.Z. Formation mechanism of porous anodic aluminium and titanium oxides // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 3663–3667.
124. Garcia-Vergara S.J., Iglesias-Rubianes L., Blanco-Pinzon C.E., et al. Mechanical instability and pore generation in anodic alumina // *Proc. R. Soc. A.* – 2006. – V. 462. – P. 2345-2358.
125. Skeldon P., Shimizu K., Thompson G.E., et al. Barrier-type anodic films on aluminium in aqueous borate solutions: I. Film density and stopping power of anodic alumina for alpha particles // *Surf. Interface Anal.* – 1983. – V. 5. – P. 247-251.
126. Li A.P., Muller F., Birner A., et al. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 84. – P. 6023–6026.
127. Su Z.X., Hahner G., Zhou W.Z. Investigation of the pore formation in anodic aluminium oxide // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V.18. – P. 5787-5795.

128. Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M., et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications // *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* – 2006. – V. 90. – P. 2011-2075.
129. Macak J.M., Tsuchiya H., Schmuki P. High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44. – P. 2100-2102.
130. Taveira L.V., Macak J.M., Tsuchiya H., et al. Initiation and growth of self-organized TiO₂ nanotubes anodically formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152. – P. B405-B410.
131. Gilo M., Croitoru N. Study of HfO₂ films prepared by ion-assisted deposition using a gridless end-hall ion source // *Thin Solid Films.* – 1999. – V. 350. – P. 203-208.
132. Tsuchiya H., Schmuki P. Self-organized high aspect ratio porous hafnium oxide prepared by electrochemical anodization // *Electrochemistry Communications.* – 2005. – V. 7. – P. 49-52.
133. Ohtaki M., Peng J., Eguchi K., et al. Oxygen sensing properties of Ti-doped Nb₂O₅ // *Sens. Actuator B-Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 495-496.
134. Hutching G.H., Taylor S.H. Designing oxidation catalysts // *Catal. Today.* – 1999. – V. 49. – P. 105-113.
135. Aagard R.I. Optical waveguide characteristics of reactive dc-sputtered niobium pentoxide films // *Appl. Phys. Lett.* – 1975. – V. 27. – P. 605-607.
136. Ohtani B., Iwai K., Nishimoto S., et al. Electrochromism of niobium oxide thin films prepared by the sol-gel process // *J. Electrochem. Soc.* – 1994. – V. 141. – P. 2439-2442.
137. D'alkaine C.V., De Souza L.M.M., Nart F.C. The anodic behaviour of niobium – I. The state of the art // *Corros. Sci.* – 1993. – V. 34. – P. 109-115.
138. Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., et al. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium // *Electrochem. Commun.* – 2005. – V. 7. – P. 97-100.
139. Kawasaki H., Namba J., Iwatsuji K., et al. NO_x gas sensing properties of tungsten oxide thin films synthesized by pulsed laser deposition method // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – V. 197-198. – P. 547-551.
140. Choi J., Lim J.H., Lee J., et al. Porous niobium oxide films prepared by anodization–annealing–anodization // *Nanotechnology.* – 2007. – V. 18. 055603 (6pp).
141. Zhao J.L., Wang X.X., Xu R.Q., et al. Preparation and growth mechanism of niobium oxide microcones by the anodization method // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2007. – V. 10. – P. C31-C33.
142. Masuda Y., Wakamatsu S., Koumoto K. Site-selective deposition and micropatterning of tantalum oxide thin films using a monolayer // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 24. – P. 301-307.

143. Vermilea D.A. Ionic conductivity of anodic films at high field strengths: transient behavior // *J. Electrochem. Soc.* – 1957. – V. 104. – P. 427-433.
144. Sieber I., Kannan B., Schmuki P. Self-assembled porous tantalum oxide prepared in H₂SO₄/HF electrolytes // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2005. – V. 8. – P. J10-J12.
145. Sieber I.V., Schmuki P. Porous tantalum oxide prepared by electrochemical anodic oxidation // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152. – P. C639-C644.
146. Badilescu S., Ashrit P.V. Study of sol–gel prepared nanostructured WO₃ thin films and composites for electrochromic applications // *Solid State Ionics.* – 2003. – V. 158. – P. 187-197.
147. Ord J.L., De Smet D.J. Anodic oxidation of tungsten in non-aqueous electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – V. 139. – P. 359-363.
148. Mukherjee N., Paulose M., Varghese O.K., et al. Fabrication of nanoporous tungsten oxide by galvanostatic anodization // *J. Mater. Res.* – 2003. – V. 18. – P. 2296-2299.
149. Tsuchiya H., Macak J.M., Sieber I., et al. Self-organized porous WO₃ formed in NaF electrolytes // *Electrochem. Commun.* – 2005. – V. 7. – P. 295-298.
150. Berger S., Tsuchiya H., Ghicov A., et al. High photocurrent conversion efficiency in self-organized porous WO₃ // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P. 203119-(1-3).
151. De Tacconi N.R., Chenthamarakshan C.R., Yogeewaran G., et al. Nanoporous TiO₂ and WO₃ films by anodization of titanium and tungsten substrates: influence of process variables on morphology and photoelectrochemical response // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 25347-25355.
152. Yamaguchi T. Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support // *Catal. Today.* – 1994. – V. 20. – P. 199-217.
153. Ploc R.A., Miller M.A. Transmission and scanning electron microscopy of oxides anodically formed on zircaloy-2 // *J. Nucl. Mater.* – 1977. – V. 64. – P. 71-85.
154. Tsuchiya H., Macak J.M., Sieber I., et al. Self-organized high-aspect-ratio nanoporous zirconium oxides prepared by electrochemical anodization // *Small.* – 2005. – V. 1. – P. 722-725.
155. Tsuchiya H., Schmuki P. Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H₂SO₄/NH₄F electrolytes // *Electrochem. Commun.* – 2004. – V. 6. – P. 1131-1134.
156. Richter K., Campbell P.S., Baecker T., Schimitzek A., Yaprak D., Mudring A-V. Ionic liquids for the synthesis of metal nanoparticles // *Phys. Status Solidi B.* – 2013. – V. 250. – P. 1152-1164.
157. Shen X., Chen Q., Zhang J., Fu P. Supramolecular Structure in the Presence of Ionic Liquids / Chapter 19. Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches / Ed. by Kokorin A.. Intech, Croatia. – 2011. P. 427-484.

158. Cooper E.R., Andrews C.D., Wheatley P.S., Webb P.B., Morris R.E. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues // *Nature*. – 2004. – V. 430. – P. 1012-1016.
159. Gutel T., Santini C.C., Philippot K., Padua A., Pelzer K., Chaudret B., Chauvin Y., Basset J.M. Organized 3D-alkyl imidazolium ionic liquids could be used to control the size of in situ generated ruthenium nanoparticles? // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 3624-3631.
160. Yang L.X., Zhu Y.J., Wang W.W., Tong H., Ruan M.L. Synthesis and formation mechanism of nanoneedles and nanorods of manganese oxide octahedral molecular sieve using an ionic liquid // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 6609-6614.
161. Jacob D.S., Genish I., Klein L., Gedanken A. Carbon-Coated Core Shell Structured Copper and Nickel Nanoparticles Synthesized in an Ionic Liquid // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 17711-17714.
162. Abbott A.P., Barron J.C., Frisch G., Gurman S., Ryder K.S., Silva A.F. Double layer effects on metal nucleation in deep eutectic solvents // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 13. – P. 10224-10231.
163. Eiden P., Liu Q., El Abedin S.Z., Endres F., Krossing I. An experimental and theoretical study of the aluminium species present in mixtures of AlCl_3 with the ionic liquids [BMP]Tf₂N and [EMIm]Tf₂N // *Chem. Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 3426-3434.
164. Wei Y.M., Fu Y.C., Yan J.W., Sun C.F., Shi Z., et al. Growth and shape-ordering of iron nanostructures on Au single crystalline electrodes in an ionic liquid: a paradigm of magnetostatic coupling // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 8152-8157.
165. Hsieh Y-T., Leong T-I., Huang C-C., Yeh C-S., Sun I-W. Direct template-free electrochemical growth of hexagonal CuSn tubes from an ionic liquid // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 484-486.
166. Yang J.M., Hsieh Y.T., Zhuang D.X., Sun I.W. Direct electrodeposition of FeCoZn wire arrays from a zinc chloride-based ionic liquid // *Electrochem. Commun.* – 2011. – V. 13. – P. 1178–1181.
167. Suarez P.A.Z., Einloft S., Dullius J.E.L., Souza R.F., Dupont J. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium cation // *J. Chim. Phys.* – 1998. – V. 95. – P. 1626-1639.
168. Holbrey J.D., Seddon K.R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates: Ionic liquids and ionic liquid crystals // *J. Chem. Soc. Dalton Tran.* – 1999. – V. 13. – P. 2133-2140.
169. Domanska U., Bogel-Lukasik E., Bogel-Lukasik R. 1-Octanol/Water Partition Coefficients of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Chloride // *Chem. Eur. J.* – 2003. – V. 9. – P. 3033-3041.

170. Ropel L., Belveze L.S., Aki S.N. Octanol-water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids // *Green. Chem.* – 2005. – V. 7. – P. 83-90.
171. Методические разработки к спецкурсу по электрохимическим методам изучения каталитических процессов / под ред. Г.Д. Вовченко. – М.: МГУ, 1984. – С.39.
172. Ерофеев Б.В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ // *Докл. Акад. Наук СССР.* – 1946. – Т.52. №6. – С.515-518.
173. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / под ред. К.В. Астахова. – М: ИЛ, 1954. – 400 с.
174. Freire M.G., Neves C.M., Marrucho I.M., Coutinho J., Fernandes A.M. Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. A.* – 2010. – V. 114. – P. 3744-3749.
175. Taubert A. Heavy elements in Ionic Liquids // *Top. Curr. Chem.* – 2009. – V. 290. – P. 127-159.
176. Endres F. Electrodeposition of a thin germanium film on gold from a room temperature ionic liquid // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – P. 3165-3174.
177. Справочник по электрохимии / под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. – С. 173.
178. Billard I., Mekki S., Gaillard C. Eu^{III} Luminescence in a Hygroscopic Ionic Liquid: Effect of Water and Evidence for a Complexation Process // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – V. 23. – P. 1190-1197.
179. ГОСТ 9.301-86 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. – М.: СТАНДАРТИНФОРМ, 2010. – С. 2.
180. Ушакова Е.Ю., Тутукина Н.М., Маршаков И.К. Питтинговая коррозия меди и механизм ее инициирования в карбонатно-бикарбонатных растворах // *Защита металлов.* – 1991. – Т. 27. – С. 934-939.
181. Chandrasekaran M., Noel M., Krishnan V. The use of BF₄⁻ as the supporting electrolyte anion in voltammetric studies on carbon electrodes - a cautionary note // *Talanta.* – 1990. – V. 37. – P. 695-699.
182. Vignal V., Roux J.C., Flandrois S., Fevrier A. Nanoscopic studies of stainless steel electro-polishing // *Corros. Sci.* – 2000. – V. 42. – P. 1041-1053.
183. Magaino S. Corrosion rate of copper rotating-disc-electrode in simulated acid rain // *Electrochim. Acta.* – 1997. – V. 42. – P. 377-382.
184. Feng Y., Teo W.K., Siow K.S., Tan K.L., Hsieh A.K. The corrosion behaviour of copper in neutral tap water. Part I: Corrosion mechanisms // *Corros. Sci.* – 1996. – V. 38. – P. 369-385.
185. Feng Y., Teo W.K., Siow K.S., Hsieh A.K. The corrosion behaviour of copper in neutral tap water. Part II: Determination of corrosion rates // *Corros. Sci.* – 1996. – V. 38. – P. 387-395.

186. Молодов А.И., Лосев В.В. Закономерности образования низковалентных промежуточных частиц при стадийном электродном процессе разряда-ионизации металла // Итоги науки. Электрохимия. – 1971. – Т. 7. – С. 65-113.
187. Молодов А.И. Кинетика быстрой первой стадии ионизации металлов // Защита металлов. – 1991. – Т. 27. – С. 552-560.
188. Klunker J., Schafer W. Anodic behavior of copper in acetonitrile: the influence of carbon dioxide and dimethylamine // J. Electroanal. Chem. – 1999. – V. 466. – P. 107-116.
189. Kawakita J., Kobayashi K. Anodic polarization behavior of copper in propylene carbonate // J. Power Sources. – 2001. – V. 101. – P. 47-52.
190. Chen P.Y., Sun I.W. Electrochemical study of copper in a basic 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride tetrafluoroborate room temperature molten salt // Electrochim. Acta. – 1999. – V. 45. – P. 441-450.
191. Hussey C.L., King L.A., Carpio R.A. The Electrochemistry of Copper in a Room Temperature Acidic Chloroaluminate Melt // J. Electrochem. Soc. – 1979. – V. 126. – P. 1029-1034.
192. Murase K., Nitta K., Hirato T., Awakura. Electrochemical behaviour of copper in trimethyl-n-hexylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide, an ammonium imide-type room temperature molten salt // J. Appl. Electrochem. – 2001. – V. 31. – P. 1089-1094.
193. Ванюков Л.В., Кабанов Б.Н. Электрохимическое исследование пассивного железа // Журн. физ. химии. – 1954. – Т. 28, №6. – С. 1025-1035.
194. Ismail A.S., El Abedin S.Z., Hofft O., Endres F. Unexpected decomposition of the bis(trifluoromethylsulfonyl)amide anion during electrochemical copper oxidation in an ionic liquid // Electrochem. Commun. – 2010. – V. 12. – P. 909-911.
195. David O.C., Zarca G., Gorri D., Urtiaga A., Ortiz I. On the improved absorption of carbon monoxide in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chlorocuprate // Sep. Pur. Tech. – 2012. – V. 97. – P.65-72.
196. Scendo M., Uznanska J. The Effect of Ionic Liquids on the Corrosion Inhibition of Copper in Acidic Chloride Solutions // Int. J. Corros. – 2011. – V. 2011. ID. 718626(13pp).
197. Sherif E.M., Park S.-M. Effects of 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions // Electrochim. Acta. – 2006. – V. 51. – P. 6556–6562.
198. Maiti A. Kumar A., Rogers R.D. Water-clustering in hygroscopic ionic liquids—an implicit solvent analysis // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – V. 14. – P. 5139-5146.
199. Neergat M., Weisbrod K.R. Electrodissolution of 304 stainless steel in neutral electrolytes for surface decontamination applications // Corros. Sci. – 2011. – V. 53. – P. 3983–3990.

200. Nockemann P., Thijs B., Pittois S., Thoen J., Glorieux C., Van Hecke K., Van Meervelt L., Kirchner B., Binnemans K. Task-Specific Ionic Liquid for Solubilizing Metal Oxides // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 20978-20992.
201. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., McKenzie K.J., Obi S.U. Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – V. 51. – P. 1280-1282.
202. Nakamura M., Ito M. Ring hexamer like cluster molecules of water formed on a Ni(111) surface // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 384. – P. 256-261.
203. Chandra A. On the Mechanism of Niobium Electropolishing: thesis... master of Science / Ashwini Chandra. – Ohio, USA, 2012. – 132pp.
204. Silvester D.S., Aldous L., Hardacre C., Compton R.G. An Electrochemical Study of the Oxidation of Hydrogen at Platinum Electrodes in Several Room Temperature Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 5000-5007.
205. Katase T., Imashuku S., Murase K., Hirato T., Awakura Y. Water content and related physical properties of aliphatic quaternary ammonium imide-type ionic liquid containing metal ions // *Sci. Tech. Adv. Mater.* – 2006. – V. 7. – P. 502-510.
206. Ricker R.E., Miller A.E., Yue D.-F., Banerjee G., Bandyopadhyay S. Nanofabrication of a Quantum Dot Array: Atomic Force Microscopy of Electropolished Aluminum // *J. Electron. Mater.* – 1996. – V. 25. – P. 1585-1592.
207. Yuzhakov V.V., Chang H-C., Miller A.E. Pattern formation during electropolishing // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56. – P. 12608-12624.
208. Yuzhakov V.V., Takhistov P.V., Miller A.E., Chang H-C. Pattern selection during electropolishing due to double-layer effects // *Chaos.* – 1999. – V. 9. – P. 62-77.
209. Yochelis A. Transition from non-monotonic to monotonic electrical diffuse layers: impact of confinement on ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 2836-2841.
210. Gebbie M.A., Valtiner M., Banquy X., Fox E.T., Henderson W.A., Israelachvili J.N. Ionic liquids behave as dilute electrolyte solutions // *PNAS.* – 2013. – V. 110. – P. 9674-9679.
211. Kardar M., Parisi G., Zhang Y-C. Dynamic Scaling of Growing Interfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 56. – P. 889-892.
212. Lynden-Bell R.M., Frolov A.I., Fedorov M.V. Electrode screening by ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 2693-2701.
213. Aliaga C., Baldelli S. Sum Frequency Generation Spectroscopy and Double-Layer Capacitance Studies of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Dicyanamide-Platinum Interface // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 18481-18491.

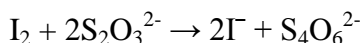
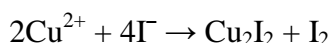
214. Izgorodina E.I., Forsyth M., MacFarlane D.R. On the components of the dielectric constants of ionic liquids: ionic polarization? // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. – P. 2452-2458.
215. Nakajima K., Ohno A., Suzuki M., Kimura K. Observation of molecular ordering at the surface of trimethylpropylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide using high-resolution rutherford backscattering spectroscopy // *Langmuir.* – 2008. – V. 24. – P. 4482-4484.
216. Caporali S., Bardi U., Lavacchi A. X-ray photoelectron spectroscopy and low energy ion scattering studies on 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis (trifluoromathane) sulfonamide // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2006. – V. 151. – P. 4-8.
217. Iwahashi T., Nishi T., Yamane H., Miyamae T., Kanai K., Seki K., Kim D., Ouchi Y. Surface Structural Study on Ionic Liquids Using Metastable Atom Electron Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 19237-19243.
218. Paulechka Y.U., Kabo G.J. Structure, Conformations, Vibrations, and Ideal-Gas Properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Pairs and Constituent Ions // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – P. 15708-15717.
219. Zukal A. Adsorption equilibria of water vapour on active carbon // *Chem. Zvesti.* – 1975. – V. 29. – P. 496-502.
220. Costa R., Pereira C.M., Silva A.F. Dicationic Ionic Liquid: Insight in the Electrical Double Layer Structure at mercury, glassy carbon and gold surfaces // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 116. – P. 306-313.
221. Han L., Ju H., Xu Y. Ethanol electro-oxidation: Cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic oscillation // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – V. 37. – P. 15156-15163
222. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах / М.: Наука, 1968. – С. 263.
223. Haerens K., Matthijs E., Binnemans K., Van der Bruggen B. Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues // *Green Chem.* – 2009. – V. 11. – P. 1357-1365

Автор выражает огромную благодарность доц., к.х.н. Лебедевой Ольге Константиновне, проф., д.х.н. Захарову Александру Николаевичу, с.н.с., к.х.н. Культину Дмитрию Юрьевичу за помощь в проведении экспериментальных исследований и обсуждении результатов, в.н.с., к.ф.-м.н. Кудрявцеву Игорю Константиновичу – за ценные консультации, в.н.с., к.х.н. Калмыкову Константину Борисовичу – за проведение анализа образцов методами РЭМ и ЭДМА, с.н.с., к.х.н. Красовскому Владимиру Георгиевичу – за синтез ионных жидкостей., в.н.с., к.х.н. Нестеренко Сергею Николаевичу – за помощь в подготовке металлических образцов и их анализ. Благодарю всех моих друзей и родственников, которые поддерживали меня на протяжении всей работы. Особую признательность хотелось бы выразить научному руководителю работы – проф., д.х.н. Кустову Леониду Модестовичу.

Приложение А

Определение содержания меди в осадке методом йодометрического титрования

Метод основан на реакциях:



Реагенты:

1. 1М раствор HNO_3
2. 0,4М раствор KOH
3. Стандартизированный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (~0,01 н)
4. 20% раствор KI
5. 1% раствор крахмала

Навеску исследуемого осадка 10 мг растворяли в 2 мл 1М раствора HNO_3 . Затем полученный раствор нейтрализовали 0,4М раствором KOH , объем раствора составил 16 мл. В коническую колбу наливали с помощью пипетки 0,75 мл раствора 20% KI (избыток), 0,25 мл 2М раствора H_2SO_4 и 7 мл исследуемого раствора меди. Раствор приобретал ярко-бурую окраску. Чтобы защитить смесь от света, ставили колбу в темное место на 5-6 минут. После этого выделившийся иод титровали тиосульфатом натрия. Когда смесь в колбе становилась светло-желтого цвета, добавляли несколько капель раствора крахмала и продолжали титровать, пока раствор не приобрел цвет слоновой кости. Повторяли титрование.

Результаты титрования 2-х навесок (по 10 мг) исследуемого осадка следующие:

1-ая навеска

$$V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2,45 \text{ мл}$$

$$V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2,40 \text{ мл}$$

2-ая навеска

$$V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2,35 \text{ мл}$$

$$V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2,40 \text{ мл}$$

$$\underline{V_{\text{cp}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2,40 \text{ мл}}$$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 2,4 \text{ мл} \cdot 0,01 \text{ н} = 0,024 \text{ ммоль (в 7 мл)}$$

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 0,024 \text{ ммоль} \cdot 16 \text{ мл} / 7 \text{ мл} = 0,054 \text{ ммоль (в 16 мл)}$$

$$m(\text{Cu}) = 0,054 \text{ ммоль} \cdot 63,5 \text{ г/моль} = 3,4 \text{ мг (в 10 мг навески)}$$

$$\omega(\text{Cu}) = 3,4 \text{ мг} / 10 \text{ мг} \cdot 100\% = 34\%$$

Приложение Б

Электрохимическое осаждение меди из водного раствора CuSO_4

Водный раствор CuSO_4 (300 мл) для электроосаждения меди готовили растворением навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (70 г) в дистиллированной воде, подкисленной H_2SO_4 (11,4 мл конц. H_2SO_4).

Медную пластинку предварительно протравливали в 15% растворе HCl в течение 20 мин, затем промывали бидистиллятом. В приготовленном растворе CuSO_4 (40 мл) медную пластинку ($S \sim 0,5 \text{ см}^2$) сначала анодно поляризовали ($i = 10 \text{ мА/см}^2$) в течение 1 мин, затем проводили осаждение катодным током ($i = 10 \text{ мА/см}^2$) в течение 60 мин. Масса осажденной меди в среднем составляла $0,0175 \text{ г/см}^2$.