

*На правах рукописи*



Джунгурова Гиляна Евгеньевна

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

02.00.04 – физическая химия

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в лаборатории экологической химии кафедры общей химии  
Химического факультета Московского государственного университета имени  
М.В. Ломоносова

- Научный руководитель: **Кустов Леонид Модестович**  
доктор химических наук, профессор
- Официальные оппоненты: **Добровольский Юрий Анатольевич**  
доктор химических наук, профессор, заведующий  
Отделом функциональных неорганических  
материалов, Институт проблем химической физики  
РАН
- Ягодовский Виктор Дмитриевич**  
доктор химических наук, профессор, профессор  
кафедры физической и коллоидной химии,  
Российский университет дружбы народов
- Ведущая организация: Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования Национальный  
исследовательский технологический университет  
«МИСиС»

Защита диссертации состоится 20 июня 2014 года в 15 часов 00 минут на заседании  
Диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при Московском  
государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва,  
Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени  
М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте  
химического факультета [www.chem.msu.ru](http://www.chem.msu.ru)

Автореферат разослан 21 апреля 2014 года

и.о. Ученого секретаря  
диссертационного совета Д 501.001.90,  
доктор химических наук, профессор



Годунов И.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время происходит стремительное развитие научных исследований и технологических разработок в области «зеленой химии». Одной из актуальных проблем «зеленой химии» является замена традиционных растворителей. Ионные жидкости (ИЖ), удовлетворяют требованиям «зеленой химии» поскольку обладают комплексом уникальных свойств: негорючи, термически устойчивы, обладают низким давлением паров, а также существует возможность их многократного использования. Главным преимуществом ИЖ перед традиционными растворами в электрохимических процессах является их высокая электрохимическая устойчивость и достаточно высокая электропроводность. Возможность подбора оптимальных свойств ИЖ (электропроводность, вязкость, комплексообразование, окно электрохимической устойчивости) путем варьирования составляющих ее катионов и анионов позволяет целенаправленно получить необходимый результат. Однако, по причине относительно недавнего возникновения интереса к ИЖ, в литературе мало данных по этому вопросу.

Экологическая безвредность особенно важна в случае промышленных процессов, традиционно ассоциирующихся с применением опасных и/или токсичных сред. Такие процессы и среды, в частности, типичны для широкой области электрохимической обработки металлов, где часто применяют многокомпонентные электролиты на основе агрессивных и токсичных кислот (ортофосфорной, серной, соляной и др.) при повышенных температурах с добавлением ингибиторов коррозии и других экологически вредных веществ. Большое внимание в настоящее время стало привлекать использование ИЖ как среды для получения электрохимическими методами наночастиц металлов и их оксидов, а также в качестве электролитов в процессах электрополирования. Легкость реализации, а также возможность оптимизации условий получения поверхностей с требуемым качеством делает использование ионных жидкостей актуальным. Качество поверхности металлов зависит от режима электролиза (электролита, плотности тока, времени и т.д.). Оптимизация условий проведения процесса предопределяет необходимость знания особенностей электрохимического поведения различных металлов в электролитных системах разной природы.

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

**Цель и задачи исследования.** Целью данной работы было

- установление закономерностей поведения некоторых переходных металлов 4 периода при анодной электрохимической обработке во фторсодержащих ИЖ
- 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;
- определение кинетических параметров гальваностатического анодного растворения платины;
- изучение влияния содержания воды в гидрофобных фторсодержащих ИЖ на процессы формирования микрорельефа, активации и пассивации поверхности меди и никеля;
- исследование влияния состояния поверхности растворимого электрода при анодной обработке металлов на микрорельеф поверхности;
- 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 закономерности процесса 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).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 4-х глав обзора литературы, экспериментальной части, 3-х глав результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложений.

Материал диссертации изложен на 129 страницах печатного текста, содержит 60 рисунков и 19 таблиц, в списке цитируемой литературы 223 наименований.

### **Основное содержание работы**

#### **Исходные вещества, аппаратура и техника эксперимента**

Ионные жидкости – гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия ( $\text{BmimPF}_6$ ), тетрафторбораты 1-бутил-3-метилимидазолия ( $\text{BmimBF}_4$ ) и 1-гексил-3-метилимидазолия ( $\text{HmimBF}_4$ ), бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия ( $\text{BmimNTf}_2$ ) – ИЖ-1 и хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия ( $\text{BmimCl}$ ) синтезированы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва) с.н.с. В.Г. Красовским.  $\text{BmimCl}$  был получен в жидком метастабильном состоянии.

Исследуемые металлы – платина платинированная, титан (99,95%), никель (99,9%), медь (99,99%), нержавеющая сталь аустенитного типа (марка 08X18H10). В работе были использованы двух-, трехэлектродные ячейки с неразделенным и разделенным пространствами. Рабочим электродом была пластинка платинированной платины с видимой поверхностью  $S \sim 1 \text{ см}^2$ , титановая, никелевая и медная фольга (толщиной 0,1 мм), пластинка нержавеющей стали (толщиной 0,4 мм) и медная пластинка (толщиной 0,4 мм). Медный электрод использовали с различной предобработкой поверхности: с естественным оксидным покрытием (NSO), травленный в смеси серной и азотной концентрированных кислот, прокаленный до цветов побежалости, осажденный из водного раствора медного купороса, электрохимически восстановленный в ИЖ. Площадь обрабатываемой поверхности пластинок из нержавеющей стали, титана, меди и никеля составляла  $\sim 0,5 \text{ см}^2$ .

Электрохимическое анодное растворение металла проводили при помощи потенциостатов П-5848 и AUTOLAB PGSTAT302N в гальваностатическом (плотность тока

3-20 мА/см<sup>2</sup>) и потенциостатическом режимах при постоянной температуре T=25°C на воздухе.

Потерю массы образцов при полировании определяли гравиметрическим методом. Образцы металлов до и после анодного воздействия промывали в ацетоне, тщательно высушивали до постоянного веса и взвешивали на аналитических весах KERN ABT 220-4M (погрешность измерения массы составляла  $5 \cdot 10^{-5}$  г). Каждую серию зависимости съема массы медного электрода от количества пропущенного электричества проводили не менее трех раз.

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 ( $E_{\text{Ag(I)/Ag}} = +0,51$  В в EmimNTf<sub>2</sub> относительно Fc/Fc<sup>+</sup>). 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 Mg K $\alpha$  (1253,6 эВ) излучения. РФА проводили с помощью спектрометра с волновой дисперсией «Спектроскан МАКС-G».

## **1 Электрохимическое полирование металлов**

### **1.1 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 платинированной платины исследовали в ИЖ: BmimPF<sub>6</sub>, BmimBF<sub>4</sub>, NmimBF<sub>4</sub>, BmimNTf<sub>2</sub>.

Для каждой жидкости проводили серию последовательных электрополировок при комнатной температуре до прекращения уменьшения истинной площади поверхности платинированной пластинки, сила тока была равна 20 мА (видимая поверхность  $S = 1 \text{ см}^2$ ), время одной полировки составляло 4 мин. Данные условия были подобраны на основании предварительных исследований.

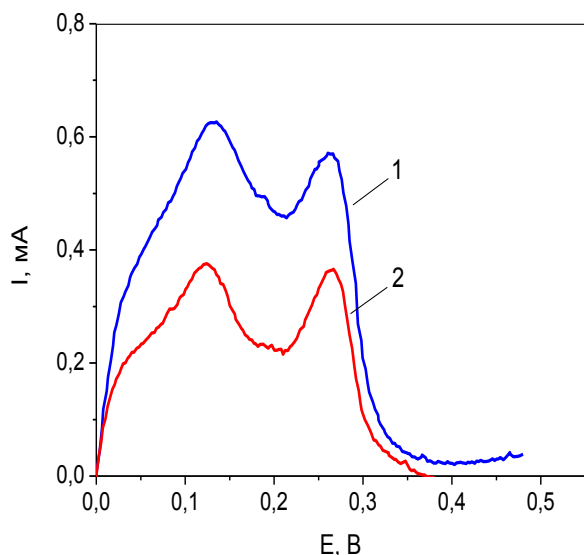


Рис. 1. Потенциодинамические кривые Pt/Pt в 0,5 М серной кислоте до (1) и после (2) полирования в VmimPF<sub>6</sub>, время полирования  $t = 2160 \text{ с}$ ,  $V = 10 \text{ мВ/с}$  (потенциалы приведены по обратимому водородному электроду)

Изменения поверхности платиновой пластинки после каждого ее полирования определяли с помощью регистрирования потенциодинамических кривых. На рисунке 1 представлены водородные области потенциодинамических кривых Pt/Pt, снятых в растворе серной кислоты.

По данным потенциодинамических измерений проводили определение истинной площади поверхности платиновой пластинки, при этом площадь поверхности платины определяли по формуле

$$S = \frac{Q_n}{Q_o}, \quad (1)$$

где  $Q_n$  – 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.

В результате обработки данных потенциодинамических измерений была определена зависимость истинной площади поверхности платинированной пластинки от времени полирования (табл. 1), которая позволяет определить кинетические параметры процесса, а также дать оценку времени процесса полирования.

Таблица 1. Условия и результаты электрохимического полирования платинированной платины

№	Ионная жидкость	Время полирования, с	$S_{max}, \text{ см}^2$	$S_{min}, \text{ см}^2$	$\Delta f^*, \%$
1	VmimPF <sub>6</sub>	1920	69±3	39±2	43±2
2	VmimBF <sub>4</sub>	960	83±4	52±2	39±2
3	HmimBF <sub>4</sub>	1440	80±4	42±2	47±2
4	VmimNTf <sub>2</sub>	240	96±5	69±3	27±2

\* $\Delta f = ((S_{max} - S_{min}) / S_{max}) \cdot 100\%$  – изменение фактора шероховатости

Для нахождения кинетических параметров процесса использовали два метода: дифференциальный метод и метод Авраами-Ерофеева, который широко используется для гетерогенных топохимических реакций. Степень превращения ( $\alpha$ ), входящую в уравнение Авраами-Ерофеева  $\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n)$ , в реакциях полирования оценивали по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{S_{\max} - S}{S_{\max} - S_{\min}} \quad (2)$$

Определенные двумя математическими методами порядок и эффективная константа скорости процесса полирования представлены в таблице 2.

Таблица 2. Кинетические параметры процесса полирования платины

Ионная жидкость	Порядок реакции		Эффективная константа скорости, $10^3 \text{ с}^{-1}$	
	Дифференциальный метод	Метод Авраами- Ерофеева	Дифференциальный метод	Метод Авраами- Ерофеева
VmimPF <sub>6</sub>	0,85±0,07	1,03±0,01	1,9±0,1	1,0±0,1
VmimBF <sub>4</sub>	1,10±0,08	0,93±0,02	1,3±0,3	3,1±0,4
HmimBF <sub>4</sub>	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. Для реакции первого порядка справедливо общее кинетическое уравнение

$$-\frac{dS}{dt} = k_{\text{eff}} (S - S_{\min}) \quad (3)$$

Проинтегрировав его, получили зависимость истинной площади поверхности от времени:

$$S(t) = S_{\min} + (S_{\max} - S_{\min}) \cdot e^{-k_{\text{eff}} \cdot t} \quad (4)$$

На рисунке 2 представлены кривые, соответствующие изменению истинной площади поверхности платины от времени при полировании в HmimBF<sub>4</sub>. Близость теоретических и экспериментальных значений площади поверхности показывает правильность выведенных кинетических уравнений обоими методами. Следует отметить, что метод Авраами-Ерофеева для гетерогенных топохимических реакций описывает исследуемый процесс лучше. Поэтому в дальнейшем при обсуждении результатов будем опираться на данные, полученные вторым методом.

Точка пересечения касательных (рис. 2б), проведенных к экспериментальной кривой зависимости площади поверхности, позволяет определить оптимальное значение времени процесса полирования, требуемого для получения гладкой и блестящей поверхности металла. Для полирования в VmimPF<sub>6</sub>, VmimBF<sub>4</sub>, HmimBF<sub>4</sub> оптимальное значение времени составило ~ 10 мин.



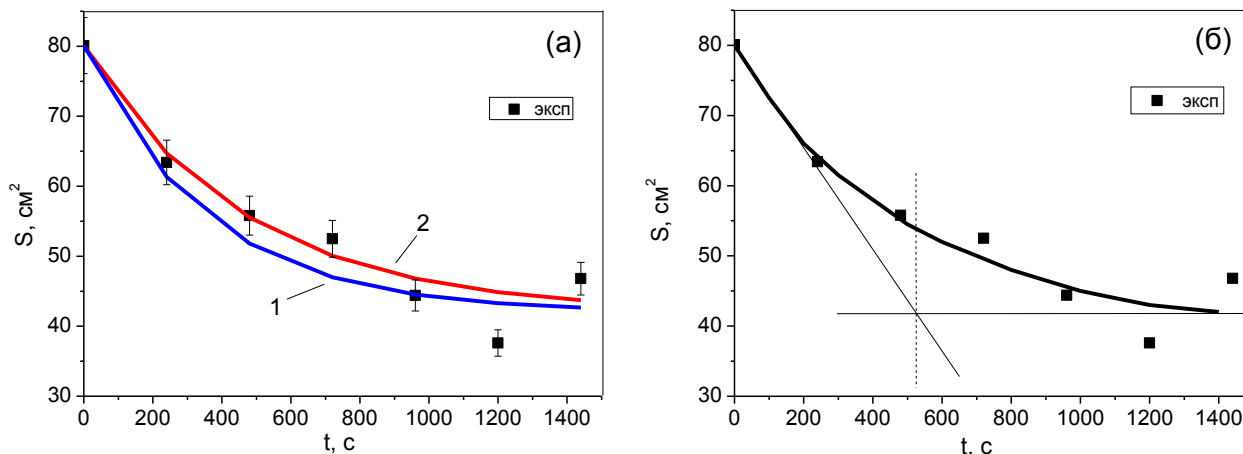


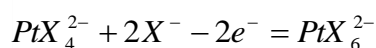
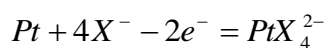
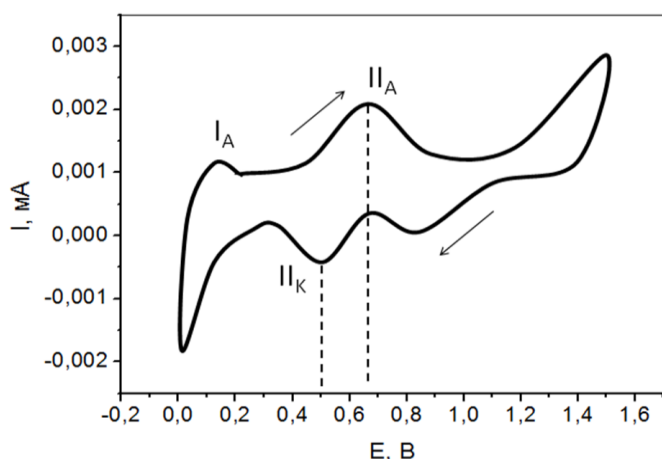
Рис. 2(а) Зависимость площади поверхности от времени для полирования Pt в NmimBF<sub>4</sub>, экспериментальные значения, рассчитанные дифференциальным методом (1), рассчитанные по уравнению Аврами-Ерофеева (2)  
 (б) Определение оптимального времени полирования методом касательных

Различия в скорости полирования обусловлены различными эффективными константами, что может быть связано со свойствами самих ИЖ (табл. 3). Среди изученных ИЖ наибольшее значение эффективной константы наблюдалось для VmimBF<sub>4</sub>, что можно объяснить ее низкой вязкостью и высокой электропроводностью по сравнению с другими жидкостями.

Таблица 3. Эффективная константа скорости и свойства ИЖ

Ионная жидкость	Эффективная константа скорости (метод Аврами-Ерофеева), $10^3 \text{ c}^{-1}$	Вязкость, мПа·с	Удельная электропроводность, мСм/см
VmimPF <sub>6</sub>	$1,0 \pm 0,1$	257,1	1,46
NmimBF <sub>4</sub>	$2,2 \pm 0,2$	177	1,23
VmimBF <sub>4</sub>	$3,1 \pm 0,4$	91,4	1,73

Для выяснения механизма анодного поведения платины в VmimNTf<sub>2</sub> использовали метод циклической вольтамперометрии. На анодной ветви ЦВА (рис. 3) наблюдается квазиобратимая система пиков, для которых можно рассчитать количество электронов, принимающих участие в электродной реакции. Полученное значение равно 2. Значит, растворение платины в ионной жидкости происходит через образование Pt<sup>2+</sup>, которая может быть сольватирована анионами ИЖ или молекулами воды.



$$E^o = \frac{E_k + E_a}{2} = 0,56V$$

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

$E_p, E_{1/2p}$  потенциалы анодного пика и полупика  $\Pi_A$

Рис. 3. ЦВА платины в BmimNTf<sub>2</sub>. Скорость развертки 50 мВ/с.  
Электрод сравнения – серебряная проволока

## 1.2 Электрохимическое полирование меди, никеля, титана и нержавеющей стали

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,  $I = 20$  мА,  $S_{\text{вид}} = 1$  см<sup>2</sup>, время полирования 10-15 мин, температура 25°C). В качестве электролитов были выбраны три ИЖ: BmimNTf<sub>2</sub>, BmimBF<sub>4</sub> и BmimCl. Первые две ИЖ показали наилучшие результаты при полировании платины. В BmimNTf<sub>2</sub> сглаживание поверхности происходит за более короткое время с минимальной потерей металла. ИЖ BmimBF<sub>4</sub> 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.

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  $\text{VmimNTf}_2$  металлическая поверхность становится гладкой и блестящей. На рисунке 4 приведены для примера микрофотографии поверхности титана, полученные с помощью РЭМ, до и после обработки в ИЖ. Видно выравнивание микрорельефа поверхности (рис. 4).

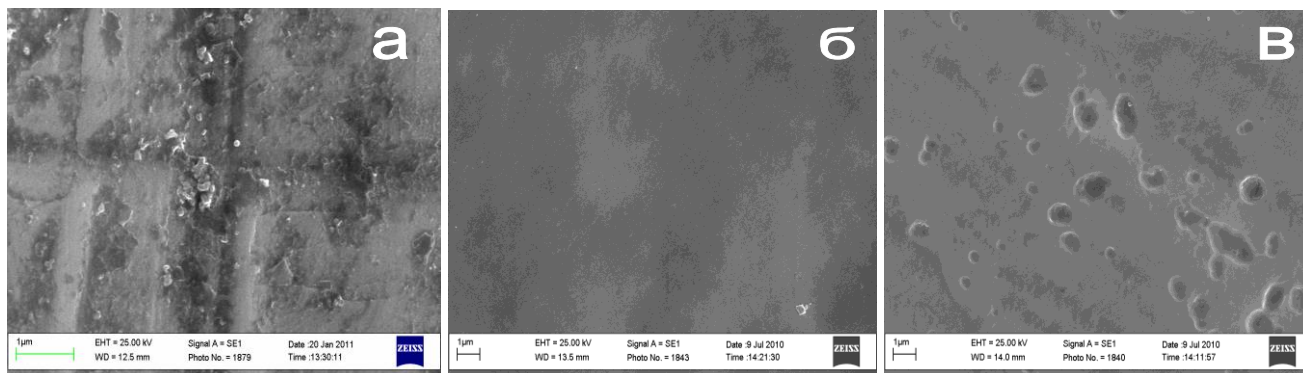


Рис. 4. Микроструктура поверхности титана до полировки (а) и после полировки (б, в) в  $\text{VmimNTf}_2$  (б) и  $\text{VmimCl}$  (в)

После анодной обработки в  $\text{VmimCl}$  получается блестящая полированная поверхность с заметными ямками травления (рис. 4в). Как известно, хлорид-ионы могут проявлять себя в качестве эффективных локальных депассиваторов, что приводит к питтингу поверхности.

В случае анодной обработки в тетрафторборатной жидкости  $\text{VmimBF}_4$  на поверхности стали образуется рентгеноаморфный осадок желто-зеленого цвета. По цвету, элементному составу поверхности образцов (табл. 4), а также данным рентгенофлуоресцентного анализа можно предположить, что осадок представляет собой смесь фторидов железа:  $\text{FeF}_2$  (желтовато-белый) и  $\text{FeF}_3$  (светло-зеленый). Скорость образования осадка оказывается выше, чем скорость его растворения.

Таблица 4. 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 $\text{VmimBF}_4$	21	9	1	1	1	9	58

Стоит отметить, что после электрохимического полирования металлов в  $\text{VmimNTf}_2$  поверхность приобретает зеркальный блеск. Сравнивая РЭМ-изображения поверхности нержавеющей стали (рис. 5) до и после электрополирования, можно заметить, что мельчайшие выступы, шероховатости и гребешки на поверхности исходных образцов сгладились. На рисунке 5б 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.

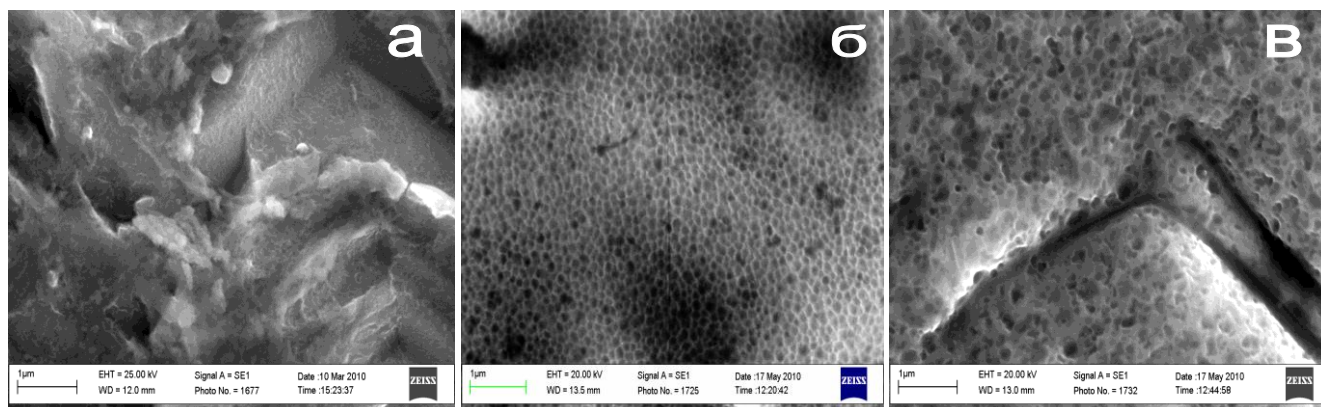


Рис. 5. Микроструктура поверхности стали до полирования (а) и после полирования (б, в) в ионных жидкостях  $VmimNTf_2$  (б) и  $VmimCl$  (в)

Похожая ячеистая структура также образуется при полировании никеля в  $VmimNTf_2$  (рис. 6). В среднем диаметр ячеек составил ~ 100 нм.

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  $VmimBF_4$ , сила тока 20 мА,  $S_{вид} \sim 1 \text{ см}^2$ , время полирования 10-15 мин, температура 25°C).

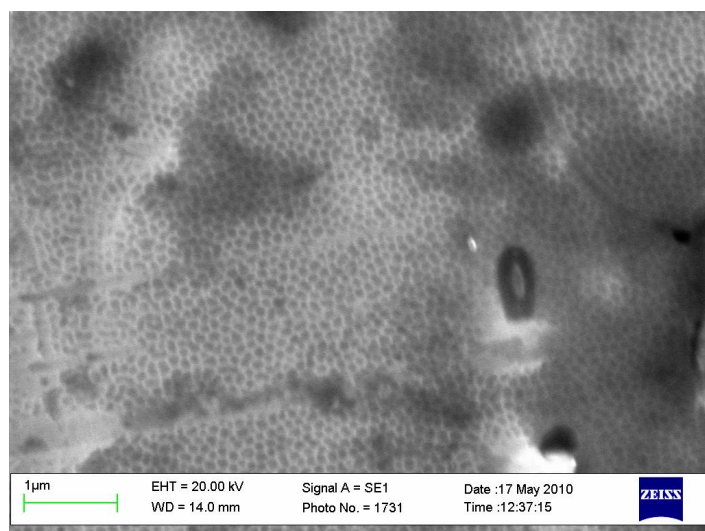


Рис. 6. Микроструктура поверхности никеля после полирования в  $VmimNTf_2$

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 нержавеющей стали, никеля, титана и меди в этом электролите поверхность

становится блестящей и гладкой (сила тока 2-4 мА/см<sup>2</sup>, S<sub>вид</sub> ~ 0,5 см<sup>2</sup>, 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.

## 2 Электрохимическое поведение меди в гидрофобной ИЖ VminNTf<sub>2</sub>

### 2.1 Влияние воды на анодное поведение меди и никеля в гидрофобной ИЖ VmimNTf<sub>2</sub> (ИЖ-1)

Подобранные условия электрохимического полирования исследуемых металлов могут иметь важное промышленное значение. Большинство промышленных процессов проводится в атмосфере воздуха. Как известно, ионные жидкости в известной степени гигроскопичны и быстро адсорбируют воду из атмосферного воздуха. Поэтому представляло интерес изучить влияние воды на анодные процессы, проводимые в ИЖ. Необходимо отметить, что в «сухой» гидрофобной ИЖ-1 вода содержится в следовых количествах ( $\chi = 0,023$ ). 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»).

Зависимости потери массы химически протравленного медного электрода от пропущенного количества электричества для систем с различным содержанием воды в ИЖ-1 представлены на рис. 7а. Видно, что при увеличении концентрации воды в ИЖ-1 скорость растворения меди уменьшается. Тот же эффект наблюдается в присутствии хорошо известного ингибитора коррозии металла бензотриазола (БТА) в «сухой» ИЖ-1 (рис. 7а). Значения концентрации воды в исследуемых системах приведены в таблице 5.

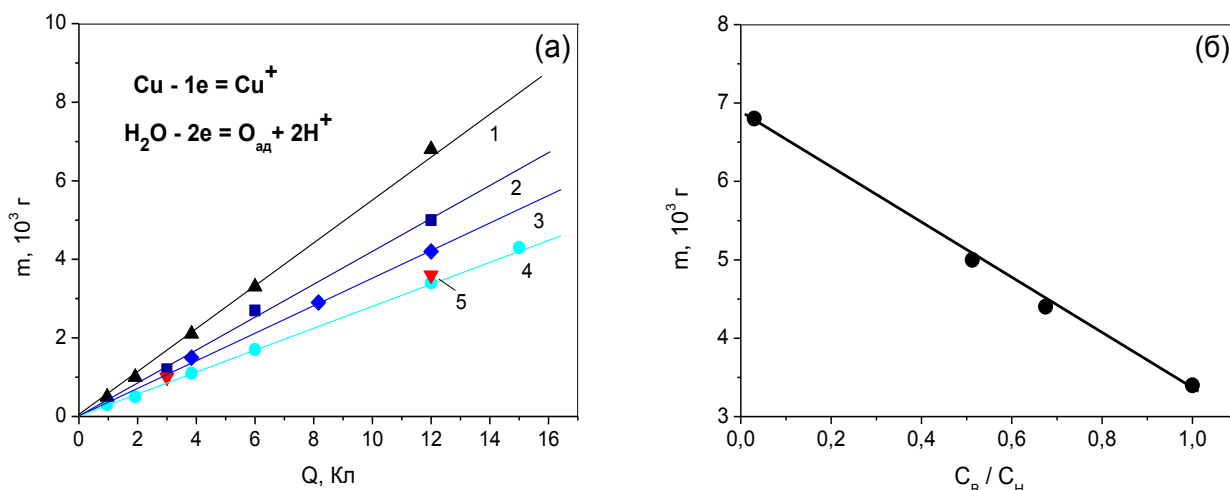


Рис. 7(а) Зависимости потери массы медного электрода от количества электричества для анодного растворения в «сухой» ИЖ-1 (1), насыщенной водой ИЖ-1 (4), смеси «сухой» ИЖ-1 и насыщенной водой ИЖ-1 в соотношении 1:1 (2) и 1:2 (3), «сухой» ИЖ-1 в присутствии 1 мас.% БТА (5). Условия анодного воздействия:  $i = 4 \text{ мА/см}^2$ ,  $S \sim 0,5 \text{ см}^2$

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

Таблица 5. 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

$F$  – константа Фарадея, 96485 Кл/моль  
 \*Концентрацию воды определяли по стандартной методике титрования по Фишеру в ИОХ РАН (к.х.н. Красовский В.Г)

Полученные экспериментальные зависимости (рис. 7а) подчиняются закону Фарадея и описываются уравнением

$$m_{Cu} = K_{ef} Q \quad (5)$$

где  $m_{Cu}$  – потеря массы меди,  $Q$  – количество электричества, и  $K_{ef}$  – эффективная константа.

Установлено, что эффективная константа  $K_{ef}$  зависит от концентрации воды согласно следующему уравнению

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

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

На рисунке 7б приведена зависимость  $m_{Cu}$  от соотношения  $C_B/C_H$  при пропускании в процессе электрохимического полирования 12 Кл электричества. Она имеет линейный характер, что может быть положено в основу аналитического определения содержания воды в ИЖ.

При анодном растворении меди в «сухой» ИЖ-1 электрохимический эквивалент меди меньше 0,66 мг/Кл, 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



Ингибирующая роль воды подтверждается данными ЦВА. На рисунке 8 показаны анодные ветви первых циклов вольтамперограмм для различных систем. Из рисунка 8 видно, что добавление БТА (кривая 4) и воды (кривая 3) к сухой ИЖ-1 (кривая 2) существенно изменяет вид анодной ветви ЦВА. Максимум на кривой 2 соответствует реакции 1 (табл. 6). 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; пик тока растворения меди (табл. 6, реакция 1) значительно уменьшается по сравнению с кривой 2, соответствующей растворению меди в «сухой» ИЖ-1. Второй максимум на кривой 3 при  $E = +1,4$  В отвечает реакции 2 (табл. 6).

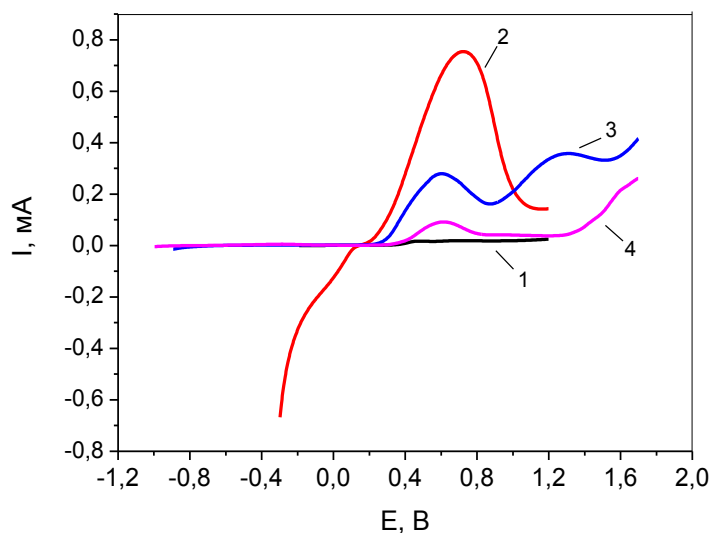


Рис. 8 Анодные ветви первых циклов вольтамперограмм для NSO-электрода в «сухой» ИЖ-1 (1); для травленного медного электрода: в «сухой» ИЖ-1 (2), насыщенной водой ИЖ-1 (3), «сухой» ИЖ-1 в присутствии 1 мас.% БТА (4). Скорость развертки 10 мВ/с. Электрод сравнения – серебряная проволока

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.

При анодном растворении медного электрода происходит частичное образование на поверхности оксида меди, толщина которого увеличивается с повышением

содержания воды в гидрофобной ИЖ. Согласно данным метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, после анодной поляризации медного электрода в насыщенной водой ИЖ атомное отношение Cu/O уменьшается до 0,042, в случае с «сухой» ИЖ оно равно 0,117.

Таблица 6. 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	$\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_{\text{адс}} + 2\text{H}^+$	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

Ингибирующий эффект воды также был обнаружен при анодном растворении никеля в  $\text{BmimNTf}_2$ . Зависимости потери массы никелевого электрода от количества электричества получены при тех же условиях, что и для меди (рис. 9).

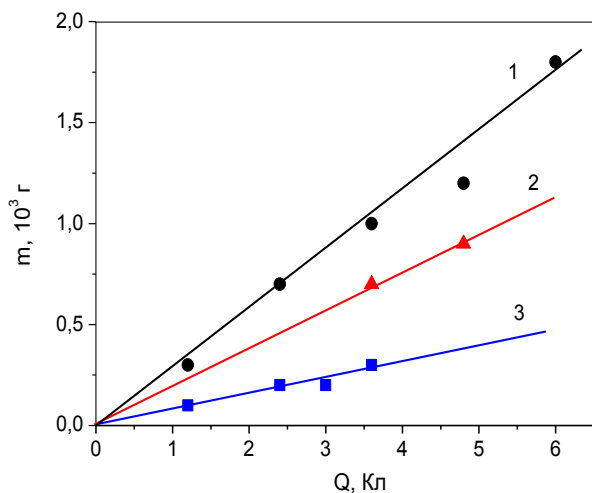


Рис. 9. Зависимости потери массы никелевого электрода от количества электричества для электрохимической коррозии в «сухой» ИЖ-1 (1), насыщенной водой ИЖ-1 (3), смеси «сухой» ИЖ-1 и насыщенной водой ИЖ-1 в соотношении 1:1 (2).

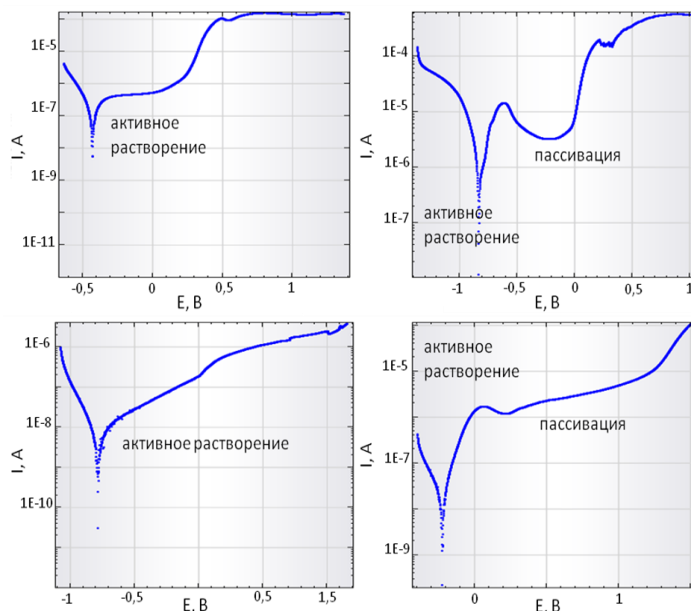


Рис. 10. Поляризационные кривые для металлов в ИЖ-1: Cu в ИЖ<sub>сух</sub> (а) и в ИЖ<sub>нас</sub> (б), Ni в ИЖ<sub>сух</sub> (в) и в ИЖ<sub>нас</sub> (г). Скорость развертки 1 мВ/с. Электрод сравнения – серебряная проволока

Для подтверждения наблюдаемого эффекта ингибирования были проведены коррозионные исследования. На рисунке 10 представлены поляризационные кривые для травленных медного и никелевого электродов. Видно, 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 (рис. 10б и 10г) плотность тока растворения металла падает, что свидетельствует о пассивации электродов.

Таким образом, при анодном растворении меди и никеля в гидрофобной ИЖ  $\text{BmimNTf}_2$  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.

## 2.2 Влияние состояния поверхности медного электрода на анодное поведение меди в гидрофобной ИЖ $\text{BmimNTf}_2$ (ИЖ-1)

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 в ИЖ-1
- (iv) осажденный из водного раствора  $\text{CuSO}_4$

Поверхность первых двух медных образцов покрыта слоями оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ . Поверхность последних по условиям их подготовки можно считать свободной от оксидов. Схемы состояний поверхности показаны на рисунке 11. При анодном растворении медного электрода в зависимости от состояния его поверхности могут проходить реакции, приведенные в таблице 6.

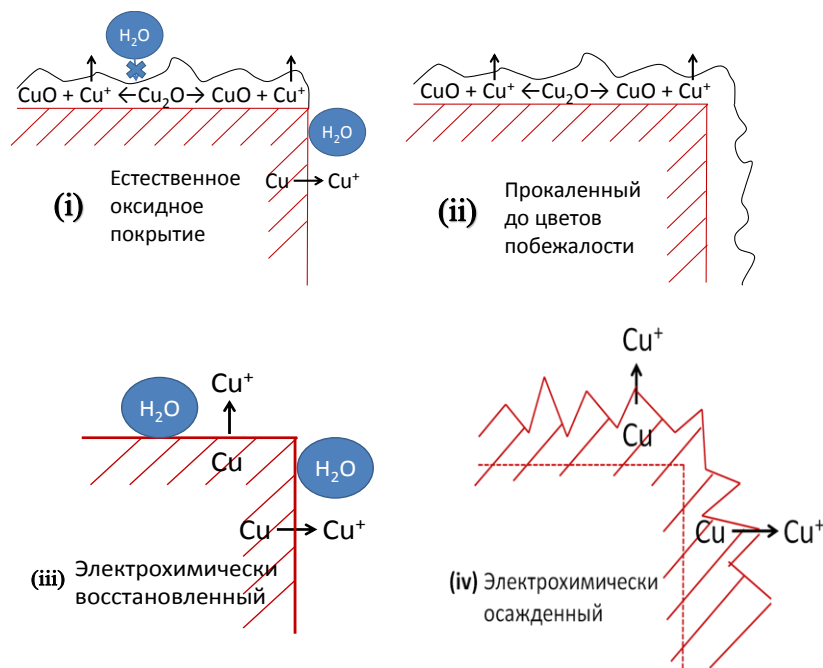


Рис. 11. Схемы состояний поверхности меди и процессов, происходящих на медном электроде на первой стадии анодного воздействия в «сухой» ИЖ-1

Зависимость потери массы электрода NSO от количества электричества состоит из трех линейных участков (рис. 12а) с различными наклонами (табл. 7), что демонстрирует сложность механизма анодного растворения медного электрода. Полученные зависимости  $m-Q$  обрабатывали с помощью стандартного метода наименьших квадратов (программа «Origin»), при этом максимальная погрешность в определении наклонов не превышала 1-1,5%. Экспериментальные данные показали, что оксиды меди участвуют в анодном растворении медного электрода (рис. 12а).

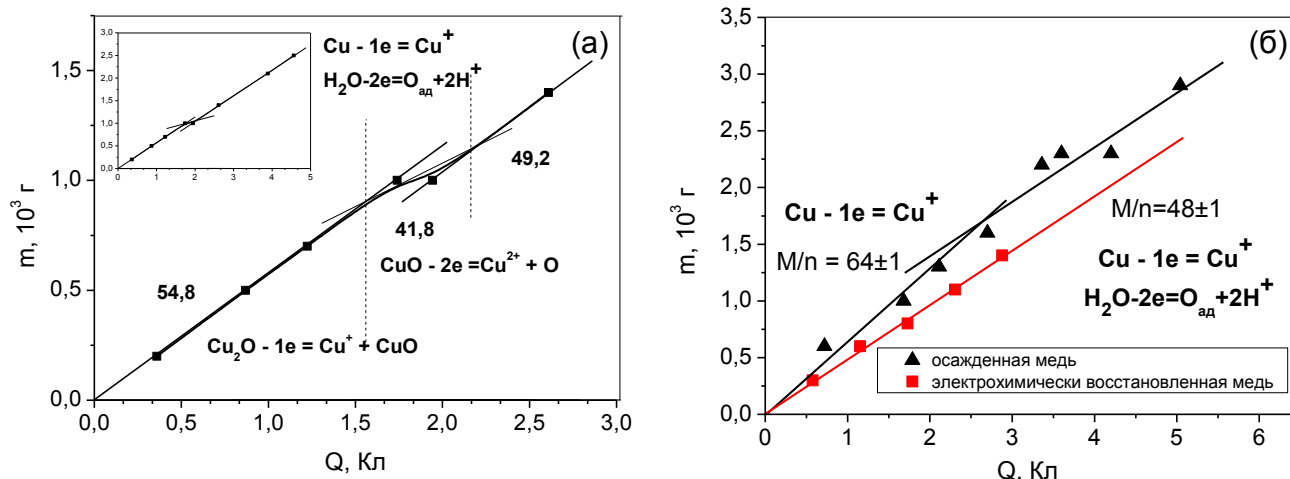


Рис. 12. Зависимость потери массы медного электрода  
 (а) - NSO (i);  
 (б) – электрохимически восстановленной (iii) и осажденной (iv) меди  
 от количества пропущенного электричества для анодного растворения в «сухой»  
 ИЖ-1 ( $i = 4 \text{ mA/cm}^2$ ,  $S \sim 0,5 \text{ cm}^2$ )

Сравнив количество оксида  $\text{CuO}$ , образовавшегося в результате реакции 3 и растворившегося в результате реакции 4, можно оценить состав и толщину оксидного покрытия исходного образца меди. Близость полученных значений позволяет предполагать, что оксидный слой исходного образца состоял, в основном, из оксида  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Толщину оксидного слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $h$ , нм) можно определить с помощью следующего уравнения:

$$h = k_3 Q_3 10^4 / \rho_{\text{оксид}} S \quad (8)$$

где  $\rho$  – плотность оксида ( $\rho_{\text{Cu}_2\text{O}} = 6,10 \text{ г/см}^3$ ),  $S$  – площадь поверхности анода ( $S = 0,5 \text{ cm}^2$ ).

Таблица 7. Анодное растворение медного электрода NSO в «сухом»  $\text{BmimNTf}_2$

участок	$k_{ef}F$ , г/моль	Q/Кл	$Q_i/\text{Кл}$				$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\Delta m$ , мг	
			$Q_1$	$Q_2$	$Q_3$	$Q_4$				эксп.	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 6)

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  – отношение  $Q_2/Q_1, Q_3/Q_1$  и  $Q_4/Q_1$ , соответственно

$\Delta m$  – экспериментальная и теоретическая потери массы медного электрода

Полученное значение толщины оксидного слоя  $\text{Cu}_2\text{O}$  составило 1298 нм. Изменение в механизме анодного растворения меди может быть использовано для определения толщины оксидного покрытия.

Для состояний поверхности (iii) и (iv) анодное растворение происходит с образованием однозарядного иона меди  $\text{Cu}^+$  и одновременном разложении воды (рис. 12б). Для осажденной меди в «сухой» ИЖ вначале полирования электролиза воды не наблюдается, т.к. согласно схеме (рис. 13) на шероховатой поверхности преимущественно происходит растворение меди. Заметная конкуренция реакций 1 и 2 (табл. 6) наблюдается только на гладкой металлической поверхности (рис. 11 и 12б).

Стоит отметить, что во всех случаях после удаления оксидных слоев и выравнивания поверхности наклон зависимостей потери массы медного анода от количества пропущенного электричества одинаковый и равен  $49 \pm 1$  г/моль (табл. 8). Полученная закономерность свидетельствует о схожести механизма электрохимического полирования сглаженной поверхности медного анода в результате конкуренции двух реакций 1 и 2 (табл. 6).

Таблица 8. Значения  $K_{ef}F$  для различных образцов меди после сглаживания поверхности ( $\alpha_1 = Q_2/Q_1$ )

образец	$K_{ef}F$ , г/моль	$\alpha_1$
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 $\text{CuSO}_4$	47,8	0,33
Среднее значение	48,7	0,31

При более подробном изучении анодного поведения медного электрода в  $\text{BmimNTf}_2$  оказалось, что химическое состояние поверхности меди влияет на ее поведение.

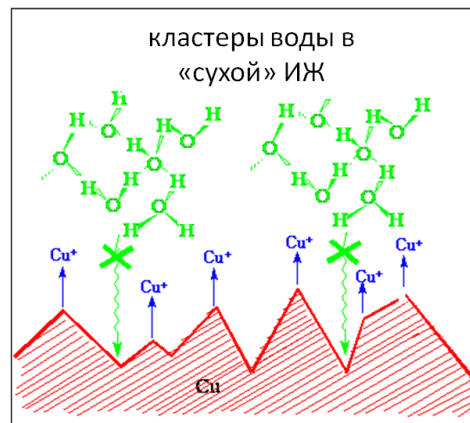


Рис. 13. Схема электрохимического полирования неровной поверхности медного электрода в «сухой» ИЖ-1

### 3 Наноструктуры, формирующиеся при анодной поляризации никеля, титана и нержавеющей стали

#### 3.1 Формирование ячеистой структуры на поверхности электрода

Электрохимическое полирование металлов проявляется в сглаживании макро- и микрошероховатостей 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 1.2), что в ИЖ  $\text{VimNTf}_2$  в результате анодного воздействия ( $i = 6,5 \text{ мА/см}^2$ ) 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 упорядоченной поверхности нержавеющей стали и никеля.

Подобраны оптимальные гальваностатические (рис. 14) и потенциостатические (рис. 15) режимы формирования наноструктур на поверхности никеля и нержавеющей стали.

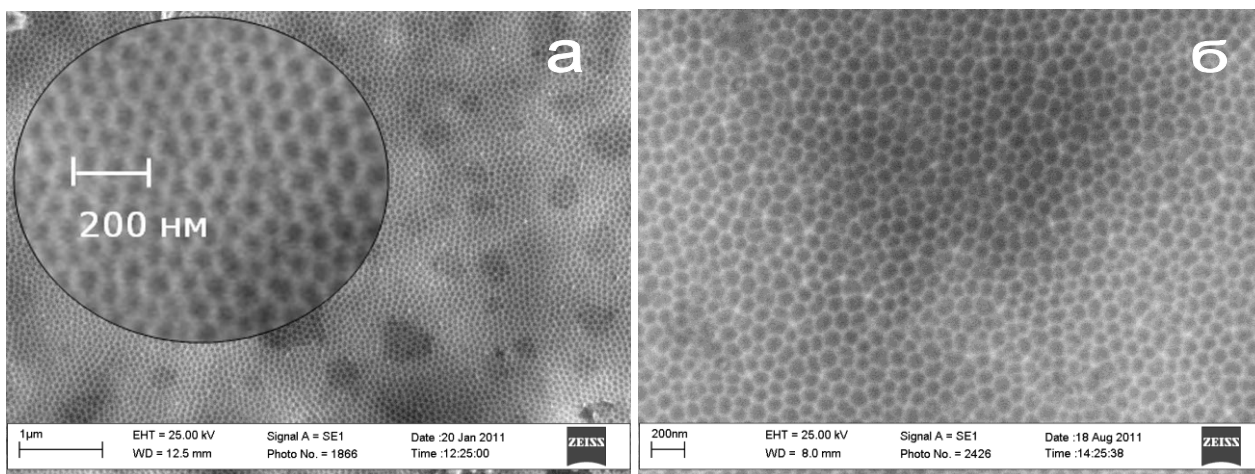


Рис.14. Микроструктура поверхности никеля (а) и нержавеющей стали (б) после полирования в  $\text{VimNTf}_2$  при постоянном токе плотностью  $8 \text{ мА/см}^2$  в течение 10 мин.

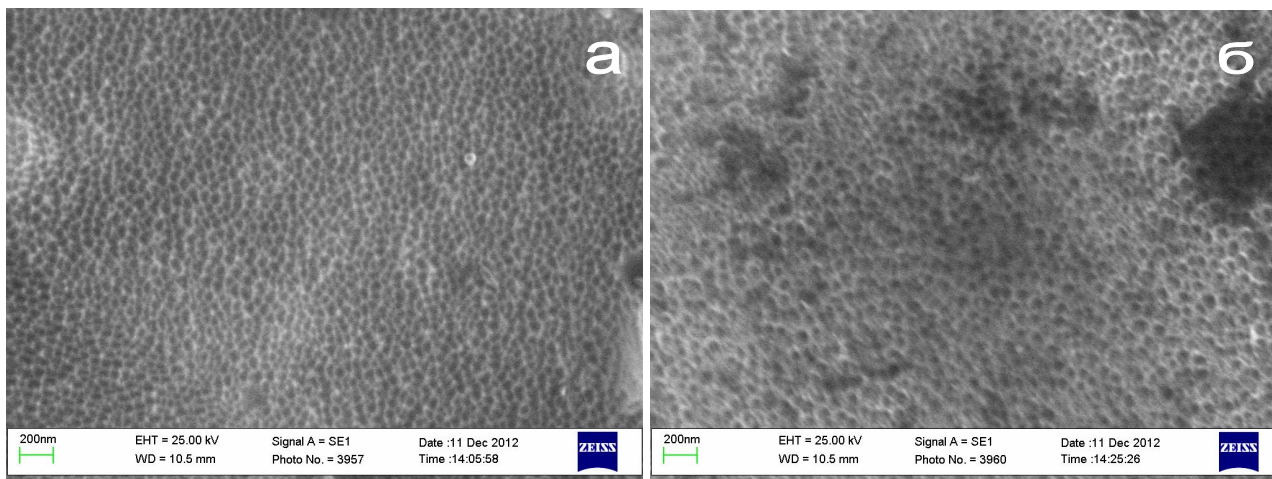


Рис.15. Микроструктура поверхности никеля после анодного воздействия при постоянном потенциале 3,0 В в течение 40 (а) и 60 (б) мин в  $\text{VmimNTf}_2$

В подобранных режимах наблюдается динамика образования ячеистой структуры. На поверхности металла с увеличением продолжительности анодного воздействия заметен рост «стенок» ячеек в высоту, что, возможно, в дальнейшем служит основой для формирования слоя нанотрубок (рис. 15).

При добавлении пропиленгликоля к  $\text{VmimCl}$  (1:1) на поверхности титана формируются нанотрубки (рис. 16а), 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  $\text{TiO}_2$ .

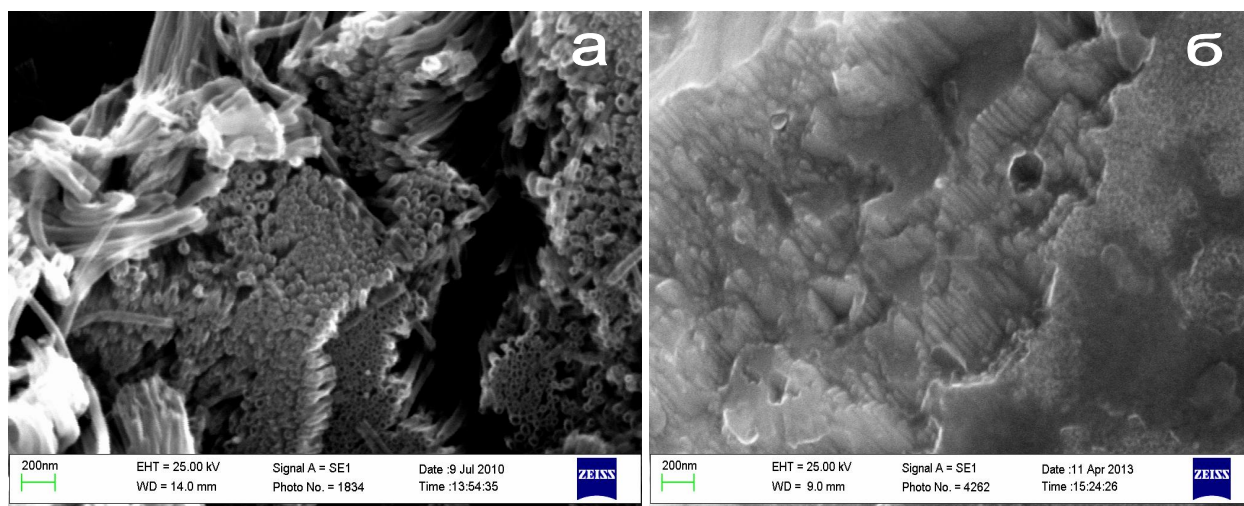
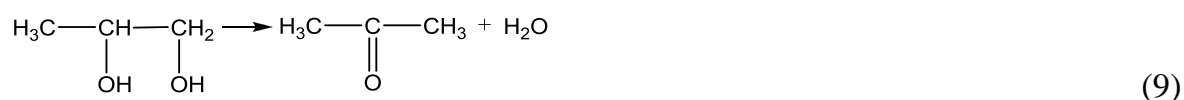


Рис. 16. Микроструктура поверхности титана (а) и никеля (б) после анодного воздействия при постоянном токе плотностью 5 (а) и 7,5 (б)  $\text{mA/cm}^2$  в течение 20 (а) и 5 (б) мин в  $\text{VmimCl}$  в присутствии пропиленгликоля (1:1)

С целью получения более упорядоченного слоя оксидной пленки, состоящей из нанотрубок, никелевую пластинку с предварительно сформированной на поверхности упорядоченной ячеистой структурой помещали в раствор  $\text{VmimCl}$ -пропиленгликоль (1:1), и анодно поляризовали. Плотность тока варьировали в диапазоне от 2,5 до 7,5  $\text{mA/cm}^2$ , время воздействия составляло 50-1200 секунд. Наилучшие результаты были получены при  $i = 7,5 \text{ mA/cm}^2$  и  $t = 100-300 \text{ c}$  (Рис. 16б). Содержание на поверхности кислорода, согласно

данным ЭДМА (Ni – 55-78; O – 22-45 ат.%), свидетельствует об образовании на поверхности тонкого слоя оксида никеля.

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



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.

Таким образом, электрохимические методы позволяют широко варьировать условия обработки металлической поверхности с целью оптимизации формирования различных наноструктур при анодной поляризации металлов в ионных жидкостях.

### 3.2 Критерий образования ячеистой структуры

Представляло интерес связать геометрические параметры структуры поверхности, образующейся при электрохимическом полировании никеля, с 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 проводили в водных растворах и были направлены на определение условий образования наноструктур, однако, механизм формирования упорядоченных структур, возникающих на поверхности при электрополировании, изучен недостаточно.

Ранее в работе<sup>1</sup> была предложена математическая модель, описывающая критерий образования структурированной поверхности. В основе этой модели лежит приближение Дебая-Хюккеля, применяемое для разбавленных электролитов. В приближении Дебая-Хюккеля справедливо следующее уравнение для напряженности электромагнитного поля вблизи поверхности анода при отклонении его конфигурации от плоской

$$E_1 = -\frac{E_0}{2}[(\nabla h)^2 + \delta_E \nabla^2 h], \quad (10)$$

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;

$\delta_E$  – дебаевская длина;

$\nabla$  – двумерный оператор Лапласа;

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

<sup>1</sup> Yuzhakov V.V., Chang H-C., Miller A.E. Pattern formation during electropolishing // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 56, no 19. – P. 12608-12624.

Это нелинейное уравнение дает возможность получить структуры в случае изменяемой геометрии поверхности. В свою очередь, скорость растворения анода зависит от напряженности по формуле

$$K_r = K_r^* \exp\left(\frac{\beta_r E}{k_B T}\right), \quad (11)$$

где  $K_r$  – скорость растворения (знак \* обозначает параметр, соответствующий случаю отсутствия поля);

$\beta_r$  – коэффициент пропорциональности;

$k_B$  – константа Больцмана;

$T$  – температура.

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

$$K_r^1 = K_r^0 \left(\frac{\beta}{k_B T}\right) E_1 + \frac{1}{2} K_r^0 \left(\frac{\beta}{k_B T}\right)^2 E_1^2 \quad (12)$$

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

В основе механизма возникновения неустойчивости лежит предположение, что адсорбция экранирующих молекул происходит предпочтительно на выступах поверхности, препятствуя растворению металла с выступов. Тем самым, адсорбция должна зависеть от поля, т.е. экранирующие молекулы должны быть полярными или поляризуемыми. Зависимость от других параметров (заряд поверхности, размерный эффект, химическое взаимодействие и т.д.) входят в неявном виде в константу адсорбции. Помимо этого, следует учитывать механизм диффузии экранирующих молекул по поверхности.

Согласно данным<sup>1</sup> параметром, который определяет поведение системы с точки зрения возможных неустойчивостей, является величина

$$\xi = \frac{\delta_E^2}{8\nu} \left(\frac{k_d^0}{D_s^0}\right) \left(\frac{\alpha E_0^2}{k_B T} + 1\right), \quad (13)$$

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

$\nu$  – отношение энергий активации растворения и адсорбции;

$\alpha$  – разность эффективной поляризуемости экранирующих частиц и частиц раствора.

Тем самым  $\xi$  связывает между собой характерные длины, толщину диффузного слоя ( $\delta_E$ ) и длину поверхностной диффузии ( $l_D$ ), с энергией растворения и адсорбции. В результате анализа был получен диапазон значений  $0,57 < \xi < 0,68$ , при которых возникают стабильные гексагональные структуры. Найденный критерий был подтвержден

экспериментальными данными, полученными при полировании алюминия в водно-спиртовом растворе.

Приведенное уравнение (13) 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. Справедливость теории Дебая-Хюккеля в случае ИЖ является предметом обсуждений. На настоящий момент существуют экспериментальные результаты, подтверждающие поведение ИЖ как разбавленных растворов электролитов, в частности исследуемого нами  $\text{VmimNTf}_2$ . При высоких анодных потенциалах анионы ИЖ образуют плотный адсорбционный слой в приэлектродном пространстве. Молекулы воды могут участвовать в образовании гельмгольцевского слоя и выступать в роли экранирующих молекул.

Зная окно значений потенциала, при которых существуют гексагональные структуры на поверхности никеля при электрохимическом полировании в  $\text{VmimNTf}_2$ , можно оценить неизвестные величины  $\delta_E$  и  $l_D^*$  для данного случая. Результаты вычислений приведены в таблице 9.

Толщина дебаевского слоя ( $\delta_E$ ) в  $\text{VmimNTf}_2$  составила 1 нм, что согласуется с литературными данными. 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.

Таблица 9. Значения величин, входящих в уравнение (13), для электрохимического полирования никеля в «сухом»  $\text{VmimNTf}_2$

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

$E'$  – разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения, определяющая напряженность электрического поля с помощью формулы  $E_0 = \frac{E'}{2\delta_E}$

Таким образом, качественное соответствие наших результатов с результатами работы<sup>1</sup> является еще одним аргументом к рассмотрению в данном случае ИЖ как разбавленного электролита.



## 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  $\text{VmimNTf}_2$  в гальваностатическом режиме (плотность тока  $4\text{-}8\text{ мА/см}^2$ , время полирования 10-15 мин, температура  $25^\circ\text{C}$ ).
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  $\text{VmimNTf}_2$ .
4. Установлены закономерности самоорганизации гексагональной структуры на поверхности никеля в гидрофобной ионной жидкости  $\text{VmimNTf}_2$ . 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  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

**Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:**

1. Lebedeva O., Jungurova G., Kultin D., Kustov L., Zakharov A., Kalmikov K., Krasovskiy V. Ionic liquids based on the imidazolium cation in platinum and titanium electropolishing // Green Chem. – 2011. – Vol. 13, no 4. – P. 1004-1008.
2. Lebedeva O., Jungurova G., Zakharov A., Kultin D., Chernikova E., Kustov L. Water as an inhibitor of metal corrosion in hydrophobic ionic liquids // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116, no 42. – P. 22526-22531.
3. Lebedeva O., Dzhungurova G., Zakharov A., Kultin D., Kustov L., Krasovskii V., Kalmykov K., Dunaev S. Surface State of Sacrificial Copper Electrode by Electropolishing in Hydrophobic Ionic Liquid 1-Butyl-3methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – Vol. 5, no 21. – P. 10551-10558.
4. Джунгурова Г. Электрохимическое полирование платины, циркония, меди, никеля, титана и нержавеющей стали в ионных жидкостях // XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», Москва, 11-15 апреля 2011. – Сборник тезисов. С. 261.
5. Dzhungurova G., Kultin D., Lebedeva O., Zakharov A., Chernikova E., Kustov L. Peculiarities of electrochemical behavior of copper in ionic liquid bmimtf<sub>2</sub> // 221st ECS Meeting, Seattle, May 6-10, 2012. – Abstract no 24. – [Электронный ресурс].
6. Dzhungurova G., Kultin D., Lebedeva O., Zakharov A., Chernikova E., Kustov L. Peculiarities of electrochemical behavior of copper in ionic liquids based on imidazolium cation // Third International Symposium on Green Chemistry for Environment, Health and Development, Skiathos, October 3-5, 2012. – P. 85.
7. Джунгурова Г. Анодное растворение меди в ионных жидкостях BMImNTf<sub>2</sub> и BMImCl // XX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013», Москва, 8-12 апреля 2013. – Электронный сборник тезисов.

*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.*