



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДВФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

«СОГЛАСОВАНО»
Руководитель ОП

С.Г. Красицкая

«18» сентября 2018 г.

«УТВЕРЖДАЮ»

Врио заведующего кафедрой физической и
аналитической химии



Л.И. Соколова

«18» сентября 2018 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ
Электрохимический синтез функциональных материалов
Направление подготовки 04.04.01 Химия

Магистерская программа «Фундаментальные химические исследования веществ и
процессов»

Форма подготовки очная

курс 1 семестр 1
лекции 4 час.
практические занятия час.
лабораторные работы 32 час.
в том числе с использованием МАО лек. /пр. /лаб. 4 час.
в том числе в электронной форме лек. /пр. /лаб. час.
всего часов аудиторной нагрузки 36 час.
в том числе с использованием МАО 4 час.
в том числе в электронной форме час.
самостоятельная работа 72 час.
в том числе на подготовку к экзамену 45 час.
курсовая работа / курсовой проект семестр
зачет семестр
экзамен 1 семестр

Рабочая программа составлена в соответствии с требованиями образовательного стандарта, самостоятельно устанавливаемого ДВФУ, утвержденного приказом ректора ДВФУ № 12-13-592 от 04.04.2016.

Рабочая программа обсуждена на заседании кафедры физической и аналитической химии протокол № 17 от «20 июня» 2018 г.

Врио заведующего кафедрой физической и аналитической химии ШЕН к.х.н., профессор Соколова Л.И.

Составитель: к.х.н., доцент Щитовская Е.В.

Оборотная сторона титульного листа РПУД

I. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:

Протокол от «_____» _____ 20__ г. № _____

Заведующий кафедрой _____
(подпись) (И.О. Фамилия)

II. Рабочая программа пересмотрена на заседании кафедры:

Протокол от «_____» _____ 20__ г. № _____

Заведующий кафедрой _____
(подпись) (И.О. Фамилия)

ABSTRACT

Master's degree in 04.04.01 – Chemistry

Master's Program "Title" "Basic chemical studies of substances and processes"

Course title: "Electrochemical synthesis of functional materials"

Basic (variable) part of Block B1.V.DV.02.04, 3 credits

Instructor: Shchitovskaya Elena Vladimirovna

At the beginning of the course a student should be able to: to use the knowledge about such courses, as physics, inorganic, organic, colloid, analytical and physical chemistry.

For the successful study of the discipline "Basic chemical studies of substances and processes", the following preliminary competences should be formed for students:

- Ability to self-organization and self-education;
- the ability to use the acquired knowledge of the theoretical foundations of the fundamental sections of chemistry in solving professional problems;
- possession of chemical experimentation skills, basic synthetic and analytical methods for obtaining and investigating chemicals and reactions;
- the ability to use the basic laws of natural science disciplines in professional activities;
- mastering the basic skills of using modern equipment for scientific research;
- Possession of a system of fundamental chemical concepts;
- the ability to apply basic natural science laws and laws of the development of chemical science in analyzing the results obtained.

Learning outcomes:

- ability to use and develop the theoretical foundations of traditional and new sections of chemistry in solving professional problems (GPC-1);
- ability to implement safety standards in laboratory and technological conditions (GPC-3);
- ability to implement safety standards in laboratory and technological conditions (PC-1);
- possession of theory and practical skills in the chosen field of chemistry (PC-2).

Course description: Contents covers the following issues: the goals, objectives, methods, program of the course "Electrochemical synthesis of functional materials" is intended for bachelors and is aimed at the formation of a systematic understanding of the intended for the organization of academic work on the subject, contains the main theoretical material, tasks for independent work, and recommendations for their the implementation, the description of the laboratory and a set of tests, glossary, teaching monitoring tools. Laboratory practical assignments constitute formed on the material of a professional orientation of the classical electrochemistry and new research in the field of electrochemistry.

Main course literature:

1. Damaskin B. B., Petrii O. A., Tsirlina G. A. Elektrohimiya [Electrochemistry: a textbook for high schools] – Moscow: Lan', 2015. – 672 p. (rus) – Access: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=58166
2. Damaskin B. B., Petrii O. A., Tsirlina G. A. Elektrohimiya [Electrochemistry: a textbook for high schools] – Moscow: Lan', 2015. – 670 p. (rus) – Access: <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:777369&theme=FEFU>
3. Lukomskii U. Y., Hamburg Y. D. Fizicheskie i himicheskie osnovi elektrohimii [Physical and chemical bases of electrochemistry]. - Dolgoprudny: Intellect, 2013. – 446 p. (rus) - Access: <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:719079&theme=FEFU>
4. Bond A. M. Elektroanaliticheskie metodi. Teoriya i praktika [Electroanalytical methods. Theory and practice]. – M. : Binom. Laboratory Znaniy, 2012. – 326 p. (rus) - Access: <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:253266&theme=FEFU>
5. Bond A. M., Intselt D., Komorski-Lovric Sh., Compton R. J., Lovric M., Lohse H., Marken F., Neudeck A. Elektrohimicheskie metodi. Teoriya i praktika [Electrochemical methods. Theory and practice] – M. : Binom. Knowledge Znaniy, 2012. – 326 p. (rus) – Access: <http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:253266&theme=FEFU>
6. Lepeshev A. A. Plazmohimicheskiy sintez nanodispersnix poroshkov i polimernix nanokompozitov [Plasma chemical synthesis of nanopowders and polymer nanocomposites]. – Krasnoyarsk: Sib. Feder. University Press, 2012. – 328 p. (rus) – Access: <http://znanium.com/catalog/product/442144>
7. Belyustin A. A. Potenciometriya: fiziko-himicheskie osnovi i primeneniya [Potentiometer: physico-chemical basis and take-tion: Textbook] – St. Petersburg: Lan', 2015-336 p. (rus) – Access: https://e.lanbook.com/book/60646?publisher=0#book_name

Form of final control: exam

Аннотация рабочей программы дисциплины «Электрохимический синтез функциональных материалов»

Дисциплина «Электрохимический синтез функциональных материалов» разработана для студентов направления 04.04.01 – Химия, профиль «Фундаментальные химические исследования веществ и процессов». Входит в часть дисциплин по выбору учебного плана – Б1.В.ДВ.02.04. Трудоемкость дисциплины 3 зачетные единицы (108 часов). Дисциплина включает 4 часа лекций, 32 часа лабораторных работ и 72 часа самостоятельной работы, в том числе контроль 45 часов, завершается экзаменом. Реализуется в 1 семестре.

Дисциплина «Электрохимический синтез функциональных материалов» опирается на знания, умения и навыки, усвоенные при изучении таких дисциплин, как «Физика», «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Физическая химия». Знания, полученные при изучении дисциплины «Электрохимический синтез функциональных материалов», используются при выполнении научной работы. Программа учебного курса «Электрохимический синтез функциональных материалов» предназначена для магистрантов и направлена на формирование систематизированного представления об предназначенной для организации учебной работы по дисциплине, содержит основной теоретический материал, задания для самостоятельной работы и рекомендации по их выполнению, описание лабораторных работ, средства педагогического контроля. Лабораторный практикум составляют задания, сформированные на материале профессиональной направленности классической электрохимии и новых исследований в области электрохимии и формирования функциональных материалов.

Одной из новаций данной программы является акцент на необходимость существенной активизации самостоятельной работы магистрантов по осмыслению и анализу методов.

Цель познакомить студентов с основными теоретическими представлениями об электрохимических способах формирования

функциональных материалов, имеющих разнообразные свойства и используемые в качестве электродных материалов, катализаторов, электро- и фотокатализаторов, сенсоров, биологически совместимых материалов.

Задачи:

изложение основных положений электрохимии, электрохимической кинетики, привитие навыков использования электрохимических методов для решения научных и прикладных задач;

понимания возможности различных электрохимических методов, роли электрохимии в создании принципиально новых видов технологии, в том числе и нанотехнологии, новых источников энергии, борьбы с коррозией в медицинской химии, в получении сверхчистых материалов функционального значения;

знакомство с аппаратным оснащением и условиями проведения эксперимента, привития навыков интерпретации и грамотной оценки экспериментальных данных, в том числе публикуемых в научной литературе.

Для успешного изучения дисциплины «Электрохимический синтез функциональных материалов» у обучающихся должны быть сформированы следующие предварительные компетенции:

- знание основных разделов неорганической, органической, аналитической и физической химии;
- умение применять полученные при изучении основных разделов химии знания к объяснению фактов и результатов электрохимических экспериментов;
- навыки проведения химических опытов и объяснения их результатов.

В результате изучения дисциплины у студентов формируются следующие общепрофессиональные / профессиональные компетенции.

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции	
ОПК-1 способностью использовать и развивать	Знает	<ul style="list-style-type: none">• теоретические основы традиционных и новых разделов электрохимии;• основное современное оборудование и приборы, применяемые для исследований в

теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач		области электрохимии.
	Умеет	<ul style="list-style-type: none"> • переходить от языка изложения основных положений фундаментальных дисциплин к доминирующему в теоретических основах электрохимии; • применять полученные знания при выполнении практических заданий, осваивать вопросы, выносимые на самостоятельное изучение.
	Владеет	<ul style="list-style-type: none"> • основами математического аппарата применяемого для описания электрохимических процессов; • навыками анализа и систематизации научно-технической информации; • техникой проведения экспериментов.
ОПК-3 способностью реализовать нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях	Знает	<ul style="list-style-type: none"> • нормы и правила техники безопасности при работе в лаборатории электрохимии; • основные инструкции по работе на электрохимическом оборудовании
	Умеет	<ul style="list-style-type: none"> • соблюдать правила техники безопасности при работе в лаборатории электрохимии; • организовать работу в лаборатории электрохимии с соблюдением норм техники безопасности
	Владеет	<ul style="list-style-type: none"> • навыками безопасной работы в электрохимической лаборатории; • навыками работы на электрохимическом оборудовании;
ПК-1 способностью проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты	Знает	<ul style="list-style-type: none"> • теоретические и экспериментальные основы электрохимических и электрокаталитических процессов; • современные методы исследований электрохимических и электрокаталитических процессов; • методы математической обработки результатов эксперимента.
	Умеет	<ul style="list-style-type: none"> • применять знания о макрокинетике химических и каталитических процессов при проведении научных исследований.
	Владеет	<ul style="list-style-type: none"> • навыками самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований с использованием современных компьютерных технологий; • навыками обработки экспериментальных данных с помощью специальных компьютерных программ.
ПК-2 владением теорией и навыками практической работы	Знает	<ul style="list-style-type: none"> • основные методы исследований в области электрохимического синтеза функциональных материалов;

в избранной области химии		<ul style="list-style-type: none"> • основное современное оборудования и приборы, применяемые для исследований в области электрохимии.
	Умеет	<ul style="list-style-type: none"> • выбирать методики и средства решения задач; • организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты.
	Владеет	<ul style="list-style-type: none"> • навыками анализа и систематизации научно-технической информации; • техникой проведения экспериментов.

Для формирования вышеуказанных компетенций в рамках дисциплины «Электрохимический синтез функциональных материалов» применяются следующие методы активного/интерактивного обучения: презентации с использованием компьютера, с последующим обсуждением материалов, работа в малых группах.

I. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА

Раздел I. Электрохимические методы формирования функциональных материалов (4 час.)

Тема 1. Методы анодного окисления и плазменно-электролитического оксидирования (3 час.)

1. Основные представления о формировании покрытий в режиме электрических пробоев

Рассматриваются условия процесса анодного окисления:

- при постоянной плотности тока (гальваностатический режим, $i=\text{const}$),
- при постоянной разности потенциалов на электродах (потенциостатический режим, $U=\text{const}$),
- при постоянной скорости увеличения напряжения на электродах (потенциодинамический режим, $dU/dt=\text{const}$),
- смешанные режимы,
- режим падающей мощности.

2. Механизм образования покрытий и подходы к выбору состава электролита

- высокотемпературные взаимодействия с участием компонентов электролита;
- термолитиз осадка из электролита;
- инициирования фазовых переходов в оксиде.

Ведение процесса в режиме электрических пробоев создает дополнительные (новые) возможности влияния на химический, фазовый составы и, следовательно, на физико-химические характеристики и функциональные свойства анодных оксидных слоев на вентильных металлах.

3. Применение метода ПЭО для формирования на металлах и сплавах каталитически активных структур

Достоинства метода:

- а) образование между металлом и активным слоем подслоя оксида анодируемого металла, который может выполнять функции носителя;
- б) возможность обрабатывать изделия сложной геометрической формы;
- в) восстановление свойств катализатора путем повторной обработки изделия;
- г) одностадийность и высокая технологичность.

Схема установки для плазменно-электролитического осаждения

Режимы формирования покрытий

Тема 2. Электрохимическое формирование полимерных композитных материалов (1 час.)

1. Электрохимическая полимеризация мономеров

Преимущества процесса электрополимеризации – возможность контроля скорости инициирования путем изменения плотности тока, молекулярно-весового распределения, состава и строения полимерных продуктов, высокая эффективность и избирательность электрохимических реакций. Все это способствовало появлению большого количества исследований в области механизма и кинетики электрополимеризации. Электрополимеризация акриламида и его производных. Применение электрополимеризации для получения проводящих полимерных пленок. Использование электрополимеризации для создания композиционных материалов

II. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ПРАКТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ КУРСА

Лабораторные работы (32 час)

Тема 1. Методы формирования электродов термическим и электрохимическим методами

Лабораторная работа № 1

Формирование электродов-катализаторов на титане термическим и гальваническим способами (4 час)

В процессе работы студенты проводят подготовку поверхности титановой основы, затем формирование активного покрытия методом термического разложения солей соответствующих металлов (Mn, Co, Ru, Ti и др.) и последующей термообработкой, а также гальваническое нанесение покрытий на основе марганца, кобальта на титановую основу. Исследование электрокаталитической активности сформированных анодов в процессе электролиза разбавленных хлоридных растворов.

Лабораторная работа № 2

Формирование оксидных покрытий на металлах методом (ПЭО) (4 час)

В зависимости от поставленной задачи электроды для плазменно-электролитического оксидирования изготавливают либо из листового титана в виде пластинок размером 0,5x2,5см² (или 2,2x2,2см²) либо в виде спиралей из титановой проволоки, общей площадью 10-20 см². В обоих случаях обычно используют титан марки ВТ1-0. Предварительно образцы подвергают механической обработке с целью скруглить острые углы.

В качестве источника питания используют тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н-2-2-УХЛ4 с однополярной импульсной формой тока (7).

Обработку осуществляют в гальваностатических или потенциостатических условиях. Время обработки составляет 1-30 мин. После ПЭО образцы ополаскивают дистиллированной и сушат на воздухе при комнатной температуре.

Лабораторная работа № 3

Формирование наноструктур на титане методом анодного окисления из неводных растворов (4 час)

Цель работы: изучение принципов формирования упорядоченных наноструктур диоксида титана на титановой фольге и исследование фотокаталитической активности полученных композитных материалов в видимой области спектра. Изучить полученные композитные материалы на возможность применения в качестве фотокатализаторов получения водорода и разложения органических загрязнителей на модельных соединениях (метилоранжевый, метиленовый синий).

Применяемое оборудование: установка для анодного формирования наноструктур (охлаждаемая электрохимическая ячейка, потенциостат); оборудование для проведения химических реакций при высоких температурах.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами, изучить принцип работы установки, ознакомиться с порядком включения электрохимической ячейки и порядком работы на оптическом микроскопе, изучить разделы, рекомендованные в библиографическом списке.

Лабораторная работа № 4

Формирование нанотрубок на титане методом анодного окисления из водных растворов (4 час)

Приготовление водных растворов электролитов для формирования наноструктурированных покрытий на титане и алюминии. Изучение процесса формирования наноструктурированных материалов.

Лабораторная работа № 5

Формирование двумерных структур на алюминии методом анодного травления (4 час.)

Цель работы: изучение принципов изготовления двумерных структур методом анодного травления, изучение физико-химических основ анодного травления алюминия.

Применяемое оборудование: установка для анодного травления (охлаждаемая электрохимическая ячейка, потенциостат); оборудование для проведения химических реакций при высоких температурах.

Задание: освоить порядок работы на установке для анодного травления, получить образец пористого оксида алюминия, исследовать поверхность полученных образцов при помощи микроскопа.

Подготовка к выполнению работы: ознакомиться с правилами техники безопасности при работе с химическими реактивами, изучить принцип работы установки, ознакомиться с порядком включения электрохимической ячейки и порядком работы на оптическом микроскопе, изучить разделы, рекомендованные в библиографическом списке.

Тема 2. Изучение электрохимических свойств функциональных материалов

Лабораторная работа № 6

Определение состояния поверхности различных электродов потенциодинамическим методом (4 час)

Получение вольтамперных зависимостей для платинового электрода, а также для анодов, сформированных в лабораторной работе №1. Расчет истинной поверхности электрода

в том числе с использованием интерактивного метода обучения – работа в малых группах (2 час)

Лабораторная работа № 7

Измерение электрохимического импеданса (4 час)

А) Измерение электрохимического импеданса. (2 час). Получение импедансного спектра титановой основы, а также систем, сформированных в предыдущих лабораторных работах, по индивидуальному заданию.

в том числе с использованием интерактивного метода обучения – работа в малых группах (2 час)

Б) Подбор электрохимической ячейки по результатам импедансных измерений (2 час)

в том числе с использованием интерактивного метода обучения – работа в малых группах (2 час)

Тема 3. Электрохимическое формирование полимерных композитных материалов

Лабораторная работа № 8

Формирование функциональных полимерных покрытий, содержащих наночастицы благородных металлов на различных металлах (4 час)

Изучение способа одностадийного введения частиц платины, золота в полиметилолакриламидную матрицу в процессе электро(со)полимеризации акриламида и его производных и изучение физико-химических свойств синтезированных композитов (проницаемости, набухания, электрокаталитических свойств) (2 часа)

Изучение способа одностадийного введения частиц серебра в полиметилолакриламидную матрицу двухстадийным методом и изучение физико-химических свойств синтезированных композитов (проницаемости, набухания, электрокаталитических свойств) (2 часа)

III. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ

Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы обучающихся по дисциплине «Электрохимический синтез функциональных материалов» представлено в Приложении 1 и включает в себя:

- план-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине, в том числе примерные нормы времени на выполнение по каждому заданию;
 - характеристика заданий для самостоятельной работы обучающихся и методические рекомендации по их выполнению;
 - требования к представлению и оформлению результатов самостоятельной работы;
- критерии оценки выполнения самостоятельной работы.

IV. КОНТРОЛЬ ДОСТИЖЕНИЯ ЦЕЛЕЙ КУРСА

Для контроля используются следующие оценочные средства:

УО-1 – индивидуальное собеседование, перед лабораторной работой и на экзамене;

УО-2 – коллоквиум – учебное занятие в виде коллективного собеседования;

УО-3 – доклад, сообщение;

ПР-1 – письменный (или компьютерный) тест;

ПР-6 – лабораторная работа.

№ п/п	Контролируемые разделы / темы дисциплины	Коды, наименование и этапы формирования компетенций	Оценочные средства	
			текущий контроль	промежуточная аттестация

1	Раздел I. Тема 1. Методы анодного окисления и плазменно-электролитического оксидирования (3 час.) Тема 2. Электрохимическое формирование полимерных композитных материалов (1 час.)	ОПК-1	Знает теоретические основы традиционных и новых разделов электрохимии	УО-1 УО-2 ПР-1	УО-1
		ОПК-3	Знает нормы и правила техники безопасности при работе в лаборатории электрохимии	УО-1 УО-2 ПР-1	УО-1
		ПК-1	Владеет навыками обработки экспериментальных данных с помощью специальных компьютерных программ	УО-1 УО-2 ПР-1	УО-1
		ПК-2	Знает теоретические основы традиционных и новых разделов электрохимии	УО-1 УО-2 ПР-1	УО-1
2	Раздел II. Лабораторные работы (36 час.) Тема 1 Методы формирования электродов термическим и электрохимическим методами	ОПК-1	Умеет выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ОПК-3	Умеет соблюдать правила техники безопасности при работе в лаборатории электрохимии;	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ПК-1	Умеет определять цель и задачи исследования, планировать и осуществлять экспериментальное исследование	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ПК-2	Знает теоретические основы традиционных и новых разделов электрохимии	УО-1 УО-3	УО-1
3	Раздел II. Лабораторные работы (36 час.) Тема 2 Изучение электрохимических свойств функциональных материалов	ОПК-1	Умеет выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ОПК-3	Владеет организаторскими способностями, навыками планирования и распределения работы между членами исследовательского коллектива	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1

		ПК-1	Умеет определять цель и задачи исследования, планировать и осуществлять экспериментальное исследование	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ПК-2	Владеет техникой проведения экспериментов	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
4	Раздел II. Лабораторные работы (36 час. Тема 3 Электрохимическое формирование полимерных композитных материалов	ОПК-1	Умеет выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ОПК-3	Владеет организаторскими способностями, навыками планирования и распределения работы между членами исследовательского коллектива	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ПК-1	Умеет определять цель и задачи исследования, планировать и осуществлять экспериментальное исследование	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ПК-2	Умеет выбирать методики и средства решения задач	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1

Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений и навыков и (или) опыта деятельности, а также критерии и показатели, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и характеризующие этапы формирования компетенций в процессе освоения образовательной программы, представлены в Приложении 2.

V. СПИСОК УЧЕБНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Основная литература

(электронные и печатные издания)

1. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учебник для вузов. / Б.Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – М. : Лань, 2015. – 672с.
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=58166

<https://e.lanbook.com/book/58166>)

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:777369&theme=FEFU>

2. Лукомский, Ю. Я. Физико-химические основы электрохимии, учебное пособие / Ю. Я. Лукомский, Ю. Д. Гамбург – Долгопрудный : Интеллект, 2013. – 446с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:719079&theme=FEFU>

3. Бонд, А. М. Электроаналитические методы. Теория и практика / А. М. Бонд, Д. Инцельт, Ш. Коморски-Ловрич, Р. Дж. Комптон, М. Ловрич, Х. Лозе, Ф. Маркен, А. Нойдек, У. Реттер, З. Стойек, Д. А. Фидлер, Ф. Шольц // Под ред. Ф. Шольца. Пер. с англ. под ред. В. Н. Майстренко. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 326с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:253266&theme=FEFU>

4. Лепешев, А. А. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков и полимерных нанокомпозитов [Электронный ресурс] / А. А. Лепешев, А. В. Ушаков, И. В. Карпов. - Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2012. - 328 с. - ISBN 978-5-7638-2502-2. - Режим доступа:

<http://znanium.com/catalog/product/442144>

5. Белюстин, А. А. Потенциометрия: физико-химические основы и применения: Учебное пособие. – СПб. : Издательство «Лань», 2015. – 336 с.

https://e.lanbook.com/book/60646?publisher=0#book_name

Дополнительная литература

(печатные и электронные издания)

1. Булидорова, Г.В. Электрохимия и химическая кинетика [Электронный ресурс] : учебное пособие / Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов – Электрон. текстовые данные. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. – 371 с. – 978-5-7882-1658-4. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/63561.html>

2. Мухачева, В.Д. Химическая кинетика и электрохимия [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.Д. Мухачева, В.А. Полуэктова. – Электрон. текстовые данные. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ЭБС АСВ, 2015. — 291 с. – 2227-8397. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66688.html>

3. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М. : Высш. шк., 1984. – 519с.

<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:249620&theme=FEFU>

4. Байрамов, В.М. Основы электрохимии: учебное пособие для вузов / В. М. Байрамов; под ред. В. В. Лунина. – М. : Академия, 2005. – 238с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:255370&theme=FEFU>
5. Фрумкин, А.Н. Избранные труды. Электродные процессы / А. Н. Фрумкин; отв. ред. Б. Н. Никольский; Академия наук СССР, Институт электрохимии. – М.: Наука, 1987. – 336с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:54205&theme=FEFU>
6. Методы измерения в электрохимии т.1 / Сб. статей под ред. ред.: Э. Егера, А. Залкинда, Ю. А. Чизмаджева; пер. с англ. В. С. Маркина, В. Ф. Пастушенко. – М.: Мир, 1977. – 585с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:118844&theme=FEFU>
7. Миомандр, Ф. Электрохимия / Ф. Миоиандер, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено – М. : Техносфера, 2008. – 360 с.
8. Электрохимические методы. Теория и практика / А.М. Бонд, Д. Инцельт, Ш. Коморски-Ловрич, Р. Дж. Комптон, М. Ловрич, Х. Лозе, Ф. Маркен, А. Нойдек, У. Реттер, З. Стойек, Д.а. Фидлер, Ф. Шольц // Под ред. Ф. Шольца. Пер. с англ. под ред. В.Н. Майстренко. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 326 с.
9. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием / С. В. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, В. И. Сергиенко; [отв. ред. Л. Г. Колзунова]; Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток : Дальнаука, 2013. 459 с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:822164&theme=FEFU>
10. Методы измерения в электрохимии т.2 / Сб. статей под ред. : Э. Егера, А. Залкинда, ; пер. с англ. И. Г. Абидора, Н. М. Алпатовой, С. Х. Айтъяна // М.: Мир, 1977. – 475с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:118845&theme=FEFU>
11. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М.: Химия, 1987. – 856с.
<http://lib.dvfu.ru:8080/lib/item?id=chamo:68622&theme=FEFU>
12. Прохорова, Г. К. Введение в электрохимические методы анализа / Г. К. Прохорова, под ред. П. К. Агасян, В. М. Иванова. – М. : МГУ, 1991. – 97 с. <http://www.chem.msu.ru/rus/books/prochor/all.pdf>
13. Двойной электрический слой и адсорбция: Методические указания к выполнению лабораторной работы по электрохимии / Сост. Никифорова Т.Г.; кафедра электрохимии химического факультета Санкт-Петербургского гос. ун-та. – СПб., – 2009. – 13 с.
<http://window.edu.ru/resource/031/74031/files/Pt1-1.pdf>

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»

1. База данных о веществах и их свойствах: <http://www.chemspider.com/>
2. База данных о веществах и их свойствах:
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
3. <http://e.lanbook.com>
4. <http://www.studentlibrary.ru>
5. <http://znanium.com>
6. <http://www.nelbook.ru>

Перечень информационных технологий и программного обеспечения

Программное обеспечение для работы на электрохимическом оборудовании:

1. «Nova 1.5» для работы на потенциостате-гальваностате AUTOLAB/PGSTAT 302N
2. «Zplot» для работы на потенциостате-гальваностате «Solartron» 12608W

VI. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ОСВОЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ

Материалы учебно-методического комплекса охватывают все этапы подготовки по дисциплине «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов». Они позволяют магистранту сосредоточить свое внимание на наиболее важных ее проблемах.

Тематический план данной дисциплины построен таким образом, чтобы, сочетая возможности различных форм и методов обучения, достичь оптимального результата в усвоении учебного материала.

Основными видами занятий с магистрантами предусмотрены лекции, лабораторные работы и практические занятия. В лекциях предполагается дать магистрантам определенную систему знаний по изучаемой дисциплине, обозначить узловые ее проблемы, связав их с содержанием профессиональной подготовки обучаемых. Практические занятия имеют своей целью закрепить и углубить полученные на лекции знания посредством активного участия каждого магистранта в обсуждении вынесенных на рассмотрение вопросов. Для этого необходимо к каждому занятию изучать рекомендованную литературу и нормативно-правовые акты, а также самому вести поиск новейших источников, отражающих современный уровень разработки той или иной проблемы.

Существенную роль в освоении учебного материала призвана сыграть самостоятельная работа магистрантов, четкие представления о которой получены обучаемыми в процессе выполнения бакалаврской программы.

В рамках данной дисциплины предусмотрено 90 часов самостоятельной работы, которая необходима при проработке материала лекции; подготовке к лабораторным работам, экзамену.

В самостоятельную работу по дисциплине «Макрокинетика химических, электрохимических и каталитических процессов» включены следующие виды деятельности:

- изучение литературных источников;
- ознакомление с целями и с порядком выполнения лабораторных работ;
- выполнение индивидуальных заданий, направленных на развитие у студентов самостоятельности и инициативы.
- - подготовка к промежуточному и итоговому контролю.

Для закрепления навыков и знаний, полученных на практических занятиях, студента в течение курса выдается индивидуальное задание или задание для выполнения в малой группе.

Студенту следует тщательно планировать и организовывать время, необходимое для изучения дисциплины. Недопустимо откладывать ознакомление с теоретической частью, подготовку отчетов к лабораторным работам, поскольку это неминуемо приведет к снижению качества освоения материала и оформления отчетов. Все виды работ по дисциплине рекомендуется выполнять по календарному плану, приведенному в приложении 1.

Рекомендации по работе с литературой

Следует отметить, что представленный в учебно-методическом комплексе список литературных источников не является исчерпывающим, а предлагается как определенный ориентир при изучении указанных в планах практических занятий проблем. В связи с этим, каждый магистрант должен уметь вести поиск имеющейся в библиотечных фондах научной информации, следить за новыми публикациями и самостоятельно определяться относительно их теоретической и практической значимости.

На этой основе рекомендуется вырабатывать собственные критерии сравнительной оценки имеющихся источников и основания осознанного предпочтения одних публикаций перед другими.

Методические рекомендации для подготовки к вопросам по лабораторным работам

Для качественного выполнения лабораторных работ каждый студент должен заранее подготовиться к очередной работе. Подготовка складывается из изучения цели, задач и содержания лабораторной работы, повторения теоретического материала, относящегося к работе, и теоретическом ознакомления со свойствами химических веществ до выполнения работы. Результаты подготовки отражаются студентами в рабочих тетрадях, куда записываются перечень необходимых измерительных приборов и аппаратура, план выполнения лабораторной работы, расчетные формулы и зарисовываются схемы установок, таблицы для записи опытных и расчетных данных. Все записи в рабочих тетрадях как при подготовке к работе, так и в процессе выполнения ее должны вестись аккуратно.

В начале занятия преподаватель путем опроса и ознакомления с записями в рабочих тетрадях проверяет подготовленность каждого студента. Неподготовленные студенты к выполнению лабораторной работы не допускаются.

Требования к представлению и оформлению лабораторных работ

Подготовка к лабораторным работам оценивается в ходе устного опроса по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам составляются студентами индивидуально и защищаются устно, оцениваются по пятибалльной системе.

Отчеты по лабораторным работам представляются в электронной форме, подготовленные как текстовые документы в редакторе MSWord.

Отчет по работе должен быть обобщающим документом, включать всю информацию по выполнению заданий, в том числе, уравнения реакций, таблицы, методику проведения лабораторных опытов, список литературы, расчеты и т. д.

Структурно отчет по лабораторной работе, как текстовый документ, комплектуется по следующей схеме:

Титульный лист – обязательная компонента отчета, первая страница отчета, по принятой для лабораторных работ форме (титульный лист отчета должен размещаться в общем файле, где представлен текст отчета).

Исходные данные к выполнению заданий – обязательная компонента отчета, с новой страницы, содержат указание варианта, темы и т.д.).

Основная часть – материалы выполнения заданий, разбивается по рубрикам, соответствующих заданиям работы, с иерархической структурой: пункты – подпункты и т. д.

Рекомендуется в основной части отчета заголовки рубрик (подрубрик) давать исходя из формулировок заданий, в форме отглагольных существительных.

Выводы – обязательная компонента отчета, содержит обобщающие выводы по работе (какие задачи решены, оценка результатов, что освоено при выполнении работы).

Список литературы – обязательная компонента отчета, с новой страницы, содержит список источников, использованных при выполнении работы, включая электронные источники (список нумерованный, в соответствии с правилами описания библиографии).

Оформление плана-конспекта занятия и отчета по лабораторной работе. План-конспект занятия и отчет по лабораторной работе относится к категории «письменная работа», оформляется по правилам оформления письменных работ студентами ДВФУ.

Необходимо обратить внимание на следующие аспекты в оформлении отчетов работ:

- набор текста;
- структурирование работы;
- оформление заголовков всех видов (рубрик-подрубрик-пунктов-подпунктов, рисунков, таблиц, приложений);
- оформление перечислений (списков с нумерацией или маркировкой);
- оформление таблиц;
- оформление иллюстраций (графики, рисунки, фотографии, схемы);
- набор и оформление математических выражений (формул);
- оформление списков литературы (библиографических описаний) и ссылок на источники, цитирования.

Набор текста осуществляется на компьютере, в соответствии со следующими требованиями:

- печать – на одной стороне листа белой бумаги формата А4 (размер 210 на 297 мм.);
- интервал межстрочный – полуторный;
- шрифт – Times New Roman;
- размер шрифта - 14 пт., в том числе в заголовках (в таблицах допускается 10-12 пт.);
- выравнивание текста – «по ширине»;
- поля страницы: левое – 25-30 мм, правое – 10 мм, верхнее и нижнее – 20 мм;
- нумерация страниц – в правом нижнем углу страницы (для страниц с книжной ориентацией), сквозная, от титульного листа до последней страницы, арабскими цифрами (первой страницей считается

титульный лист, на котором номер не ставится, на следующей странице проставляется цифра «2» и т. д.).

- режим автоматического переноса слов, за исключением титульного листа и заголовков всех уровней (перенос слов для отдельного абзаца блокируется средствами MSWord с помощью команды «Формат» – абзац при выборе опции «запретить автоматический перенос слов»).

Если рисунок или таблица размещены на листе формата больше А4, их следует учитывать как одну страницу. Номер страницы в этих случаях допускается не проставлять.

Список литературы и все приложения включаются в общую сквозную нумерацию страниц работы.

Рекомендации по подготовке к экзамену

Подготовка к экзамену должна начинаться с внимательного ознакомления с перечнем вопросов, вынесенных кафедрой на итоговую форму контроля по данной учебной дисциплине. Затем, следует подобрать необходимую литературу, где содержатся ответы на подлежащие проработке вопросы и еще раз изучить соответствующие ее темы и разделы. Правильное распределение времени на подготовку к зачету, планомерность проработки учебного материала – залог успешной сдачи предстоящего испытания.

VII. МАТЕРИАЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

1. Учебно-научная лаборатория электрохимии (L-656).
2. Химическая посуда и химические реактивы для проведения лабораторных работ.
3. Электрохимическое оборудование:
 - 1) Электрохимический комплекс нанесения покрытий на материалы ЭХК-02024 (Россия) – 1 шт.
 - 2) Потенциостат-гальваностат PGU200V-500 mA (Германия – 1 шт.
 - 3) Потенциостат-гальваностат PGU1000V-1A-E (Германия) – 1 шт.
 - 4) Высокочастотная система электрохимического анализа и обработки поверхности материалов Solartron 12608W (Великобритания) – 1 шт.
 - 5) Комплекс для исследований и электрохимических процессов в материалах AUTOLAB 302N (Великобритания) – 1 шт.
 - 6) Агрегат теристорный ТП4-500/460ОН-2-УХЛ4 – 1 шт.
4. Мультимедийное оборудование (LCD-проектор, ноутбук, компьютеры).



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ
РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ**

**по дисциплине «Электрохимический синтез функциональных
материалов»**

Направление подготовки 04.04.01 Химия

**Магистерская программа «Фундаментальные химические исследования
веществ и процессов»**

Форма подготовки очная

Владивосток

2018

План-график выполнения самостоятельной работы по дисциплине

№ п/п	Дата/сроки выполнения	Вид самостоятельной работы	Примерные нормы времени на выполнение	Форма контроля
1	17.09.-23.09.2018	Подготовка к лекции	1 час	Просмотр рекомендуемой литературы
2	24.09-30.09.2018	Подготовка к лекции	1 час	Просмотр рекомендуемой литературы
3	01.09-07.09.2018	Изучение материалов по технике безопасности	1 час	Изучение правил техники безопасности
4	08.09-14.09.2018	Подготовка к выполнению эксперимента на лабораторной работе № 1	1 час	Опрос перед началом занятия. Проверка домашнего задания по подготовке к лабораторной работе.
5	22.10-28.10.2018	Подготовка отчета по лабораторной работе № 1	1 часа	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторной работы.
6	29.10-04.11.2018	Подготовка к выполнению эксперимента на лабораторной работе № 2 Подготовка отчета по лабораторной работе № 2	3 час	Опрос перед началом занятия. Проверка домашнего задания по подготовке к лабораторной работе.
7	12.11-18.11.2018	Подготовка к выполнению эксперимента на лабораторной работе № 3	1 час	Опрос перед началом занятия. Проверка домашнего задания по подготовке к лабораторной работе.
8	19.11-25.11.2018	Подготовка отчета	3 часа	Опрос перед

		по лабораторной работе № 3		началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторной работы.
9	26.11-02.12.2018	Подготовка к выполнению эксперимента на лабораторной работе № 4	1 час	Опрос перед началом занятия. Проверка домашнего задания по подготовке к лабораторной работе.
10	03.12-09.12.2018	Подготовка отчета по лабораторной работе № 4	3 часа	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторной работы.
11	10.12-16.12.2018	Подготовка к выполнению эксперимента на лабораторной работе № 5	1 час	Опрос перед началом занятия. Проверка домашнего задания по подготовке к лабораторной работе.
12	17.12-23.12.2018	Подготовка отчета по лабораторной работе № 5	3 часа	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторной работы.
13	24.12-30.12.2018	Подготовка к выполнению эксперимента на лабораторной работе № 6	1 час	Опрос перед началом занятия. Проверка домашнего задания по подготовке к лабораторной работе.
14	09.01-13.01.2019	Подготовка отчета по лабораторной работе № 6	3 часа	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторной работы.

15	14.01-20.01.2019	Подготовка к выполнению эксперимента на лабораторной работе № 7	1 час	Опрос перед началом занятия. Проверка домашнего задания по подготовке к лабораторной работе.
16	21.01-27.05.2019	Подготовка отчета по лабораторной работе № 8	2 час	Опрос перед началом занятия. Принятие отчета о выполнении лабораторной работы. Обсуждение результатов лабораторной работы.
17	17.09.2018-03.02.2019	Подготовка к экзамену	45 часов	Беседа по темам к сдаче экзамена

Задание на дом к лабораторным работам № 1-8

Просмотреть учебники и методическое пособие к лабораторным занятиям, подготовиться выполнению работы.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДВФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ
по дисциплине «Электрохимический синтез функциональных
материалов»
Направление подготовки 04.04.01 Химия
Магистерская программа «Фундаментальные химические исследования
веществ и процессов»
Форма подготовки очная

Владивосток
2018

Паспорт ФОС

Заполняется в соответствии с Положением о фондах оценочных средств образовательных программ высшего образования – программ магистратуры ДВФУ, утвержденным приказом ректора от 12.05.2015 №12-13-850.

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции	
<p style="text-align: center;">ОПК-1</p> <p>способностью использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач</p>	Знает	<ul style="list-style-type: none"> • теоретические основы традиционных и новых разделов электрохимии; • основное современное оборудования и приборы, применяемые для исследований в области электрохимии.
	Умеет	<ul style="list-style-type: none"> • переходить от языка изложения основных положений фундаментальных дисциплин к доминирующему в теоретических основах электрохимии; • применять полученные знания при выполнении практических заданий, осваивать вопросы, выносимые на самостоятельное изучение.
	Владеет	<ul style="list-style-type: none"> • основами математического аппарата применяемого для описания электрохимических процессов; • навыками анализа и систематизации научно-технической информации; • техникой проведения экспериментов.
<p style="text-align: center;">ОПК-3</p> <p>способностью реализовать нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях</p>	Знает	<ul style="list-style-type: none"> • нормы и правила техники безопасности при работе в лаборатории электрохимии; • основные инструкции по работе на электрохимическом оборудовании
	Умеет	<ul style="list-style-type: none"> • соблюдать правила техники безопасности при работе в лаборатории электрохимии; • организовать работу в лаборатории электрохимии с соблюдением норм техники безопасности
	Владеет	<ul style="list-style-type: none"> • навыками безопасной работы в электрохимической лаборатории; • навыками работы на электрохимическом оборудовании;
<p style="text-align: center;">ПК-1</p> <p>способностью проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные</p>	Знает	<ul style="list-style-type: none"> • теоретические и экспериментальные основы электрохимических и электрокаталитических процессов; • современные методы исследований электрохимических и электрокаталитических процессов; • методы математической обработки результатов эксперимента.
	Умеет	<ul style="list-style-type: none"> • применять знания о макрокинетики химических и каталитических процессов при проведении научных исследований.

результаты	Владеет	<ul style="list-style-type: none"> • навыками самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований с использованием современных компьютерных технологий; • навыками обработки экспериментальных данных с помощью специальных компьютерных программ.
ПК-2 владением теорией и навыками практической работы в избранной области химии	Знает	<ul style="list-style-type: none"> • теоретические основы традиционных и новых разделов электрохимии; • основное современное оборудование и приборы, применяемые для исследований в области электрохимии.
	Умеет	<ul style="list-style-type: none"> • выбирать методики и средства решения задач; • организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты.
	Владеет	<ul style="list-style-type: none"> • навыками анализа и систематизации научно-технической информации; • техникой проведения экспериментов.

№ п/п	Контролируемые разделы / темы дисциплины	Коды, наименование и этапы формирования компетенций		Оценочные средства	
				текущий контроль	промежуточная аттестация
1	Раздел I. Тема 1. Методы анодного окисления и плазменно-электролитического оксидирования (3 час.) Тема 2. Электрохимическое формирование полимерных композитных материалов (1 час.)	ОПК-1	Знает теоретические основы традиционных и новых разделов электрохимии	УО-1 УО-2 ПР-1	УО-1
		ОПК-3	Знает нормы и правила техники безопасности при работе в лаборатории электрохимии	УО-1 УО-2 ПР-1	УО-1
		ПК-1	Владеет навыками обработки экспериментальных данных с помощью специальных компьютерных программ	УО-1 УО-2 ПР-1	УО-1
		ПК-2	Знает теоретические основы традиционных и новых разделов электрохимии	УО-1 УО-2 ПР-1	УО-1
2	Раздел II. Лабораторные работы (36 час.) Тема	ОПК-1	Умеет выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1

	1 Методы формирования электродов термическим и электрохимическим методами		методы исследования		
		ОПК-3	Умеет соблюдать правила техники безопасности при работе в лаборатории электрохимии;	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ПК-1	Умеет определять цель и задачи исследования, планировать и осуществлять экспериментальное исследование	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ПК-2	Знает теоретические основы традиционных и новых разделов электрохимии	УО-1 УО-3	УО-1
3	Раздел II. Лабораторные работы (36 час). Тема 2 Изучение электрохимических свойств функциональных материалов	ОПК-1	Умеет выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ОПК-3	Владеет организаторскими способностями, навыками планирования и распределения работы между членами исследовательского коллектива	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ПК-1	Умеет определять цель и задачи исследования, планировать и осуществлять экспериментальное исследование	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ПК-2	Владеет техникой проведения экспериментов	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
4	Раздел II. Лабораторные работы (36 час). Тема 3 Электрохимическое формирование полимерных композитных материалов	ОПК-1	Умеет выбирать и применять в профессиональной деятельности экспериментальные и расчетно-теоретические методы исследования	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ОПК-3	Владеет организаторскими способностями, навыками планирования и распределения работы между членами исследовательского коллектива	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1

		ПК-1	Умеет определять цель и задачи исследования, планировать и осуществлять экспериментальное исследование	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1
		ПК-2	Умеет выбирать методики и средства решения задач	УО-1 УО-2 ПР-6 ПР-1	УО-1

Шкала оценивания уровня сформированности компетенций

Код и формулировка компетенции	Этапы формирования компетенции		критерии	показатели
ОПК-1 способностью использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач	знает (пороговый уровень)	теоретические основы традиционных и новых разделов электрохимии;	Знание теоретических основ традиционных и новых разделов электрохимии; основное современное оборудование и приборы, применяемые для исследований в области электрохимии	Знания основных инструкций по работе на электрохимическом оборудовании, а также навыки безопасной работы в электрохимической лаборатории.
		основное современное оборудование и приборы, применяемые для исследований в области электрохимии.		
	умеет (продвинутой)	переходить от языка изложения основных положений фундаментальных дисциплин к доминирующему в	Умение применить методы исследований в области электрохимии; на основном современном оборудовании и приборах, применяемых для	Умение выбрать методы и средства для решения задач; умение организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и

		<p>теоретических основах электрохимии; применять полученные знания при выполнении и практических заданий, осваивать вопросы, выносимые на самостоятельное изучение.</p>	<p>исследований в области электрохимии; методик экспериментов и исследований</p>	<p>анализировать их результаты; проводить исследования на экспериментальных установках, навыками анализа и систематизации научно-технической информации; техникой проведения экспериментов</p>
	<p>владеет (высокий)</p>	<p>- основами математического аппарата применяемого для описания макрокинетики химических реакций, навыками проведения теоретического исследования при диффузионном режиме химических процессов; - навыками анализа и систематизации научно-технической информации;</p>	<p>Способность уверенно владеть умениями и навыками работы на каталитическом и электрохимическом оборудовании</p>	<p>Способность организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты; проводить исследования на экспериментальных установках, навыками анализа и систематизации научно-технической информации; техникой проведения экспериментов Уверенное владение умениями и навыками в данной области.</p>

		- техникой проведения экспериментов.		
ОПК-3 – способностью реализовать нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях	знает (пороговый уровень)	нормы и правила техники безопасности при работе в лаборатории и электрохимии; основные инструкции по работе на электрохимическом оборудовании	Знание норм и правил техники безопасности при работе в лаборатории электрохимии, знания основных инструкций по работе на электрохимическом оборудовании	Знание методов безопасной работы в электрохимической лаборатории
	умеет (продвинутый)	соблюдать правила техники безопасности при работе в лаборатории и электрохимии; организовать работу в лаборатории и электрохимии с соблюдением норм техники безопасности	Умение применять знания норм и правил техники безопасности при работе в лаборатории электрохимии, основных инструкций по работе на электрохимическом оборудовании	Умение провести работы в электрохимической лаборатории с соблюдением норм и правил техники безопасности
	владеет (высокий)	навыками безопасной работы в электрохимической лаборатории	Владение прочными и глубокими знаниями норм и правил техники безопасности при	Способность провести работы на электрохимическом оборудовании с

		и; навыками работы на электрохимическом оборудовании;	работе в лаборатории электрохимии, основных инструкций по работе на электрохимическом оборудовании,	соблюдением норм техники безопасности
ПК-1 – способностью проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты	знает (пороговый уровень)	теоретические и экспериментальные основы электрохимических и электрокаталитических процессов; современные методы исследований электрохимических и электрокаталитических процессов; методы математической обработки результатов эксперимента	знания основ теоретической электрохимии	Знание теоретических и экспериментальных основ электрохимических и каталитических процессов; современных методов исследований химических и каталитических процессов на микро- и макроуровне; методов математической обработки результатов
	умеет (продвинутый)	применять знания о макрокинетике химически и каталитических процессов при проведении научных исследований	Умение применять знания о макрокинетике химических и каталитических процессов и методологии математического и макрокинетического моделирования, при проведении	Умение Не достаточно уверенное, хотя и сформированное умение проведения стандартных электрохимические измерений, обработки результатов электрохимичес

		ий	научных исследований	ких исследований. Умения ориентироваться в современной литературе по электрохимии
	владеет (высокий)	<p>навыками самостоятельного проведения теоретических и экспериментальных исследований с использованием современных компьютерных технологий;</p> <p>навыками обработки экспериментальных данных с помощью специальных компьютерных программ.</p>	Способность проведения теоретических и экспериментальных исследований с использованием современных компьютерных технологий	Способность проведения электрохимических измерений, обработки результатов электрохимических исследований, ориентироваться в современной литературе по электрохимии
ПК-2 – владением теорией и навыками практической работы в избранной области химии	знает (пороговый уровень)	<p>теоретические основы традиционных и новых разделов электрохимии;</p> <p>основное современное оборудование и</p>	знания основ каталитических и электрохимических процессов	Знание методик стандартных электрохимических измерений, обработки результатов электрохимических исследований

		приборы, применяемые для исследований в области электрохимии		
	умеет (продвинутый)	выбирать методики и средства решения задач; организовать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты	Умение использовать базовые теоретические представления, синтетические и физико-химические методы исследований	Умение провести электрохимические исследования, обработку результатов электрохимических исследований. Умение ориентироваться в современной литературе по электрохимии
	владеет (высокий)	навыками анализа и систематизации научно-технической информации; техникой проведения экспериментов	Способностью выполнять расчеты химико-технологических процессов с использованием математических моделей, моделирующих систем и современных прикладных программ	Владение навыками представления и продвижения результатов интеллектуальной деятельности; - базовыми теоретическими представлениями и, синтетическими и физико-химическими методами исследований в электрохимии

Методические рекомендации, определяющие процедуры оценивания результатов освоения дисциплины

Критерии оценки знаний умений и навыков при текущей проверке

I. Оценка устных ответов:

Отметка "Отлично"

1. Дан полный и правильный ответ на основе изученных теорий.
2. Материал понят и изучен.
3. Материал изложен в определенной логической последовательности, литературным языком.
4. Ответ самостоятельный.

Отметка "Хорошо"

- 1, 2, 3, 4 – аналогично отметке "Отлично".
5. Допущены 2-3 несущественные ошибки, исправленные по требованию учителя, наблюдалась "шероховатость" в изложении материала.

Отметка "Удовлетворительно"

1. Учебный материал, в основном, изложен полно, но при этом допущены 1-2 существенные ошибки (например, неумение применять законы и теории к объяснению новых фактов).
2. Ответ неполный, хотя и соответствует требуемой глубине, построен несвязно.

Отметка "Неудовлетворительно"

1. Незнание или непонимание большей или наиболее существенной части учебного материала.
2. Допущены существенные ошибки, которые не исправляются после уточняющих вопросов, материал изложен несвязно.

Оценочные средства для промежуточной аттестации

1. Устный опрос

1. Экзамен

Вопросы к экзамену

1. Проблема электродного материала в электрохимии и электрокатализе.
2. Требования к анодным материалам в электрохимии.
3. Структура пленочного оксидного анода и роль отдельных компонентов анода в электродный потенциал. Условия работы пленочного анода.
4. Основные и побочные реакции при хлорном электролизе и получении активного хлора.
5. Распределение тока по парциальным величинам, определение парциальных выходов по току в электрокаталитической реакции.

6. Теоретические основы методы анодного окисления и плазменно-электролитического оксидирования
7. Влияние различных факторов на процесс анодного окисления и плазменно-электролитического оксидирования
8. Режимы анодного окисления и плазменно-электролитического оксидирования. В чем суть механизма образования покрытий?
9. Достоинства методов анодного окисления и плазменно-электролитического оксидирования
10. Мост переменного тока.
11. Потенциостат и анализатор частотного отклика (FRA)
12. Примеры простых спектров импеданса и эквивалентных схем.
13. Типы электрохимических ячеек.
14. Геометрические искажения импеданса электрохимических ячеек
15. Стационарные постоянно-токовые электрохимические методы исследований.
16. Циклическая вольтамперометрия.
17. Электрохимическая полимеризация мономеров. Преимущества процесса электрополимеризации.
18. Применение электрополимеризации для получения проводящих полимерных пленок
19. Использование электрополимеризации для создания композиционных материалов

Оценочные средства для текущей аттестации

1. Устный опрос

1. Собеседование (УО-1) (Средство контроля, организованное как специальная беседа преподавателя с обучающимся на темы, связанные с изучаемой дисциплиной, и рассчитанное на выяснение объема знаний обучающегося по определенному разделу, теме, проблеме и т.п.) - Вопросы по темам/разделам дисциплины.

1. Письменный опрос

1. Лабораторная работа (ПР-6) Средство для закрепления и практического освоения материала по определенному разделу.

Лабораторная работа № 1

Формирование электродов-катализаторов на титане термическим и гальваническим способами

1. Проблема электродного материала в электрохимии и электрокатализе.
2. Требования к анодным материалам в электрокатализе.
3. Структура пленочного оксидного анода и роль отдельных компонентов анода в электродный потенциал. Условия работы пленочного анода.
4. Основные и побочные реакции при хлорном электролизе и получении активного хлора.
5. Распределение тока по парциальным величинам, определение парциальных выходов по току в электрокаталитической реакции.

Лабораторная работа № 2

Формирование оксидных покрытий на металлах методом (ПЭО) (4 час)

1. Теоретические основы метода ПЭО?
2. В каких условиях осуществляют обработку титановой пластины.
3. Время обработки, состав электролита.

Лабораторная работа № 3, 4

Формирование наноструктур на титане методом анодного окисления из водных и неводных растворов (4 час)

1. Кинетика самоорганизованного образования пор оксида титана
2. Модель роста нанотрубок TiO_2
3. Уравнения реакций на аноде и катоде при формировании оксидных структур
4. Факторы, определяющие геометрические характеристики нанотрубок TiO_2
5. Состав электролитов для получения нанотрубчатых покрытий TiO_2

Лабораторная работа № 5

Формирование двумерных структур на алюминии методом анодного травления

1. Запишите реакцию образования оксида алюминия при анодном окислении.
2. Какова роль кислоты при анодном травлении? Чем определяется тип кислоты для анодного травления алюминия?
3. Какие типы оксидов могут образовываться при анодном травлении? От каких параметров зависит тип образующегося оксида?

4. Что такое коэффициент объемного увеличения при формировании оксида? От чего он зависит?
5. С какой целью проводят охлаждение электролита? Чем определяется оптимальная температура травления?
6. Как влияет на процесс анодного травления увеличение плотности тока?
7. Изобразите качественно процесс формирования упорядоченной пористой структуры.
8. Как подготавливается поверхность для анодного травления? Каковы требования на шероховатость? Какова роль отжига?
9. С какой целью применяют двухстадийное травление?
10. Опишите методику двухстадийного травления, применяемого в данной работе? Какие химические реактивы используются для каждой операции?
11. Изобразите устройство электрохимической ячейки для анодного травления и укажите роль отдельных ее частей

Лабораторная работа № 6

Определение состояния поверхности различных электродов потенциодинамическим методом (4 час)

1. Что вольтамперометрия? Методы снятия потенциодинамических зависимостей.
2. Адсорбция атомов водорода и кислорода на платиновом электроде.
3. Свойства адсорбированных атомов Н и О. Логарифмическая изотерма адсорбции атомов водорода, ее теоретическое обоснование.
4. Поляризационная емкость платинового электрода. Расчет емкости двойного электрического слоя из водородной области потенциодинамической зависимости.
5. Влияние материала электрода и состава электролита на форму потенциодинамической зависимости.

Лабораторная работа № 7

Измерение электрохимического импеданса

1. Мост переменного тока
2. Потенциостат и анализатор частотного отклика (FRA)
3. Примеры простых спектров импеданса и эквивалентных схем
4. Типы электрохимических ячеек
5. Геометрические искажения импеданса электрохимических ячеек

6. Стационарные постояннотоковые электрохимические методы исследований

7. Циклическая вольтамперометрия

Лабораторная работа 8.

Формирование функциональных полимерных покрытий, содержащих наночастицы благородных металлов на различных металлах (8 час)

6. Понятие, основные типы реакций и механизмы электрополимеризации

7. Механизм формирования полиметилолакриламидных плёнок

8. Состав электролита для формирования полимерных материалов.

9. Выбор режимов электрохимической полимеризации.

10. Способы иммобилизации наночастиц металлов в полимерные пленки

Критерии выставления оценки студенту на экзамене

Оценка экзамена (стандартная)	Требования к сформированным компетенциям
«отлично»	Оценка «отлично» выставляется студенту, если он глубоко и прочно усвоил программный материал, исчерпывающе, последовательно, четко и логически стройно его излагает, умеет тесно увязывать теорию с практикой, свободно справляется с задачами, вопросами и другими видами применения знаний, причем не затрудняется с ответом при видоизменении заданий, использует в ответе материал монографической литературы, правильно обосновывает принятое решение, владеет разносторонними навыками и приемами выполнения практических задач
«хорошо»	Оценка «хорошо» выставляется студенту, если он твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, недопуская существенных неточностей в ответе на вопрос, правильно применяет теоретические положения при решении практических вопросов и задач, владеет необходимыми навыками и приемами их выполнения.
«удовлетворительно»	Оценка «удовлетворительно» выставляется студенту, если он имеет знания только основного материала, но не усвоил его деталей, допускает неточности, недостаточно правильные формулировки, нарушения логической последовательности в изложении программного материала, испытывает затруднения при выполнении практических работ.
«неудовлетворительно»	Оценка «неудовлетворительно» выставляется студенту, который не знает значительной части программного материала, допускает существенные ошибки, неуверенно, с большими затруднениями выполняет практические работы. Оценка

	«неудовлетворительно» ставится студентам, которые не могут продолжить обучение без дополнительных занятий по данной дисциплине.
--	---



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»
(ДВФУ)

ШКОЛА ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ*
по дисциплине «Электрохимический синтез функциональных
материалов»
Направление подготовки 04.04.01 Химия
Магистерская программа «Фундаментальные химические исследования
веществ и процессов»
Форма подготовки очная

Владивосток
2018

**При наличии опубликованных методических указаний по дисциплине*

ББК 24.5
В 19

Печатается по решению методической комиссии ИХПЭ ДВГУ.

- В 48 Васильева М.С. Каталитические и электрокаталитические оксидные слои на металлах. Способы их получения. Учебно-методическое пособие к выполнению практических работ по спецкурсу «Катализ и электрокатализ» М.С. Васильева, Е.В. Щитовская, В.С.Руднев, Н.Б. Кондриков – Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2007. – 70 с.

В $\frac{2405000000}{180(03) - 2007}$

ББК 24.5

© Васильева М.С., Щитовская Е.В.,
Руднев В.С., Кондриков Н.Б., 2007
© Издательство Дальневосточного
университета, 2007

Пособие подготовлено с целью оказания помощи для выполнения лабораторных работ по спецкурсам «Катализ и электрокатализ» студентами 4 и 5 курсов ИХПЭ, а также для выполнения курсовых и дипломных работ. Логически построенная структура пособия охватывает широкий круг проблем каталитических и электрокаталитических систем. Содержатся краткая теоретическая часть по рассматриваемым вопросам, различные методики нанесения покрытий на металл и список литературы.

Учебно-методическое пособие входит в кейс бесплатных учебных материалов, выдаваемых студентам ДВГУ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Анодные материалы

Проблема электродных материалов является важной в прикладной и теоретической электрохимии. Электроды должны соответствовать ряду требований: хорошие электрокаталитические свойства; длительная механическая и химическая стабильность; высокая электропроводность; достаточно большая площадь поверхности; простота в изготовлении и низкая стоимость. Требования к электродным материалам столь высоки, что практически ни один электродный материал не является идеальным.

1.1.1. Оксидные электроды

Идея об использовании электропроводных оксидов в качестве нерастворимых анодов высказана уже давно [1,2]. Но такие электроды имеют ряд серьезных недостатков: хрупкость, низкую электропроводность, весьма дороги и недостаточно коррозионно устойчивы. Применение электродов на основе оксидов стало реальным, когда их стали изготавливать путем нанесения последних на токопроводящую основу, имеющую достаточную коррозионную устойчивость. В качестве такой основы широко используют титан, обладающий высокой электропроводностью и химической стойкостью при анодной поляризации [3,4]. Для создания хорошего сцепления и омического контакта с активной массой, титановую подложку обрабатывают в органических растворителях и протравливают в кислотах. Активную массу обычно наносят двумя способами [2,5]:

- 1) электролитическим осаждением;
- 2) термическим разложением солей соответствующих металлов.

Активная масса покрытия должна обладать электропроводностью близкой к металлической. Для достижения требуемых плотностей тока омическое сопротивление в активной массе должно иметь пренебрежительно маленькую величину [6]. При использовании титановой подложки одной из причин потерь электролитической активности анодов в процессе работы

является окисление титановой основы. В результате на границе между активной массой и подложкой образуется слабопроводящий электрический ток оксид титана [7,8]. Считается, что эту проблему можно решить, соблюдая принцип геометрического соответствия кристаллической решетки оксида подложки и оксида покрытия [9].

Электропроводность большинства оксидов имеет полупроводниковый характер. Согласно теории замедленного разряда, для окислительно-восстановительных реакций при контакте электрода с раствором наиболее вероятен переход электронов с энергией, равной энергии уровня Ферми, а с удалением от этого уровня вероятность перехода падает и ток обмена электрохимической реакции уменьшается. У полупроводников уровень Ферми находится в запрещенной зоне, поэтому следует ожидать существенного замедления скорости окислительно-восстановительных реакций по сравнению с металлическими электродами [10].

Оксидные материалы, наносимые на металлическую подложку, условно делят на несколько групп [7]:

1. Простые индивидуальные оксиды Fe_3O_4 , PbO_2 , Co_3O_4 , MnO_2 и другие.
2. Вторую группу составляют так называемые смешанные композиции, получаемые, в основном, легированием оксида благородного металла добавками посторонних веществ. В качестве добавок используют каталитически активные оксиды других металлов.
3. К третьей группе относятся металлоксидные соединения сложного состава, например, шпинели, перовскиты, бронзы и т.д.

1. 1. 2. Физико-химические и электрохимические свойства диоксидно-марганцевых (MnO_2) анодов

Оксид марганца относится к числу соединений нестехиометрического состава. Известно 14 модификаций диоксида марганца, из которых более-менее изученными являются 9. Согласно литературным данным [11], различают следующие группы модификаций оксида марганца: α , β , γ , η , Σ , δ .

В пределах каждой группы выделяются образцы с близкими рентгенограммами и отличающиеся степенью кристалличности и, вероятно, отклонением от стехиометрии. Свойства оксида марганца могут отличаться в зависимости от условий получения, так как в некоторой области температур может наблюдаться переход одной модификации в другую или переходы в пределах одной группы.

Диоксид марганца – соединение переменного состава с дефицитом кислорода в кристаллической решетке, кристаллизуется в структуре рутила.

Электрохимическое поведение MnO_2 является сложной функцией кристаллической структуры, плотности, морфологии частиц, площади поверхности, пористости, распределения пор по размерам, электропроводности и других свойств.

Некоторые исследователи полагают, что собственно модификациями следует считать лишь хорошо закристаллизованные β - MnO_2 и γ - MnO_2 [12].

β - MnO_2 представляет наиболее стабильную модификацию с составом, близким к стехеометрическому [13,14]. Искусственным путем β - MnO_2 можно получить термическим разложением азотнокислого марганца или в результате термического разложения γ - MnO_2 .

В кристаллической решетки γ - MnO_2 имеются туннели, расположенные между двойными и тройными цепочками элементарных октаэдрических ячеек [15]. Полагают, что наличие таких туннелей обеспечивает условия для достаточно быстрого переноса протона внутри кристаллической решетки, что и определяет высокую электрохимическую активность γ - MnO_2 .

Одним из основных способов получения γ - MnO_2 является электролиз водных растворов двухвалентного MnO_2 [16].

Существуют и аморфные модификации MnO_2 , например δ - MnO_2 , представляющий плохо кристаллизованный криптомелан.

Диоксид марганца, в зависимости от типа и условий получения, может содержать различное количество воды, в результате анализа установлено, что

общее содержание воды колеблется от 0,5% для хорошо закристаллизованного β - MnO_2 до 20% для синтетического рентгеноаморфного δ - MnO_2 [17]. На электрохимические, в том числе и селективные свойства диоксида марганца оказывает влияние количество воды и природа связи воды с MnO_2 . Согласно современным представлениям, физически адсорбированная вода удаляется при нагревании до 105-110⁰ С, а хемосорбированная лишь при 400-500⁰ С.

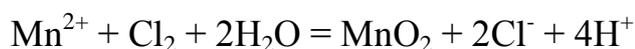
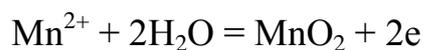
Ионнообменные и электротехнические свойства MnO_2 связаны с явлениями, происходящими на поверхности. Одним из важнейших свойств MnO_2 является его удельная поверхность. Эксперименты показывают [18], что большую удельную поверхность имеет электрохимический диоксид марганца-ЭДМ, что обеспечивает большую разрядную емкость источников тока. Согласно экспериментальным данным, удельная поверхность природных образцов составляет 17-20,6, для ЭДМ 30 - 50, а для химического γ - MnO_2 70 - 150 м²/г. На величину удельной поверхности MnO_2 могут влиять не только способ получения, но даже малые изменения условий синтеза. Удельная поверхность ЭДМ может меняться в зависимости от плотности тока, кислотности, температуры электролита [19]. Чем больше поверхность образца, тем лучше его электрохимические показатели. С повышением температуры электролита удельная поверхность ЭДМ понижается. В зависимости от условий электролиза MnO_2 получается в виде мелко-дисперсного порошка или в виде крупных агрегатов. Последний отличается более высокими электрохимическими характеристиками [20-22].

Образцы ЭДМ, получаемые на титановых анодах, рентгенографически приближаются к γ - MnO_2 .

Диоксид марганца представляет собой полупроводниковый оксид. Образцы ЭДМ - MnO_2 показали устойчивую электронную проводимость.

Высокую селективность к реакции выделения кислорода связывают с кристаллически активной формой γ - MnO_2 либо δ - MnO_2 , который осаждают

на ОРТА из сильноокислого (pH=1) разбавленного хлоридного электролита с небольшой добавкой соли Mn(II):



На аноде, изготовленном таким способом, выход по току кислорода из разбавленных хлоридных растворов, достигает 99% с незначительным выходом хлора. Серия опытов, проведенная в насыщенном 30% NaCl дала выход кислорода до 95% [23-24].

Эта форма MnO₂ была получена Дж. Беннетом в особых условиях разбавленным хлоридным раствором в присутствии солей Mn(II). Условно эту форму сейчас называют “селективной”, в литературе предполагается, что она наиболее близка к γ-MnO₂.

1.1.3. Оксидно-рутениево-титановые аноды (ОРТА)

Одним из крупных достижений в области прикладной электрохимии является разработка [25] и широкое использование оксидно-рутениево-титановых анодов (ОРТА). Распространение получили в основном титановые аноды с каталитическим покрытием, содержащим 30 мол. % диоксида рутения и 70 мол. % диоксида титана [1,26]. Одним из определяющих факторов работоспособности анодов этого типа, как указывается в патенте Бира [25], является образование в активном слое смешанных кристаллов из оксидов металлов.

Несмотря на достаточно длительную историю исследований в области ОРТА, вопросы механизма электропроводности, электрокаталитической активности таких систем, их структура на микроуровне в настоящее время не являются до конца установленными.

Диоксид титана и диоксид рутения объединяет наличие у них одинаковой структурной модификации рутила. По-видимому, изоморфность этих оксидов способствует формированию, как устойчивой твердофазной границы, так и активной массы покрытия, сохраняющей длительную

стабильность всех своих отличных характеристик. Согласно [27-29] активная масса покрытия представляет собой метастабильные, дефектные и не полностью кристаллически упорядоченные твердые растворы $Ru_xTi_{1-x}O_4$ со структурой рутила.

Как показывают результаты электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной микроскопии и электроотражения, пленки неоднородны и разбиты на области 5-30 нм, представляющие собой отдельные фазы, близкие к TiO_2 и RuO_2 (обе со структурой рутила) [30,31]. Авторы предполагают, что вблизи границы этих фаз располагается «контактная фаза», образованная дефектными участками RuO_2 и TiO_2 . Рентгеновское, термогравиметрическое исследования, а так же ИК- и рентгеноэлектронная спектроскопия ОРТА также подтверждают, что пленочные электроды (вплоть до $600^{\circ}C$) неоднородны по составу и строению: они содержат области с поперечным размером 15-20 нм с дальним порядком, соответствующим по составу и структуре безводной рутильной фазе RuO_2 , и аморфные области, идентичные гидроксиду рутения [31,32]. Последние содержат большое количество макропор ($\varnothing \sim 100 - 800$ нм) и микропоры ($\varnothing \sim 2 - 5$ нм).

Высокая электропроводность твердых растворов $Ru_xTi_{1-x}O_2$ объясняется на основе кластерной модели [28]. Согласно этой модели при $x > 0,25$ в активной массе покрытия ОРТА образуется «бесконечный» кластер, т.е. связанные проводящие «каналы», состоящие из октаэдров RuO_6 . Матрица TiO_2 с ионами рутения, образующими изолированные кластеры и не вошедшими в бесконечный кластер, рассматривается как высоколегированный полупроводник. В согласии с этим у пленок с $x < 0,2$ наблюдаются характеристики, типичные для полупроводника *n*-типа. Предполагается, что электропроводность оксидных покрытий осуществляется по прыжковому механизму в результате электронного обмена между разновалентными катионами рутения (Ru^{3+} и Ru^{4+}). С помощью рентгеноструктурного анализа установлено [33], что часть TiO_2 в активном покрытии ОРТА образует с RuO_2 смешанные кристаллы со

структурой рутила, а часть TiO_2 находится в виде анатазной модификации, содержание которой резко возрастает при концентрации RuO_2 в покрытии менее 40 мол.%. При этом наблюдается изменение электрохимических свойств ОРТА. В связи с этим считается [33], что электрохимические характеристики ОРТА значительно зависят от фазового состава покрытия.

Уменьшение содержания оксида рутения менее 10 % заметно ухудшает электрокаталитические свойства [33-35]. Это согласуется с развитыми представлениями о том, что RuO_2 играет в ОРТА двоякую роль: является каталитическим компонентом и обеспечивает электронную проводимость покрытия [28]. Тот факт, что каталитическая активность ОРТА обеспечивается примерно 10 мол. % RuO_2 , открывает возможности для создания анодных материалов с уменьшенной закладкой благородно металла [36].

Оксид титана в ОРТА не только обеспечивает коррозионную стойкость, но и при определенных условиях, активизируясь под воздействием RuO_2 , может принимать участие в электродных процессах [34,37]. В [38] показано, что активными в отношении адсорбции анионов, в том числе ионов хлора, являются места, содержащие как оксид рутения, так и оксид титана. По-видимому, происхождение таких рабочих мест связано с основной рабочей фазой ОРТА – твердыми растворами оксидов рутения и титана. При осуществлении анодных фотореакций в водных растворах TiO_2 проявляет высокую селективность к реакции разряда ионов хлора [39, 40].

Исследование влияние состава активного покрытия на электрохимическое и коррозионное поведение электродных материалов на основе оксидов RuO_2 , TiO_2 , TaO_2 , NbO_2 и WO_3 в условиях хлорного электролиза показало (табл. 1.1), что замена TiO_2 на эти оксиды приводит к некоторому ухудшению электрокаталитических характеристик анодов [34]. Как считают авторы, последнее может быть связано не только с заменой TiO_2 на оксид другой природы, но как с макроструктурным фактором, который определяет пористость анода и его шероховатость, так и с микроструктурным фактором,

который отражает однородность поверхности анода по составу и строению. Хотя это предположение требует дальнейших исследований.

Таблица 1.1 [34]

Потенциалы выделения хлора на анодах различного состава

Состав анода, мол.%	E, В
$30\text{RuO}_2 + 70\text{TiO}_2$	1,330 – 1,340
$30\text{RuO}_2 + 70\text{NbO}_2$	1,335
$30\text{RuO}_2 + 70\text{NbO}_{2,5}$	1,371
$30\text{RuO}_2 + 70\text{WO}_3$	1,353
$20\text{RuO}_2 + 80\text{WO}_3$	1,352

1.1.3. Факторы, влияющие на эксплуатационные характеристики ОРТА

С точки зрения эксплуатационных свойств ОРТА важное значение имеет их коррозионная стойкость в хлорсодержащих средах при анодной поляризации. После длительной эксплуатации анодов значительно снижается стабильность анодов и увеличивается величина анодного потенциала вследствие их пассивации [1]. Авторы [41] выделяют два вида пассивации: необратимую и обратимую (или псевдопассивацию). Необратимая пассивация может происходить в результате появления и роста запирающего оксидно-титанового слоя между активным покрытием и титановой основой, что фактически приводит к потере проводимости на границе покрытие/основа [42]. Псевдопассивация вызывается обеднением по оксиднорутениевой составляющей поверхностного слоя покрытия, в котором реализуется основная доля анодных реакций. При длительной анодной поляризации в условиях хлорного электролиза, происходит преимущественное растворение рутения, причем скорость растворения уменьшается во времени [34,37]. Одновременно происходит обогащение поверхности хлором, что практически не сказывается на анодном поведении ОРТА [43]. Однако в работе [34] получены данные, показывающие, что определяющую роль в заметном и длительном снижении скорости коррозии

рутения во времени в условиях хлорного электролиза играет ингибирующее действие адсорбированного хлора, а не изменение состава активного покрытия по рутению. Коррозионное поведение ОРГА согласно [32] определяется свойствами обоих компонентов покрытия, а высокая стойкость анодов в условиях хлорного электролиза достигается в результате образования твердого раствора, обеднения поверхности менее стойким компонентом RuO_2 , адсорбции и внедрения в покрытие хлора.

При электролизе в реальных условиях возможны оба механизма пассивации ОРГА. В результате исследований влияния состава активной массы покрытий на продолжительность работы ОРГА показано [41], что потеря активности ОРГА связана с обеднением по RuO_2 его рабочей зоны в поверхностном слое. Таким образом, повышение срока службы анода не может быть достигнуто увеличением закладки активной массы покрытия. Увеличение срока службы ОРГА можно достичь введением в состав покрытия добавок платины, что увеличивает его почти вдвое. Тогда как при использовании платины в качестве подслоя увеличение срока службы анода τ не велико (рис.1.1) [41]. Таким образом, авторы сделали вывод, что повышение эксплуатационных свойств ОРГА может быть обеспечено введением в его состав компонента с высокой коррозионной стойкостью, устраняющего явление псевдопассивации, которая играет главную роль в повышении потенциала анода. Подобные результаты получены и при введении в состав активной массы IrO_2 [44-47]. Кроме того, сделано предположение, что при длительной эксплуатации анода в условиях отсутствия псевдопассивации наступление истинной пассивации анода может быть замедлено [41].

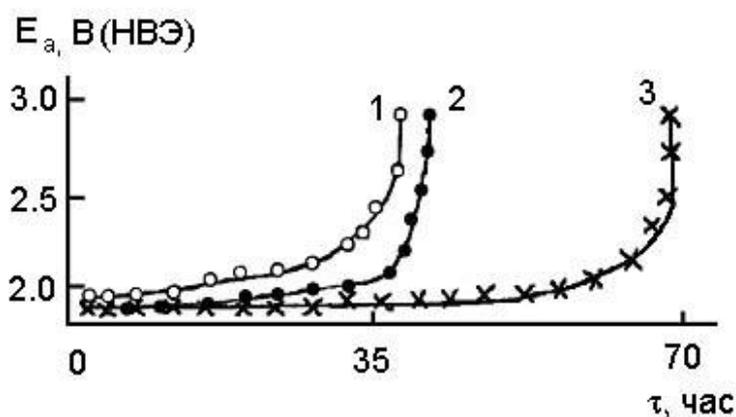


Рис.1.1 [41]. Продолжительность работы образцов ОРТА при коррозионных испытаниях ускоренным методом в растворе, содержащем 50г/л Na_2CO_3 и 2г/л Na_2CrO_4 при pH 6,5-7,0, $i = 0,5 \text{ А/см}^2$ и $t=60^\circ\text{C}$. Состав активного покрытия, мол.‰: 1- $\text{RuO}_2:\text{TiO}_2 = 30:70$; 2 – то же с подслоем платины; 3 -то же с платиной, входящей в состав активной массы. $M_{\text{Ru}} = 6,5 \text{ г/м}^2$, $M_{\text{Pt}} = 1,742 \text{ г/м}^2$.

Существенное влияние на каталитические и коррозионные свойства ОРТА оказывает морфология их поверхности [48-50]. Структура покрытия неоднородна (рис.1.2), обнаружены многочисленные трещины и зерна, размеры которых с ростом концентрации RuO_2 в активной массе увеличиваются [50]. Параллельно с этим возрастает растворение рутения.

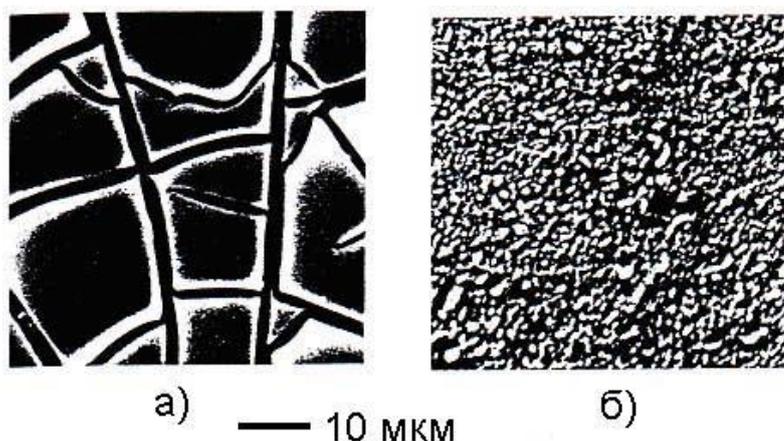


Рис.1.2 [48]. Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поверхности растресканных а) и компактных б) оксидно-рутениеевых пленок.

Плотно упакованные в объеме слои (рис.1.2-б) обладают более высокой электропроводностью по сравнению с «растресканными слоями» (рис.1.2-а) такого же химического состава [49]. Полагают, что в «растресканных по

объему слоев» проводимость осуществляется за счет тунелирования электронов через трещины от гранулы к грануле (рис.1.3). Чем больше размеры трещин, тем выше энергетический барьер и следовательно тем меньше проводимость.

Плотно упакованные структуры обладают большей контактной поверхностью между гранулами и, следовательно, большей электропроводностью. Таким образом, более плотно упакованные слои имеют пониженную скорость растворения рутения и более высокую электропроводность покрытия.

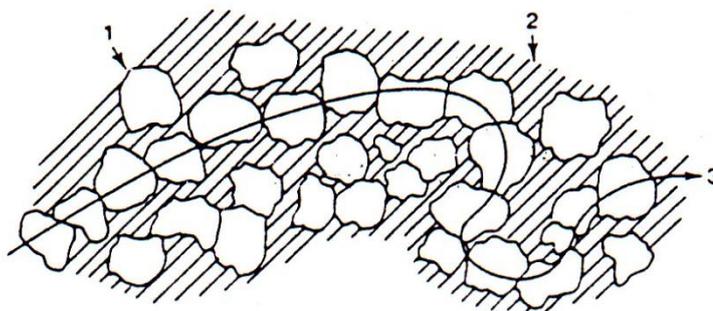


Рис.1.3 [49]. Проводимость по механизму от «гранулы к грануле» в толстой пленке. (1) – оксидные частицы; (2) – матрица; (3) – направление проводимости.

Несмотря на положительные качества ОРТА, они имеют ряд недостатков. При электролизе тратится дефицитный благородный металл (рутений), показатели работы ОРТА резко ухудшаются при снижении концентрации хлоридов и в условиях частых остановок электролиза [1].

При защелачивании анолита наблюдаются случаи повышения потенциала анода и преждевременная потеря их работоспособности [26].

Электроды ОРТА, полученные пиролитическим способом, характеризуются низкой воспроизводимостью электрохимических параметров, так как формирование активной массы на воздухе сопровождается встречной диффузией титана и кислорода, что приводит к непрерывному изменению их состава и соответственно

электрокаталитической активности [3]. При длительной эксплуатации происходит доокисление титановой основы, приводящее к росту омического сопротивления электрода [1].

Для улучшения электрокаталитических и эксплуатационных свойств в настоящее время исследуются оксидно-рутениевые титановые аноды с добавками оксидов олова и кремния [51,52], циркония [2,53], церия [54,55], марганца [56] и другие. Ведутся исследования в направлении замены оксида титана на оксиды MoO_3 , ZrO_2 и др. [34].

Таким образом, повышение коррозионной стойкости, снижение расхода благородного металла являются актуальной задачей. В связи с этим необходим поиск новых композиций и способов приготовления каталитических покрытий анодов, используемых при электролизе хлоридных растворов. До сих пор существуют пробелы в вопросах относительно взаимосвязи физико-химических, морфологических, структурных характеристик и электрокаталитических свойств ОРТА.

1.2. Оксидные катализаторы

В современной химической промышленности и в процессах защиты окружающей среды широко используются оксидные катализаторы. Наиболее типичной сферой применения оксидных катализаторов, в особенности содержащих катионы переходных металлов, способных достаточно легко менять свою степень окисления, является катализ окислительно-восстановительных процессов с участием молекулярного кислорода [57,58].

1.2.1. Виды катализаторов

В соответствии с особенностями состава и строения оксидных катализаторов выделяют [57,59]:

1) массивные катализаторы, состоящие из одной или нескольких оксидных фаз, представленных в соизмеримых размерах;

2) нанесенные катализаторы, в которых основная масса соответствует носителю – специально конструируемой фазе с высокой удельной поверхностью.

Массивные катализаторы используются в процессах защиты окружающей среды (оксидно-медный катализатор окисления ИКТ-12-9); конверсии СО водяным паром (железо-хромовый катализатор среднетемпературной конверсии и медь-цинк-алюминиевый низкотемпературной конверсии НТК), промышленных процессах дегидрирования ($\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + катионы хрома, $\text{Ca}_{18}\text{Ni}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$, $\text{Ca}_{18}\text{Cr}_{1,33}\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$, фосфаты хрома и кальция, никельхромовая шпинель) и др. [59].

Для процессов очистки выбросов наибольшее практическое применение нашли нанесенные катализаторы [60,61]. В последнее время широкое распространение получили так называемые блочные носители, которые в отличие от традиционных гранулированных носителей обладают существенно меньшим газодинамическим сопротивлением каталитического слоя и высокой механической прочностью [62].

Для нанесения катализаторов в качестве традиционных промышленных носителей обычно используют различные модификации оксида алюминия, оксид титана в модификации рутил и анатаз, силикагель, алюмосиликаты, оксид магния, сибунит, цеолиты, ZrO_2 в тетрагональной или кубической модификации, SiO_2 или смеси этих оксидов [63-67].

Среди новых материалов для носителей можно выделить такие системы, как частично стабилизированный диоксид циркония, гексаалюминаты, фосфаты тяжелых и щелочноземельных металлов, фториды [57,58,68,69].

Известные оксидные катализаторы включают в себя такие системы, как $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (окисление ортоксилора во фталевый ангидрид), $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (окисление SO_2 в SO_3), MnO_x /корунд – катализатор высокотемпературного сжигания углеводородов [57,58,60,70].

Большое значение имеет применение катализаторов на металлических носителях [71]. В сравнимых условиях катализаторы из платиновых металлов

на металлических носителях являются более термостабильными (выдерживают перегревы до 800-1050⁰С), долговечными, обеспечивают полное окисление при более низких температурах, чем на оксидных носителях. Применение металлических носителей в виде сеток, фильтров, спиралей заметно снижает сопротивление газовому потоку. Высокая теплопроводность позволяет предотвращать возможность перегревов цельнометаллических катализаторов в экзотермических процессах полного окисления оксида углерода, органических соединений, аммиака.

1.2.3. Оксиды марганца

Одними из наиболее активных катализаторов окисления СО являются оксиды марганца [72,73]. Они относятся к немногим системам, катализирующих процесс окисления СО при относительно низких температурах. MnO₂ является одним из известных металлоксидных катализаторов, который обладает потенциальной активностью в окислительно-восстановительных реакциях. Его существование допускает только узкую область нестехиометрии: MnO_x (x=2-1,9). Термодинамически стабильные соединения MnO_x находятся в области x=2-1 [74], включая различно-структурированные простые оксиды MnO₂ (Mn^{IV}), Mn₂O₃ (Mn^{III}) и смешанные оксиды Mn₅O₈ (Mn^{II}, Mn^{IV}) и Mn₃O₄ (Mn^{II}, Mn^{III}).

Термическое разложение MnO₂ в окислительной атмосфере (O₂, воздух) начинается при 550-600⁰С и в результате происходит формирование Mn₃O₄ при 950-1050⁰С [75]. Промежуточной стадией этого разложения является образование и разложение Mn₅O₈ (680-850⁰С) и далее Mn₂O₃ (850-1050⁰С). Установлено, что из всех вышеуказанных оксидов только смешанно-валентный Mn₃O₄ (Mn^{II}Mn₂^{III}O₄) подвергается совершенно обратимым циклам оксигенации-деоксигенации при нагревании на воздухе (или окислительной атмосфере) при 500-1050⁰С $2\text{Mn}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow 3 \text{Mn}_2\text{O}_3$. Указанные MnO_x соединения проявляют каталитическую активность по отношению к окислению СО в атмосфере богатой кислородом [76].

Электрон-мобильное окружение [75,77], обусловленное окислительно-восстановительным поведением пар Mn(II)-Mn(IV) и Mn(II) - Mn(III) в соответствующих смешанно-валентных оксидах MnO_x , т.е. Mn_5O_8 и Mn_3O_4 согласно [78] связывают с окислительно-восстановительной каталитической активностью марганцевых оксидов в реакциях окисления.

Однако более высокая термическая стабильность соединений $MnO_{1,5-1,3}$, т.е. в системе $Mn_2O_3 - Mn_3O_4$, может представлять особенный интерес в области прикладного катализа. Отсутствие угольных остатков при анализе твердых остатков от нагревания MnO_2 в $CO+O_2$ атмосфере исключает механизм обугливания [79] ($2CO_{(г)} \rightarrow CO_{2(г)} + C_{(пов-ть)}$) из вероятных направлений поверхностных реакций окисления CO [80]. Это может свидетельствовать о перспективах использования оксидов марганца в качестве многообещающих ингредиентов для катализаторов окисления окиси углерода в автомобильных выхлопах. Mn_3O_4 и подобные структуры признаны наиболее перспективными в реакциях окислительно-восстановительного катализа [81].

Однако, несмотря на значительный интерес к каталитическим свойствам таких систем, природа активных фаз, влияние носителей, промоторов и поверхностных структур MnO_x -катализаторов все еще остаются предметом дискуссии. Перечисленные факторы воздействуют на физико-химические свойства и, как следствие, на каталитический характер массивных и нанесенных MnO_x систем [82,83,84].

В работах [82,84] было исследовано влияние носителя, в частности ZrO_2 , TiO_2 , $TiO-Al_2O_3$, $SiO_2-Al_2O_3$ на структуру, свойства и каталитическую активность нанесенных MnO_x -катализаторов. Кристаллическая структура массивного оксида марганца Mn_2O_3 состоит из отдельных больших кристаллитов (средний размер = 40 нм) α - Mn_2O_3 . Размер кристаллитов α - Mn_2O_3 , нанесенных на носитель, зависит от природы носителя.

Характеристики поверхности нанесенных катализаторов

Объемный состав MnO_x		S , $m^2 \cdot g^{-1}$	Поверхностный химический состав									
			Al(2p)		Zr(2p3/2)		Ti(2p3/2)		O(1s)		Mn(2p3/2)	
катали затор	l , нм		$E_{эс}$, эВ	C , ат%	$E_{эс}$, эВ	C , ат%	$E_{эс}$, эВ	C , ат%	$E_{эс}$, эВ	C , ат%	$E_{эс}$, эВ	C , ат%
Mn_2O_3	40	7	-	-	-	-	-	-	529,2	60,3	641,1	39,7
$Mn_2O_3/$ ZrO_2	15	33 (41)*	-	-	334,0	26,5	-	-	529,1 531,4	67,9	641,5	5,6
$Mn_2O_3/$ TiO_2	30	13 (50)*	-	-	-	-	457,3	44,9	529,5 531,5	51,9	640,9	3,2
$Mn_2O_3/$ TiO_2 Al_2O_3	19	113 (139)*	74,0	52,9	-	-	458,1	1,1	529,9 531,0	41,3	640,7	4,7
$Mn_2O_3/$ SiO_2 Al_2O_3	8	268 (411)*	75,0	28,2	-	-	-	-	529,0 531,4	62,9	640,5	8,9

Примечания: S - поверхностная площадь катализатора; * - поверхностная площадь носителя; l - средний размер кристаллитов; $E_{эс}$ - энергия электронной связи; C , ат% - содержание атома в покрытии.

Из табл.1.2 видно, что массивные оксиды марганца имеют общую специфическую площадь $7m^2 \cdot g^{-1}$ и химически состоят исключительно из Mn^{3+} и O^{2-} центров решетки. Атомное соотношение 1,52 является почти идентичным для стехиометрии Mn_2O_3 . Нанесение Mn_2O_3 на носители приводит к уменьшению поверхностной площади носителя. Уменьшение максимально для системы Mn_2O_3/TiO_2 и минимально для Mn_2O_3/ZrO_2 и $Mn_2O_3/TiO_2 - Al_2O_3$. Предполагается, что уменьшение поверхностной площади носителя происходит в результате изменения поверхностной химии носителей (например, образования частиц $MnAlO_x$ на $Mn_2O_3/TiO_2 - Al_2O_3$) или к блокированию пор частицами Mn_2O_3 (особенно в случае Mn_2O_3/TiO_2).

Все исследуемые образцы содержат два вида различных поверхностных кислород-содержащих частиц: O^{2-} центры решетки (O(1s). Энергия электронной связи $E_{эс} = 529,0-529,9$ эВ) и OH группы ($E_{эс} = 531,0-531,5$ эВ). Соответственные значения $E_{эс}$ (O(1s) могут означать, что центры решетки O^{2-} являются более основными по характеру на Mn_2O_3/ZrO_2 и $Mn_2O_3/SiO_2 - Al_2O_3$ по сравнению с другими катализаторами. С другой стороны, значения

энергии электронной связи $Mn(2p_{3/2})$ допускает более высокие и более низкие значения, чем для центров Mn^{3+} , находящихся на массивном Mn_2O_3 катализаторе. Последнее может означать сосуществование центров марганца в большей и меньшей чем +3 степенях окисления. Наиболее вероятно это для $Mn_2O_3/SiO_2 - Al_2O_3$ и Mn_2O_3/ZrO_2 , причем только на последнем могут существовать центры $Mn^{<3+}$. Кроме того, атомное отношение марганца к общим металлическим центрам является наибольшим для $Mn_2O_3/SiO_2 - Al_2O_3$ (0,32) и Mn_2O_3/ZrO_2 (0,21). Это коррелирует с более высокой дисперсией (меньший размер кристаллитов) Mn_2O_3 для этих катализаторов.

Кривые зависимости степени превращения CO от температуры приведены на рис.1.4.

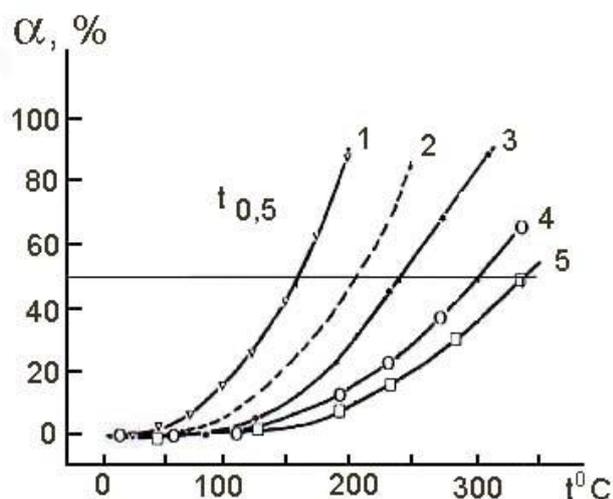


Рис.1.4 [82]. Зависимость степени конверсии CO (α_{CO} , %) от температуры (t , °C) для различных катализаторов. Кривые получены при нагревании смеси CO и O_2 (1:3) ($P=1$ атм) в проточном кварцевом реакторе объемом 20 мл при температурах 25-500°C, время выдерживания при каждой температуре 10 мин. 1 - Mn_2O_3/ZrO_2 ; 2 - Mn_2O_3 ; 3 - $Mn_2O_3/TiO_2-Al_2O_3$; 4 - $Mn_2O_3/SiO_2-Al_2O_3$; 5 - Mn_2O_3/TiO_2 .

Температуру, при которой осуществляется 50% конверсия CO ($T_{0,5}$) обычно принимают за критерий активности (чем выше ее значение, тем ниже активность). В этом случае система MnO_x /ZrO_2 ($T_{0,5} = 160^\circ C$) проявляет наибольшую каталитическую активность в реакции окисления CO, а наименьшую - MnO_x /TiO_2 ($T_{0,5} = 340^\circ C$). Согласно приведенной выше

классификации, сделано предположение, что для $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ окисление следует механизму Или-Райдилла или Лэнгмюра-Хиншельвуда (например, оксидантом является адсорбированная кислородная частица) [82]. Наличие центров $\text{Mn}^{\leq 3+}$ вероятно обуславливает подвижность поверхностного кислорода, и, как следствие, повышенную способность этих оксидов к активированной адсорбции кислорода поверхностью, который и взаимодействует с CO из газовой фазы. На других катализаторах каталитическое окисление CO следует механизму Марса-Ван Кревелена (оксидант – кислородные частицы решетки). Таким образом, авторы связывают повышенную каталитическую активность системы $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ с размерами кристаллитов катализатора, площадью поверхности и состоянием марганца. Однако следует отметить, что применение других систем, в частности $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ вполне допустимо в качестве активных высокотемпературных катализаторов.

1.2.4. Способы получения катализаторов

Традиционные методы синтеза используют термическое разложение предшественников-солей, гидроксидов, спекание смеси простых оксидов для получения сложных оксидных систем (перовскиты, шпинели); пропитку носителей с последующей сушкой и прокаливанием. Известными недостатками этих методов является отсутствие однородности на наноуровне, что зачастую приводит к невоспроизводимости свойств катализаторов и серьезным проблемам при масштабировании технологии приготовления [57,58,72,85]. Недостатки традиционных методов стимулировали интенсивную разработку новых методов синтеза, таких как различные варианты механохимического синтеза [68,86-89], сонохимия [98,99], золь-гель метод [92], метод полимерных предшественников [93].

Механохимия [86] основана на использовании энергонапряженных мельниц, в том числе непрерывного действия, для активации твердых реагентов-оксидов, гидроксидов, карбонатов, гидратированных солей, что

приводит к их разупорядочению и резкому повышению реакционной способности. В результате синтез сложных оксидных систем из твердых реагентов происходит в существенно более мягких условиях (при меньших температурах и длительностях) в сравнении с традиционным керамическим методом. Варианты механохимии включают в себя механохимический синтез [87,88], когда продукт получается непосредственно в процессе механической активации; механическую активацию смеси реагентов с последующим спеканием [89] и «мягкую механохимию» – активацию смеси гидратированных солей с последующей гидротермальной обработкой [68]. Механохимия используется для синтеза высокодисперсных кристаллических перовскитов, шпинелей, гексаалюминатов, кордиерита и т.д.

Сонохимия [90,91] включает в себя ультразвуковую обработку растворов органических солей. Кавитация пузырьков приводит к генерированию температур и давлений, достаточных для их разложения. В результате получают наночастицы сложных соединений, в том числе оксидных.

Золь-гель метод [92] базируется на контролируемом гидролизе органических соединений, сопровождаемом последующей гидротермальной обработкой и сушкой, в том числе и в микрокритических условиях.

Метод полимеризованных комплексных предшественников (метод Пекини [93]) основан на образовании органических полимерных матриц, в частности полиэфиров лимонной кислоты и этиленгликоля. Данный метод позволяет получать как массивные образцы, так и тонкие нанесенные пленки сложных оксидов на любых гладких подложках.

Что касается оксидов марганца, то MnO_2 обычно получают окислительно-восстановительными реакциями солей $Mn(VII)$ и/или $Mn(II)$, в то время как Mn_2O_3 и Mn_3O_4 образуются нагреванием солей или других оксидов или гидроксидов марганца при $700^{\circ}C$ и $1000^{\circ}C$, соответственно [94,95]. Нанесенные оксиды марганца обычно получают термическим разложением или электрохимическим осаждением солей марганца [96].

Структура, а, следовательно, свойства оксидов марганца, зависят от способа и условий получения. Неоднородность структуры, ее дефектность, определяют каталитическую активность оксидно-марганцевых катализаторов [97].

Однако вышеперечисленные методы многостадийные, трудоемкие, требуют использования чистых исходных веществ. Поиск простых одностадийных методов для получения каталитически активных структур в настоящее время остается весьма актуальным.

Определенные возможности в электрохимическом синтезе поверхностных структур нужного химического состава открывает метод плазменно-электролитического оксидирования [98-103]. Свойства, состав и структура плазменно-электролитических оксидных слоев на металлах позволяют предположить перспективность их применения как в качестве носителей каталитически активных соединений, так и при самостоятельном использовании в катализе.

1.3. Метод плазменно-электролитического оксидирования

Для приготовления поликристаллических керамикоподобных оксидных слоев на металлической поверхности весьма перспективен метод плазменно-электролитического оксидирования [98,99,101-103,106-115]. Суть метода – электрод погружают в электролит и анодно поляризуют. Используют электролиты и параметры обработки, позволяющие выйти на протекающие в прианодной области электрические пробойные явления: искровые, микродуговые, дуговые. Плазменное состояние вещества в канале пробоя, высокие температуры в окрестностях каналов пробоев позволяют формировать анодные слои, содержащие:

- высокотемпературные фазы оксидов обрабатываемого металла;
- наряду с оксидами обрабатываемого металла оксиды и соединения на основе компонентов электролита;

- преимущественно оксиды и соединения на основе компонентов электролита.

1.3.1. Основные представления о формировании покрытий в режиме электрических пробоев

Процесс анодного окисления проводят либо при постоянной плотности тока (гальваностатический режим, $i=\text{const}$), либо при постоянной разности потенциалов на электродах (потенциостатический режим, $U=\text{const}$), либо при постоянной скорости увеличения напряжения на электродах (потенциодинамический режим, $dU/dt=\text{const}$). Используют и смешанные режимы. Так, процесс анодирования, когда задают только начальную разность потенциалов на электродах U_0 , получил название режима падающей мощности [116].

Процесс анодирования в гальваностатических условиях в зависимости от ряда условий имеет несколько стадий [117]. Характерные формовочные кривые для различных электролитов и режимов формовки схематично приведены на рис.1.5. Стадия I соответствует доискровому анодированию, при котором формируется обычная барьерная пленка.

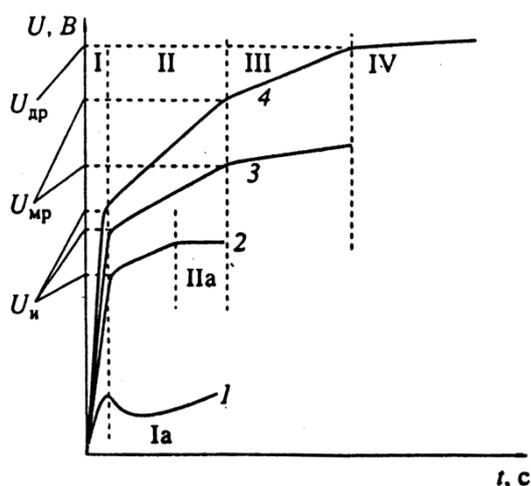


Рис.1.5 [117]. Характерный вид формовочных кривых в анодных гальваностатических процессах: толстослойного анодирования (1), искрового (2), микродугового (3) и дугового (4) окисления; I, II, III, IV - стадии анодирования, искрения, микродуговых и дуговых разрядов соответственно. $U_{и}$ – напряжение искрения, $U_{мр}$ - напряжение микродуговых разрядов, $U_{др}$ – напряжение дуговых разрядов.

Зависимость ионного тока I_i , формирующего пленку в данных условиях, от напряженности E электрического поля представляет уравнение Гюнтершюльца-Бетца [117]:

$$I_i = A \exp(BE),$$

где A и B – эмпирические константы.

Вид кривой I типичен для толстослойного анодирования в электролитах, заметно растворяющих оксид. При этом на стадии Ia образуются пористые пленки. После стадии Ia в принципе возможно выйти на режим искрения, но практической пользы это не имеет, т.к. характеристики покрытия ухудшаются [117].

Стадия II для всех кривых соответствует режиму искрения. Она начинается при некотором напряжении искрения $U_{и}$ [117-120]. Авторы [118] в стадии II различали два вида искровых разрядов. При напряжении от $U_{и}$ до некоторого U_{max} искры не препятствуют росту покрытия. При достижении некоторого максимального напряжения U_{max} (участок IIa) цвет искр (спектр излучения) меняется, рост покрытия прекращается. Первый тип искр авторы [118] назвали «металлическими», т.к. величина $U_{и}$ определялась природой металла анода; вторые – электролитными, поскольку U_{max} определяется природой электролита, причем, решающий вклад вносит анионный компонент электролита. В последующем было показано, что напряжение на электродах, реализация тех или иных стадий процесса зависит от режима обработки (постоянный, переменный, импульсный ток, плотность тока, температура, состав и концентрация электролита).

Интервал III (рис.1.5) отвечает стадии микродуговых разрядов; интервал IV – стадии дуговых разрядов. Стадия IV – последняя из возможных в процессе анодирования. Как отмечают авторы [117], не при любых начальных и граничных условиях возможна реализация стадий II, III и IV. Завершение процесса анодирования на какой-либо из стадий может быть следствием технологических требований к покрытию, либо следствием невозможности реализации последующих стадий.

Одной из важных характеристик процесса формирования оксидной пленки в процессе анодирования является величина напряжения искрения $U_{и}$. В качестве критерия для определения напряжения искрения используют различные явления, например, появление видимых искр [110,121,122]; акустические сигналы, генерируемые разрядами [123-126]; изменение скорости подъема напряжения dU/dt [118,127]; появление высокочастотных импульсов тока в цепи, сопровождающих пробой [128,129].

Величина напряжения искрения зависит от множества факторов, основными из которых являются природа и чистота поверхности обрабатываемого металла, состав и концентрация электролита [118,122,123,120-134]. В меньшей степени на напряжение искрения влияют плотность тока [118,123], температура [118,126,130,135], а также топография и метод предварительной обработки анодируемого образца [124,127,130]. Относительно влияния на величину $U_{и}$ природы обрабатываемого вентильного металла мнения разных авторов отличаются. Согласно [121], напряжение искрения убывает с уменьшением температуры плавления формируемого оксида. С точки зрения авторов [132], $U_{и}$ коррелирует с теплотой образования оксида. В [123] отмечено, что даже для одного и того же электролита трудно расположить металлы в ряд по величине $U_{и}$, поскольку она в большей степени зависит от проводимости электролита, чем от природы металла анода.

По оценкам [100,118,120,128], основные параметры единичных искровых разрядов следующие:

плотность, имп./м ²	$10^9 \div 3 \cdot 10^{10}$;
длительность, с	$10^{-5} \div 7,5 \cdot 10^{-3}$;
плотность тока, А/м ²	$10^7 \div 10^8$;
диаметр, м	$6 \cdot 10^{-6} \div 10^{-5}$;
рассеиваемая мощность, Вт/м ³	$\approx 10^9$;
температура в канале, °С	700-8000;
объем создаваемого в оксиде расплава, м ³	$\approx 4 \cdot 10^{-15}$.

Приведенные выше параметры искр получены при оксидировании алюминия и его сплавов в водных электролитах различного состава. Разброс

величин, очевидно, связан с зависимостью характеристик искр от составов электролита и металла анода. Вероятно, оценки температуры в каналах пробоев несколько занижены, поскольку, согласно данным [136] при пробоях водного электролита температура в канале пробоя может достигать 10000°C, а перепады давлений – до 100 МПа.

Что касается зависимости толщины покрытий от длительности формирования при постоянной плотности тока, то в литературе имеются противоречивые данные. Согласно [108-111], для данной плотности тока достигается некоторая максимальная толщина, которая далее со временем меняется незначительно. Авторы [111] считают, что, начиная с этого момента, вся энергия электрического тока, электрических пробоев расходуется на разложение воды, сопровождающееся интенсивным газовыделением. Растворение металла анода в электролите в этом случае можно исключить [111], так как изменение со временем массы анода и анодной пленки происходит синфазно. С другой стороны, в работах [112, 137-141] показано, что толщина покрытия линейно растет со временем формирования. По-видимому, на характер связи толщины покрытия со временем обработки влияют особенности взаимодействия оксида, материала электрода с электролитом, а именно, скорость растворения оксида или металла анода в электролите.

Взаимосвязь между составом электролита и скоростью роста толщины, массы покрытия при гальваностатическим оксидировании в условиях электрических пробоев в настоящее время не ясна. Возможно, электролит влияет на механизм роста покрытий через состав и строение формируемых анодных слоев, которые, в свою очередь, определяют реализацию и смену стадий процесса анодирования. Так, в фосфатном электролите зависимость $h=f(t)$ имеет вид кривой с насыщением [137]. Однако, введение в электролит хромат-ионов CrO_4^{2-} приводит к линейной зависимости $h=f(t)$.

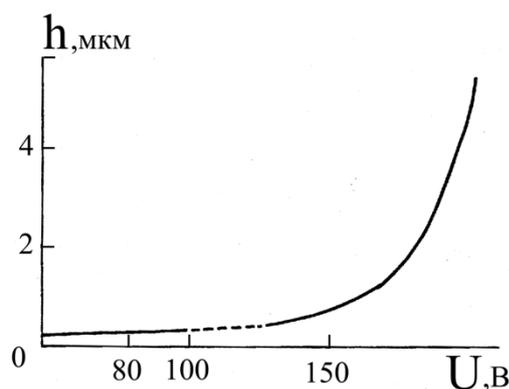


Рис.1.6 [125]. Зависимость толщины анодной пленки на титане от напряжения формовки. Электролит $0.1N H_2SO_4$, $U_{и}=130 В$.

Как отмечают авторы работ [112,125], в режиме электрических пробоев нарушается характерная для доискрового анодирования линейная зависимость толщины формируемых покрытий от напряжения формовки, рис.1.6. Другими словами, коэффициент, связывающий h и U , становится зависимым от напряжения.

Авторами [142] выведены уравнения, связывающие изменение со временем толщины покрытия с концентрацией и соотношением компонентов в электролите. Уравнения получены в предположении, что при протекании токов большой плотности, образование покрытий лимитируют процессы доставки анионов и катионов из объема электролита и ионов металла электрода через покрытие в приэлектродный слой. В [143], в рамках модели, рассматривающей множество электрических пробоев на поверхности анода как ансамбль независимых газовых разрядов высокого давления с жидким катодом, теоретически получена экспоненциальная зависимость толщины покрытия от напряжения формирования. С другой стороны, экспериментально эта зависимость была установлена в работах [113,144,145,146]. По мнению автора работы [143], этот факт является одним из подтверждений правильности развиваемого им подхода и сделанных модельных допущений.

Из вышесказанного следует, что исследования в области кинетики роста покрытий в условиях действия электрических пробоев находятся в стадии

накопления экспериментальных данных, обоснования и развития модельных и теоретических представлений. До настоящего времени не предложено обобщающих уравнений, описывающих изменения толщины покрытий и учитывающих совокупность факторов, влияющих на процесс, таких, как составы обрабатываемого металла и электролита, плотность тока и напряжения формирования, температура и т.д.

Основные теории пробоя можно разделить на две группы. К первой группе относятся теории, рассматривающие пробой как тепловой [132,139,141,147,148], ко второй – как чисто электронный [124,147,147-155]. Однако количественной теории пробоя, удовлетворительно описывающей все стадии процесс, к настоящему моменту не разработано. Представления о пробойных явлениях в системе металл-оксид-электролит находятся в стадии накопления экспериментальных данных. Предложенные механизмы и модели пробоев являются качественными.

1.3.2. Строение плазменно-электролитических покрытий

Особенности формирования ПЭО-пленок оказывают значительное влияние на их строение и структуру, которые во многом определяют свойства твердофазных материалов [156]. Однако, изучению строения и структуры покрытий, формируемых методом ПЭО, до сих пор уделялось недостаточно внимания.

В [157] с помощью метода рентгеноспектрального микрозондового анализа показано, что поверхность ПЭО-покрытий, полученных на сплаве алюминия в силикатном электролите, имеет гетерофазное строение: чередуются участки, обогащенные кремнием и обедненные алюминием, и наоборот. Неоднородное, противофазное распределение концентраций натрия и ниобия в поверхностном слое установлено для ПЭО-покрытий, сформированных на ниобии в водном электролите, содержащем Na_2CO_3 [101,158]. Аналогично, на поверхности покрытий, полученных на сплаве алюминия в электролите с полифосфатными комплексами Ni(II) , с

определенной закономерностью чередуются участки, обогащенные никелем, фосфором и обедненные алюминием, и наоборот [159]. Причем размеры участков, обогащенных алюминием (от 8 до 40 мкм при разных величинах мольного отношения $n = [\text{полифосфат натрия}]/[\text{Ni(II)}]$ в объеме раствора), примерно в 2 раза меньше размеров областей, обогащенных никелем и фосфором.

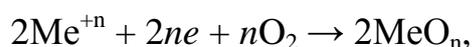
По-видимому, неоднородное, противофазное, закономерно повторяющееся распределение концентраций атомов обрабатываемого металла и компонентов электролита в поверхностной части - характерная особенность анодных слоев, формируемых электрическими пробоями на вентильных металлах и сплавах. Поверхностная часть покрытий, полученных в оксидообразующих электролитах, состоит как бы из нескольких не полностью перемешанных фаз.

Согласно данным электронной микроскопии, рельеф поверхности анодно-искровых покрытий на титане, сформированных в водном электролите с β -глицерофосфатом натрия и ацетатом моногидрата кальция, представляет собой чередующиеся куполообразные (“вулканобразные”) поднятия и впадины (“долины”) [160]. На вершины куполов выходят устья пор (“кратеров”), происхождение которых связывают с каналами пробоев. После гидротермальной обработки образца, приводящей к кристаллизации части материала покрытия, видно, что устья пор окружают кристаллы гидрооксоапатита. Кальций и фосфор осаждены в пленки из электролита в результате действия электрических пробоев. Такое строение поверхности согласуется как с полученными методом рентгеноспектрального анализа данными о неоднородном, закономерно повторяющемся распределении элементов по поверхности, так и с термолитическим механизмом встраивания (концентрирование элементов электролита вокруг каналов пробоев) в покрытия компонентов раствора.

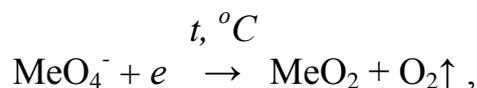
Шероховатость ПЭО-слоев увеличивается с ростом напряжения формирования и уменьшением плотности тока [112]. Согласно этой работе,

для ПЭО-покрытий, полученных на сплаве алюминия в концентрированной серной кислоте разница высот между поднятиями и впадинами меняется от 0,5 до 8 мкм при толщинах пленок от 20 до 60 мкм, соответственно.

При одинаковых условиях формирования рельеф поверхности ПЭО-покрытий зависит от состава водного электролита [161]. Рельеф и пористость покрытий, формируемых в импульсном режиме, зависят от того, в каком виде ион металла входит в состав водного электролита (в виде катиона или аниона) [142]. Так как катионы металла участвуют в образовании покрытий в соответствии с реакцией:



то процесс сопровождается потреблением кислорода. В результате формируются плотные, но покрытые трещинами покрытия. По такому механизму образуются покрытия из растворов, содержащих катионы цезия, железа, меди, кобальта [142]. В электролитах с кислородсодержащими анионами переходных металлов образование оксида идет по реакции:



которая сопровождается выделением газообразного кислорода. В результате, при формировании покрытий на сплавах алюминия вокруг каналов пробоя диаметром в 3-10 мкм образуются мелкие поры диаметром около 0,1 мкм. Согласно [142], меняя природу вводимых в электролит солей, можно направленно влиять на рельеф и пористость покрытий.

1.3.3. Механизм образования покрытий и подходы к выбору состава электролита

При формировании анодных слоев при потенциалах искрения и электрических микропробоев, локально, в местах развития электрических пробоев и на прилегающих участках оксида, созданы условия для: 1) высокотемпературных взаимодействий с участием компонентов электролита; 2) термолитиза осадка из электролита; 3) инициирования фазовых переходов в

оксиде. Другими словами, ведение процесса в режиме электрических пробоев создает дополнительные (новые) возможности влияния на химический, фазовый составы и, следовательно, на физико-химические характеристики и функциональные свойства анодных оксидных слоев на вентильных металлах.

В общем случае, химический состав покрытий будут определять химические элементы, соединения, коллоидные и диспергированные твердые частицы, попавшие в зону действия разряда. Поэтому на химическом и фазовом составах покрытий, в первую очередь, сказываются состав металла анода, состав электролита и режим процесса обработки, определяющий температуру, массоперенос, перепады давлений и другие параметры в каналах пробоев и прилегающих к ним областях. Принципиально возможно формирование многих химических соединений, оксидов, которые стабильны (не растворимы) в используемых электролитах с соответствующими величинами pH [98-100,103,115,130,139,138,142,162-164].

Как показывает анализ работ [100,142,155,163,164-169], электролиты по составу образуемых в них покрытий можно подразделить на две группы. К первой группе относят электролиты, не содержащие оксидообразующие компоненты, в которых формируются покрытия на основе только оксида металла анода (например, растворы кислот). Считают, что при формировании покрытий в таких электролитах через каналы пробоев происходит выброс ионов металла анода в прианодную область с образованием гидроксидов [142] или отрицательно заряженных ионных комплексов [168]. Оказавшись в зоне пробоев, гидроксиды или комплексы под действием высоких температур и давления разлагаются с образованием оксида металла анода. Кроме этого, нагрев околопробойных областей способствует обычному электрохимическому окислению металла анода. Причем, в зависимости от состава электролита возможно формирование той или иной модификации оксида металла [170-172].

Для многих металлов, как в растворе, так и в кристаллическом состоянии координационное окружение одно и то же. Введение в растворы

определенных лигандов будет влиять на условия взаимодействия элементарных координационных ячеек-полиэдров в растворе (связь через вершины, ребра или грани). Образование определенной совокупности таких полиэдров можно рассматривать как центры кристаллизации определенной кристаллической фазы [99]. Другими словами, образование той или иной кристаллической модификации в пленке может быть достигнуто через введение соответствующей модифицирующей добавки в раствор. Последнее было подтверждено синтезом в режиме искрения и пробоев на титане покрытий, содержащих определенную кристаллическую модификацию титана (рутил или анатаз) [98,99,173]. В работе [98] сделано следующее предположение относительно образования той или иной модификации оксида титана. В результате протекания процессов на аноде происходит сильное подкисление прианодной области. В результате происходит преимущественное растворение анатазной модификации TiO_2 . В присутствии в электролите аниона PO_4^{3-} количество протонов на аноде уменьшается: $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$. Вследствие снижения кислотности среды уменьшается скорость растворения анатазной модификации. Таким образом, в электролитах, содержащих SO_4^{2-} - ионы, будут формироваться покрытия из оксида титана в модификации рутил. В электролитах, содержащих PO_4^{3-} - ионы, преимущественно формируется оксид титана в модификации анатаз.

Ко второй группе относят электролиты, компоненты которых в результате реакций, протекающих в околопробойных областях, могут включаться в состав покрытий (электролиты, содержащие оксидообразующие компоненты). К данной группе можно отнести электролиты, содержащие неорганические соли, а также коллоидные либо взвешенные частицы, которые, взаимодействуя с оксидом металла анода, способны встраиваться в покрытия. При этом в околопробойных областях могут протекать реакции, характерные для плазмохимии, твердофазного взаимодействия, термолиза, гидротермального синтеза. Эти процессы вносят вклад в кинетику роста покрытий. Один из основных механизмов встраивания в покрытия

компонентов раствора – термолиз осадка из электролита или адсорбированных на аноде компонентов электролита вокруг каналов электрических пробоев [103]. Причем на аноде останутся нерастворимые в данном электролите продукты термолиза. Термолитический механизм экспериментально подтвержден при получении на алюминии и его сплавах поверхностных структур, содержащих высокотемпературные фосфаты M(II) [174]. В растворе жидкого стекла формировали покрытия с аномально высоким (более 200%) кажущимся выходом по току [100]. Это возможно только в случае, если в процессе формирования покрытия преобладают сторонние процессы (электрофоретическое осаждение, в том числе коллоидных частиц; термолиз осадка и др.), а вклад в формирование покрытия электрохимического окисления металла анода незначителен.

Авторами работ [98,99,101,102,164] на основе собственного экспериментального материала, анализа сведений, имеющих в литературе, сформулированы положения (принципы), которые необходимо учитывать при подборе составов электролитов для направленного синтеза поверхностных слоев заданного состава (цитируется по [102]):

«...1. Свойства вводимых в электролит компонентов, их растворимость, способность гидролитического расщепления, степень диссоциации в водном растворе, способность к полимеризации и др. определяют характер взаимодействия на границе металл-электролит двух фаз.

2. Присутствие в составе электролита нерастворимых или малорастворимых компонентов (оксиды, гидроксиды, соли) в виде суспензий или коллоидных частиц оказывает влияние на процессы термолиза и режим проведения микроплазменного анодирования, что приводит к изменению фазового состава покрытий.

3. Снижение pH в локальных участках прианодной области при критических потенциалах формирования, обуславливающих интенсивный электрохимический разряд воды и гидроксид-ионов на поверхности анода,

изменяет форму нахождения анионных комплексов и соответственно кинетику процесса формирования покрытий и их химический состав.

4. Характер взаимодействия ионов электролита друг с другом, как при электролизе, так и в отсутствие поляризации также оказывает влияние на химический состав покрытия.

5. При формировании поверхностного слоя растворимые соединения переходят в объем электролита, нерастворимые входят в состав поверхностной пленки, поэтому при подборе состава электролита необходимо принимать во внимание физико-химические свойства синтезируемых соединений, их растворимость в данном электролите, кислотно-основные свойства, электропроводность.

6. При синтезе поверхностных слоев на сплавах металлов легирующие элементы, входящие в состав сплава, могут накапливаться в поверхностной пленке при определенных условиях проведения процесса и образовывать химические соединения...». В работе [102] приведены результаты синтеза кристаллических пленок на титане в различных электролитах, состав которых был выбран в соответствии с вышеуказанными принципами (табл.1.3.).

Вместе с тем, несмотря на накопленный обширный экспериментальный материал, сделанные обобщения представления о подходах к формированию методом ПЭО на поверхности вентильных металлов и сплавов поверхностных структур заданного состава находятся в стадии развития. До последнего времени составы электролитов для получения покрытий с нужными соединениями подбирают полуэмпирически.

Для получения покрытий определенного состава с заданными свойствами весьма перспективно использование электролитов-суспензий, электролитов-коллоидов. Однако здесь также остается много нерешенных вопросов и проблем, в частности, адгезия покрытий, их однородность, надежность закрепления частиц, механизмы термолиза коллоидных частиц, зависимости их от размеров частиц и многие другие.

Условия проведения микродугового синтеза и фазовый состав пленок

№	электролит	c , г/л	U_{ϕ} , В	Фазовый состав пленки	$I_{\text{омн}}$
1	NaAlO ₂ CaCrO ₄	10 5	300	α - Al ₂ O ₃ (корунд)	2,0
				Cr _{0,222} Ti _{0,778} O _{1,889}	1,6
				γ -Al ₂ O ₃ ($\gamma, \eta, \epsilon, \chi$)	1
2	Ca(AlO ₂) ₂ Li ₂ WO ₄	20 20	200	CaWO ₄ (шеелит)	13,1
				WO _{2,90}	1
3	Ca(AlO ₂) ₂ Na ₂ SO ₄	5 5	220	TiO ₂ (р)	3,6
				CaSO ₄ (ангидрит)	1
4	Mn(CH ₃ COO) ₂ Na ₂ SO ₄	3 10	200	MnTiO ₃ (пирофанит)	2
				TiO ₂ (рутил)	1
5	Zr(SO ₄) ₂	5	300	TiO ₂ (рутил)	1,4
				ZrTiO ₄ (типа α PbO ₂)	1
6	Na ₃ PO ₄ Na ₂ S ₂ O ₇	20 22	150	TiO ₂ (анатаз)	2,8
				TiO ₂ (рутил)	1,9
				NaTi ₂ (PO ₄) ₃	1
7	Na ₃ PO ₄ Na ₂ S ₂ O ₇	60 40	150	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	1,1
				TiO ₂ (анатаз)	1
8	Li ₂ CO ₃ Ca(H ₂ PO ₄) ₂	5 5	300	Li ₃ PO ₄	6,7
				TiO ₂ (анатаз)	1,8
				TiO ₂ (рутил)	1
9	Mg(BO ₂) ₂ ·3H ₂ O	30	400	MgO (периклаз)	5,9
				TiO ₂ (рутил)	1,6
				TiO ₂ (анатаз)	1

Примечания: *- Процесс начинается с максимального значения плотности тока; c – концентрация соли; $I_{\text{омн}}$ – относительное содержание фаз; U_{ϕ} – напряжение формирования.

Встраивание коллоидных и твердых частиц из электролита в покрытия – сложный процесс, зависящий от многих факторов: концентрации, размеров, заряда, подвижности и скорости седиментации частиц, их природы, концентрации солей в растворе, режима и стадий анодного процесса (искрение, микродуго, дуги, анодный, смешанный анодно-катодный режимы, плотность тока) [100,111,138,153,162,165,175-178]. В электролитах данной группы рост покрытия происходит за счет осаждения на покрытия коллоидных или мелкодисперсных твердых частиц с последующим термолизом в области пробоев или оплавлением и закреплением. Эта

особенность позволяет быстро, при относительно низких энергетических затратах, наращивать толщину покрытия, состав которого преимущественно определяется составом коллоидных или встроенных твердых частиц или продуктами их термоллиза.

В литературе имеются данные по изучению влияния на параметры образования, состав, толщину, свойства покрытий на сплавах алюминия наличия в электролитах следующих твердых мелкодисперсных частиц: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , Cr_2O_3 [100,176]; Cr_2O_3 и ZrO_2 [111]; Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO , ZrO_2 , TiC , B_4C , BN , алюмосиликата $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, титано-силиката $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [165]; гидроксидов Mg и Al , стекол различных марок [168]; Al_2O_3 и SiO_2 [138]. Значительно меньше публикаций, посвященных особенностям формирования покрытий в режиме электрических пробоев в коллоидных электролитах [100, 168,169,179].



Рис.1.7 [103]. Зависимость элементного состава покрытий от мольного соотношения компонентов $n = \frac{[\text{P}_6\text{O}_{18}]^{6-}}{[\text{Me}^{2+}]}$ в области перехода от истинного раствора к коллоиду. Анодные слои получены на сплаве АМцМ в электролите $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ и $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 1-Аl; 2-Р, 3-Мn.

Максимальное включение в состав анодно-искровых покрытий компонентов из электролитов с полифосфатами и солями металлов происходит в области неустойчивости (метастабильности) раствора (рис.1.7) [103]. Возможно, такое явление будет иметь место, как на других вентильных

металлах, так и в других электролитах, способных при определенных условиях (концентрации, температуре, соотношении компонентов) переходить в коллоид.

1.3.4. Применение метода ПЭО для формирования на металлах и сплавах каталитически активных структур

Метод ПЭО представляет значительный интерес с точки зрения формирования покрытий с заданными структурой и функциональными свойствами. В работе [180] предполагалась перспективность применения ПЭО-слоев, содержащих оксиды титана, алюминия, циркония, фосфаты металлов, как в качестве носителей катализаторов, так и в качестве каталитически активных структур. С практической точки зрения важно, что в этом методе синтез высокотемпературных оксидов и соединений происходит на поверхности металлического анода в объеме водного электролита при средней температуре не более 100°C. Кроме того, к достоинствам метода можно отнести: а) образование между металлом и активным слоем подслоя оксида анодируемого металла, который может выполнять функции носителя; б) возможность обрабатывать изделия сложной геометрической формы; в) восстановление свойств катализатора путем повторной обработки изделия; г) одностадийность и высокая технологичность.

Однако применению метода для приготовления на металлах оксидных носителей катализаторов, каталитически активных структур ранее уделялось немного внимания [104,105,180-183].

В работе [181] предложен одностадийный способ формирования электрокаталитически активных соединений для хлорного производства. Способ заключается в том, что посредством анодного окисления титанового анода при искровом разряде (напряжение до 200 В) создается прочный оксидный слой TiO_2 , в который встраивается рутений. В результате образуется покрытие, включающее в состав смешанные кристаллы со структурой рутила. В качестве электролитов оксидирования использованы

растворы боратов, карбонатов, фосфатов, гидрофосфатов, цитратов, оксалатов натрия концентрацией 0,01-3м. с добавками 0,01-2 м. RuCl_3 . В результате получены аноды с близкими к ОРТА электрохимическими характеристиками. Так, например, при оксидировании титана в электролите, содержащем 0,1 м. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 2 м. RuCl_3 , 0,5 м. NaF , при $U=110-160$ В формируется анод, потенциал выделения хлора для которого при $i=0,2$ $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $t=70^\circ\text{C}$ составляет 1460мВ. Однако авторы [182] утверждают, что данные экспериментальной проверки показывают, что такой способ получения электрокатализаторов оказывается весьма неэкономичным: большие затраты электроэнергии и драгоценных металлов.

В работе [182] были выполнены первые исследования применения метода ПЭО для подготовки титановой основы перед нанесением активной массы. Предполагалось, что такая обработка должна увеличить адгезию активной массы покрытия с титановой основой, что приведет к улучшению эксплуатационных характеристик ОРТА [182]. Предварительно оксидированные в ряде водных электролитов образцы были пропитаны хлоридом рутения и далее прокалены при 450°C . Полученные аноды в концентрированных хлоридных растворах обладали поляризационными характеристиками, близкими к традиционным ОРТА.

Авторами [180] на основе литературного обзора и собственных данных показано, что ПЭО металлов и сплавов позволяет получать на поверхности слои, содержащие все основные оксиды, применяемые в качестве носителей катализаторов (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3). Кроме того, отмечено, что методом ПЭО можно формировать оксидные структуры как простого, так и сложного химического состава с различным содержанием модифицирующего металла (см. табл. 1.4). Путем анодного окисления вентильного металла (Ti , Fe , Nb , Zr , Al , Sb , Bi) при искровом разряде из электролитов, содержащих соединения переходных металлов, можно получать слои катализаторов, содержащих смеси оксидов подложки и оксидов переходных металлов из электролита [104].

Фазовый (ФС) и элементный (ЭС) состав пленок, перспективных для проверки каталитической активности

№	Металл	Состав электролита	Состав пленок	
			ФС	ЭС, мас%
1	Сплав Al	Na_2WO_4	> 90% WO_3	-
2	»»»	NaF , NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NH_4F , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	CoAl_2O_4	2,0 Co
3	»»»	NaF , NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NH_4F , KMnO_4	Замещение в решетке Al_2O_3 Al(III) на Mn(III)	10,0 Mn
4	»»»	$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, Na_2WO_4	CoAl_2O_4 , Co_2O_3 , AlPO_4	26,9 Co, 4,2 W, 7,5 Al, 17,3 P
5	»»»	$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, KMnO_4 $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, Na_2WO_4	-	13,5 Mn, 9,5 P, 18,8 Al
6	Сплав Ti	$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, Na_2WO_4	$\text{Co(II)Co(III)Ti(PO}_4)_3$, TiO_2 , Co_2O_3	18,2 Co, 18,0 P, 4,2 W, 19,8 Ti
7	»»»	$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$, NaVO_3	аморфная фаза	7,3 Ti, 15,4 V, 15,9 P

Так, покрытие, полученное в электролите, содержащем 0,1 м. Na_2CO_3 , 0,50 м. NaF , 0,04 м. KMnO_4 при напряжении 200-260 В, содержит до 10% оксидов марганца. Полученные покрытия авторами предложены в качестве катализаторов для превращения углеводородов. Однако данных по их каталитической активности приведено не было. В работе [112] в процессе микродугового оксидирования вентильных металлов, преимущественно, Al, в

анодном режиме (частота импульсов 50 Гц, длительность импульсов 50-300 мкс, плотности тока $10-120 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$, напряжение 200-500В, время обработки 1200-2400 с) в щелочном электролите с добавками ультрадисперсных (УДП) порошков оксидов металлов и солей переходных металлов, выбранных из группы Mn, Cr, Cu, Co, Fe или их смеси получены каталитически активные слои, включающие от 3 до 25% кислородсодержащих соединений переходных металлов. Исследование каталитической активности образца, полученного в электролите, содержащем одновременно Na_2SiO_3 (50 г/л), КОН (2г/л), Al_2O_3 (УДП) (20 г/л), Na_2CrO_4 (5 г/л) при следующих условиях микродугового оксидирования: частота импульсов 50 Гц, напряжение $U=370 \text{ В}$, плотность тока $i=90 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$, время обработки 1800 с, показало, что 50%-ная конверсия CH_4 в присутствии данного катализатора происходит при температурах 520-610⁰С.

В последние годы ведутся совместные с лабораторией плазменно-электролитических процессов ИХ ДВО РАН исследования по применению метода ПЭО для получения каталитических и электрокаталитических покрытий.

В работе [184] изучено влияние на фазовый состав и электрическое сопротивление режимов оксидирования, концентрации и температуры электролита, перехода истинный – коллоидный раствор. Пленки, полученные в тетраборатном электролите при всех режимах оксидирования, состоят из TiO_2 исключительно в модификации рутил. Количество рутильной модификации зависит как от состояния электролита, так и от режимов формирования. Максимальное содержание рутила наблюдается при переходе от коллоидного раствора к истинному.

Между содержанием рутильной модификации в покрытии и его электрическим сопротивлением в области перехода коллоидный раствор – истинный существует определенная корреляция. Увеличение количества рутила в покрытии сопровождается снижением его электрического сопротивления. Добавка NaF в электролит изменяет фазовый состав

формируемых покрытий: появляется диоксид титана в модификации анатаз, причем соотношение рутила и анатаза зависит от условий процесса.

В работах [185,186,187,188,189,190] исследовано влияние добавок марганецсодержащих солей KMnO_4 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnSO_4 в тетраборатный электролит на формирование, элементный и фазовый составы плазменно-электролитических слоев на титане.

В зависимости от природы и концентрации вводимой в раствор соли марганца, добавок этилового спирта на поверхности титана могут быть получены пленки с кристаллическими фазами MnTiO_3 , $\beta\text{-Mn}_2\text{TiO}_4$, Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$ с содержанием марганца до 68 масс%.

Кроме того, установлено, что покрытия, содержащие кристаллические оксиды марганца в изучаемых системах и условиях, можно сформировать в коллоидном электролите. Было исследовано влияние замены в электролите $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на Na_3PO_4 на состав формируемых анодных слоев. В отличие от тетраборатных электролитов, в данном случае в покрытия встраивается незначительное количество марганца на фоне высокого содержания фосфора.

В результате проведенных исследований были получены Mn-, Co-, Pb-, Ni-, Cu- и Fe-содержащие слои на титане. Материалы соответствующих исследований представлены в работах [191-197]

В сообщении [198] приведены результаты оценки каталитической активности полученных марганецсодержащих структур на титане в модельной реакции окисления CO.

Рентгенофазовый и элементный анализы покрытий, проработавших несколько циклов в реакции окисления CO показали, что покрытия с оксидами марганца в ходе реакции не изменились по составу. Были рассчитаны константы скорости реакции при разных температурах для образцов с разным содержанием марганца. Показано, что скорость конверсии CO в CO_2 зависит от содержания в анодных слоях марганца.

В работе [199] изучено влияние пропитки в водных растворах AgNO_3 и последующего прокаливания оксидно-марганцевых поверхностных структур, полученных плазменно-электролитическим оксидированием на титановой подложке, на их каталитическую активность в реакции окисления CO .

Установлено, что существует корреляция между элементным составом изучаемых оксидных слоев на титане и их каталитической активностью. Минимальное значение температуры полуконверсии CO в CO_2 $T_{50} = 162^\circ\text{C}$ показали структуры с наиболее высоким содержанием серебра и наименьшим содержанием титана в поверхностном слое.

Показано, что введение серебра в небольших количествах (до 1 ат%) ингибирует, а при содержании 4-7 ат% улучшает каталитическую активность оксидно-марганцевых слоев, сформированных ПЭО методом на титане, в реакции окисления CO . Максимальная активность установлена для структур Ti/TiO_2 , MnO_x , Ag полученных путем пропитки оксидно-марганцевых ПЭО-слоев в $0.1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ AgNO}_3$ с последующим отжигом при температуре 300°C .

Результаты получения оксидных слоев на металлах и исследования их каталитических свойств представлены также в работах [200-205].

Были исследованы состав и электрохимические свойства электродов, полученных в результате нанесения на пленки, сформированные ПЭО на титане в боратном электролите, как отдельно гидроксохлорида рутения, так и в смеси его с хлоридом титана (30 мол% RuO_2 , 70 мол% TiO_2) [206-210].

Показано, что дополнительная ПЭО-обработка титана не ухудшает электрохимические параметры ОРТА. Установлена корреляция между строением поверхности (морфологией) оксидного подслоя и электрохимическими характеристиками ОРТА. Полученные результаты позволяют предположить, что дополнительная ПЭО обработка может привести к повышению адгезии и снижению интенсивности окисления титановой основы.

Таким образом очевидно, что покрытия, полученные плазменно-электролитическим оксидированием перспективны для применения как в

качестве носителей каталитически и электрокаталитически активных соединений, так и в качестве непосредственно поверхностных структур, обладающих каталитической активностью.

Однако к настоящему времени работ в этом направлении опубликовано немного. Исследования и развитие представлений в данной области находится в стадии становления.

2.1. Приготовление титановых электродов для плазменно-электролитического оксидирования

В зависимости от поставленной задачи электроды для плазменно-электролитического оксидирования изготавливают либо из листового титана в виде пластинок размером $0,5 \times 2,5 \text{ см}^2$ (или $2,2 \times 2,2 \text{ см}^2$) либо в виде спиралей из титановой проволоки, общей площадью $10\text{-}20 \text{ см}^2$. В обоих случаях обычно используют титан марки ВТ1-0. Предварительно образцы подвергают механической обработке с целью скруглить острые углы. Для расчета необходимой длины титановой проволоки использовали формулу:

$$d \cdot \pi \cdot \ell = S \quad (d = 0,18 \text{ мм}; \pi = 3,14; S = 20 \text{ мм}^2).$$

Рассчитав необходимую длину (+10 см на “хвост”), проволоку скручивают в спираль. На “хвост” надевают резиновую трубку и держат над спиртовкой, чтобы трубка плотно облегла проволоку. Полученные образцы химически полируют в смеси концентрированных кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:3$, при температуре $60\text{-}80^\circ\text{C}$ в течение 2-3 секунд. Отмывают дистиллированной водой и сушат на воздухе.

2.2. Схема установки для плазменно-электролитического осаждения.

Режимы формирования покрытий

Электрохимическая ячейка, в которой проводят процесс ПЭО, рис.1, представляет собой стакан из термостойкого стекла (1), объемом 0.5 л. Внутри стакана находится полый катод из нержавеющей стали (2),

выполненный в виде змеевика, служивший одновременно холодильником. Перемешивание электролита осуществляют при помощи магнитной мешалки (3). Напряжение на образце и ток через него контролируют, соответственно, вольтметром (4) и амперметром (5); температуру электролита контролируют термометром (6).

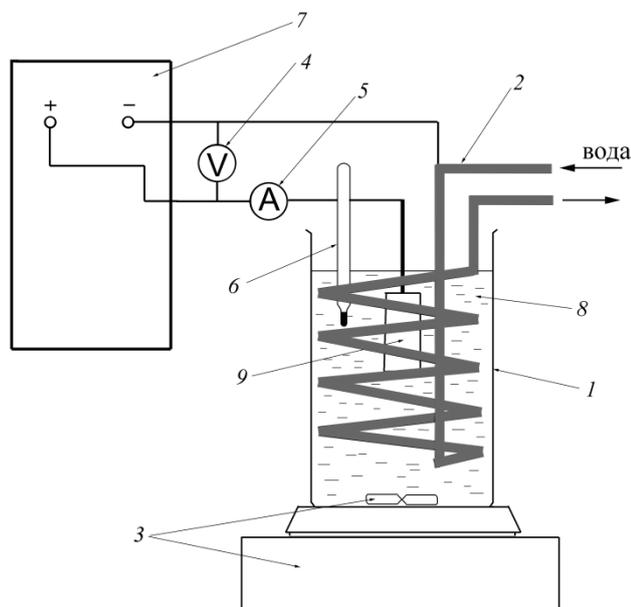


Рис. 2.1. Схема установки анодирования образцов. 1 – стакан, 2 – катод, 3 – магнитная мешалка, 4 – вольтметр, 5 – амперметр, 6 – термометр, 7 – тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н-2-2-УХЛ4, 8 – электролит, 9 – обрабатываемый образец.

В качестве источника питания используют тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н-2-2-УХЛ4 с однополярной импульсной формой тока (7).

Обработку осуществляют в гальваностатических или потенциостатических условиях. Время обработки составляет 1-30 мин. После ПЭО образцы ополаскивают дистиллированной и сушат на воздухе при комнатной температуре.

2.3 Методика подготовки анодов

В качестве подложки для анодов использовался титан марки ВТ1-0. Из него вырезались пластины 10 x 5 мм и токопроводом 50-60 мм.

Затем подложки подвергались травлению в HCl (конц.) в течение 5 мин. при температуре 100⁰C и в насыщенном растворе щавелевой кислоты H₂C₂O₄ в течение 1 часа при температуре 90⁰C .

2.3.1. Окисно-рутениево титановый анод (ОРТА)

На протравленную подложку наносили смесь водных растворов TiCl₃ и RuCl₃ в соотношении 30 моль % RuCl₃ и 70 моль % TiCl₃, в таком количестве, чтобы содержание Ru было 0,7 мг/см². Анод подвергали термообработке при T=450⁰C; таким образом наносили 3 слоя, из которых первые два прокаливали по 5 минут, заключительный - 40 минут. Анод имел высокую коррозионную стойкость, хорошо держал потенциал, имел напряжение 1,7-2,1 В, высокую селективность к РВХ.

2.3.2. Диоксидно-марганцевые аноды

γ-MnO₂: Электролит MnSO₄ 200г/л, H₂SO₄ 10г/л. Осаждение проводилось 6 часов.

β-MnO₂: Электроды данной модификации готовились двумя способами. Расплав нитрата марганца наносился как на чистый титан, так и на слой ОРТА, затем просушивали над раскаленной плитой до образования черного MnO₂. Далее, легкосчищаемый слой из диоксида марганца с помощью скальпеля удаляли с электрода. Таким образом наносили 10-12 слоев. В заключение электрод подвергался термообработке при температуре 190-200⁰C в течение 30 минут. Работу следует вести под тягой, вследствие выделения бурого газа при термическом разложении Mn(NO₃)₂.

2.3.3. Диоксидно-марганцевые аноды (ДМА), селективные к РВК

Электрохимическое осаждение диоксида марганца проводилось на подложку из ОРТА, приготовленные по выше изложенной методике. Осаждение диоксида марганца проводилось в течение 1,5 часов при постоянном

контроле $C_{A.X}$ и $VT_{A.X}$ из сильнокислого раствора ($pH=1$), содержащего $MnCl_2$ 30 г/л, HCl 10 г/л, при плотности тока $0,15A/cm^2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биллигер Ж. Промышленный электролиз водных растворов. – М.: Госхимиздат, 1989. – С. 57–93.
2. Электрометаллургия водных растворов / Под ред. Г. Егера. М.: Metallurgia, 1986. – С. 38–64.
3. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной химии. - М.: Химия, 1987. – 264 с.
4. Trasatti. S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA // *Electrochim. Acta.* - 2000. – V. 45. № 15-16. – P. 2377 – 2385.
5. Проблемы электрокатализа / Под. ред. Багоцкого В.С. М.: Наука, 1980. - 272 с.
6. Morita M., Jwakura C., Tamura H. The anodic characteristics of manganese dioxide electrodes prepared by thermal decomposition of manganese nitrate // *Electrochim. Acta.* - 1977. - V.22. № 4. - P. 325 - 328.
7. Колотыркин Л.М., Шуб Д.М. Состояние и перспективы исследований анодных материалов // *Итоги науки и техники. Электрохимия.* М.: ВИНТИ. – 1982. - Т.20. - С. 3 - 43.
8. Bennett J.E. Electrodes for generation of hydrogen and oxygen for seawater / *Adv-Hydrogen energy.* – 1979. – V. 6. – P. 291 – 308.
9. Li J.B., Koumoto K., Yanagida H. Electrical Properties of β - and γ -type manganese (IV) oxides // *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.* – V. 96. P. 74 – 79.
10. Мямлин В.А., Плеснов Ю.Д. // *Электрохимия полупроводников.* М.: Наука, 1985. 178 с.
11. Poinsignon C., Djurado E., Klein H., Strobel P, Thomas F. Electrochemical and surface properties of nanocrystalline β -MnO₂ in aqueous electrolyte // *Electrochimica Acta.* – 2006. – V. 51, N 15. – P. 3076-3085.
12. Роде Е.Я. // *Кислородные соединения марганца.* М.: Изд-во АН СССР, 1952. 198 с.

13. Kim J.H., Lee J.B., Kim Y.M., Jung M.H. Synthesis, structure and magnetic properties of β - MnO_2 nanorods // *Nanoscale Research Letters*. – 2007. – V. 2. N. 2. – P. 81-86.
14. Turner S., Buseck P.K. Defects in nsutite (γ - MnO_2) and dry-cell battery efficiency 143 // *Nature*. – 1983. V. 304. – № 5922. P.143-146.
- 15 Dakhel A.A. Correlated structural and electrical properties of thin manganese oxide films // *Thin Solid Films*. -2006. - V 496. N 2. P.353-359.
16. Chou S., Cheng F., Chen J. Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured γ - MnO_2 films // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 162. N. 1., P.727-734.
17. Jouanneau S., Sarciaux S., Le Gal La Salle A., Guyomard, D. Influence of structural defects on the insertion behavior of γ - MnO_2 : comparison of H^+ and Li^+ // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 140. N. 3. P.223-232.
18. Gassa L.M., Mishima, H.T., Lopez de Mishima B.A., Vilche, J.R. An electrochemical impedance spectroscopy study of electrodeposited manganese oxide films in borate buffers // *Electrochimica Acta* – 1997. – V. 42 N 11. – P. 1717-1723.
19. Tye F.L. Manganese dioxide electrode—X. A theoretical treatment based on the concept of two solid solutions in the range γ - MnO_2 to δ - MnOOH // *Electrochimica Acta*. - 1985. – V. 30 N 1. - P.17-23.
20. Kahil H. The γ - MnO_2 electrode from the dynamic transformation to the equilibrium state; the corresponding thermodynamic potential // *J. Solid State Electrochemistry*. – 2000. – V. 4, N 4. – P. 183-188.
21. Hill L.I., Arrive H., Guyomard D. Effect of synthesis conditions on the morphology of MnO_2 (α -, β -, γ -) synthesized by hydrothermal-electrochemical method // *Ionics*. 2002. – V. 8. – № 3-4. P. 161 – 171.
22. Джапаридзе Л.И. Электролитический диоксид марганца. Тбилиси: Мецниереба, 1987. - 128 с.
23. Bennet J.E. Oxygen selective anode // 70TH A. Meteng. AICHE., New York, November, 1987, paper № 15A.

24. Bennet J.E. // Electrodes for generation of hydrogen and oxygen for sea water // *Adv. Hydrogen Energy*. V.1. 1989. P. 291-309.
25. Патент 6800834 South African. Versatile electrode / Beer H.B. 02.00.1968. Appl. 10.02.1967.
26. Буссе-Мачукас В.Б., Кубасов В.Л., Львович Ф.И., Мазанко А.Ф. Металлоокисные электроды для электролиза растворов хлорида натрия // *Итоги науки и техники. Электрохимия*. М.: ВИНТИ. – 1982. – Т. 20. – С. 84 – 111.
27. Colomer M.T, Jurado J.R. Structural, microstructural, and electrical transport properties of TiO_2RuO_2 ceramic materials obtained by polymeric sol-gel route // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. № 4. – P. 923 – 930.
28. Колотыркин Я.М., Галямов Б.Ш., Рогинская Ю. Е., Шифрина Р.Р., Быстров В.И. Роль окисно-рутениевых кластеров в пленочных анодах $Ru_xTi_{1-x}O_2$ // *Докл. АН СССР*. – 1978. – Т. 241. № 1. – С. 137 – 140.
29. Gerrard W. A., Steele B. C. N. Microstructural investigations on mixed RuO_2 - TiO_2 coating // *J. Appl. Electrochem.* – 1978. – V. 8. № 5. – P. 417 – 425.
30. Roginskaya Y.E., Morozova O.V. The role of hydrated oxides in formation and structure of DSA-type oxide electrocatalists // *Electrochim. Acta.* – 1995. V. 40. № 7. – P. 817-822.
31. Рогинская Ю.Е., Белова И.Д., Галямов Б.Ш., Попков Ю.И., Захарьин Д.С. Микрогетерогенность пленочных окисно-рутениевых анодов // *Электрохимия*. – 1987. – Т. 23. № 9. – С. 1215 – 1218.
32. Evdokimov S.V. Electrochemical and corrosion behavior of dimensionally stable anodes in chlorate electrolysis of the sodium chlorate production at elevated temperatures // *Russ. J. Electrochem.* - 2001. – Т. 37. № 4. – С. 363–370.
33. Веселовская И.Е., Спаская Е.И., Соколов В.А., Ткаченко В.И., Якименко Л.М. Электрохимическое поведение окисно-рутениевого анода при различном соотношении окислов титана и рутения // *Электрохимия*. – 1974. – Т. 10. № 1. – С. 70-73.

34. Евдокимов С. В. Электрохимическое и коррозионное поведение электродных материалов на основе композиций из диоксида рутения и оксидов неблагородных металлов // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. № 6. – С. 657 – 662.
35. Tilak B.V., Chen C.P., Birss V.I., Wang J. Capacitive and kinetic characteristics of Ru-Ti oxide electrodes: influence of variation in the Ru content // Canadian journal of chemistry-revue canadienne de chimie. – 1997. – V. 75. № 11. – P. 1773 – 1782.
36. Патент России № 1481269, МКИ⁴, С 25 В 11/10. Электрод для электрохимических процессов / Марченко В.И., Белова И.Д., Веневцев Ю.Н., Гетьман Е.И., Городецкий В.В., Грищенко Т.А., Евдокимов С.В., Печерский М.М, Рогинская Ю.Е., Скуратник Я.Б. – Заявл. 12.06.87. Опубл. 23.05.89.
37. Городецкий В.В., Зорина П.Н., Печерский М.М., Буссе-Мачукас В.Б., Кубасов В.Л., Томашпольский Ю.Я. Оже-спектроскопические исследования состава поверхности ОРТА в условиях хлорного электролиза // Электрохимия. – 1981. – Т. 17. № 1. - С. 79 - 83.
38. Андреев В.Н., Казаринов В.Е., Кокоулина Д.В., Кришталик Л.И. Исследование адсорбции ионов и строения двойного электрического слоя на окисных рутениево-титановых анодах // Электрохимия. – 1978. - Т. 14. № 8. - С. 1278 - 1281.
39. Шуб Д.М., Ременев А.А., Веселовский В.И. Электрохимические и фотоэлектрохимические процессы на окислах титана // Электрохимия. – 1975. – Т. 11. № 7. – С. 1100 – 1103.
40. Гринберг М.Г., Шуб Д.М., Веселовский В.И. Фотоэлектролиз хлоридных растворов на окисных полупроводниках типа TiO₂. Поведение термически окисленного титана // Электрохимия. – 1980. – Т. 16. № 11. – С. 1723 – 1727.
41. Эбериль В. И., Новиков Е.А., Мазанко Н.Ф. Причины пассивации ОРТА в условиях хлоратного электролиза и пути повышения срока службы анодов // Электрохимия. – 2001 – Т. 37. № 10. – С. 1218 - 1222.

42. Быстров В.И., Ромагин О.П. Поляризационные измерения с окиснорутениевыми анодами различного состава // Электрохимия. – 1975.- Т.11. № 8. – С. 1226 – 1229.
43. Augustinski J., Balscene L., Hinden J. X-ray photoelectron spectroscopic studies of RuO₂ – based film electrode // J. Electrochem. Soc. – 1978. – V. – 125. № 7. - P. 1093 - 1097.
44. Новиков Е.А., Эбериль В.И., Мазанко А.Ф. Коррозионно-электрохимическое поведение металлоксидных анодов в процессе электролиза с ионнообменной мембраной // Электрохимия. – 2000. – Т. 36. № 8. – С. 976 - 982.
45. Городецкий В.В., Небурчилов В.А., Печерский М.М. Коррозионно-стойкие аноды на основе диоксида иридия // Электрохимия. – 1994. – Т. 30. № 8. – С. 1013 - 1018.
46. da Silva L.A., Alves V.A., da Silva M.A.P., Trasatti S., Boodts J.F. C. Oxygen evolution in acid solution on IrO₂+TiO₂ ceramic films. A study by impedance, voltammetry and SEM // Electrochim. Acta. - 1997. – V. 42. № 2. – P. 271 – 281.
47. Hu J.M., Wu J.X., Meng H.M. Degradation characteristics of Ti/(IrO₂+Ta₂O₅) coating anodes in H₂SO₄ solution // Nonferr. Metal. Soc. – 2000. – V. 10. №4. – P. 511 - 515.
48. Lodi G., Asmundis C. De., Ardrissone, Sivieri E., Trasatti S. Resistivity and temperature coefficient of resistivity of ruthenium oxide layers influence of morphology // Surface Technology. – 1981. – V. 14. – P. 335 - 343.
49. Trasatti S. Physical electrochemistry of ceramic oxides // Electrochim. Acta. – 1991. – V. 36. № 2. – P. 225–2 41.
50. Макарычев Ю.Б., Спаская Е.К., Ходкевич С.Д., Якименко Л.М. Коррозионная стойкость окиснорутениотитановых анодов при различном соотношении RuO₂ и TiO₂ в покрытии // Электрохимия. – 1976. – Т. 12. № 6. – С. 994 - 997.
51. Буссе-Мачукас В.Б., Федотова Н.С., Рогинская Ю.Е., Чибирова Ф.Х., Лосев В.В. Титановые аноды для получения хлора и каустической соды,

активированные оксидами рутения, олова, кремния и титана // Ж. прикл. химии. – 1991. – Т. 64. № 8. – С. 1601 - 1614.

52. Tsirlina G.A., Roginskaya Y.E., Postovalova G.G., Vasilyev S.V. Nanostructured $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$, and $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ oxides as charge-accumulating materials // Russ. J. Electrochem. – 1999. – Т. 35. № 11. – С. 1218 - 1224.

53. Camara O.R., Trasatti S. Surface electrochemical properties of $\text{Ti}/(\text{RuO}_2+\text{ZrO}_2)$ electrodes // Electrochim. Acta. – 1996. – V. 41. № 3. – P. 419 - 427.

54. Alves V.A., da Silva L.A., Boodts J.F.C. X-ray diffraction analysis of $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ ceramic oxide films // Quim Nova. – 2000. – V. 23. № 5. – P. 603 - 608.

55. De Faria L.A., Boodts J.F.C., Trasatti S. Electrocatalytic properties of Ru+Ti+Ce mixed oxide electrodes for the Cl_2 evolution reaction // Electrochim. Acta. – 1997. – V. 42. № 23 – 24. – P. 3525 - 3530.

56. Fernandez J.L., De Chialvo M.R.G., Chialvo A.C. Preparation and electrochemical characterization of $\text{Ti}/\text{Ru}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes // J. Appl. Electrochem. – 2002. – V. 32. № 5. – P. 513 - 520.

57. Садыков. В. А. Оксидные катализаторы / В сб. лекций под. Ред. А.С. Носкова «Курсы повышения квалификации по катализаторам и каталитическим процессам». – Новосибирск, 2002. – 374 с.

58. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. - М.: Наука, 1988. - 303 с.

59. Farrauto R.J., Bartholomew C.H. Introduction to Industrial Catalytic Processes. London: Blackie Academic & Professional, 1997. – 552 pp.

60. Промышленные катализаторы газоочистки / под. Ред. В.В. Поповского и В.А. Сазонова. ИК. СО АН СССР. – Новосибирск, 1989. – 182 с.

61. Cimino A., Gazzoli D., Valigi M. XPS quantitative analysis and models of supported oxide catalysts // J. Electr. Spectr. and Relat. phen. – 1999. – V. 104. – P. 1 - 29.

62. Patent № 5552360 US, Cl 502 – 178 ; BO1J21/04. Substrate configuration for catalytic combustion systems / Farrauto R.J., Feeley J.S., Simone, D.D., Lui Y.K., Kennely T. Heck R.M. – 3.09.1996. Appl. 4.04.1993.
63. Каталитические свойства веществ / Под. ред. Я. Б. Гороховатского. – Киев: Наук. Думка, 1977. – Т. 4. – 269 с.
64. Андерсон Д. Структура металлических катализаторов. – М.: Мир, 1978. – 482 с.
65. Grzybowska-Swierkosz B. Thirty years in selective oxidation on oxides: what have we learned? // Topics in Catalysis. - 2000. - № 11 - 12. - P. 23 - 42.
66. Tikhov S. F., Potapova Yu. V., Sadykov V. A., Salanov A.N., Tsybulya S.V., Litvak G. S., L.F. Melgunova. Synthesis and properties of highly porous $\text{MeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites (Me = Mg, Ca, La, Ti, Al) // React. Kinet. and Catalys. Lett. – 2002. – V. 77. № 2. – P. 267 – 275.
67. Bell. A. T. The influence of metal oxides on the activity and selectivity of transition metal catalysts // J. of Molec. Catal. A: Chem. – 1995. – V. 100. №. 1 – 3. – P. 1 - 11.
68. Sadykov V. A., Pavlova S.N., Zabolotnaya G.V., Maximovskaya R.I., Tsybulya S.V., Burgina E.B., Zaikovskii V.I., Litvak G.S., Chaikina M.V., Lunin V.V., Kuznetsova N.N., Roy R., Agrawal D.K. Synthesis of high-surface-area complex zirconium phosphates via mechanochemical activation route // Mater. Research. Innovat. – 1999. – V. 2. № 6. – P. 328 - 337.
69. Gil A., Ganda L.M., Vicente M.A. Preparation and characterization of manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia-pillared clays // Appl. Catalys. A: General. – 2000. – V. 196. № 2. – P. 281 - 292.
70. Стукановская Н.А., Свинцова Л.Г., Юзо В.А., Корнейчук Г.П., Ройтер В.А. Окисление окиси углерода на промотированных окисных контактах // Катализ и катализаторы. Киев: Наук. думка, 1970. – Вып. 6. – С. 18 - 22.
71. Попова Н.М., Бурместров С.В. Применение катализаторов на металлических носителях в катализе. Каталитическое гидрирование и окисление // Алма-Ата: Наука Каз. ССР. – 1975. – С. 140 - 149.

72. Томас Д., Томас У. Гетерогенный катализ. – М.: Мир, 1969. – 452 с.
73. Zaki M.I., Hasan M. A., Pasupulety L. Influence of CuO_x additives on CO oxidation activity and related surface and bulk behaviors of Mn_2O_3 , Cr_2O_3 and WO_3 catalysts // *Appl. Catalys. A: General.* - 2000. – V. 198. № 1-2. – P. 247 – 259.
74. Nohman A.K.H., Zaki M.I., Mansour S.A.A., Fahim R.B., Kappenstein C. Characterization of the thermal genesis course of manganese oxides from inorganic precursors // *Thermochim. Acta.* – 1992. – V. 210. – P. 103–121.
75. Zener C. Interaction Between the d-shells in the transition metals // *Phys. Rev.* – 1951. – V. 81. № 3. – P. 440 - 444.
76. Zaki M.I., Hasan M.A., Pasupulety L., Kumari K., Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing catalytic MnO_x compositions in the atmosphere of $\text{CO}+\text{O}_2$ // *Thermochim. Acta.* – 1997. – V. 311 – P. 97.
77. Zener C. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure // *Phys. Rev.* - 1951. – V. 82. – № 3. P. 403 - 405.
78. Ellison A., Sing S.W. Magnetic and optical studies of chromium oxides // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* – 1978. – V. 74. № 12. – P. 2807 - 2817.
79. White W.B., Keramidis V.G. Vibrational spectra of oxides with the C-type rare earth oxide structure // *Spectrochim. Acta A.* – 1972. - V. 28. № 3. – P. 501-509.
80. Potter R.M., Rossman G.R. The tetravalent manganese oxides: identification, hydration, and structural relationships by infrared spectroscopy // *Am. Mineral.* – 1979. - V. 64. - P. 1199 - 1218.
81. Ozawa M. A new method of analyzing thermogravimetric data // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1965. – V. 38. №11. – P. 1881 – 1934.
82. Zaki M.I., Hasan M.A., Pasupulety L., Fouad N., Knozinger H. CO and total oxidation over manganese oxide supported on CH_4 and catalysts ZrO_2 , TiO_2 , $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ // *New J. Chem.* – 1999. – V. 23. – P. 1197 - 1202.

83. Kapteijn F., Vanlangeveld A. D., Moulijn J. A., Andreini A., Vuurman M. A., Turek A. M., Jehng J. M., Wachs I. E. Alumina-supported manganese oxide catalysts : I. Characterization: effect of precursor and loading // *J. Catal.* – 1994. – V. 150. №1 - P. 94 – 104.
84. Francesco A., Teresa T., Carmelo R., Adolfo P. Structure and redox properties of bulk and supported manganese oxide catalysts. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3. – P. 1911 – 1917.
85. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М: Мир, 1984. – 520 с.
86. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск. Наука, 1986. – 192 с.
87. Зырянов В.В. Механохимические явления в оксидных системах. Автореф. ... д.х.н., ИХТТИМА СО РАН, Новосибирск, 1999 – 36 с.
- 88-9696. Молчанов В.В., Буянов Р.А. Механохимия катализаторов // *Успехи химии.* – 2000. – Т. 69. № 5. – С. 476–4 94.
89. Isupova L.A., Sadykov V.A., Avvakumov E.G., Kosova N.V. Mechanochemical activation in technology of high-temperature oxide catalyst // *Chem. in Sustain. Develop.* – 1998. – V. 6. – P. – 207 - 210.
90. Suslick, K.S., Hyeon, T., Fang, M. Nanostructured materials generated by high-intensity ultrasound: sonochemical synthesis and catalytic studies // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. № 8. – P. 2172 - 2179.
- 12.91. Okitsu K., Yue A., Tanabe S., Matsumoto, H. Sonochemical preparation and catalytic behavior of highly dispersed palladium nanoparticles on alumina // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. № 10. – P. 3006 - 3011.
92. Hartl W., Beck Ch., Roth M., Meyer F., Hempelmann R. Nanocrystalline metals and oxides. Reverse microemulsions // *Ber. Bunsengesell.* – 1997. – V. 101 – P. 1714.
93. Leite E. R., Norbre M.A. L, Cerqueria M., Longo E. Particle growth during calcination of polycation oxides synthesized by the polymeric precursors method // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1997. V. 80. № 10. – P. 2649 - 2657.

94. Ocana M. Uniform particles of manganese compounds obtained by forced hydrolysis of manganese (II) acetate // *Colloid. Polym. Sci.* – 2000. – V. 278. – P. 443 - 449.
95. Sagheer F.A., Hasan M.A., Paspulety L., Zaki M.I. Low-temperature synthesis of Hausmannite Mn_3O_4 // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1999. – V. 18. № 3. – P. 209 – 211.
96. Разина Н.Ф. Окисные электроды в водных растворах. - Алма-ата: Наука, 1982. - 160 с.
97. Иванова Н. Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И., Сокольский Г.В., Макеева И.С. Высокоэффективные оксидномаргацевые катализаторы реакции окисления СО // *Ж. прикл. химии.* - 2002. – Т. 75. №. 9. – 1452 - 1455.
98. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. - Владивосток: Дальнаука, 1997. – 185 с.
99. Гордиенко П.С. Формирование покрытий на ряде металлов и сплавов в электролитах при микроплазменных процессах: Автореф. докт. дис. Днепропетровск, 1991. – 32 с.
100. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. - Л.: Химия, 1991. – 128 с.
101. Гордиенко П.С., Хрисанфова О.А., Гнеденков С.В. и др. Синтез химических соединений на поверхности вентильных металлов при микродуговом оксидировании / Владивосток, 1992. С. 40 Деп. В ВИНТИ 04.02.92, № 373-В92.
102. Хрисанфова О.А., Волкова Л.М., Гнеденков С.В., Кайдалова Т.А., Гордиенко П.С. Синтез пленок химических соединений на титане в условиях микроплазменных разрядов // *Ж. неорган. химии.* – 1995. – Т. 40. № 4. – С. 558-562.
103. Гордиенко П.С., Руднев В.С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. - Владивосток: Дальнаука, 1999. – 233 с.

104. Pat. DD 248064, Cl BO/J23/84. Multicomponent oxide-complex catalysis / Kurze P., Schreckenbach J., Krysmann W., Schwarz Th., Rabending K., Sammer H., Finster J. – 29.07.1987, Appl. 16.04.1986.
105. Патент № 2152255 России, МКИ⁷ В 01 J 37/34. Способ получения оксидных каталитически активных слоев и каталитически активный материал, полученный данным способом / Мамаев А.И., Бутягин П.И. – Заявл. 14.07.1998. Оpubл. 10.07.2000.
106. Schreckenbach J.P., Marx G. Characterization of anodic spark-converted titanium surfaces for biomedical applications // J. Mater. Sci.: Mater. Med. – 1999. – V. 10. – P. 453 - 457.
107. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebrukhov S.K., A.N. Kovryanov, Scorobogatova T.M., Gordienko P.S. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminium using a plasma micro-discharge // Surface and coatings technology. – 2000. – V. 123. – P. 24 - 28.
108. Тимошенко А.В., Магурова Ю.В., Артемова С.Ю. Влияние добавок в электролит оксидирования комплексных соединений на процесс нанесения микроплазменных покрытий и их свойства // Физика и химия обраб. материалов. – 1996. – № 2. – С.57 - 64.
109. Мухин В.А., Морозов В.И., Смирнов Ю.Н., Кирьянов Д.И. Особенности анодных пленок на алюминии, полученных в режиме искрового разряда. Омский гос. ун-т. Омск, 1983.- 6 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ, 27.04.83. №531хп-Д83.
110. Щукин Г.Л., Беланович А.Л., Савенко В.П., Ивашкевич Л.С., Свиридов В.В. Микроплазменное анодирование алюминия и его медьсодержащего сплава в растворе гексафторцирконата калия // Ж. прикл. химии. – 1996.- Т.69. №6. – С. 939 - 941.
111. Гурко А.Ф., Жуков Г.И., Фесенко А.В., Огенко В.М. Формирование и модифицирование анодных покрытий на алюминии в искровом режиме // Укр. хим. ж. – 1991. – Т. 57. №3. – С. 304 - 307.

112. Баковец В.В., Долговесова И.П., Никифорова Г.Л. Оксидные пленки, полученные обработкой алюминиевых сплавов в концентрированной серной кислоте в анодно-искровом режиме // Защита металлов. – 1986. – Т. 22. № 3. – С. 440 - 444.
113. Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г., Ковтун М.В. Особенности образования и некоторые свойства покрытий, получаемых микродуговой обработкой на сплавах алюминия // Физика и химия обраб. материалов. - 1990. – № 3. – С. 64 - 69.
114. Krysmann W., Kurze P., Dittrich K.H., Schneider H.G. Process characteristics and parameters of anodic oxidation by spark discharge (ANOF) // Crystal. Res. Technol. – 1984. – V. 19. №.7. – P. 973 - 979.
115. Гордиенко П.С., Недозоров П.М., Волкова Л.М., Яровая Т.П., Хрисанфова О.А. Фазовый состав анодных пленок на сплаве НЦу-1, полученных при потенциалах искрения в водных электролитах // Защита металлов. - 1989. – Т. – 25. № 1. – С. 125 – 128.
116. Анодные защитные покрытия на металлах и анодная защита / Под ред. И.Н.Францевича.- Киев: Наук. Думка, 1985.– 278 с.
117. Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Марков Г.А., Шулепко Е.К., Слонова А.И., Уткин В.В. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор // Защита металлов. – 1998. – Т.34. № 5. – С.471- 486.
118. Гюнтершульце А., Бетц Г. Электролитические конденсаторы. – М.: Оборонгиз – 1938. – 198 с.
119. Тареев В.М., Лернер М.М. Оксидная изоляция. – М.: Энергия, 1964. – 175 с.
120. Николаев А.В., Марков Г.А., Пещевицкий Б.И. Новое явление в электролизе // Изв. СО АН СССР. – 1977. – Сер. хим. наук, вып. 5. № 12. – С. 32 - 33.
121. Wood J.C., Pearson C. Dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metals // Corros. Sci. – 1967. – V.7. № 2. – P. 119 - 125.

122. Alwitt R.S., Vijn A.K. Sparking voltages observed on some valve metals // J. Electrochem. Soc. - 1969. - V.116. № 3. - P. 388 - 390.
123. Ikonopisov S., Girginov A., Machkova M. Electrical breaking down of barrier anodic films during their formation // Electrochim. Acta.- 1979.- V.24. №.4. - P.451-456.
124. Ханина В.Я. Искрение в системах металл - окисел - электролит и металл - окисел – MnO_2 – электролит. В сб. "Анодные оксидные пленки". - Петрозаводск: Наука. - 1978.- С. 138 - 149.
125. Marchenoir J.C., Loup J.P., Masson J. Etude des couches poreuses formees par oxydation anodique du titane sous fortes tensions // Thin Solid Films. -1980.- V.66. №.3. - P.357 - 369.
126. Burger F.J., Wood J.C. Dielectric breakdown in electrolytic capacitors // J. Electrochem. Soc. - 1971. - V.118. №.12. - P. 2039 - 2042.
127. Иконописов С.М., Гиргигов А.А. Анализ методов индикации электрического пробоя при анодном окислении тантала и ниобия // Докл. Болгарской АН. - 1975. - Т.28. №.2. - С.257 - 260.
128. Kodary V., Klein N. Electrical breakdown. I. During the anodic growth of tantalum // J. Electrochem. Soc. - 1980. - V.127. № 1. - P. 139 - 151.
129. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. - Л.: Наука, 1990. - 200 с.
130. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. – Л.: Энергия, 1967. – 232с.
131. Прокопчук Е.М., Платонов Ф.СЧ., Шинкарчук Л.В. Электрический пробой анодных оксидных пленок. Анодные оксидные пленки. - Петрозаводск, 1978. – С. 158 - 165.
132. Wood G.C., Pearson C. Dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metals // Corros. Sci. – 1967. – V. 7. – P. 119 - 125.
133. Yahalom J.H., Hoar T.P. Galvanostatic anodizing of aluminium. // Electrochim. Acta. – 1970. – V. 15. № 6. – P. 877 - 884.
134. Ikonopisov S. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films // Electrochim. Acta. - 1977. - V.22. № 10. - P. 1077 - 1082.

135. Vijh A.K. Sparking voltages and side reactions during anodisation of valve metals in terms of electron tunneling // Corros. Sci. – 1971. - V. 11, №6. – P. 411 - 417.
136. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. - М.: Наука, - 1971. – 155 с.
137. Савенко В.П., Беланович А.Л., Щукин Г.Л., Свиридов В.В. Микроплазменное анодирование алюминия в электролите на основе фосфата натрия // Весці АН БССР, сер. хим. наук. -1993.- Вып. 2. - С. 34 - 37.
138. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. - Новосибирск: Наука, - 1991.-168 с.
139. Чернышов Ю.М., Крылович Ю.Л., Карманов Л.Л., Гродникас Г.Х. Особенности процесса микродугового оксидирования алюминиевых деталей // Свароч. пр-во. - 1990.- №12. - С. 15 - 16.
140. Щукин Г.Л., Савенко П.П., Беланович А.Л., Свиридов В.В. Микроплазменное анодирование в растворе диоксалатооксотитаната (IV) калия // Ж. прикл. химии. -1998.- Т.71. № 2. - С. 241 - 244.
141. Щукин Г.Л., Свиридов В.В., Беланович А.Л., Савенко В.П., Ивашкевич Л.С. Микроплазменное анодирование алюминия в растворе алюмината натрия // Весці АН БССР, сер. хим. наук. -1994.- Вып.3. С.5 - 9.
142. Мамаев А.И. Физико-химические закономерности сильнотоковых импульсных процессов в растворах при нанесении оксидных покрытий и модифицировании поверхности. Автореф. дис. докт. хим. наук. Томск, 1999.- 36 с.
143. Кириллов В.И. Ансамбль микроплазменных разрядов. Напряженность электрического поля, числа частиц и другие характеристики плазмы // Электрохимия. -1996.- Т. 32. № 3. - С.435 - 439.
144. Гордиенко П.С., Руднев В.С. О кинетике образования МДО покрытий на сплавах алюминия // Защита металлов. - 1990. - Т. 26, №3. - С. 467 - 470.
145. Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г., Орлова Т.И. Исследование кинетики формирования МДО покрытий на сплавах алюминия в

гальваностатическом режиме // Электрохимия. - 1990. – Т. 26. № 7. - С. 839 - 846.

146. Руднев В.С., Гордиенко П.С. Зависимость толщины покрытия от потенциала МДО // Защита металлов. - 1993. - Т. 29. № 2. - С. 304 - 307.

147. Франц В. Пробой диэлектриков. – М.: Изд. иностр. лит., 1961.

148. Shimizu K., Tompson G.E., Wood G.C. The electrical breakdown during anodization of high purity aluminium in borate solutions // Thin Solid Films. – 1982. – V. 92. - P. 231 - 241.

149. Klein N. A theory of localized electronic breakdown in insulating films // Adv. Phys. – 1972. – V. 2, № 92. – P. 605 - 645.

150. Li Y., Shimada H., Sakaizi M., Shigyo K., Takahashi H., Seo M. Formation and breakdown of anodic films on aluminum in boric acid / borat solutions // J. Electrochem. Soc. -1997.- V. 144. № 3. - P. 866 - 876.

151. Томашов Н.Д., Тюкина М.Н., Заливалов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. - М.: Машиностроение, 1968 – 154 с.

152. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Завидная А.Г. О механизме роста МДО покрытий на титане // Электрон. обраб. материалов. - 1991.- № 2. - С. 42 - 47.

153. Руденко Л.Г., Вольф Е.Г., Калязин Е.П. и др. Микроразряд в конденсированной фазе на вентильных анодах. Плазмохимия. Ч.1. - М., 1990. - С.8.

154. Гордиенко П.С., Яровая Т.П. Процессы газовыделения на сплавах титана. Владивосток, 1989 – 38 с. (Препринт / Дальневост. отд. АН СССР, Ин-т химии).

155. Gruss L.L., McNeil W. Anodic spark reaction product in aluminat, tangestate and silicate solutions // Electrochem. Technol.-1963.- V.1. №9-10. - P. 283 - 287

156. Третьяков Ю.А., Лепис Х. Химия и технология твердофазных материалов. М.: Изд-во МГУ, 1985. - 256 с.

157. Рагальявичус Р., Матуленис Э. Состав анодно-искровых покрытий на Al, полученных в растворе силиката Na // Chemija (Литва). - 1995. - № 4. - С. 23 - 27.
158. Гордиенко П.С., Недозоров П.М., Завидная А.Г., Яровая Т.П. Элементный состав анодных пленок на титане на сплаве НБЦУ // Электр. обр-ка материалов. - 1991. - №1. - С. 38 - 41.
159. Rudnev V.S., Yarovaaya T.P., Boguta D.L., Tyrina L.M., Nedozorov P.M., Gordienko P.S. Anodic spark deposition of P, Me (II) or Me (III) containing coating on aluminium and titanium alloys in electrolytes with polyphosphate complexes // J. Electroanal. Chem. - 2001. - V.497. № 1-2. - P.150 - 158.
160. Ishizawa H., Ogino M. Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P // J. Biomed. Mater. Res. - 1995. - V.29. - P. 65 - 72.
161. Kurze P., Krysmann W., Schreckenbach J. Schwarz Th., Rabending K. Coloured ANOF layers on aluminium // Cryst. Res. Technol. 1987.- V. 22. - № 1. - P. 53 - 58.
162. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Шулепко Е.К., Слонова А.И. Микродуговое оксидирование // Вестн. МГТУ. Сер. Машиностр. -1992.- № 1.- С. 34 - 56.
163. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. Plasma electrolysis for surface engineering. Review // Surface and Coating Technol.- 1999. - V.122. - P. 73 - 93.
164. Хрисанфова О.А., Гордиенко П.С. Влияние ионного состава электролита и режимов оксидирования на фазовый состав покрытий, получаемых на металлах.- Владивосток, 1989.- 71 с.- Деп. в ВИНТИ 12.04.89, № 2986-В89.
165. Малышев В.Н. Упрочнение поверхностей трения методом микродугового оксидирования. Автореф. дис.докт. техн. наук. М, 1999. - 53 с.
166. Снежко Л.Л., Павлюс С.Г., Черненко В.И. Анодный процесс при формовке силикатных покрытий // Защита металлов. -1984.- Т.20. №2. - С.292 -295.

167. Ерохин А.Л., Любимов В.В., Ашитков Р.В. Модель формирования оксидных покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании алюминия в растворах силикатов // Физика и химия обраб. материалов. - 1996. - №5. - С.39 - 44.
168. Артемова С.Ю. Формирование микроплазменными методами защитных оксидных покрытий из водных электролитов различного химического состава и степени дисперсности. Автореферат дис. канд. хим. наук. - М.-1996. 22 с.
169. Снежко Л.А., Тихая Л.С., Удовенко Ю.Э., Черненко В.И. Анодно-искровое осаждение силикатов на переменном токе // Защита металлов. - 1991. - Т.27. №3. - С. 425 - 430.
170. Малыгин В.В., Квасова Н.А. Формирование утолщенных анодных оксидных покрытий на титане и его сплавах // Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. по электрохимии, 21-25 июня, 1982. М., 1982. - Т. 3. - С. 92.
171. Drooper P.G.H., Harvey J. The structure of anodic films. 1. An electron diffraction examination of the products of anodic oxidations of Ta, Nb and Zr // Acta Met. - 1963. - Vol. 11. № 8. - P. 873 - 880.
172. Хрисанфова О.А. Влияние ионного состава электролита на фазовый, элементный составы и свойства покрытий, формируемых на титане при микродуговом оксидировании // Дис...канд.хим. наук. Владивосток. 1990. 205 с.
173. Гордиенко П.С., Хрисанфова О.А., Яровая Т.П., Завидная А.Г., Кайдалова Т.А. Формирование рутила и анатаза при микродуговом оксидировании титана в водных электролитах // Физика и химия обраб. материалов.- 1990.- № 4.- С. 19 - 21.
174. Богута Д.Л., Руднев В.С., Яровая Т.П., Кайдалова Т.А., Гордиенко П.С. О составе анодно-искровых покрытий, формируемых на сплавах алюминия в электролитах с полифосфатными комплексами металлов // Ж. прикл. химии. - 2002. – Т 75. № 10. - С. 1639 - 1642.

175. Марков Г.А., Терлеева О.П., Шулепко Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий // Тр. ин – та / Моск. ин – т нефтехим. и газовой пром. им. И.М. Губкина.- 1985. - № 185. - С. 54 - 64.
176. Черненко В.И., Снежко Л.А., Чернова С.Б. Электролиты для формовки керамических покрытий на алюминии в режиме искрового разряда // Защита металлов.- 1982.- Т. 18. № 3.- С.454 - 458.
177. Тимошенко А.В., Гут С., Опара Б.К., Пшибылович К., Магурова Ю.В. Влияние силикатных добавок в растворе гидроксида натрия на строение оксидных покрытий, сформированных на сплаве Д16Т в режиме микродугового оксидирования // Защита металлов.- 1994.- Т.30. № 2.- С.175-180.
178. Терлеева О.П. Микроплазменные электрохимические процессы на алюминии и его сплавах. Автореф. дис. ... канд. хим. наук.- Новосибирск, 1993.- 30 с.
179. Магурова Ю.В., Тимошенко А.В., Артемова С.Ю. Микроплазменное оксидирование циркониевого сплава Н-2.5 в электролите, содержащем гидроксид циркония в коллоидном состоянии // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. - 1996.- № 1.- С. 79 - 82.
180. Гордиенко П.С., Руднев В.С., Гнеденков С.В., Яровая Т.П., Хрисанфова О.А., Тырин В.И., Тырина Л.М. электрохимический синтез на поверхности металлов структур, перспективных для применения в катализе // Ж. прикл. химии. - 1995. - Т.68. №6. - С. 971 - 974.
181. Патент № 273364 ГДР, МКИ⁴, С 25 В 11/10, С 23 С 28/00. Получение титановых анодов с активной поверхностью для хлоридного электролизера с помощью электроискровой обработки в электролитах / Furtig H., Suchi M., Koch H.J., Horx M., Jacobs M., Kurze P., Schreckenbach J., Krysmann W., Schwarz T., Rabending K. .- Заявл. 24.12.88. Оpubл. 15.11.89.
182. Тырина Л.М., Тырин В.И., Гордиенко П.С., Панин Е.С., Кайдалова Т.А. Применение микродугового оксидирования при изготовлении анодов для

электрохимического синтеза // Ж. прикл. химии. - 1995. - Т. 68. №. 6. – С. 949 - 952.

183. Хохряков Е.В., Бутягин П.И., Мамаев А.И. Формирование оксидных слоев с содержанием переходных металлов методом микродугового оксидирования // Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации. Тез. докл. 1-ой Межд. Школы – конференции молодых ученых по катализу. – Новосибирск, 2002. - С. 86 - 87.

184. Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М., Лукиянчук И.В., Кондриков Н.Б., Гордиенко П.С. Фазовый состав микродуговых покрытий на титане // Ж. прикл. хим. - 2002. - Т.75. №4. - С. 583 - 586.

185. Васильева М.С., Тырина Л.М., Руднев В.С., Кондриков Н.Б. влияние состава электролита на состав и свойства марганецсодержащих анодно-искровых покрытий // Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование (ХИФПИ-02). Матер. докл. Всеросс. симп. – Хабаровск: Дальнаука, 2002. Т. 1. - С. 106 – 107.

186. Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М., Кондриков Н.Б., Гордиенко П.С. Формирование и свойства содержащих Mn, Co, Pb, Fe анодных слоев на титане // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. №. 5. - С. 164 -165.

187. Руднев В.С., Васильева М.С., Тырина Л.М., Яровая Т.П., Курявый В.Г., Кондриков Н.Б., Гордиенко П.С. Марганецсодержащие анодные слои на титане // Ж. прикл. химии. - 2003. - Т.76. №7. - С. 1092 – 1098.

188. Васильева М.С., Тырина Л.М., Руднев В.С., Кондриков Н.Б. Влияние состава электролита на состав и свойства марганецсодержащих анодно-искровых покрытий // Всеросс. симп. (ХИ ФПИ-02). Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование. В 2-х томах, под ред. Н.Е. Аблесимова. Хабаровск: Дальнаука. 2002. Т.1. С. 106-107

189. Тырина Л.М., Руднев В.С., Абозина Е.А., Яровая Т.П., Богута Д.Л., Панин Е.С., Гордиенко П.С. Формирование на титане и алюминии анодных слоев с Mn, Mg и P // Защита металлов. - 2001. - Т.37. № 4. - С. 366 - 369.

190. Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Kondricov N.B., Tyrina L.M. Plasma-electrolytic formation, composition and catalytic activity of manganese oxide containing structures on titanium // Applied Surface Science, 2005. V. 252. N 4. P. 1211-1220
191. Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М., Кондриков Н.Б., Гордиенко П.С. Mn-, Co-, Pb- и Fe-содержащие слои на титане // Слоистые композиционные материалы-2001: Тез. докл. междунар. конф. – Волгоград. – 2001. – С. 269 - 271.
192. Руднев В.С., Васильева М.С., Бондаренко М.В., Курявый В.Г., Кондриков Н.Б. Кобальтсодержащие слои на титане // Неорганические материалы, 2007, Т. 43, № 6, С. 1-3.
193. Руднев В.С., Богута Д.Л., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Морозова В.П. Оксидные слои сложного состава на поверхности вентильных металлов // Тезисы докладов междунар. конф. «Современное материаловедение: достижения и проблемы. MMS-2005», 26-30 сентября 2005 г. Киев, Украина, с.63-64.
194. Руднев В.С., Васильева М.С., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. О строении поверхности покрытий, формируемых анодно-искровым методом // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 4. С. 393-399.
195. Руднев В.С., Васильева М.С., Устинов А.Ю., Недозоров П.М., Тырина Л.М., Лукиянчук И.В., Кондриков Н.Б. Пленки с соединениями никеля и меди на титане // Материалы Общероссийской с международным участием научной конференции, посвященной 75-летию химического факультета Томского государственного университета, 23-25 мая 2007 г., Томск 2007, С. 32-34.
196. Тырина Л.М., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю., Сергиенко В.И., Васильева М.С., Кондриков Н.Б. Ni, Cu-содержащие оксидные слои на алюминии. Получение, состав и каталитические свойства // Доклады академии наук, 2007, Т. 415, № 2, С. 1-4.

197. Васильева М.С., Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М., Решетарь А.А., Гордиенко П.С. Каталитическая активность марганецсодержащих слоев, сформированных анодно-искровым осаждением // Журнал прикл. химии. 2004. Т. 77. №2. С. 222-223.
198. Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М., Кондриков Н.Б., Будина А.Н. Состав и каталитическая активность плазменно-электролитических оксидно-марганцевых пленок на титане, модифицированных соединениями серебра // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 11. С. 1891-1894.
199. Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Васильева М.С., Яровая Т.П., Тырина Л.М., Курявый В.Г., Рожков А.В. Возможности плазменно-электролитического метода для формирования каталитически активных систем // Сб. тезисов докладов V Российской конф. «Научные основы приготовления и технологии катализаторов» и VI Российской конф. «Проблемы дезактивации катализаторов». 6-9 сентября 2004 г., г. Омск. Новосибирск: Ин-тут катализа им. Г.К. Берескова СО РАН, 2004. С. 114-115.
200. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Килин К.Н. Строение поверхности плазменно-электролитических оксидных слоев на металлах // Новые перспективные материалы и технологии их получения – 2004. Сб. научн. тр. международной конференции. В 2-х т. Том 2 / Волгоград. гос. ун-т, Волгоград, 2004. С. 270.
201. Кондриков Н.Б., Руднев В.С., Васильева М.С., Тырина Л.М., Яровая Т.П., Рожков А.В. Перспективы применения в автомобилях оксидных пленочных катализаторов, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием // Материалы докладов I Всероссийской конференции «Химия для автомобильного транспорта-2004», 27-30 октября, г. Новосибирск, Россия. С. 67-68.
202. Руднев В.С., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М., Богута Д.Л., Васильева М.С., Лукиянчук И.В. Каталитически активные структуры на металлах // Критические технологии. Мембраны. 2005. № 4(28). С. 63-67

203. Кондриков Н.Б., Руднев В.С., Васильева М.С., Тырина Л.М., Яровая Т.П., Рожков А.В. Перспективы применения в автомобилях оксидных пленочных катализаторов, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 6. С. 851-853.
204. Руднев В.С., Васильева М.С., Яровая Т.П., Кондриков Н.Б., Тырина Л.М., Гордиенко П.С. Способ получения оксидных катализаторов // Патент №2241541, дата подачи 30.07.03, опубликован 10.12.04. Б.И. №34, 2004 г.
205. Кондриков Н.Б., Щитовская Е.В., Васильева М.С., Курявый В.Г., Руднев В.С., Тырина Л.М., Гордиенко П.С. Влияние предварительной обработки титана на морфологию поверхности и электрохимические свойства селективных электродов на основе оксидов рутения и титана // Электр. журн. “Исследовано в России”. 1005-1008, 2002. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/092.pdf>.
206. Кондриков Н.Б., Щитовская Е.В., Курявый В.Г., Руднев В.С., Тырина Л.М., Шульга Г.А. Влияние предварительной обработки титана на морфологию поверхности керамических систем // Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование (ХИФПИ-02). Матер. докл. Всеросс. симп. – Хабаровск: Дальнаука, 2002. Т. 1.- С. 72 – 73.
207. Кондриков Н.Б., Щитовская Е.В., Васильева М.С., Курявый В.Г., Руднев В.С., Тырина Л.М., Шульга Г.А. Влияние предварительной обработки титана на морфологию поверхности керамических систем // Всеросс. симп. (ХИФПИ-02). Химия: фундаментальные и прикладные исследования, образование. В 2-х томах, под ред. Н.Е. Аблесимова. Хабаровск: Дальнаука. 2002. Т.1. С. 72-73
208. Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М., Кондриков Н.Б., Курявый В.Г., Щитовская Е.В. Влияние плазменно-электролитической обработки на состав и свойства оксидно-рутениево-титановых анодов // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. № 12. С. 1968-1973

209. Кондриков Н.Б., Щитовская Е.В., Руднев В.С., Тырина Л.М. Электрод и способ его получения // Патент № 2005116926/02(019298) 02.06.2005г.

Учебное издание

Васильева Марина Сергеевна,
Щитовская Елена Владимировна,
Руднев Владимир Сергеевич,
Кондриков Николай Борисович

**Каталитические и электрокаталитические оксидные слои
на металлах. Способы их получения**

Учебно-методическое пособие
к выполнению практических работ
по спецкурсу «Катализ и электрокатализ».

Технический редактор Т.Л. Федотова

Компьютерный набор и верстка М. С. Васильевой

Подписано в печать 12.09.2007.
Формат 60x84 1/16. Усл.печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 3,70
Тираж 20 экз.

Издательство Дальневосточного университета
690950, г. Владивосток, ул. Октябрьская, 27.

Отпечатано на кафедре физической химии
и физико-химических проблем экологии ИХПЭ ДВГУ

