

доктор химических наук, профессор А.Б.БАЕШОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ И КОРРОЗИЯ

Электрохимические процессы при поляризации нестационарными токами

Во второй половине двадцатого столетия достигнуты большие успехи в области теоретической электрохимии, это – развитие теории электродных процессов и изучение адсорбционных явлений на границе электрод-раствор, исследование их роли в кинетике электрохимических реакций. Крупные достижения отмечены в изучении и раскрытии сущности явления пассивности металлов, электрокристаллизации, механизмов процессов в расплавах, электрокатализа и т.д. [1-4].

Теоретическая электрохимия является основой электрохимической технологии. Ее успехи, несомненно, будут использованы и для решения многих технических задач завтрашнего дня. Вместе с тем дальнейшее развитие самой электрохимии стимулируется появлением новых технических проблем и, в частности, энергетической, а также проблемы защиты окружающей среды.

Широкое развитие и применение электрохимических методов обусловлено их значительными преимуществами, к которым относятся:

- принципиальная возможность полного превращения электрической энергии в химическую энергию в результате электролиза и обратно – в химических источниках тока;

- возможность получения продуктов высокого качества из низкосортного сырья (например, электрорафинирование; чистые металлы из бедных и сложных руд);

- электролиз – единственный экономически целесообразный способ получения ряда продуктов (алюминий, магний, щелочные и щелочноземельные металлы, хлор и многое другое);

- коррозия металлов и защита от коррозий (электрохимические методы защиты от коррозии).

Электрохимические процессы нашли широкое применение в металлургии Казахстана – это получение алюминия, магния, рафинирование меди и электроэкстракция цинка, а также гальваникопокрытий различными металлами и др.

Электрохимические процессы характеризуются рядом особенностей по сравнению с химическими. Так, если в химии идут лишь самопроизвольные реакции, то в электрохимии практи-

чески все процессы возможны, т.к. требуемая энергиядается за счет электрического тока и потенциала, т.е. энергия активации достигается поляризацией.

В последние годы все больше внимания уделяется применению нестационарных токов различных форм, в том числе промышленного переменного тока частотой 50 Гц. Применение нестационарного режима электролиза расширяет возможность исследования электродных процессов и открывает принципиально новые возможности в решении ряда вопросов прикладной электрохимии.

Долгое время существовало мнение о том, что под действием симметричного переменного тока частотой 50 Гц невозможно проводить целенаправленно те или иные процессы на электродах или с их участием. Предполагалось, что при этом не должны протекать процессы осаждения или растворения металла, т.к. при частой смене направления тока количество металла, выделенного в катодном полупериоде, должно компенсироваться количеством металла, перешедшего в раствор в виде ионов в анодном полупериоде.

Наши исследования, проведенные за последние 15-20 лет, показывают, что в определенных условиях благодаря тому, что в электрохимической цепи электрический ток в одном направлении проходит легче, чем в другом и обуславливается выпрямление переменного тока, удается проводить электролиз под действием переменного тока.

Снижение величины тока в одном из полупериодов переменного тока может вызвать образование оксидных, солевых или других пленок, диффузию ионов к поверхности электролов, разряд и перезарядку сложных анионов или катионов, кристаллизацию металла и т.п. Все это в целом способствует тому, что при прохождении симметричного переменного тока в прямом и обратном направлениях создаются неодинаковые условия, способствующие преимущественному протеканию одного процесса окисления (или восстановления). Надо полагать, что быстрая смена полярности (например, при частоте 50 Гц) ока-

зывает существенное влияние на строение двойного электрического слоя на границе электрод-раствор, и несомненно, что величина потенциала не будет соответствовать конкретным значениям в катодном и анодном полупериодах тока.

Электродные процессы, протекающие при поляризации асимметричным, реверсивным и импульсным токами, а также их разновидностями, исследованы в работах [5-8].

Нами впервые всесторонне исследованы электродные процессы при поляризации ряда элементов промышленным переменным током частотой 50 Гц. Показано, что при действии переменного тока происходит ионизация даже многих плохо растворимых и «нерасторимых» металлов. Ниже приведен ряд примеров о поведении некоторых металлов при поляризации промышленным переменным током.

Нами исследовано влияние частоты переменного тока, соотношения величин токов анодного и катодного полупериодов, плотности тока на основном и вспомогательном электродах, а также природа анионов и катионов и pH раствора на кинетику и механизм электродных процессов.

Следует отметить, что полученные нами циклические поляризационные кривые показывают, что анодные и катодные процессы, протекающие при поляризации постоянным током, существенно отличаются от процессов, протекающих в анодном и катодном полупериодах переменного тока. Анодно-катодные и катодно-анодные циклические потенциодинамические поляризационные кривые свидетельствуют о том, что поверхностные свойства электрода зависят от предполяризационного состояния [5].

Анализ состояния и тенденция развития мировой и отечественной науки в области электрохимии нестационарных токов

Электрохимическая система при поляризации переменным током. Первые попытки проводить электролиз током, отличным от постоянного, были сделаны более 170 лет назад. Так, Де-ля-Рив [6] в 1838 году, исследуя поведение платиновых электродов при электролизе переменным током, заметил образование на них черни в растворе серной кислоты. Немного позднее Кольрауш, Гельмгольц и др. сделали попытку математически представить соотношения между переменным током и емкостью двойного слоя.

Однако работы, выполненные в тот период, но-сили отрывочный характер и давали зачастую противоречивые результаты.

Особенно широкое распространение при изучении электрохимических процессов переменный ток получил в работах советских и зарубежных исследователей за последние пятьдесят лет.

Для целей электролиза можно применять как обычный синусоидальный переменный ток, получаемый общезвестным путем, так и периодический, разнообразие форм которого может быть чрезвычайно велико.

По данным [5], к ранним исследованиям следует отнести работу Степанова, который еще в 1914 году проводил электролиз с «асимметричным» переменным током. Им было показано, что при осаждении некоторых металлов из растворов простых солей на индифферентном электроде происходит снижение напряжения разложения на 0,3–0,5 в. Однако такое явление прекращается, когда вся поверхность электрода покроется вновь выделившимся металлом. При дальнейшем электролизе напряжение возрастает, а влияние наложенного переменного тока становится незначительным.

Метод переменного тока получил признание только после того, как в 1940 г. А.Н. Фрумкиным с сотрудниками, он был применен для решения принципиальных вопросов электрохимической кинетики, связанных с выяснением механизма реального электродного процесса – разряда ионов водорода на платиновом электроде [2,4].

Метод переменного тока в экспериментальной электрохимии относится к обширной группе релаксационных методов низкого уровня. В основе метода лежит изучение реакции электрохимической системы, находящейся в стационарном состоянии, на действие слабых возмущений (тока или напряжения). Связь между реакцией и возмущением в таких случаях описывается линейными уравнениями, т.е. электрохимическая система проявляет линейные свойства. Количественной характеристикой линейных цепей переменного тока служит комплексное сопротивление (импеданс), которое определяется отношением вынужденной реакции системы к возмущению. Поэтому задачей метода является вычисление импеданса электрохимических систем [9].

Начальные этапы включали исследования относительно простых систем, в которых заря-

жение двойного слоя и электрохимическая реакция протекают независимо друг от друга, так что цепь переменного тока, моделирующая границу электрод – электролит, содержит две ветви – частотно-независимую емкость двойного слоя и импеданс фарадеевского процесса. В этом случае предполагается, что величина емкости двойного слоя не изменяется при введении в электролит веществ, способных реагировать на электроде, или при изменении их концентрации.

Дальнейшее развитие теории электрохимических цепей переменного тока связано с рассмотрением электрохимических реакций, протекающих в адсорбированном состоянии. Принципиальной особенностью этих реакций является то, что одни и те же частицы участвуют в зарядении двойного электрического слоя и в переносе заряда через границу фаз, так что оба эти процессы не могут считаться взаимно независимыми.

Далее предполагалось, что одни и те же частицы участвуют в зарядении двойного электрического слоя и в переносе заряда через границу фаз и в этой связи оба процесса уже не могут считаться взаимно независимыми.

Существенным моментом в развитии метода переменного тока является вопрос об определении конкретных значений параметров, характеризующих двойной электрический слой и кинетику электрохимических реакций по экспериментальным данным о частотной зависимости составляющих импеданса ячейки [9].

В исследованиях, проводимых до 1980 года, оказались практически незатронутыми такие важные направления, как исследование кинетики объемных электрохимических реакций, процессы электрокристаллизации и растворения при поляризации переменным током.

В монографии А.М. Озерова [5] и Н.А. Костина [6], а также в работах других авторов [10–13] обобщаются теоретические и экспериментальные результаты исследований нового научного направления прикладной электрохимии – электролиза при нестационарных токах. Рассмотрены вопросы кинетики электродных процессов при нестационарных режимах и влияния параметров поляризующего тока на электрохимические характеристики осаждения и растворения.

При измерении электропроводности раствора, во избежание протекания электролиза, влекущего

за собой изменение концентрации электролита в приэлектродном пространстве и поляризации электродов, необходимо применять переменный ток высокой частоты. Такой ток получают с помощью генератора звуковых частот разного типа (например, ГЗ-105) [13].

Прежде чем рассматривать электрохимические системы, необходимо коснуться некоторых общих свойств линейных цепей переменного тока, уметь описывать математический аппарат, используемый при расчете таких цепей и ввести некоторые определения [9].

Руководствуясь сборником рекомендуемых терминов комитета технической терминологии АН СССР, периодическим следует называть такой ток, мгновенные значения которого повторяются через равные промежутки времени. При этом необходимо называть прохождение тока в импульсе прямым, если оно совпадает с направлением постоянной составляющей, и обратным, если оно противоположно.

Как частный случай вытекает определение переменного (это периодический ток, среднее значение которого за период равно нулю) и пульсирующего тока (периодический ток, не изменяющий своего направления).

Различные варианты периодического тока (рис. 1 и 2) можно свести к двум основным определениям: 1) пульсирующий ток, 2) периодический ток с обратным импульсом [5].

К определению «пульсирующий ток» можно отнести следующие формы и способы его получения: 1) наложением синусоидальной переменной составляющей на постоянный ток при условии, что амплитуда синусоидальной составляющей меньше или равна величине постоянного тока (рис. 1а); 2) пульсирующий ток однополупериодного выпрямления (рис. 1б); 3) пульсирующий ток, получаемый наложением на постоянный полупериода синусоиды прямого направления (рис. 1в); 4) пульсирующий трехфазного выпрямления (рис. 1д); 5) пульсирующий однофазного выпрямления с регулируемой длительностью импульса прямого направления (рис. 1г); 6) пульсирующий трехфазного выпрямления с регулируемой длительностью прямого импульса (рис. 1ж); 7) пульсирующий трехфазного выпрямления с независимым регулированием амплитуд разнофазных импульсов (рис. 1е); 8) пульсирующий трехфазного выпрямления с независимым регулированием амп-

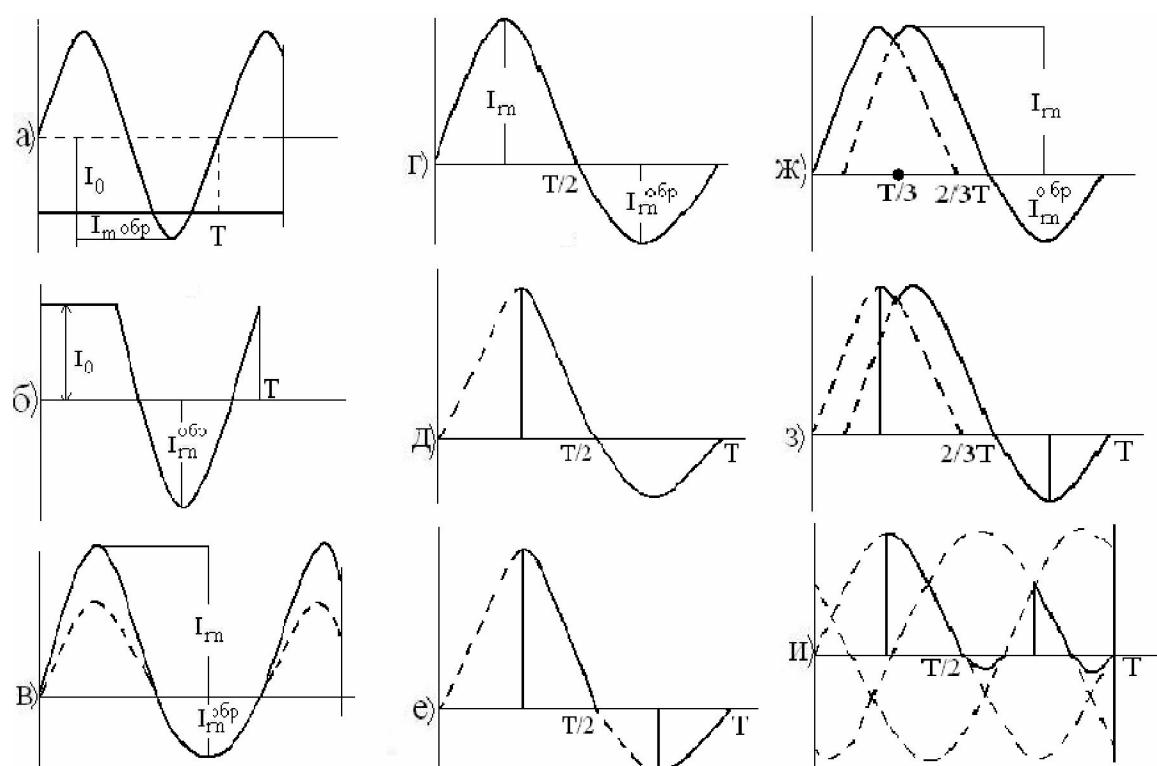


Рис. 1. Формы пульсирующего тока

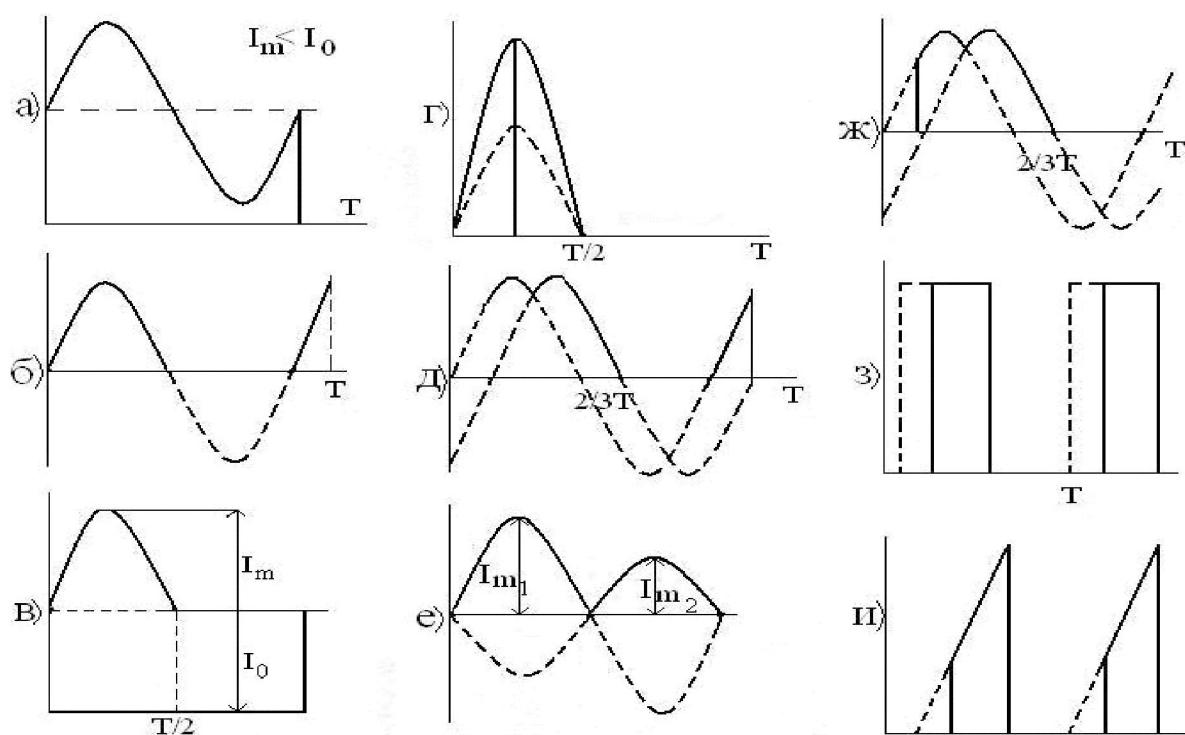


Рис. 2. Формы периодического тока

литуд и длительностей разнофазных импульсов (рис. 1e); 9) пульсирующий прямоугольный (рис. 1з); 10) пульсирующий пилообразный (рис. 1и); 11)

пульсирующий с отсечкой прямоугольных импульсов (рис. 1з); 12) пульсирующий с отсечкой пилообразных импульсов (рис. 1и) и т.д.

К определению «периодический ток с обратным импульсом» можно отнести следующие формы и способы его получения: 1) наложением синусоидальной составляющей на постоянный ток при условии, что амплитуда синусоидальной составляющей больше величины постоянного тока (рис. 2а); 2) наложением на постоянный ток полупериода синусоиды обратного направления (рис. 2б); 3) наложением синусоидальной переменной составляющей на синусоидальный ток однополупериодного выпрямления (шунтируенный диод) (рис. 2в); 4) с независимым регулированием амплитуд прямого и обратного импульсов с помощью двух параллельно включенных диодов, один из которых генерирует прямые, другой – обратные импульсы (рис. 2г); 5) отсечкой полупериода только прямого синусоидального импульса (рис. 2д); 6) отсечкой полупериодов прямого и обратного синусоидальных импульсов (рис. 2е); 7) трехфазного выпрямления с регулируемыми амплитудами прямого и обратного импульсов (рис. 2ж); 8) трехфазного выпрямления с регулируемыми амплитудами и длительностями прямого и обратного импульсов (рис. 2з); 9) трехфазного выпрямления с независимым регулированием амплитуд разнофазных импульсов (рис. 2и); 10) трехфазного выпрямления с независимым регулированием амплитуд и длительностей разнофазных импульсов (рис. 2и).

Пульсирующий ток – это периодический ток, не изменяющий своего направления. Частным случаем пульсирующего тока является импульсный ток. Под импульсом в общем случае понимается воздействие, под которым находится объект в течение времени, соизмеримого со временем вызванного этим импульсом переходного процесса, который, в свою очередь, должен заканчиваться к моменту начала следующего импульса.

Синусоидальный переменный ток или переменные напряжения меняются во времени по закону, описываемому гармоническими функциями, т.е. функциями вида [9]:

$$u(t) = u_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (1)$$

$$u(t) = u_0 \cos(\omega t + \theta) \quad (2)$$

где $u(t)$ – значение, которое функция принимает в момент времени t , т.е. мгновенное значение гармонической функции; u_0 – амплитуда гармонической функции; ω – угловая частота, связанная с частотой колебаний соотношением $\omega=2\pi f$ –

начальная фаза, определяемая величиной смещения гармонической функции относительно начала координат.

Методы получения нестационарных токов

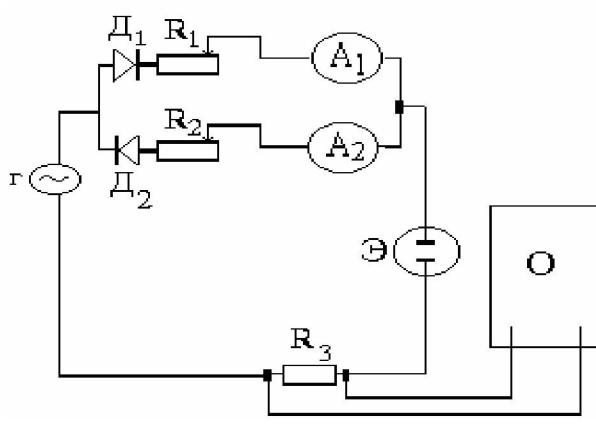
Для изучения процессов электроосаждения и электрорастворения металлов и сплавов в нестационарных условиях разработаны различные электрические схемы, и они приведены в монографии А.М.Озерова и др.[5].

Интересные данные по получению пульсирующего тока в виде коротких импульсов большой амплитудой для осаждения металлов приведены в работе А.К.Кривцова [1]. Им сконструирован и изготовлен импульсный генератор, состоящий в основном из конденсатора большой емкости, источника постоянного напряжения и тиатрона. Сущность метода состоит в том, что длительность形成的 импульсов значительно меньше паузы. Таким образом, при равном значении постоянного тока и среднего за период пульсирующего, амплитуда тока импульса достигала очень большой величины. Это, соответственно, приводило к изменению поляризации электрода и физико-химических условий электролиза.

В некоторых работах предлагается в качестве источника тока использовать однополупериодный и двухполупериодный селеновый выпрямитель. При изменении соответствующих сопротивлений можно получать как пульсирующий ток, так и периодический. При электроосаждении никеля пульсирующим током было показано, что катодный потенциал, измеренный потенциометром, смещается в положительную область по сравнению с постоянным током, а осадки никеля становятся более гладкими и менее пористыми.

Для превращения синусоидального промышленного переменного тока частотой 50 Гц на асимметричный и импульсный токи, обычно применяется специальная установка, показанная на рис. 3.

Установка состоит из системы диодов (D1, D2) и резисторов (R1, R2), позволяющих плавно менять симметрию переменного тока двух полупериодов. Плавная регулировка отдельных составляющих тока дает возможность установить зависимость выхода по току и скорости растворения металлов или восстановления ионов от величины амплитуды одного из полупериодов при



Д1, Д2 – диоды, R1, R2 – резисторы,
R3, R4 – постоянные сопротивления;

Э – электрохимическая ячейка, О – осциллограф, А1, А2 – амперметры, Г – генератор переменного тока

Рис. 4. Схема установки для получения асимметричного и импульсного тока

постоянном значении амплитуды тока другого полупериода. Соотношения величин анодного и катодного полупериодов определяется с помощью амперметров (А1, А2) и осциллографа. Как видно из схемы, при величине анодного полупериода, равной нулю, по электрохимической цепи протекает катодный импульсный ток частотой 50 Гц. При величине амплитуды катодного полупериода, равной нулю, рабочий электрод поляризуется анодным импульсным током.

Изменением лишь электрического режима питания электролитической ячейки (применение различных форм и параметров периодического тока), при всех прочих одинаковых условиях, представляется возможность изменять состав, структуру и физико-механические свойства катодных осадков и сплавов.

Электроосаждение металлов при поляризации нестационарными токами.

Бурный рост машиностроения и металлообработки требует дальнейшего развития гальваниотехники. Электролитическое осаждение металлов все шире применяется для защиты металлических изделий и конструкций от коррозии, для придания поверхности изделий специальных свойств: повышенной электропроводности, теплопроводности, высокой отражательной способности, твердости, износостойкости, все шире применяется при восстановлении изношенных деталей машин, защиты поверхности металлов от

механического износа, в декоративных целях, при получении разнообразных сплавов с заданными физико-механическими свойствами и т.д.

Развитие и совершенствование процессов электроосаждения металлов из водных растворов солей, а также их интенсификация шли по разным направлениям, в зависимости от специфики требований, предъявляемых к свойствам получаемых осадков.

С одной стороны, большое внимание уделялось повышению рабочей плотности тока за счет непрерывного перемешивания электролита, подогрева, применения подвижных электродов, а также разработке механизированных электролизеров с непрерывной фильтрацией, непрерывной селективной очисткой растворов и автоматическим регулированием плотности тока и pH электролита.

С другой стороны, для получения высококачественных катодных отложений изменились природа и состав электролита, разрабатывались различного рода сложные комплексные составы (такие как цианистые, щелочные, кремнийфтористоводородные, фторборатные, пирофосфатные, сульфаминовые и т.д.), обладающие одновременно высокой скоростью осаждения. Наряду с этим широкое распространение в практике электроосаждения металлов получило применение поверхностно-активных веществ. Причем в последнее время наметилась тенденция к использованию целого ряда комбинированных добавок – таких как смачивающих, антипитетинговых, выравнивающих, блескообразующих и др.

Поэтому с точки зрения промышленности более удобным был бы такой технологический процесс, при котором электролиз проводился бы с простым составом электролита, менее чувствительным к различного рода загрязнениям, а изменение свойств осадка металла осуществлялось бы несложным приемом, например, изменением электрического режима питания ванны.

Такая возможность открывается в использовании нестационарных режимов электролиза. К ним относятся такие, уже широко применяемые методы, как толчок тока в начале электролиза, реверсирование тока, воздействие ультразвука, а также новые методы: перерыв тока, различные формы периодического тока, импульсный электролиз и т.д.

Действительно, применение периодически изменяющегося тока может оказывать значи-

тельное влияние на электродный процесс. В этом случае, по сравнению с электролизом на постоянном токе, нарушается обычный ход образования и роста кристаллов, происходит периодическое перераспределение центров кристаллизации и растущих граней кристалла, что может приводить к изменению структуры катодного отложения и его свойств. Периодическое изменение потенциала электрода, а следовательно, и заряда поверхности может влиять на адсорбционные и поверхностные явления, что отразится на кинетике разряда ионов. В свою очередь, чередование на электроде процессов разряда и ионизации, связанное с колебаниями потенциала в процессе электролиза, может приводить к изменению состава катодного отложения в случае сопряженных систем. Поэтому особое значение нестационарность процессов, вызванная периодическим током, может приобретать тогда, когда на катоде одновременно протекают две или более реакции.

Таким образом, представляется возможность путем изменения параметров периодического тока управлять составом продукта катодной реакции и ее ходом. Последнее играет важную роль, например, при решении проблемы получения металлов высокой степени чистоты, покрытий со специальными свойствами, сплавов и т.д.

Однако, несмотря на все преимущества данного направления, сложность процессов, протекающих на электроде при периодическом токе, неразработанность методики исследования, а также отсутствие до недавнего времени мощных источников питания токами сложной формы сдерживало его развитие. В последние годы, благодаря значительным достижениям электроники, импульсной техники, физики твердого тела, а также измерительной и вычислительной техники, произошел большой сдвиг в области исследования электролиза при периодическом токе разнообразных форм. Современный уровень науки и техники позволяет создавать уже мощные установки и аппаратуру по генерации различных форм тока в широком диапазоне его параметров, что открывает возможность претворения в жизнь новых методов электролиза.

Наибольшее число работ, связанных с электроосаждением металлов с применением нестационарных токов различной формы, опубликовано в [5,8,11,12].

Интенсификация гальванических процессов является актуальной задачей. Применение реверсированного тока позволяет значительно интенсифицировать процесс, устраниТЬ трудности, возникающие при анодном растворении латуни и улучшить качество катодных покрытий. Реверсированный ток в процессах серебрения и золочения также позволяет повысить скорость электролиза и, что особенно важно, улучшить качество покрытий. Также имеются сведения об использовании реверсированного тока при лужении, хромировании, кадмировании, никелировании и в других гальванических процессах.

В ряде работ показано, что симметричный переменный ток, при наложении его на постоянный, улучшает структуру электролитических осадков никеля, уменьшает их пористость и увеличивает блеск. Горбунова и Сутягина показали, что при наложении переменного тока с большой амплитудой образуются рыхлые осадки. Влияние переменного тока ослабевает с ростом частоты и при 5000 Гц практически исчезает. Далее эти авторы, изучая влияние переменного тока с частотой 50-20 000 Гц на электрокристаллизацию цинка и кадмия из сульфатных растворов с добавками, показали, что при наложении на постоянный ток переменного, при больших амплитудах заметно изменяются формы, размеры и взаимное расположение кристаллов. Далее эти авторы исследовали электрокристаллизацию никеля при наложении переменного тока на постоянный в случае отсутствия в растворе поверхностно-активных веществ и в их присутствии. Установлено, что переменный ток промышленной частоты 50 Гц с амплитудой, превышающей величину постоянного тока, оказывает заметное влияние на электрокристаллизацию никеля, резко изменяющая внутреннее строение и внешний вид осадка.

В работе [5] показано, что наложенный переменный ток с частотой от 20 до 300 Гц даже при высоких плотностях предотвращает образование губки при осаждении цинка из цинкатных растворов без специальных добавок.

Как известно, в отечественной и зарубежной промышленности процесс меднения в цианистом электролите проводится с использованием реверсированного тока, при этом получают блестящие медные покрытия, не требующие механического полирования. Показано, что цинковые покрытия, полученные при реверсированном токе

выгодно отличаются тем, что они обладают более высокой стойкостью против коррозии.

В работах [5,6] приведены данные по электрохимическому осаждению меди и никеля при наложении промышленного переменного тока. Показано, что при электроосаждении никеля асимметричным переменным током выход по току снижается с возрастанием плотности тока, тогда как при электроосаждении меди, влияние наложенного переменного тока на выход по току незначительное. Авторы это явление объясняют тем, что в анодном полупериоде на электроде выделяется некоторое количество кислорода, который в катодном полупериоде переменного тока является деполяризатором и облегчает выделение водорода, снижая выход по току осаждения металла.

В работе [79] электроосаждение меди и медных сплавов ($\text{Cu}-\text{Cd}$, $\text{Cu}-\text{Zn}$) проводили в постоянном и переменном асимметричном токе. Сравнительный анализ результатов по электроосаждению в различных режимах дает возможность утверждать, что использование переменного асимметричного тока расширяет рабочий диапазон плотностей без ухудшения качества покрытий.

Авторами [80] исследовано влияние импульсного тока при электроосаждении серебра из пирофосфатно-аммиакатного и синеродистороданного электролитов и показано, что нестационарные токи способствуют повышению как катодной, так и анодной поляризации. Установлено, что при импульсном режиме обеспечивается более равномерное распределение серебра на катодах сложной формы. Кроме того, использование импульсных режимов обеспечивает формирование мелкозернистых осадков серебра, что снижает шероховатости покрытий, уменьшению внутренних напряжений и пористости.

Результаты исследований [81] показали, что нестационарный импульсный ток позволяет получить однородные осадки металла (никель, медь) или сплава никель-кобальт со скоростью 5-10 $\mu\text{мм}/\text{мин.}$, ими изготовлено оригинальное оборудование для получения импульсных токов.

В большинстве статей, посвященных изучению электродных процессов при поляризации переменным током, показано, что осаждение металлов при действии переменного тока протекает с низким выходом по току, однако низкие частоты

позволяют использовать его в гальваностатических условиях для улучшения качества осадков металлов. Во многих работах показано, что при использовании однополупериодного выпрямленного нестационарного тока промышленной частоты получены качественные тонкие пленки сплавов никеля и железа, никеля и кобальта, железа и кобальта из сульфатных и хлоридных растворов.

Автором работы [14] установлено, что при электрорафинировании меди периодическое наложение переменного тока позволяет получить катодную медь удовлетворительного качества при плотностях тока в 1,5-2 раза превышающих применяемые обычно. Качество осадка заметно улучшается при небольшой доле количества электричества, пропущенного в обратном направлении (0,065-0,125 %). Превышение этой величины ухудшает качество осадка.

Таким образом, нестационарный ток, полученный наложением синусоидального на постоянный, в промышленности электроосаждения металлов находит пока ограниченное применение, хотя во многих случаях удается получить покрытия улучшенного качества. Устранение диффузионных ограничений с помощью нестационарных токов позволяет повысить предельные плотности тока и тем самым интенсифицировать процесс электролиза. В промышленных условиях показано, что покрытая золотом поверхность становится более гладкой; цинковые покрытия из сернокислых электролитов приобретают более мелкокристаллическую структуру, никелевые катодные отложения становятся более компактными и значительно снижается пористость и внутреннее напряжение по сравнению с покрытиями, полученными на постоянном токе.

Нестационарные токи давно применяются в промышленности в процессе электрорафинирования золота [15]. Наложение переменного тока способствует более легкому анодному растворению чернового золота без образования нерастворимой пленки хлористого серебра на аноде и таким образом предотвращает пассивацию электрода. При этом примерно в десять раз уменьшается количество золота, переходящего в шлам.

Нестационарные токи широко применяются при осаждении сплавов. Как известно, сплавы хрома с другими металлами обладают ценными физико-механическими свойствами: жаростойко-

стью, износостойкостью, коррозионностойкостью и т. д.

Современное производство требует более простых, производительных, неядовитых электролитов, из которых можно получать качественные покрытия. Кудрявцевым [16] предложен способ осаждения тройного сплава хром – железо – никель, типа нержавеющей стали, из сернокислого электролита с гликолем в качестве комплексообразователя. Преимуществом этого электролита перед другими являются: простота приготовления электролита, высокая буферная емкость, позволяющая осуществлять бездиафрагменный электролит. Однако электролитические осадки, получаемые по этому способу на постоянном токе, быстро растрескиваются и теряют свои защитные свойства.

В связи с этим представляет большой интерес изучение кинетики сплавообразования, состава, структуры и физико-механических свойств электролитических осадков при использовании нестационарных токов.

Результаты исследований, показывающие возможность применения нестационарных токов при электроосаждении сплавов приведены ниже.

В работе [16] изучен процесс электроосаждения сплавов Fe – Cr; Fe – Cr – Ni из электролитов с гликоколевым комплексообразователем на основе солей сернокислого хрома, сернокислого закисного железа и сернокислого никеля при использовании постоянного и периодического тока различных форм и параметров.

Влияние параметров импульсного тока на морфологию, субструктуру и свойства покрытий. Как показывают результаты исследований [17, 18-27], импульсный ток оказывает существенное влияние на внешний вид и рельеф поверхности электролитических осадков. Как правило, покрытия, полученные из простых электролитов на постоянном токе, – матовые, с довольно неоднородной и развитой поверхностью, значительной шероховатостью, со следами водородных пузырьков, а также пятингов, которые являются поверхностными дефектами и ухудшают защитные свойства покрытий.

В случае определенных значений параметров импульсного тока поверхностные дефекты практически не обнаруживаются. При больших увеличениях для блестящих покрытий характер-

на микросфериодная структура. Осадки, полученные на импульсном токе, настолько мелкокристаллические, что разрешающей способности светового микроскопа оказывается недостаточно для выявления зернистой структуры и определения их размеров.

Известно, что при электроосаждении покрытий на постоянном токе из простых электролитов в поперечном сечении, как правило, формируется столбчатая структура. Переход от постоянного тока к импульсному позволяет получить для ряда металлов в поперечном сечении слоистую структуру. К таким покрытиям относятся никелевые, полученные из простого сернокислого электролита, медные – из этилендиаминового электролита и т.д. Слоистый рост обусловлен, по-видимому, как периодическими адсорбционными явлениями, так и особенностями электрокристаллизации металлов с различной лимитирующей стадией. Известно, что для никеля из сернокислого электролита замедленной является стадия перехода. Для процесса меднения из борфтористоводородного электролита лимитирующими выступают концентрационные ограничения, а в поперечном сечении осадков структура столбчатая.

Современное состояние исследований.

Во второй половине прошлого столетия большое внимание уделялось исследованиям электродных процессов, протекающих в нестационарных условиях. Практически во всех республиках Советского Союза проводились научные работы, посвященные исследованиям электродных процессов при поляризации нестационарными токами. Проводились конференции, посвященные этому направлению электрохимии.

В 1984 году в г. Барнауле проходила региональная научно-техническая конференция «Нестационарные электрохимические процессы», где рассматривались вопросы кинетики и механизма электродных процессов, протекающих под влиянием внешних переменных воздействий нестационарных токов, с целью оптимизации режимов электролиза, создание новых производительных и экологически чистых технологий. Хотя конференция называлась региональной, в ней участвовали ученые со всего Советского Союза, т.е. из Москвы, Ленинграда, Киева, Иркутска, Томска, Барнаула, Воронежа, Иванова, Днепропетрска, Алматы, Караганды, Перми, Новочеркасска,

Волгограда, Черновцов, Тбилиси, Новосибирска, Уфы, Шымкента, Свердловска, Харькова, Кишинева, Тюмени, Львова, Владивостока, Махачкалы и т.д.

Последние годы научные работы, посвященные исследованиям электродных процессов, протекающих при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц, в основном проводились в нашей Республике. За последние 15 лет в этой области защищено более 16 кандидатских диссертаций и 1 докторская диссертация. В области электрохимии переменного тока опубликовано более 200 работ. На основании результатов исследования электродных процессов, протекающих при поляризации промышленным переменным током, разработаны многочисленные способы синтеза ряда неорганических соединений металлов и неметаллов, новизна которых защищена более чем 30 авторскими свидетельствами СССР и предпатентами РК. Способы синтеза неорганических соединений с применением промышленного переменного тока отличаются простотой и дешевизной [28].

Нами исследовано электрохимическое поведение титана [29, 30], свинца и алюминия [31, 32], хрома [33, 34], никеля [35, 36], железа [37, 38], висмута [39], олова [40], меди [41, 42], молибдена [43], вольфрама [44], палладия [45], родия [46], индия [47], ванадия [48], золота [49], серебра [50], сплавов меди – латуни [51] и бронзы [52], неметаллов – серы [53] и селена [54] и т.д. при поляризации синусоидальным переменным током промышленной частоты 50 Гц. Показано, что при действии переменного тока эти элементы в основном растворяются с образованием соответствующих ионов. Ниже приведен ряд данных о поведении металлов, сплавов, неметаллов при поляризации промышленным переменным током.

Как известно, при анодной поляризации свинцового электрода в сернокислом растворе, металл не растворяется. На поверхности свинца формируется электропроводный оксид свинца PbO_2 , на котором далее выделяется кислород. Поэтому свинцовый электрод широко применяется в гидроэлектрометаллургии, как нерастворимый в сернокислом растворе анод. При поляризации свинцовых электродов промышленным переменным током наблюдается обильное образование белого порошка сульфата свинца (II) [32].

Это объясняется тем, что при частоте тока 50 Гц в анодном полупериоде переменного тока, свинцовый электрод успевает окислиться только до двухвалентного состояния:



Ионы свинца (II) в приэлектродном пространстве мгновенно взаимодействуют с сульфат-ионами, образуя сульфат свинца (II), имеющий очень низкое значение произведения растворимости ($K_{sp, PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$).



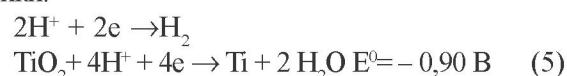
В катодном полупериоде переменного тока на свинцовом электроде протекает реакция разряда ионов водорода. В оптимальных условиях выход по току образования $PbSO_4$ превышает 50%.

Известно, что титан обладает высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах, в том числе и в окислительных в присутствии хлорид-ионов. При обычных температурах на титан не действует ни царская водка, ни влажный хлор. В водных растворах титан анодно не растворяется, его поверхность мгновенно пассивируется и ток в электрохимической цепи не протекает.

Наиболее вероятной причиной нахождения титана в этих средах в пассивном состоянии является образование на его поверхности нерастворимой в воде, кислых и щелочных растворах защитной оксидной пленки, исключающей прямой контакт между электролитом и чистой поверхностью металла. Эта пленка формируется на поверхности металла в считанные доли секунды, и состав ее изменяется в зависимости от внешних условий.

В работах [29, 30] показано, что при поляризации титановых электродов переменным током в сернокислом электролите раствор окрашивается в фиолетовый цвет, свидетельствующий о растворении электродов и об образовании ионов титана (III).

Авторы полагают, что при поляризации титановых электродов переменным током, в катодном полупериоде возможен разряд ионов водорода и частичное восстановление, всегда присутствующей на поверхности металла, оксидной пленки:



Далее, освобожденный от оксидных пленок титан легко растворяется в серной кислоте, как отрицательный металл, с последующим образованием $Ti_2(SO_4)_3$. Кроме того, в анодном полупериоде происходит электрохимическое окисление титана, а также возможно образование новых оксидных пленок:



С повышением температуры и концентрации серной кислоты выход по току растворения повышается. В 3 М растворе H_2SO_4 при 60°C ВТ образования титана (III) превышает 80%, а при концентрации кислоты, равной 9 моль/л, кажущийся ВТ превышает 100%.

Нами впервые обнаружено новое явление постэлектролизного саморастворения металлического титана. Показано, что при предварительной электрохимической активации титановых электродов переменным током, металл активно растворяется по смешенному механизму – анодно и химически. Нами впервые установлено, что после отключения тока, химическое растворение металла продолжается. Показано, что скорость постэлектролизного саморастворения титана зависит от состава раствора, температуры, плотности тока и частоты тока при предварительной электроактивации металла.

В работе [82] установлено, что процесс окисления металлов при электролизе с использованием переменного тока промышленной частоты наиболее интенсивно протекает в растворах $NaOH$ с концентрацией 46,5-50,5% масс. (для титана, кадмия, меди, железа, свинца и молибдена), в растворах $NaCl$ с концентрацией 3% масс. (для цинка и олова), в растворах NH_4Cl с концентрацией 11-13% масс. (для алюминия).

Скорость разрушения металлов зависит от химической природы образующихся на поверхности электрода оксидов и растет с увеличением плотности тока при всех исследуемых температурных режимах. Плотность тока является технологическим параметром, наиболее интенсифицирующим процесс электролиза.

Как установлено авторами [83], при получении каустический соды, вследствие окислительно-восстановительного действия переменного тока, ионы хлора и водорода, соответственно, окисляются и восстанавливаются и в результате

обеднения рассола ионами хлора и водорода, улучшается качество продукта.

В работах [8, 55] показано, при поляризации медного и титанового электродов, погруженных в раствор сульфата натрия, промышленным переменным током, в объеме раствора образуется дисперсный порошок оксида меди (II), ВТ образования CuO зависит от плотности тока на медном и титановом электродах.

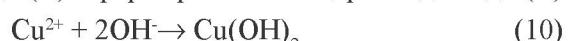
Как показывают результаты исследований, в оптимальных условиях ВТ образования CuO достигает 96%. Результаты эксперимента авторы объясняют следующим образом. В анодном полупериоде переменного тока на титановом электроде формируется оксидная пленка, обладающая полупроводниковыми (вентильными) свойствами, которая приводит к прекращению протекания тока в цепи и, как следствие, на медном электроде никакая электрохимическая реакция практически не протекает. В катодном полупериоде на титановом электроде восстанавливаются молекулы воды по реакции:



При этом медный электрод будет находиться в анодном полупериоде, и имеет место реакция:



В объеме раствора гидроксил – ион, образовавшийся по реакции 8, взаимодействует с ионами меди (II) с формированием гидроксида меди (II)



который с повышением температуры претерпевает дегидратацию с образованием оксида меди (II)

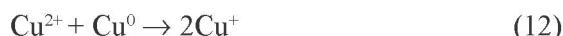


Также установлено [56], что в аналогичных условиях в растворе хлорида натрия продуктом реакции является оксид одновалентной меди и в оптимальных условиях ВТ превышает 80%.

Как видно из вышеприведенных данных, природа электролита существенно влияет на электродные процессы с участием меди и состав образуемых продуктов различается.

Следует отметить, что в солянокислом растворе при поляризации двух медных электродов переменным током, продуктом реакции является хлорид одновалентной меди, формирование которого объясняется следующим образом: при

поляризации электродов переменным промышленным током частотой 50 Гц за время катодного и анодного полупериода успевают протекать только первые стадии электродной реакций. Помимо этого, при электролизе имеет место химическое растворение медных электродов по реакции диспропорционирования:



В целом поляризация медных электродов переменным током позволяет синтезировать хлорид меди (I) с высоким выходом по току, превышающим 100 % [8, 41].

В работах [60-64] исследованы процессы, происходящие на гладких серебряных электродах из серебряной фольги при поляризации их анодными асимметричными токами. Показано, что появление дополнительных потенциальных ступеней при последующем катодном восстановлении позволяет достижению определенного значения потенциала электрода при прохождении анодного импульса асимметричного тока. При этом потенциале происходит образование Ag_2O_3 , разложение которого дает сильно текстурованный осадок AgO .

Авторами работы [63] изучен процесс растворения серебра в азотной кислоте при поляризации переменным током. Установлено, что скорость растворения серебра увеличивается с ростом концентрации кислоты. Показано, что по мере накопления нитрата серебра в растворе скорость растворения снижается.

Также в работе [64] с помощью снятия кривых заряжения показано, что при протекании переменного тока больших амплитуд растворение серебра в серной кислоте происходит без образования каких-либо промежуточных соединений. Емкость двойного слоя серебряного электрода растет с увеличением плотности переменного тока и повышением концентрации ионов серебра в растворе.

Аналогичные результаты с некоторыми изменениями скорости реакции и природы продуктов электролиза получены при исследовании электродных процессов с участием других металлов подгруппы меди: серебра [50] и золота [49] при поляризации переменным током промышленной частоты.

Оригинальные и представляющие определенный практический и теоретический интерес результаты получены при исследовании электро-

химического поведения d-металлов подгруппы хрома (хром, молибден, вольфрам), некоторых представителей подгрупп железа (железо, никель), рутения (родий, палладий), осмия (платина).

В работе [33,34] рассмотрено поведение хрома и установлено, что при действии переменного тока основным результирующим эффектом является растворение хрома.

Нами впервые проведены системные исследования электрохимического поведения аналогов хрома – молибдена [43] и вольфрама [44] при поляризации переменным током в щелочных, кислых и нейтральных растворах. Показано, что при поляризации переменным током скорость растворения молибдена и вольфрама существенно зависит от природы материала второго вспомогательного электрода, от плотности тока на этих электродах, от соотношения величин амплитуд анодного и катодного полупериодов. Впервые установлено, что максимальный выход по току растворения металлов во всех исследованных растворах наблюдаются при частоте переменного тока 50 Гц, а при частотах 500 Гц и выше, растворение металлов прекращается. Показано, что электрохимическое растворение молибдена и вольфрама при поляризации постоянным током протекает при напряжении 10-15 В и выше, а при поляризации переменным током при – 2,0-3,0 В. Эти данные свидетельствуют о том, что при растворении молибдена и вольфрама под действием переменного тока расход электроэнергии уменьшается примерно в 5-6 раз.

При растворении двух молибденовых электродов под действием промышленного переменного тока с частотой 50 Гц максимальный кажущийся выход по току растворения металлов, превышающий 100%, достигается при плотности тока 2000 А/м² и концентрации щелочи 0,5 моль/л.

Растворение двух молибденовых электродов при поляризации переменным током можно объяснить следующим образом: каждый электрод в анодном полупериоде окисляется с образованием оксидов или ионов металла, в катодном полупериоде образовавшиеся продукты могут обратно не восстанавливаться или восстанавливаться с очень высокими перенапряжениями и с очень низкой скоростью. В результате на молибденовом электроде наблюдается целенаправленный процесс окисления с образованием молибдат – ионов.

На основании проведенных исследований разработан способ получения парамолибдата аммония при поляризации молибденового электрода промышленным переменным током [55].

В работе [73] приводятся результаты изучения процесса электрохимического растворения молибдена на переменном синусоидальном (50 Гц) токе в щелочных электролитах с целью определения оптимального режима переработки отходов сплавов на основе молибдена. Приемлемый для промышленного использования технологический режим: плотность тока 6000–10000 А/м², концентрация щелочи 30–40 г/дм³, температура электролита 40–60 °С.

Показано, что молибден практически не растворяется при низких плотностях тока [73]. При этом чем выше концентрация и температура электролита, тем большая плотность тока необходима, чтобы растворить этот металл. Авторы [75] считают, что под действием переменного тока промышленной частоты процессы практически не отличаются от анодного окисления металлов в режиме постоянного тока, но позволяют существенно упростить аппаратурное оформление передела, в частности, отказаться от дорогостоящих выпрямляющих устройств. Данные исследования проводились в аммиачных электролитах.

При электрохимическом растворении молибдена образуется значительное количество осадков различного цвета [76]. Цвет осадков зависит от формы тока и от состава электролита. Заметного влияния плотности тока и температуры электролита на цвет осадка не отмечено. При растворении молибдена в растворах нейтральных солей осадки образуются с высоким выходом по току.

Электрохимическое поведение молибдена, алюминия, серебра и платины при поляризации промышленным переменным током также рассмотрено в работах [77–79].

Результаты исследований, приведенные в [37, 38] показали, что при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц пары электродов «титан – железо», в растворе сульфата натрия, железо интенсивно растворяется с образованием гидроксида железа (II). При оптимальных условиях выход по току образования гидроксида железа достигает 100%. Практичес-

ки аналогичные результаты получены при исследовании поведения никеля [35, 36].

Макагоном Ю.О., Кудрявцевым Ю.Д. изучалось электрохимическое поведение никеля в щелочных растворах [65, 66]. Показано, что при электролизе симметричным синусоидальным током с амплитудными значениями плотности тока от 0,5 до 3 А/м² в 2 М растворах гидроксидов калия, натрия и лития, никелевые электроды пассивировались.

Установлено, что в 2 М растворе KOH при соотношении токов полупериодов $i_k/i_a = 0,75$, скорость растворения никеля составляет 6,0 мг/см². Как видно, уменьшение величины амплитуды анодного полупериода приводит к увеличению скорости растворения. Авторами [67] показана возможность получения азотокислого никеля под действием переменного тока.

В работе [68] при растворении платинированного титанового электрода при электролизе переменным током в растворе K₂CO₃ показано, что коррозия металла протекает в основном с образованием порошка платины, который также частично растворяется, что ведет к заметному окрашиванию раствора.

Кошелева А.И., Григорьева Э.П. и др. [69] показали, что в 2 Н растворах сульфата и хлорида натрия при плотности тока 1 А/м², частоте тока 50 Гц и температуре 40 °С также наблюдается растворение платиновых электродов со скоростью 0,02–0,06 г/см²·ч. Мнение авторов по объяснению механизма разрушения платины совпадает с мнениями авторов работы [68]. Максимальное растворение металла происходит при частоте тока 50–75 Гц, а при 200 Гц и выше оно не наблюдается.

В результате изучения электрорастворения платины переменным током определены условия переработки платинового лома, содержащего >37% платины с получением платинохлористоводородной кислоты [78].

Как показали авторы [73], при анодном растворении палладия при наложении асимметрического переменного тока промышленной частоты на постоянный ток (в растворе состава (моль/л): 0,1 – 0,3 Pd(NH₃)₄Cl₂; 0,0 – 2,0 NH₄Cl; 0,1 – 0,3 NH₄NH₂SO₃) скорость растворения палладия резко возрастает с увеличением плотности тока в катодном полупериоде.

Некоторые исследования посвящены процессу растворения тантала, радия, рутения, иридия [71] при поляризации нестационарными токами.

Авторы работ [72] исследовали поведение металлов – титана, тантала, циркония, молибдена, свинца, олова, железа, меди и кадмия в 1 н растворе гидроксида калия при электролизе, переменным синусоидальным током частотой 50 Гц в зависимости от величины амплитуды анодных и катодных полупериодов при низких плотностях тока (амплитуда тока варьировалась в пределах 0-1 A/m²).

Нами впервые исследовано электрохимическое поведение родия и палладия при поляризации промышленным переменным током в кислых и нейтральных растворах. Как известно, родий практически нерастворим в кислотах, даже в царской водке. Однако, как показывают результаты наших исследований, в солянокислом растворе при поляризации переменным током этот металл растворяется с выходом по току, превышающим 70 % при комнатной температуре [46].

Показано, что использование в качестве противоэлектрода – титана – приводит к частичному выпрямлению тока. В результате этого исключается обратное восстановление растворившегося палладия, но остается возможность восстановления оксидной пленки в случае пассивации поверхности электрода.

Установлено, что палладий растворяется с образованием двухвалентных комплексных ионов. Показано, что в солянокислом растворе кажущийся выход по току растворения палладия превышает 500 % [45]. Это аномальное явление позволяет нам полагать, что при поляризации нестационарными токами наряду с электрохимическим растворением резко повышается скорость химического растворения палладия.

На основании проведенных исследований разработаны новые электрохимические способы получения хлорида палладия и тетрахлорпальпата калия. Эти способы отличаются высокой производительностью и не требуют выпрямляющего оборудования.

Кроме того, изучено электрохимическое поведение представителя d-металла пятой группы периодической системы – ванадия [48] и представителей p-элементов третьей и пятой групп – индия [47] и висмута [39] путем проведения элек-

тролиза под действием переменного тока промышленной частоты.

Значительное место имеют процессы, протекающие под действием переменного тока при растворении сплавов металлов, они могут быть применены при разделении металлов, селективном извлечении ценных составляющих и получении из них важнейших соединений. В качестве примеров мы провели исследования, посвященные электрохимическому поведению сплавов меди – латуни [51] и бронзы [52].

В ходе проведенных работ получены результаты, имеющие немалую научную и практическую ценность. В частности, показано, что при поляризации промышленным переменным током в зависимости от условий электролиза, результирующим процессом может являться растворение металлов и сплавов или восстановление их ионов из водных растворов.

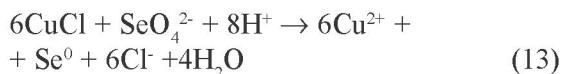
Неослабевающий интерес вызывает у исследователей электрохимии неметаллов, например, p-элементов шестой группы – серы и селена. К тому же сера вообще не проводит электрический ток, а селен является проводником p-типа и очень слабо пропускает электричество. В этой связи изучение электрохимического поведения элементов подгруппы серы сопряжено с большими трудностями. Нами показано, что создание электропроводных композиционных электродов, в состав которых включены сера и селен, позволяет придать этим неметаллам электрохимическую активность. Показано, что сера и селен в виде композиционных электродов при поляризации переменным током растворяются с последующим формированием различных соединений [53, 54].

Многочисленными исследованиями показано, что при электролизе переменным током в последовательно соединенных двух электролизерах, при определенных условиях можно одновременно проводить реакции окисления и восстановления селена соответственно, в первом и втором электролизерах.

Установлено, что увеличение частоты переменного тока выше 50 Гц как в кислой и нейтральной, так и в щелочной среде приводит к снижению активности растворения сера- и селен – электродов, что, по-видимому, обусловлено увеличением емкостного тока и уменьшением фардеевской составляющей, т.е. уменьшением

доли тока, расходующегося на электрохимическую реакцию.

Нами впервые установлено [56,57], что при поляризации медных электродов в кислых растворах, в которых содержатся трудновосстановляемые селенат–ионы, последние восстанавливаются купроионами (являющиеся промежуточным продуктом электродного процесса) до элементарного состояния с высоким выходом по току:



Объясняется это следующим образом: при поляризации промышленным переменным током частотой 50 Гц медных электродов в медьсодержащих солянокислых растворах, образование ионов одновалентной меди протекает как в катодном, так и в анодном полупериоде. Это обусловлено тем, что в результате быстрой перезарядки электродов, в солянокислом растворе успевают протекать только первые стадии окисления меди, то есть образование одновалентных ее ионов, которые и выступают восстановителями. С повышением концентрации двухвалентной меди и температуры раствора выход по току восстановления селенат–ионов повышается и достигает 100%.

Нами впервые показана возможность получения дисперсных порошков металла при поляризации промышленным переменным током.

Установлено [58, 59], что в оптимальных условиях выход по току образования порошка металла превышает 90 %. Следует отметить, что при поляризации постоянным током, средние размеры частиц порошка составляют 50-100 мкм, а при поляризации переменным током на поверхности титанового электрода формируются дисперсные порошки меди с размером частиц не более 10-20 мкм.

По решению Госкомизобретений СССР за оригинальное решение проблемы на способ получения медного порошка переменным током присвоено имя авторов и называется он «Способ получения медного порошка по методу Баешова – Журинова» [58].

Таким образом, на основании всесторонних исследований электродных процессов при поляризации промышленным переменным током можно сделать вывод о перспективности применения

нестационарных токов для синтеза неорганических соединений ряда металлов и неметаллов. Показано, что при поляризации металлов переменным током возможно растворение «нерасторимых» и «труднорасторимых» металлов, а также восстановление «трудновосстанавливаемых» анионов.

Выводы и рекомендации.

Из анализа литературных данных становится очевидным, что изменение параметров и формы тока, применяемого при электролизе может существенно влиять на ход процессов, протекающих на электродах. Однако, учитывая специфические особенности процесса осаждения того или иного металла, исследователи для усиления действия периодического тока эмпирически подбирали его параметры применительно к рассматриваемому процессу. Проведенные эксперименты имеют лишь качественный характер, за опытом идет объяснение полученных данных на основе имеющихся закономерностей электролиза на постоянном токе, что не всегда позволяет правильно и исчерпывающим образом раскрыть механизм процесса, протекающего на электроде при колебаниях тока. Поэтому в литературе встречаются прямо противоположные взгляды на природу одних и тех же явлений, которые имеют место при электролизе нестационарными токами.

Установление закономерностей процессов, протекающих на электроде в нестационарных условиях, представляет большую трудность, особенно в случае наложения на постоянный ток переменной составляющей большой амплитуды.

Измерение параметров – общих для всех фазогравилических импедансов – бывает затруднительно, так как существенная зависимость между током и напряжением является нелинейной. Поэтому линейный импеданс в обычном смысле имеет место лишь тогда, когда амплитуда наложенного переменного напряжения настолько мала, что рабочий участок характеристики можно считать линейным.

Теоретическое обоснование количественных закономерностей этих процессов были выполнены многими исследователями [5]. В частности, Грому принадлежит заслуга в создании теории фарадеевского импеданса, им же введен термин «фарадеевского импеданса» как функции электрохимической реакции для отличия от импеданса двойного слоя. В дальнейшем теоретические

разработки в соответствующих областях электрохимии с применением периодического тока были проведены Рендлсом, Делахеем, Эршлером, Фрумкиным и др. Однако математическая интерпретация данных электролиза при наложении больших амплитуд переменного тока на постоянный, вызывающих значительные колебания электродного потенциала, до настоящего времени мало разработана.

Из первых теоретических трудов, имеющих своей целью дать обобщение явлений, наблюдаемых на электроде при наложении переменного тока большой амплитуды, следует привести работу Галла. По его мнению, для того, чтобы выяснить механизм электрохимических процессов, не следует изучать влияние каждого фактора отдельно, а достаточно изучить действие наложенного тока, беря за основу изменение характерных показателей электрода, а именно – поляризационной кривой.

Краткий анализ упомянутых выше работ указывает на значительную сложность в установлении закономерностей процессов, протекающих на электроде при периодическом токе. Рассмотрение их показало, что применение для электролиза периодического тока, несомненно, связано с изменением хода электродного процесса. Однако, как это следует из приведенных выше данных, авторы изучали на катоде в основном один электрохимический процесс, например, разряд одного сорта ионов – металла или водорода и, в редких случаях, как сопутствующее осаждению металла одновременное выделение водорода. Поэтому периодические колебания тока не могли существенно повлиять на количественные показатели электролиза.

В действительности на электроде очень редко протекает единичный процесс, в основном встречаются два и более (разряд ионов водорода и металла, примеси и основного металла, ионов различной валентности, разряд ионов при сплавообразовании и т. д.). В этих случаях периодические колебания потенциала во времени, вызванные нестационарностью катодных и анодных процессов, а также их возможное чередование на одном и том же электроде, могли бы как затруднить протекание той или иной электрохимической реакции, так и способствовать одновременному течению двух и более процессов. Наряду с этим периодические колебания тока могли

бы приводить к изменению парциальных, средних за период, токов каждого компонента и, соответственно, их выходов по току. Тем не менее исследования по влиянию периодического тока на совместное течение на электроде двух или нескольких электродных процессов до настоящего времени отсутствуют. Решение этих задач имеет и теоретическое, и прикладное значение при определении целесообразности применения периодического тока в конкретных условиях и выборе его оптимальных параметров.

Результаты теории и практики нестационарного режима электролиза позволяют выяснить закономерности механизма электрохимических процессов в системе, в проведении новых технологических способов, и в ряде случаев, полностью устранить пассивацию электрода, интенсифицировать процесс анодного растворения и электроосаждения как металлов, так и неметаллов.

Восстановление или окисление вещества переменным током в ряде случаев происходит с очень высоким выходом по току. Это возможно тогда, когда при одном направлении тока с большой скоростью протекает один электродный процесс, а при изменении направления тока вместо процесса, обратного первому, предпочтительно осуществляется какая-либо другая электродная реакция. Например, при одном направлении тока происходит окисление вещества, а при другом – выделение водорода.

Таким образом, исследования, связанные с действием переменного тока не завершены, и в связи с этим стоит задача – правильно истолковать явления, наблюдаемые при использовании переменного тока, а именно из различного рода конкурирующих факторов выбрать те, которые наиболее полно объясняют сущность этих явлений.

При подборе оптимальных условий нестационарный ток обеспечивает: во-первых, получение мелкокристаллических осадков, обладающих отличительными физико-химическими свойствами, во-вторых, синтез ряда соединений, которые невозможно получить при стационарном токе, в – третьих, высокую производительность установок, в – четвертых, сравнительно небольшой расход электроэнергии. Однако преимущества нестационарного электролиза не используются в полной мере как из-за недостаточной изученности, так и необходимости замены источника постоянного

тока специальным электротехническим оборудованием.

Обзор литературных данных и полученные нами экспериментальные данные показывают, что несмотря на некоторый опыт внедрения нестационарных токов в промышленное производство, в основном в гальванической технологии, он еще не нашел широкого применения в технологических процессах электрогидрометаллургии и химического синтеза неорганических и органических соединений.

Создание современных и надежных в эксплуатации устройств, обеспечивающих получение нестационарных токов в большом диапазоне его параметров в настоящее время вполне позволит осуществление применения нестационарных токов в промышленных условиях.

Установки для получения нестационарных токов различных форм, являются очень сложными и дорогими. В этом плане большую перспективу имеет электролиз промышленным переменным током с частотой 50 Гц. Как показывают результаты исследований, подбирая условия электролиза, путем применения переменного тока можно решить многочисленные проблемы гидрометаллургии, химии и экологии. Применение переменного тока имеет следующие отличия и преимущества:

1. Установлено, что использование в качестве второго вспомогательного электрода—титана, приводит к частичному выпрямлению промышленного переменного тока. Изменяя плотность тока на титановом электроде, можно получить асимметричные синусоидальные токи с различным соотношением величин токов анодного и катодного полупериодов в электрохимической цепи. В этой связи можно осуществлять растворение ряда металлов при поляризации переменным током.

Растворение металла в водных растворах при поляризации системы электродов «титан–металл» переменным током объясняется следующим образом: промышленный переменный ток с частотой 50 Гц протекает в двух направлениях, т. е. имеет синусоидальную форму. В начале анодного полупериода на поверхности вспомогательного титанового электрода успевает формироваться слой оксида металла, обладающий вентильным свойством и дальнейшее протекание анодного тока в электрохимической цепи прекра-

щается; соответственно, в этот момент металл находится в катодном полупериоде, и на электроде практически никакие катодные реакции не протекают или протекают с очень незначительной скоростью. В катодном полупериоде переменного тока на вспомогательном титановом электроде выделяется газообразный водород или могут протекать другие реакции восстановления. В этот момент рабочий металл–электрод будет находиться в анодном полупериоде переменного тока и происходит его окисление (с образованием ионов или оксидов металлов).

2. Как известно, практически все металлы пассивируются при анодной поляризации, особенно при высоких плотностях тока и в этой связи многие металлы не растворяются. При растворении металлов (например, никель, медь, висмут, железо и т. д.) при поляризации переменным током пассивация электрода практически не происходит. Например, при анодной поляризации никеля в растворе хлорида калия, металл растворяется с образованием гидроксида никеля с относительно низким выходом по току из-за частичной пассивации. При плотностях тока 300 А/м² и выше, никелевый электрод полностью пассивируется, и растворение металла прекращается. При поляризации пары электродов «никель–титан» промышленным переменным током, никель, как и в случае анодной поляризации, растворяется с образованием гидроксида металла, но с выходом по току (выход по току рассчитывается на анодной полупериод), превышающим 80% и при высоких плотностях тока 300–500 А/м². Это явление объясняется тем, что в катодном полупериоде переменного тока оксидная пленка восстанавливается. Таким образом, применение переменного тока практически исключает возможность пассивации растворимого электрода даже при относительно высоких плотностях тока. В связи с этим, применение переменного тока позволяет значительно интенсифицировать процесс растворения металла, т. е. синтеза соединений ряда металлов.

3. Промышленный переменный ток можно использовать для растворения нерастворимых и труднорастворимых металлов. Как известно, свинец широко применяется в качестве нерастворимого электрода в сернокислом растворе. Экспериментально показано, что при поляризации промышленным переменным током в сернокислом

растворе свинец растворяется с образованием сульфата двухвалентного свинца, который осаждается на дно электролизера.

В водных растворах титан анодно не растворяется, его поверхность мгновенно пассивируется и протекание электрического тока в электрохимической цепи прекращается. На титан не действует даже царская водка. Как показывают результаты исследований, при поляризации двух титановых электродов промышленным переменным током частотой 50 Гц, погруженный в сернокислый раствор металл растворяется с образованием сульфата трехвалентного титана с высоким выходом по току.

Обнаружено новое явление постэлектролизного саморастворения металлического титана. Показано, что при предварительной электрохимической поляризации титановых электродов в различных растворах электролитов переменным током определенной частоты поверхность металла становится настолько активной, что процесс продолжается и после электролиза (т.е. после отключения электрического тока) до полного растворения титана.

Полученные данные позволяют полагать, что аналогичным методом можно растворять и другие нерастворимые и труднорастворимые металлы, поляризуя их переменным током с последующим синтезом неорганических соединений.

4. Поляризуя два одинаковых электрода переменным током в растворах кислот можно синтезировать соединения этих металлов. Например, поляризуя два медных электрода, погруженные в солянокислый раствор меди (II) промышленным переменным током, очень легко можно синтезировать хлорид одновалентной меди. Как известно, в солянокислом растворе ионы меди (II) и медь, соответственно, восстанавливаются и окисляются стадийно. При поляризации электродов переменным током с частотой 50 Гц за время катодного и анодного полупериодов успевают протекать только первые стадии и, как следствие, формируется хлорид одновалентной меди.

Можно привести и другой пример. При поляризации двух железных электродов в солянокислом растворе переменным током с частотой 50 Гц наблюдается интенсивное растворение металлов с образованием хлорида двухвалентного железа с выходом по току, превышающим 80%. В данном случае механизм формирования

хлорида железа (II) отличается от механизма образования хлорида меди (I).

Электрохимическое растворение происходит в результате окисления металла в анодном полуperiode по реакции $\text{Fe} - 2e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. В катодном полуperiode обратное восстановление образовавшихся ионов железа (II) не происходит из-за отрицательного значения величины потенциала восстановления и в результате в катодном полуperiode переменного тока на электроде происходит реакция восстановления ионов водорода: $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$. В приэлектродном пространстве формируется хлорид железа (II): $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{FeCl}_2$.

Как мы полагаем, подбирая условия электролиза аналогичным образом можно синтезировать различные соединения многих металлов.

5. При поляризации промышленным переменным током продуктом реакции могут быть растворимые и нерастворимые соли металлов, оксиды и гидроксиды металлов разной степени окисления порошки металлов и т. д.. Например, при поляризации свинцового электрода переменным током, в сернокислом растворе продуктом процесса является нерастворимая соль свинца – сульфат свинца (II), а при поляризации титановых электродов – хорошо растворимая соль – сульфат трехвалентного титана. При поляризации медного электрода в растворе сульфата натрия формируется гидроксид двухвалентной меди, а в растворе хлорида натрия – гидроксид одновалентной меди. При температурах раствора 60°C и выше – продуктом реакции являются, соответственно, оксиды двухвалентной и одновалентной меди.

6. Показана принципиальная возможность получения дисперсного медного порошка путем электролиза при использовании промышленного переменного тока и установлено, что выход по току образования порошка зависит от условий проведения электролиза, т. е. от плотности тока на электродах и от состава электролиза. При поляризации переменным током формируются ультрадисперсные порошки меди. Это, по-видимому, объясняется тем, что при частоте тока 50 Гц в катодном полуperiode на поверхности титанового электрода частицы меди не успевают вырасти до больших размеров. Думается, что аналогичным образом можно получить дисперсные порошки и других металлов.

Использованные источники:

1. Баевов А.Б., Лепесов К.К. Электрохимия и коррозия // Национальный доклад по науке за 2006 год. Астана – Алматы, 2006. -С. 124-146.
2. Фрумкин А.Н. Электродные процессы. М.: Наука, 1987. – 236с.
3. Электрохимия (прошедшие тридцать и будущее тридцать лет). Под.ред. Г.Блума и Ф.Гутмана. Перевод с английского. М.: Химия, 1982. – 368с.
4. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Нофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. М.: МГУ, 1952. – 318с.
5. Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А. и др. Нестационарный электролиз. Волгоград, 1972. – 160с.
6. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка, 1989. – 166с.
7. Томашов Н.Д., Альтовский Р.М. Коррозия и защита титана. – М.: Машгиз, 1969. – 167с.
8. Баевов А.Б. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. «Наука» КазССР. 1990. – 107с.
9. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973. – 128с.
10. Ваграмян А.Т. Электроосаждение металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1950. – 200с.
11. Диценко А.Н., Лебедев В.А., Образцов С.В. и др. Интенсификация электрохимических процессов на основе несимметричного переменного тока / В. сб.: Интенсификация электрохимических процессов в гидрометаллургии. – М.: Наука, 1988. – 189с.
12. Шульгин А.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука, 1974. – 192с.
13. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1972. – 344с.
14. Крюкова Л.А. Труды института «Унипромедь». 1963, № 7, 6с.
15. Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. М., Металлургиздат, 1977. – 336 с.
16. Кудрявцев Н.Т., Смирнов Т.Г. Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева, М., 1963. № 44., цит. по [5].
17. Костин Н.А. Влияние частоты импульсного тока на скорость осаждения, структуру и некоторые свойства осадков // Электрохимия. – 1985. – 21, № 4. – С.444-449.
18. Костин Н.А., Абдулин В.С., Заблудовский В.А. Блестящее никелирование импульсным током // Укр. хим. журн. – 1980. – 46, № 5.- С.497-500.
19. Костин Н.А., Демиденко А.Б., Бондарь К.И. Повышение защитной способности цинковых покрытий при нестационарном электролизе // Защита металлов. – 1979. – 15, № 3. – С.347-348.
20. Костин Н.А., Заблудовский В.А., Абдулин В.С. Влияние импульсного тока на электроосаждение меди из этилендиаминового электролита // Современные методы нанесения гальванических и химических покрытий. – М.: МДНТП, 1979. – С.101-105.
21. Ruppel J.C., Ibl N. The morphology of pulseplated deposits // Plat. and Surfase Finish. – 1980. – 67, N 6.- P. 68-72.
22. Appelt K., Urewicz K. Über den Eihfluss der Parametr des electrolytischen Zinkabscheidens mittels Dreikomponenten – Impulsstromes auf die Morphologie der erhaltenen Zh-Niederschlage // Electrochim. Acta. – 1982. – 27, N 12. – P. 1701-1710.
23. Заблудовский В.А., Костин Н.А., Кривцов Ю.В. Рентгеноструктурное исследование влияния изотермического отжига на структурное состояние блестящих осадков никеля, полученных в импульсном режиме // Физика и химия обраб. материалов. – 1980. – № 3. – С.56-59.
24. Заблудовский В.А., Абдулин В.С., Костин Н.А. Влияние нестационарных режимов электролиза на наводороживание некоторых металлов // Наводороживание металлов и борьба с водородной хрупкостью. – М.: МДНТП, 1979. – С.39-43.
25. Fukumoto Y., Kawashima Y., Handa K., Hagashi Y. Pulsed current electrodeposition of palladium // Met. Finish. – 1984. – 82, N 9. – P. 77-80.
26. Костин Н.А., Кривцов А.К., Абдулин В.С., Заблудовский В.А. О механизме блескообразования никелевых покрытий при импульсном электролизе // Электрохимия. – 1982. – 8, № 2. – С.210-214.
27. Ваграмян А.Т., Петрова Ю.С. Физико-механические свойства электролитических осадков. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 206с.
28. Баевов А. Электрохимические процессы при поляризации промышленным переменным током // Материалы Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспектива развития науки, образования в Центральном Казахстане». Караганда, 2008. - С.209-215.
29. Баевова А.К. Электрохимические методы извлечения металлов и халькогенов при поляризации переменным током: Автореферат док. тех. наук:.. 25.12.02. – Алматы, 2002. -59с.
30. Изтлеуов Г.М., Баевова А.К., Баевов А. Электрохимическое растворение титансодержащих промышленных отходов с последующим получением TiO₂ // Материалы Международной научной конференции «Научные проблемы комплексной переработки минерального сырья цветных и черных металлов». -Алматы, 2000.- С. 22-25.
31. Баевов А.Б., Баевова А.К., Сарбаева Г.Т., Жылысбаева Г.Н. Электрохимическое поведение меди, алюминия и свинца в водных растворах при поляризации переменным током // В. кн.: Наука и технология – 93, Шымкент, 1993.- С.332-325.
32. Сарбаева Г.Т. Күкірт қышқылында «қызын еритін» Al, Pb, Ti электротарының айнымалы токпен поляризация-ланган кездегі электрохимияның қасиеттері және олардың қосылыстарын синтездеу: автореф. канд. техн. наук: 26.12.97. – Шымкент, 1997. – 21с.
33. Джунисбеков М.М., Баевов А.Б., Баевова А.К. Электрохимическое поведение хромовых электродов при поляризации переменным током в солянокислом растворе // Поиск.- 2001, №2.- С.8-13.
34. Джунисбеков М.М. Электрохимическое поведение хрома в водных растворах при поляризации переменным током: автореферат канд. хим. наук:.. 15.11.04.- Караганда, 2004. – 28 с.
35. Баевов А., Нуруллаев М., Кулекеев К. Электрохимическое поведение никелевого электрода в растворе хлорида калия при поляризации переменным током. // Вестник МКТУ им. А.Яссави.- 1999, №2.- С. 15-17.

36. Нуруллаев М., Баешов А., Кулекеев К.Д. Электрохимическое поведение никелевого электрода в сернокислом растворе при поляризации промышленным переменным током // Тр. Республиканской научно-практической конференции «Ауэзовские чтения-2». – Шымкент, 1999.- С.45-47.
37. Баешов А., Андамасов Р., Галиева А. и др. О формировании гидроксида железа (II) при поляризации переменным током // Комплексное использование минерального сырья.- 1992. №1.- С. 30-32.
38. Егинбаева А., Баешов А. Растворение железа в фосфорной кислоте при поляризации промышленным переменным током // Вестник МКТУ им. А.Яссави.- 2002. №4-5. - С. 227-333.
39. Абжолов Б.С., Баешова А., Мамырбекова А. Поведение висмута в сернокислом растворе при поляризации промышленным переменным током // Вестник КазНТУ им. аль-Фараби. Серия хим., 2004. №1 (33).- С.91-93.
40. Кушинбаева А., Баешова А.К., Жылысбаева Г.Н. Поведение олова в водном растворе при поляризации переменным током // Материалы Международной научно-практической конференции. Актуальные проблемы высшей школы в третьем тысячелетии. - Петропавловск, 2002. Т. 1.- С. 221-226.
41. Асанкулова Э., Баешов А. Электрохимическое поведение меди в солянокислом растворе при поляризации переменным током // Поиск. 2002. №3.- С. 7-11.
42. Жылысбаева Г.Н., Баешов А., Баешова А.К., Бейбитова А.Д. Исследование электрохимических процессов при поляризации медных электродов переменным током в кислых растворах // Комплексное использование минерального сырья. 1996. №6.- С.34-38.
43. Баешов А.Б., Баешова С.А., Журинов М.Ж. Поведение молибдена в растворе гидроксида калия при поляризации переменным током. Известия НАН РК, 2005. № 2. – С.31-35.
44. Баешов А.Б., Абдувалиева У.А., Журинов М.Ж. Электрохимическое растворение вольфрама в кислых и щелочных средах при поляризации переменным током // Известия НАН РК, серия химическая. № 5. 2007. – С.17-21.
45. Баешов А.Б., Иванов Н.С., Журинов М.Ж. Изучение электрохимического поведения палладия в солянокислой среде при поляризации промышленным переменным током // Известия НАН РК. 2006. № 3. -С.43-47.
46. Баешов А.Б., Гаптев Т.Э. Изучение электрохимических свойств родия в солянокислой среде при поляризации промышленным переменным током // Известия НАН РК. 2007. № 1. -С.22-26.
47. Баешов А., Абижанова Д.А., Журинов М.Ж. Изучение электрохимического поведения индия в солянокислом растворе при поляризации промышленным переменным током // Известия НАН РК. 2007. № 5. -С.23-26.
48. Баешов А., Макашев С.Н., Жунисбеков М. Растворение ванадия при поляризации промышленным переменным током в сернокислом растворе // Известия НАН РК, 2008. № 1. -С.40-43.
49. Баешов А.Б., Урымбаева А.А., Журинов М.Ж. Электрохимическое поведение золота при поляризации переменным током в растворе серной кислоты // Вестник НАН РК, 2005. №4. -С.20-25.
50. Баешов А.Б., Тулешова Э.Ж., Баешова А.К. Электрохимическое поведение серебра при поляризации несимметричным током в кислых растворах // Материалы международной научно-практической конференции «Современные проблемы органического синтеза электрохимии и катализа», посвященной 80-летию профессора Кириллоса И.В. Караганда, 2006. -С.129-133.
51. Баешов А.Б., Нурдиллаева Р., Баешова А.К. Исследование электрохимического поведение латуни в растворах соляной кислоты методом снятия циклических потенциодинамических поляризационных кривых // Известия НАН РК, 2005. №2. -С.45-51.
52. Баешов А.Б., Кошиева Г.Ж., Жылысбаева Г.Н. Электрохимическое растворение бронзы в нейтральной среде при поляризации переменным током // Известия НАН РК, 2006. № 4 (358). -С.50-55.
53. Баешов А.Б., Мамырбекова А.К., Кансаямов Б.А., Баешова С.А. Получение соединений серы при поляризации электропроводного сера-электрода переменным током в щелочной и кислой средах // Материалы Международной научно-практической конференции «Научное наследие Е. Букетова». Петропавловск, 2005. Том 1. -С.60-64.
54. Сарбаева К., Баешов А.Б., Журинов М.Ж., Баешова С. Селен электродын калий гидроксиді ерітіндісінде айналып токпен поляризациялаган кездеңгі электрохимиялық процесстер // Известия НАН РК. Серия хим., 2005. №1. -С.8-11.
55. Баешова С.А., Баешов А., Журинов М. Электрохимический способ переработки молибденового лома и отходов. Предпатент РК № 18333.
56. Баешов А.Б., Кожаков Б.Е. и др. Способ получения элементарного селена. А.с. СССР № 1240068 от 20.09.84.
57. Баешов А., Кожаков Б.Е., Букетов Е.А. Электрохимическое восстановление селена (VI) в солянокислом растворе // ДАН СССР, 1984. №3. С.646-649.
58. Баешов А.Б., Борова Е.Н., Баешова А.К., Журинов М.Ж. Способ получения медного порошка по методу Баешова-Журинова. А.с. СССР № 1441830 от 27.01.87.
59. Баешов А.Б., Борова Е.Н., Журинов М.Ж. Получение порошковой меди переменным током из сернокислых растворов // Сборник по химии. А-Ата, 1988. Вып. II. -С. 127-130.
60. Казакевич Г.З., Яблокова И.Е., Багоцкий В.С. Особенности поведения серебра в щелочи при поляризации асимметричным током // Электрохимия. – 1966. – Т.2. № 9. – С.1055-1060.
61. Казакевич Г.З., Киркинский В.А., Багоцкий В.С. Особенности поведения серебра в щелочи при анодной поляризации асимметричным током // Электрохимия. – 1970. Т.6. № 3. – С.361-365.
62. Казакевич Г.З., Яблокова И.Е., Багоцкий В.С. Активация окисно-серебряных электродов // Электрохимия. – 1967. – Т.3. № 1. – С.104-107.
63. Рязанова А.И., Головня К.И., Буторина Л.М. Исследование процесса растворения серебра в азотной кислоте при наложении переменного тока // Журн. прикл. хим., 1978. – Т.51. № 3. – С.600-604.
64. Гордеева Т.В., Хомылев А.Ф. О механизме растворения серебра при действии переменного тока больших амплитуд. М., (Деп. В ВИНТИ, 30.12.78, № 342-378).
65. Макагон Ю.О., Кудрявцев Ю.Д., Зендронская И.В., Кукоз Ф.И. Кинетика разрушения никелевых электродов при поляризации переменным током // Материалы XV-научно-технической конференции.- Таганрог, 1969.- С.68-71.

66. Иванов А.М., Герасимов А.Ф., Гусакова О.Ю. Исследование пористых никелевых электродов в 7н КОН при воздействии переменного тока большой амплитуды частотой $10^2 - 10^3$ Гц. Нестационарные электрохимические процессы.- Барнаул, 1989. - С. 96-99.
67. Коннова Г.А., Головня К.И., Буторина Л.М. Исследование процесса получения азотокислого никеля под действием переменного и постоянного тока. Деп в ВИНИТИ. 30.12. 1978. №340-78.
68. Спасская Е.К., Ткаченко В.И., Якименко Л.М. и др. Исследование процесса растворения платинированных титановых электродов при электролизе переменным током // Запити металлов.- 1986.- Т.22. №2.- С. 216-220.
69. Кошелев А.И., Григорьева Э.П., Кудрявцев Ю.Д., и др. Влияние переменного тока на коррозионную стойкость платины // Тр. Новочеркасского политехнического института им. С.Орджоникидзе, 1969.- С.79-84.
70. Петрова М.Я., Шлепакова М.И., Ширшова А.П. и др. Влияние режимов нестационарного электролиза в спиртовых растворах галогенов на морфологию tantalового анода. Нестационарные электрохимические процессы.- Барнаул, 1989.- С. 96-99.
71. Каданер Л.И., Науменко К.М., Попович Т.Н. и др. Электрохимические процессы в гидрометаллургии. -Киев, 1967.- С. 38-43.
72. Семченко Д.П., Кудревцев Ю.Д., Загубоцкий В.И. Поведение металлов при электролизе переменным током // Тр. Новочеркасского политехнического ин-та им. С.Орджоникидзе. Новочеркаск, 1974.- Т. 297. -С. 45-49.
73. Макарова Н.Г. Исследование процессов электроосаждения палладия на сетчатые и граверные материалы для электровакуумных материалов. Автореферат канд. дисс. М. 1973, – 21с.
74. Гуриев Р.А., Погорелый А.Д. Влияние частоты переменного тока на электрохимическое растворение тугоплавких металлов // Изв. вузов. Цветная металлургия.- 1982. №3.- С.45-48; Гуриев Р.А. Электрохимическое растворение молибдена под действием переменного тока // Изв.вузов Цветная металлургия.- 1981. №3.- С. 40-44.
75. Палант А.А., Брюквин В.А. Электрохимическая переработка металлических отходов вольфрама и молибдена в амиачных электролитах под действием переменного тока // Металлы, 2004. №2.- С. 79-82.
76. Гуриев Р.А., Малюгин А.С. О возможности получения некоторых соединений молибдена при его электрохимическом растворении // Изв. вузов. Цветная металлургия.- 1982. №2.- С.135-136.
77. Бобир А.В., Левинтов В.Л., Сулейменов Э.Н., Влияние переменного, электрического тока на переход молибдена в щелочные электролиты // Тр. Республиканского научно-практического конференции: «Теория и практика интенсификации, ресурсо-энергосбережения в хим. технологии и металлургии». - Шымкент, ЮКГУ им. М.Ауэзова, 2000. - Т.2.- С. 24-27.
78. Грушина Н., Егорова М. Электрорастворение платины переменным током // Промышленность Казахстана. – Алматы, 2003. – № 2. – С. 88-90.
79. Брамин В.А., Галле А.О. Нестационарные режимы осаждения гальванических покрытий из меди и сплавов на ее основе, международная научная конференция, Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий. Томск, 2006. -С.35-38.
80. Балмасов А.В. Повышение качества поверхности металлов методами электрохимической и химической обработки: закономерности и технологические решения. Автореферат док. Дисс. Иваново, 2006, -33с.
81. Любимов В.В., Сундуков В.К. Современные способы электрофизико-химической обработки микро- и макро-объектов, Журнал «Современные научно-исследовательские технологии», 2004. № 1. -С.77-79.
82. Коробочкин В.В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока, Автореферат док. Диссертации. Томск, 2004. -35с.
83. Вертинский П.А. Магнитодинамический аппарат для производства гидроксида натрия электрохимическим способом на переменном токе. Патент Российской Федерации № 2147555 от 20.04.2000.