



НАУЧНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ
 БИБЛИОТЕКА
eLIBRARY.RU

ПОИСК

- НАВИГАТОР**
- Начальная страница
 - Персональная карточка
 - Авторский указатель
 - Список организаций
 - Тематический рубрикатор
 - Поисковые запросы
 - Новые поступления

javascript:titlebox_add_all()

Настройка



КАТАЛОГ ЖУРНАЛОВ

ПАРАМЕТРЫ

Название журнала, издательства или ISSN: Страна:
 Тематика:
 Язык публикаций: Сведения о переводе:
 Сведения о включении в Web of Science: Сведения о включении в Scopus:
 - входит в базу данных RSCI (652) - входит в перечень ВАК (2470)
 - входит в базу данных РИНЦ (5567) - имеет полные тексты на eLIBRARY.RU (5105)
 - выпускается в настоящее время (41424) - только научные журналы (54478)
 Сортировка: Порядок:

Всего найдено журналов: **1** из **55037**. Показано на данной странице: с **1** по **1**.

№	Журнал	Вып.	Публ.	Цит.
1.	<input type="checkbox"/> Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология Ивановский государственный химико-технологический университет	362	4446	17301

РОССИЙСКИЙ ИНДЕКС
 НАУЧНОГО ЦИТИРОВАНИЯ
Science Index

ИНСТРУМЕНТЫ

- ▶ Выделить все журналы на этой странице
- ▶ Снять выделение
- ▶ Добавить выделенные журналы в подборку:
- ▶ **Добавить все найденные журналы в указанную выше подборку**
- ▶ Искать в выделенных журналах
- ▶ Сравнение библиометрических показателей журналов
- ▶ Персональные подборки журналов
- ▶ Список российских журналов, находящихся полностью или частично в открытом доступе
- ▶ Подписка на российские научные журналы в электронном виде



Известия высших учебных заведений

Издание Ивановского государственного химико-технологического университета

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в январе 1958 года.

Выходит 12 раз в год.

Редакционный отдел

Содержание

- Редакционный отдел
- Требования к статьям
- Архив номеров
- Архив номеров за 2000-2014 годы
- Порядок рецензирования
- Список авторов
- Контактная информация
- Связь с редакцией
- Поиск

Новости

Журнал индексируется

Импакт-фактор РИНЦ за 2013 г - 0,560

Журнал входит в **Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук**

Журнал включен в международные базы данных **RSCI Web of Science, Chemical Abstracts** и **EBSCO Publishing (СПА)**, а также рекомендован Министерством науки и высшего образования Польши для публикаций материалов научных диссертаций

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

○ Главный редактор **Шарнин В.А. (д.х.н., профессор)**

○ Зам. гл. редактора **Рыбин В.В. (д.х.н., профессор)**

3. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 416 с.;
Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Corrosion and protection from corrosion. M.: FIZMATLIT. 2010. 416 p. (in Russian).
4. Бугаевский А.А., Дунай Б.А. // Журн. аналит. химии. 1971. Т. 26. С. 205;
Bugayevskiy A.A., Dunaiy B.A. // Zhurn. Anal. Khimii. 1971. V. 26. P. 205 (in Russian).
5. Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высш. шк. 1993. 112 с.;
Vasil'ev V.P., Borodin V.A., Kozlovskiy E.V. Application of the computer in chemical analytical calculations. M.: Vyssh. shk. 1993. 112 p. (in Russian).
6. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 114;
Shekhanov R.F., Gridchin S.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2012. V. 55. N 3. P. 114 (in Russian).
7. Догадкина Е.В., Румянцева К.Е., Шеханов Р.Ф., Семенов А.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 93;
Dogadkina E.V., Rumyantseva K.E., Shekhanov R.F., Semenov A.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Teknol. 2011. V. 54. N 1. P. 93. (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра технологии электрохимических производств,
кафедра аналитической химии

УДК 546.824-31:544.653.23

О.В. Попова*, Е.А. Марьева*, З.Х. Калажоков**, Х.Х. Калажоков**, Б.С. Карамурзов**

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

(*Южный федеральный университет,

**Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова)

e-mail: ovpopova@sfedu.ru

Методом анодной поляризации титана в водно-органических электролитах на основе глицерина в области потенциалов 10-14 В синтезированы пленки диоксида титана. Процессы формирования пленок исследованы методами хроноамперометрии и циклической вольтамперометрии. Изучено влияние состава электролита и величины потенциала на качество синтезируемых пленок. Методами микроструктурного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы структура и состав синтезируемых пленок.

Ключевые слова: титан, анодная поляризация, водно-органический электролит, диоксид титана, микроструктурный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В современных технологиях тонкопленочные материалы на основе оксидов металлов находят широкое применение. Такие материалы востребованы в электронике, оптике, медицине, машиностроении, авиа- и судостроении, в качестве катодного материала перспективных пленочных источников тока, в солнечной энергетике. Одним из наиболее востребованных материалов являются пленочные структуры диоксида титана.

Пленки диоксида титана синтезируют преимущественно двумя способами – термическим окислением титана и электрохимическим. Для создания сенсоров газов воздушной и водной среды, фотопреобразователей, где массивные образцы не требуются, целесообразно применять электрохимический метод получения диоксида титана. Электрохимический синтез диоксида титана достаточно широко исследован при напряжениях 15-100 В [1-5]. В качестве электролитов, как правило,

применяют водные растворы плавиковой кислоты [2, 5] или водно-органические растворы с добавкой фторида аммония [1].

Нами исследован процесс электрохимического синтеза диоксида титана в области потенциалов 2 – 14 В в водно-органических электролитах. В электролитах на основе этиленгликоля в присутствии фторида аммония (концентрация 0,25 – 0,75%) в качестве электролитной добавки и 10% воды при потенциалах 2,0 – 14 В (отн. Ag/AgCl, KCl_(нас.)) получали слои диоксида титана [6]. При концентрации NH₄F в электролите менее 0,25% и при замене NH₄F на другие фториды (калия, натрия, лития) образование диоксида титана не происходило. Относительно равномерные пористые слои TiO₂ получали в пределах концентраций NH₄F 0,40 – 0,60% (рис. 1) при значениях удельной электропроводности электролита $0,8 \cdot 10^{-3} - 1,1 \cdot 10^{-3}$ См/см. В связи с тем, что электрохимический процесс в присутствии фторид-ионов сопровождается химическим растворением титана [7], синтез пленок диоксида титана в водно-органических электролитах на основе этиленгликоля целесообразно проводить при потенциалах от 2 до 4 В, когда TiO₂ получается с наибольшим выходом по веществу [6].

В данной публикации представлены результаты исследования процессов электрохимического синтеза диоксида титана в водно-органических электролитах на основе глицерина и результаты анализа микроструктурного и химического состава синтезированных тонких пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

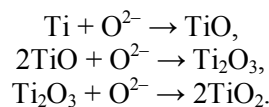
Для исследования процессов синтеза титан (99,99%) напыляли термическим методом на силалловую или кремниевую подложку (толщина слоя Ti ~20 мкм), и проводили его окисление в электрохимической ячейке объемом 100 мл с помощью потенциостата Р-301 в потенциостатическом режиме при температуре окружающей среды (~ 20 С). Состав электролита: глицерин с добавлением воды (40 – 60%), электролитная добавка – фторид аммония (0,35 – 0,75%). Площадь поверхности титанового электрода составляла 0,5 см², масса напыленного титана – ~0,45 мг. Вспомогательным электродом являлся графит с площадью погруженной поверхности 3 см². Перед началом синтеза проводили очистку поверхности титана методом катодно-анодной поляризации. Процессы синтеза контролировали методом хроноамперометрии. Синтез заканчивали, когда значение тока становилось равным нулю. Электрохимический анализ методом циклической вольтамперометрии проводили на точечном титановом электроде с рабочей поверхностью 0,01 см² относи-

тельно хлоридсеребряного электрода сравнения. Удельную электропроводность электролитов определяли на кондуктометре Агат-2. Микрофотографии получали на сканирующем электронно-зондовом микроскопе Quanta 200.

Исследования химического и фазового составов проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре системы «K-Alpha». В ходе экспериментов вакуум в камере анализатора составлял не менее $4,5 \cdot 10^{-9}$ мбар. Энергию связи определяли с точностью ±0,1 эВ, а количественное содержание компонентов с ошибкой около 1 ат.%. Для компенсации зарядового смещения положений фотоэлектронных пиков использовали компенсирующую электронную пушку, спектры калибровали по положению линии углерода C1s с энергией связи 284,7 эВ.*

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

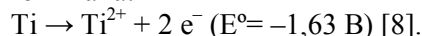
В соответствии с общепринятым механизмом анодный синтез пористого TiO₂ происходит по реакциям:



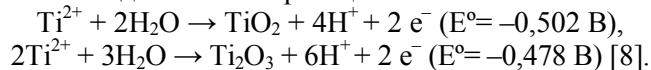
При этом активный кислород образуется на аноде.

Методом циклической вольтамперометрии исследованы процессы на титановом аноде в водно-органических электролитах на основе глицерина в интервале потенциалов -2 – 3 В (рис. 1).

В области потенциалов -1,5 – -1,4 В (Ag/AgCl, KCl_(нас.)) на кривых наблюдается перегиб, который, предположительно, соответствует окислению титана:



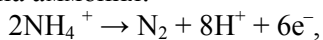
Пики при потенциалах -0,2 – -0,3 В (Ag/AgCl, KCl_(нас.)), вероятно, следует отнести к электрохимическим процессам образования пленок оксида титана по реакциям:



При скорости развертки потенциалов $v = 1000$ мВ/с величина пика невелика по сравнению с величиной пика, полученной при более медленной развертке потенциалов $v = 200$ мВ/с. В первом случае (рис. 1, а) оксидный слой не успевает сформироваться, и поверхность титана остается открытой для реакций окисления компонентов

* Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Микросистемная техника и интегральная сенсорика» Южного федерального ун-та в г. Таганроге и «Лаборатории зондовой микроскопии и рентгеновской диагностики» КБГУ им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик).

электролита в области потенциалов 0 – 2 В. Согласно справочным данным [8] в данной области теоретически могут происходить реакции окисления катионов аммония и аммиака. Потенциал 0,275 В (отн. н.в.э.) соответствует процессу окисления катиона аммония:



а потенциал 0,057 В (отн. н. в. э.) – процессу окисления аммиака:

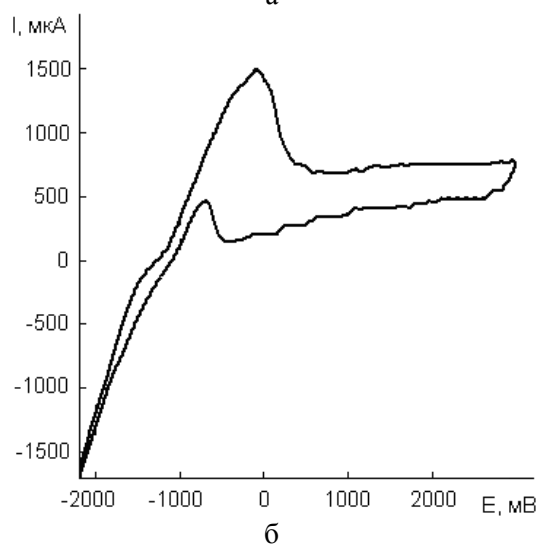
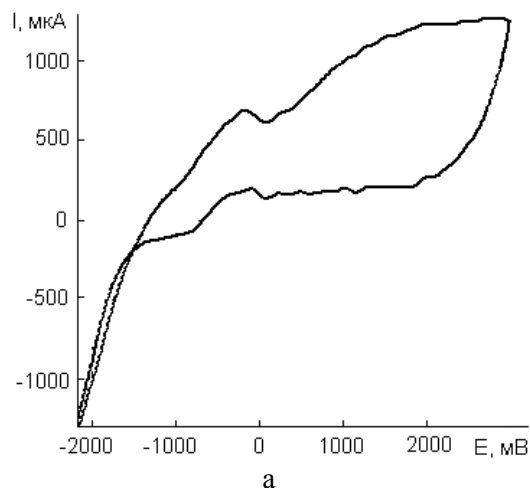
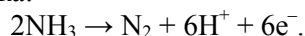
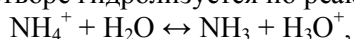


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые в электролите (глицерин + 55% H₂O + 0,75NH₄F) при скорости развертки потенциала, мВ/с: а – 1000, б – 200

Fig. 1. Cyclic voltammetric curves in the electrolyte (glycerol + 55% H₂O + 0.75NH₄F) at potential sweeping rate, mV/s: а – 1000, б – 200

Продуктом обеих реакций является молекулярный азот [8]. Но так как катион аммония в водном растворе гидролизует по реакции:



наиболее вероятной следует считать реакцию окисления аммиака. Подтверждением реакции анодного окисления аммиака может являться увеличение кислотности среды в электролите.

Во втором случае, при скорости развертки потенциалов $v = 100$ мВ/с (рис. 1, б) на поверхности титана формируется оксидный слой, который пассивирует поверхность, и реакция образования кислорода на аноде (~1,5 В отн. Ag/AgCl, KCl_(нас.)) не происходит. Таким образом, формирование пористого TiO₂ наблюдается при значениях потенциалов, которые обеспечивают достаточно высокую скорость электрохимического процесса, то есть высокую плотность тока.

Микроструктурный анализ (рис. 2) подтверждает формирование пористых слоев диоксида титана.

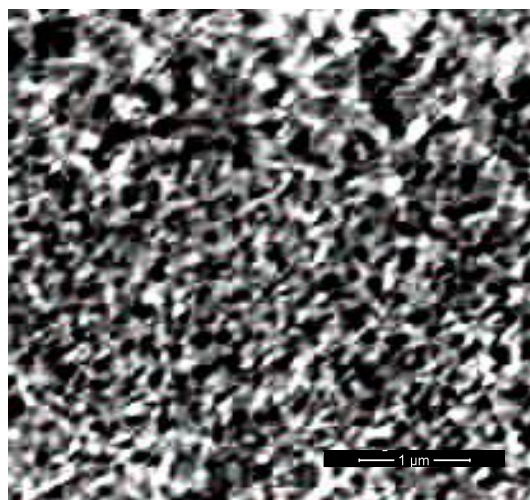


Рис. 2. Микрофотография TiO₂ при увеличении ×50000
Fig. 2. The micrographs of TiO₂ at magnification of 50000

Аналогичная текстура поверхности была получена авторами публикации [5] при проведении электрохимического окисления титановых образцов в водном электролите 0,5 масс.% HF при потенциале 30 В.

В результате исследования процессов синтеза пленок диоксида титана в электролитах на основе глицерина установлено, что процессы электрохимического окисления титана в исследованных электролитах в области потенциалов 2-8 В протекают нестабильно и не всегда приводят к получению слоев диоксида титана, вероятно, из-за низкой скорости электрохимических процессов и доминирующих процессов пассивации титана или химического растворения титана (диоксида титана). При потенциалах 8 – 14 В, когда значения плотностей тока выше и, соответственно, выше скорости процессов, процессы формирования диоксида титана более устойчивы. Лучшие образцы пленок диоксида титана в электролитах на основе глицерина были получены при потенциалах 11 – 14 В. Содержание фторида аммония в интервале 0,35 – 0,75% заметно не влияет на процесс фор-

мирования TiO_2 , так как электропроводности растворов электролитов на основе глицерина и воды (1:1) в заданном интервале практически не изменяются (таблица).

Таблица 1

Изменение электропроводности электролита на основе глицерина и воды (1:1) в зависимости от содержания электролитной добавки NH_4F

Table 1. Change in an electrical conductivity of the electrolyte based on glycerine and water (1:1) depending on the content of the electrolyte additive of NH_4F

Концентрация NH_4F , масс.%	0	0,01	0,05	0,1	0,3	0,5	0,75	1
Электропроводность, См/см , 10^3	0,05	0,22	0,38	0,74	2,10	2,20	2,15	2,30

Значительное влияние на процесс формирования TiO_2 оказывает содержание воды. Чем больше разбавление глицерина, тем меньше его вязкость и, соответственно, выше подвижность электропроводящих ионов. Однако, по нашим данным, введение более 60 масс.% воды в электролиты на основе глицерина нецелесообразно, так как наблюдается ускорение процессов химического растворения титана и оксида титана вследствие повышения активности ионов в растворе и заметное снижение выхода продукта по веществу. Количество пропущенного электричества во всех рассмотренных случаях не превышает 25% от теоретически рассчитанного. То есть, химическое растворение титана происходит наряду с электрохимическим синтезом диоксида титана. Удельное количество электричества, необходимое для получения диоксида титана в исследованных электролитах на основе глицерина, составляет 4-10 мА ч/г, удельный расход электроэнергии – 35-145 Вт ч/кг.

Пленки диоксида титана, синтезированные на кремниевых подложках в электролите (глицерин + 55% H_2O + 0,5% NH_4F) при потенциалах 10 В и 13 В, были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Обзорные спектры с поверхностей образцов показали в основном линии элементов: дублета титана $\text{Ti}2p$, интенсивных пиков углерода $\text{C}1s$ и кислорода $\text{O}1s$, оже-пики углерода (C KLL), кислорода (O KLL) и титана (Ti LMM) (рис. 3). Кроме того, на поверхности образцов обнаружена заметная концентрация атомов фтора, содержащихся в составе электролита, и кремния, принадлежащего материалу подложки пористой пленочной системы.

Поверхность образца, синтезированного при потенциале 10 В (рис. 3, а), более неоднородна по своему составу в сравнении с поверхностью образца, полученного при потенциале 13 В (рис. 3, б), –

в окисленном слое образца присутствует металлический титан, что связано с неполным протеканием реакции окисления титана вследствие низкой скорости процесса.

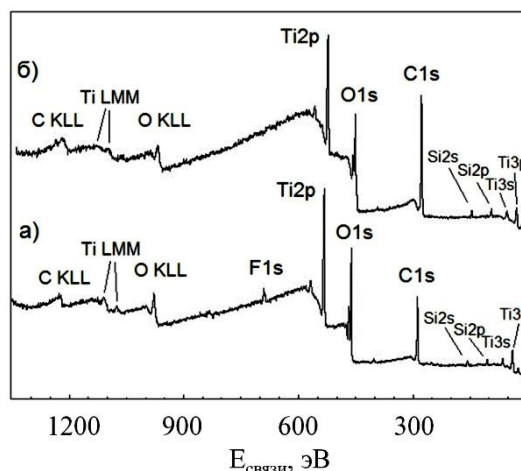


Рис. 3. Обзорные РФЭС спектры поверхностей пленок, полученных при потенциалах 10 В (а) и 13 В (б)
Fig. 3. Overview XPS spectra of the surfaces of the films obtained at potentials of 10 V (a) and 13 V (б)

Анализ РФЭС спектров высокого разрешения дублета $\text{Ti}2p$ (рис. 4) позволил выявить, что атомы титана на поверхности образца, полученного при 13 В, находятся в соединении TiO_2 , на что указывает положение линии $\text{Ti}2p_{3/2}$ (458,5 эВ) с полушириной на полувысоте равной 1,38 эВ [9, 10]. Более сложный состав наблюдается на спектре образца 2 – здесь кроме основного максимума с энергией 458,47 эВ, соответствующего оксиду титана (TiO_2), заметна особенность в области 454,4 эВ, которая может быть связана с наличием незначительного количества металлического титана на поверхности образца 2 [9].

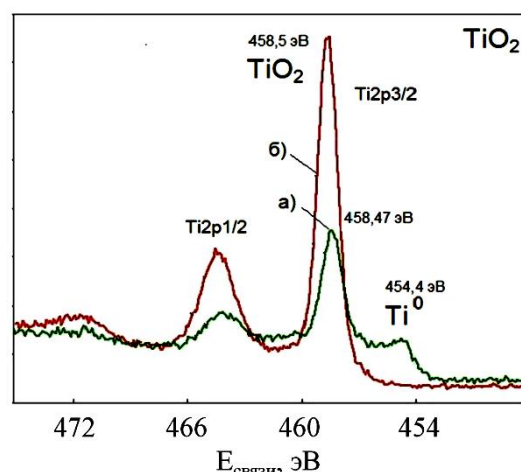


Рис. 4. Спектры РФЭС линий дублета титана $\text{Ti}2p$ для пленок, полученных при потенциалах 10 В (а) и 13 В (б)
Fig. 4. XPS spectra of doublet lines of titanium $\text{Ti}2p$ for the films obtained at potentials of 10 V (a) and 13 V (б)

ВЫВОДЫ

Проведено исследование процессов формирования тонких пленок диоксида титана в водно-органических электролитах на основе глицерина. Наиболее качественные пленки TiO₂ были синтезированы при потенциалах анода 11 – 14 В, когда обеспечивалась высокая плотность тока и, соответственно, высокая скорость электрохимических процессов. Результаты микроструктурного анализа подтверждают формирование пористых пленок диоксида титана. Исследования пленок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показывают, что титан на поверхности образцов в основном находится в состоянии диоксида титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ruan C., Paulose M., Varghese O.K. et al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 15754-15759.
2. Белов А.Н., Дронов А.А., Орлов И.Ю. // Изв. вузов. Электроника. 2009. Т. 75. № 1. С. 16-21;
3. Belov A.N., Dronov A.A., Orlov I.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Elektronika. 2009. V. 75. N 1. P. 16-21 (in Russian).
4. Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P. // Electrochem. and Sol.-St. Lett. 2003. V. 6. N 3. P. B12-B14.
5. Taveira L.V., Macak J.M., Sirotna K. et al. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. N 4. P. B137-B143.
6. Dikova T. // Machines, technologies, materials. 2014. N 12. P. 3-7.
7. Попова О.В., Марьева Е.А. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. Вып. 4. С. 640-642; Popova O.V., Mar'eva E.A. // Rus. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 4. P. 596-598.
8. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М.: Химия. 1977. 264 с.; Yakimenko L.M. Electrode materials in applied electrochemistry. M.: Khimiya. 1977. 264 p. (in Russian).
9. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. Справочник химика. М.: Химия. 1965. Т. 3. 1008 с.; Nikol'skiy B.P., Grigorov O.N., Pozin M.Ye. Handbook of chemist. M.: Khimiya. 1965. V. 3. 1008 p. (in Russian).
10. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. by B. Vincent Crist. V. 2. Native Oxides. 1999.
11. González-Elipé A.R., Yubero F. Spectroscopic characterization of oxide-oxide interfaces. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. 2001. V. 2. Ch. 4. P. 147-194.

Кафедра техноферной безопасности, экологии и химии

УДК 620.197.3

А.П. Фигильянтов, А.В. Мельникова, А.Б. Шеин

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ ИНГИБИТОРАМИ СЕРИИ СОНКОР

(Пермский государственный национальный исследовательский университет)
e-mail: ashein@psu.ru

В работе изложены результаты исследования методами гравиметрических и поляризационных измерений влияния ряда ингибирующих композиций серии СОНКОР на коррозионно-электрохимическое поведение стали Ст3 в кислых растворах. Показано более высокое защитное действие исследованных композиций в кислых средах, содержащих сероводород.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, защитное действие, сероводород

Большинство производственных объектов химических, нефтехимических, нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий представляют собой сложные крупномасштабные металлоемкие комплексы. Поэтому задача борьбы с коррозией материалов представляется крайне актуальной. В настоящее время для защиты металлического оборудования экономически оправ-

дано использование ингибиторов коррозии, которые являются полупродуктами или отходами различных производств [1-4].

Ужесточение экологических и экономических требований ставит вопрос о разработке композиций, способных использоваться при весьма низких концентрациях в широком диапазоне агрессивных сред.