

*И.А. ТОКАРЕВА*, асп., НТУ «ХПИ»,

*Б.И. БАЙРАЧНЫЙ*, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

*Л.В. ЛЯШОК*, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

## **ЭЛЕКТРОДНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ НИОБИЙ – ОКСИД – ЭЛЕКТРОЛИТ**

Приведены результаты теоретического обоснования и экспериментальных исследований поведения ниобийоксидных электродов, сформированных методом анодирования в активных электролитах. Показана возможность применения полученных металлоксидных систем в качестве электродов сравнения в малоконцентрированных щелочных и слабоминерализованных средах в интервале рН 3 – 10.

**Ключевые слова:** ниобий, металлоксидный электрод, потенциал электрода, анодное оксидное покрытие.

**Введение.** В настоящее время ассортимент пленочных многофункциональных материалов на основе вентильных металлов (Al, Ti, Nb, Ta) и областей их использования весьма широк. Благодаря своим физико-химическим свойствам анодные оксидные покрытия (АОП) на ниобии привлекают все возрастающий интерес для применения в современных технологиях [1 – 3].

Поведение металлоксидного электрода определяется свойствами его оксидной пленки. Металлоксидные электроды на основе вентильных металлов являются перспективными электродными системами вследствие удачного сочетания таких свойств оксидного покрытия как высокая твердость, химическая устойчивость в агрессивных средах, особенности строения их поверхности – все это открывает широкие возможности практического использования этих материалов для создания различных устройств. Пористые АОП ниобия, характеризуются развитой наноструктурированной поверхностью и коррозионной стойкостью в агрессивных средах. В данной работе изучена стабильность электродных потенциалов системы ниобий – оксид – электролит в модельных растворах, представляющих собой малоконцентрированные щелочные и слабоминерализованные среды с рН от 3 до 10.

**Методика эксперимента.** АОП формировали на образцах из ниобиевых пластин толщиной 0,5 мм, чистотой 99,99 %, которые предварительно химически полировали в течение 5 – 10 с в смеси концентрированных кислот

© И.А. Токарева, Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, 2014

с объемным соотношением  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{HF} = 5 : 2 : 2$ . Анодирование проводили при комнатной температуре в вольтстатическом режиме во фторопластовой ячейке с использованием стабилизированного источника постоянного тока серии Б5-50. Формирование оксидных покрытий осуществляли в растворе 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавлением 0,5 М  $\text{NaF}$ . Оксидированные образцы многократно промывали дистиллированной водой, а затем спиртом. Потенциалы синтезированных электродов измеряли по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения ЭВЛ-1М1. Приведенные в статье потенциалы пересчитаны по нормальному водородному электроду. Морфологию полученных покрытий изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JSM-7001F.

**Результаты и их обсуждение.** При определенных условиях анодирования ниобия в активных (фторидсодержащих) электролитах формируется оксидное покрытие с развитой морфологией поверхности. Микрофотографии образцов, синтезированных в данной работе, представлены на рисунке.

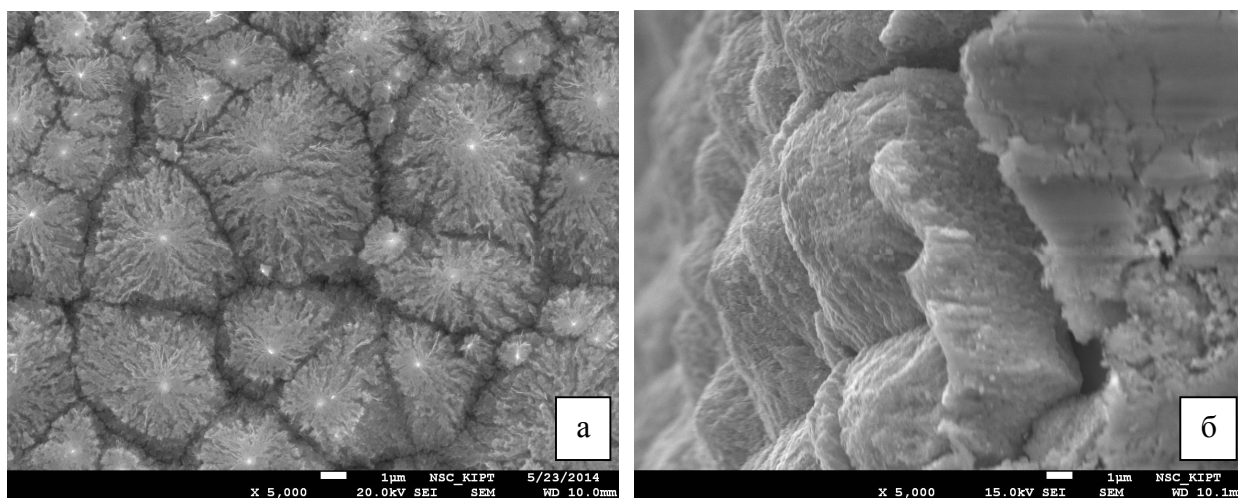
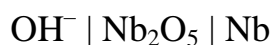


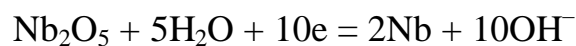
Рисунок – СЭМ анодного оксида ниобия синтезированного в течение 2 ч. при 60 В: а – поверхности, б – поперечного сечения.

Экспериментальные результаты по установлению корреляции между структурой оксидного покрытия и режимами электролиза опубликованы в [4].

Электрохимически окисленный ниобий, погруженный в водный раствор электролита, относится к металлоксидным электродам второго рода и схематически может быть представлен как:



Протекающая в нем реакция имеет вид:



Зависимость потенциала ниобиевого оксидного электрода от pH раствора может быть описана соотношением [5]:

$$E_{\text{OH}^-|\text{Nb}_2\text{O}_5|\text{Nb}} = 0,57 - 0,059 \text{pH}, \quad (1)$$

Из зависимости (1) следует, что такую систему можно применять как индикаторный электрод. Равновесный потенциал этой системы в буферных средах с pH ~ 2 устанавливается через 15 – 20 мин. Ниобиевый электрод после анодной обработки его поверхности, может быть использован для потенциометрического титрования в растворах с pH ≤ 10 [6].

Потенциал ниобиевого электрода, покрытого оксидной пленкой складывается из скачков потенциала на границах металл/оксид и оксид/электролит, а также падения потенциала в оксидном слое. Разность потенциалов между металлом и оксидным слоем устанавливается такой, чтобы электрохимические потенциалы электронов в обеих фазах (твердой и жидкой) были одинаковыми. Разность потенциалов между оксидной пленкой и электролитом определяется анионным равновесием [5].

В данной работе исследование синтезированных электродов проводили в модельных растворах, состав которых приближен к средам, реально контактирующим с металлическими сооружениями, такими как подземные магистральные трубопроводы и тепловые коммунальные системы водоснабжения. Результаты испытаний приведены в таблице, анализ которой свидетельствует, что в щелочной и нейтральной среде ниобийоксидные электроды ведут себя практически одинаково стабильно.

Таблица – Результаты испытаний ниобийоксидных электродов

№	Состав раствора	Время выдержки, t, сутки; потенциал, E <sub>ст</sub> , В						
		0	5	10	15	20	25	30
1	1 М NaOH	-0,1	-0,09	-0,09	-0,08	-0,08	-0,09	-0,08
2	0,1 М NaOH	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02
3	1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,21	0,19	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20
4	0,1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,20	0,19	0,20	0,19	0,19	0,19	0,20
5	0,1 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,1 М NaCl	0,19	0,17	0,18	0,17	0,17	0,18	0,17
6	0,1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,61	0,60	0,58	0,57	0,56	0,57	0,59

Нестабильность электродного потенциала каждого из них не превышает  $\pm 0,02$  В. В растворе 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  колебания потенциала составляют  $\pm 0,05$  В.

Достоинством металлоксидных электродов является возможность их применения как электродов сравнения в любых растворах кислот и щелочей, так как потенциалопределяющими ионами в этом случае являются ионы  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}^+$  [7].

**Выводы.** Таким образом, в данной работе показана возможность применения ниобийоксидного электрода с развитой морфологией поверхности, синтезированного методом анодирования, в качестве электрода сравнения при измерении поляризационного потенциала на подземных сооружениях и тепловых коммунальных системах водоснабжения для обеспечения эффективного мониторинга и стабильности эксплуатации таких объектов.

**Список литературы:** 1. *Ou J.Z.* Elevated temperature anodized  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies / [J.Z. Ou, R.A. Rani, Moon-Ho Ham, M.R. Field] // *Acsnano*. – 2012. – Vol. 6, № 5. – P. 4045 – 4053. 2. *Eisenbarth E.* Nanostructured niobium oxide coatings influence osteoblast adhesion / [E. Eisenbarth, D. Velten, M. Muller et al.] // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2006. – Vol. 79A. – P. 166 – 175. 3. *Ziolek M.* Niobium-containing catalysts – the state of the art / M. Ziolek // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 78. – P. 47 – 64. 4. *Skatkov L.* Anodic formation of nanoporous crystalline niobium oxide / [L. Skatkov, L. Lyashok, V. Gomozov et al.] // *J. Electrochem. Sci. Eng.* – 2014. – Vol. 4, № 2. – P. 75 – 83. 5. *Байрачный Б.И.* Электрохимия вентильных металлов / Б.И. Байрачный, Ф.К. Андриющенко. – Х.: «Вища школа», 1985. – 144 с. 6. *Халдеев Г.В.* Система ниобий-водород, ее физические и коррозионно-электрохимические свойства / Г.В. Халдеев, В.К. Гогель // *Успехи химии*. – 1987. – Т. 56, № 7. – С. 1057 – 1081. 7. *Антропов Л.И.* Теоретична електрохімія: підручник / Л.И. Антропов. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.

**References:** 1. *Ou J.Z.* Elevated temperature anodized  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies / [J.Z. Ou, R.A. Rani, Moon-Ho Ham, M.R. Field] // *Acsnano*. – 2012. – Vol. 6, № 5. – P. 4045 – 4053. 2. *Eisenbarth E.* Nanostructured niobium oxide coatings influence osteoblast adhesion / [E. Eisenbarth, D. Velten, M. Muller et al.] // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2006. – Vol. 79 A. – P. 166 – 175. 3. *Ziolek M.* Niobium-containing catalysts – the state of the art / M. Ziolek // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 78. – P. 47 – 64. 4. *Skatkov L.* Anodic formation of nanoporous crystalline niobium oxide / [L. Skatkov, L. Lyashok, V. Gomozov et al.] // *J. Electrochem. Sci. Eng.* – 2014. – Vol. 4, № 2. – P. 75 – 83. 5. *Bayrachniy B.I.* Electrochemistry of valve metals / B.I. Bayrachniy, F.K. Andryushchenko. – Kh.: «Vyshcha Shkola», 1985. – 144 p. 6. *Khaldeev G.V.* System niobium-hydrogen, its physical and corrosion-electrochemical properties / G.V. Khaldeev, V.K. Gogel // *Russian Chemical Reviews*. – 1987. – Vol. 56, № 7. – P. 1057 – 1081. 7. *Antropov L.I.* Theoretical Electrochemistry: pidruchnyk / L.I. Antropov. – Kyiv: Lybid, 1993. – 544 p.

*Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 07.02.14*

УДК 621.35

**Электродные равновесия в системе ниобий – оксид – электролит / И.А. ТОКАРЕВА, Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, Л.В. ЛЯШОК** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 143 – 147. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Наведено результати теоретичного обґрунтування та експериментальних досліджень поведінки ніобійоксидних електродів, що сформовані методом анодування в активних електролітах. Показана можливість застосування отриманих металоксидних систем як електродів порівняння у малоконцентрованих лужних і слабомінералізованих середовищах в інтервалі рН 3 – 10.

**Ключові слова:** ніобій, металоксидний електрод, потенціал електрода, анодне оксидне покриття.

UDK 621.35

**Equilibriums electrode in the system of niobium – oxide – electrolyte / I.A. TOKAREVA, B.I. BAYRACHNIY, L.V. LYASHOK** // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Chemistry, chemical technology and ecology). – P. 143 – 147. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

The results of theoretical and experimental studies the behavior of niobium oxide electrodes formed by anodization in active electrolytes is presented. The possibility of using the obtained metal oxide systems as equilibrium electrodes in the low-concentration alkaline and brackish environments in the pH range 3 – 10.

**Keywords:** niobium, metal oxide electrode, electrode potential, anodic oxide coating.

УДК 504.064:502.35:35.072.6

**В.И. УБЕРМАН**, канд. техн. наук, вед. науч. сотруд.,

НИУ «УкрНИИЭП», Харьков,

**Л.А. ВАСЬКОВЕЦ**, канд. биол. наук, доц., НТУ «ХПИ»

## **ПОКАЗАТЕЛИ АРБИТРАЖНОГО ЭФФЕКТА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ**

Рассмотрена концепция и введено понятие арбитражного эффекта экологического надзора (контроля), выполняемого органами Государственной экологической инспекции Украины. Предложены показатели претензионной деятельности инспекции, характеризующие такой эффект. Оценен эффект контроля по Украине в целом, для её регионов и по видам контролируемых природных объектов. В качестве одной из причин крайне низкого эффекта указаны недостатки методических документов, которыми руководствуется инспекция. Количественно обоснованы и определены приоритетные направления повышения эффекта, развития методической базы контроля.

**Ключевые слова:** экологический контроль, претензионная деятельность, результативность государственного контроля, убытки государства.

© В.И. Уберман, Л.А. Васьковец, 2014