

вой сетки. Использование угловой электрохимической ячейки позволяет провести экспрессные исследования растворов и гальванических покрытий и получить достоверные данные в широком интервале плотностей тока. Нанесение покрытий осуществляли при силе тока 0,05-1,0 А, без перемешивания или при умеренном перемешивании и комнатной температуре. Электроосаждение меди проводили из растворов с концентрацией 0,05 моль/л с мольным соотношением металл/лиганд от 1:1 до 1:8 при pH 3- 8. При нанесении бинарных покрытий суммарная концентрация ионов металлов составляла 0,1 моль/л, мольное соотношение изменялось от 1:1:4 до 1:1:16. Контролировалась кислотность приэлектродного слоя и в объеме раствора, электропроводность, буферная емкость раствора, рассеивающая способность и агрегативная устойчивость электролита. Определяли качество и внешний вид покрытий (цвет, блеск, прочность связи с подложкой, зернистость, дефекты поверхности), внутренние напряжения, коррозионную стойкость, выход по току, толщину образовавшихся осадков, интегральную скорость осаждения, химический и фазовый состав покрытий.

Проведенные исследования позволили установить, что на структуру, химический состав и свойства покрытий влияют кислотность раствора, мольное отношение металл/лиганд, катодная плотность тока. Наиболее качественные покрытия с высоким выходом по току получают из электролита медь-цитрат состава 1:6 и из электролита медь-висмут-цитрат с мольным соотношением компонентов 1:1:12 при pH 6 в условиях существования гексаэдрических гомополиядерных и гетерополиядерных цитратных комплексов. Сформулированы некоторые особенности влияния состава преобладающих комплексов и изменения степени протонизации комплексов с органическими лигандами на процессы электроосаждения металлов.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ МЕДНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ТРИЛОНАТНЫХ И ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

*Юрьевцева Л.В., Абдулла О.Б., Шумилова Л.С.,
Сияоткина А.Ю., Аксенова И.А., Ермакова Н.А.*

Тюменский государственный университет
625003, г. Тюмень, ул. Семакова, д. 10

Введение органических соединений в гальванические ванны позволяет значительно повысить качество катодных покрытий. Однако механизмы действия органических веществ на электровосстановление и

электрокристаллизацию металлов различны и недостаточно изучены. Адсорбция органических соединений на катоде может приводить к включению их в металлические покрытия в результате совместного с металлом электровосстановления, захвата растущим осадком, необратимой адсорбции с распадом молекул, образования малорастворимых соединений с материалом электрода или интермедиатами электродного процесса.

В данной работе методом элементного анализа определено содержание углерода, азота и водорода в гальванических медных и медно-висмутовых покрытиях из этилендиаминтетраацетатных и цитратных растворов, содержащих нормальные, протонированные, гетерополиядерные комплексы. Сопоставлены данные элементного, химического, фазового состава, значения выхода металла по току и структурные характеристики (параметры кристаллической решетки, степень измельчения блоков мозаики, микронапряжения) покрытий.

Электроосаждение медных покрытий и сплавов медь-висмут проводили из комплексных электролитов различного состава и кислотности в угловой ячейке Хулла емкостью 270 мл и углом катода по отношению к аноду 51° . Количественный элементный анализ органических веществ в гальванопокрытиях выполнен методом высокотемпературного разложения/окисления твердых образцов на CHN-анализаторе Carlo Erba 1106 (Carlo Erba Instruments, Италия) и элементном анализаторе TOC/TNb Vario TOC cube (Elementar, Германия). За результат измерения массовой доли элемента (%) в пробе принимали среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не превышало предела повторяемости. Относительная погрешность измерения массовой доли элементов при доверительной вероятности 0,95 составила: для углерода + 6 % (при содержании свыше 10 %) и + 10 % (при содержании углерода в пробе 10 % и менее), для азота + 8 %, для водорода + 15 %. Содержание металлов в сплавах определяли спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами. Для определения фазового состава гальванических сплавов и структурных характеристик использовали прибор ДРОН-6,0 (кобальтовое излучение).

Установлено, что присутствие в электроосажденных покрытиях неметаллических примесей обусловлено включением в покрытия органического лиганда или продуктов его деструкции. Методом корреляционного анализа установлена природа органических соединений, включенных в поверхностные и глубинные слои. Определены массовые доли неметаллических примесей в гальванических покрытиях и значения кажущегося катодного выхода по току металла. Расчетные и экспериментальные величины выхода по току удовлетворительно согласуются. Да-

но обоснование полученных результатов с позиции влияния реакций комплексообразования и протолитических равновесий в растворе на процесс электровосстановления комплексных ионов металлов и структуру катодных покрытий.

ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$

Баскакова С.А., Белова К.Г., Анимица И.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Известно, что кислород-дефицитный двойной перовскит $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ при контакте с водородсодержащими компонентами газовой фазы (влажная атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$ атм) и температурах ниже 500°C проявляет преимущественно протонную проводимость, а в атмосфере с низким содержанием паров воды проявляет кислород-ионную проводимость в широком интервале температур. Это обуславливает возможность его применения в качестве электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

В данной работе с целью увеличения электротранспортных свойств $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ было проведено анионное допирование ($\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$) и получен ряд твердых растворов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}[\text{V}_x\text{O}]_{1-x}$, где $0 \leq x \leq 1,0$. Принимая во внимание тот факт, что уровень протонной проводимости связан с динамикой и степенью разупорядочения кислородной подрешетки, введение иона F^- ($r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$, $r(\text{F}^-) = 1,33 \text{ \AA}$) может положительно сказаться на подвижности как кислорода, так и протонов.

Образцы были синтезированы по керамической технологии. Их однофазность подтверждена результатами рентгенографических исследований. Возможность внедрения воды из газовой фазы в структуру образцов $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$ изучена методами термогравиметрии и масс-спектрологии. Установлена концентрационная зависимость предела гидратации.

Исследование температурных зависимостей общей электропроводности проведено при варьировании термодинамических параметров внешней среды (сухая атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ атм, влажная атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$ атм, парциальное давление кислорода $p_{\text{O}_2} = 0,21 \div 10^{-20}$ атм).

Обнаружено, что для исследуемых твердых растворов наблюдается рост общей проводимости при $x=0 \div 0,4$ по сравнению с $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ как в сухой, так и во влажной атмосфере. Измерения проводимости от активности кислорода в газовой фазе показали, что в области высоких