

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник

*Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ»; chemistry@nnn.tstu.ru*

**Ключевые слова и фразы:** гидроксид натрия; переменный ток; серная кислота; скорость разрушения металлов; соляная кислота.

**Аннотация:** Рассмотрено электрохимическое поведение различных металлов при наложении переменного тока. Показано, что применение различных форм переменного тока позволяет значительно интенсифицировать процесс анодного растворения металлов, а в ряде случаев устранить пассивацию электродов, а также значительно упростить технологию производства нанопорошков.

---

Переменный ток находит широкое применение в различных областях производства. Используя переменный ток можно осуществлять разнообразные электрохимические реакции в растворах с участием или без участия материала электродов в окислительно-восстановительных процессах. В частности, при электролизе на переменном токе могут протекать процессы разрушения металлов с образованием ультрадисперсных порошков. При этом неизбежно возникает вопрос об электрохимическом поведении материала электродов с точки зрения его устойчивости при наложении переменного тока.

Применение различных форм переменного тока позволяет значительно интенсифицировать процессы анодного растворения, устранить пассивацию электрода, а также значительно упростить технологию производства нанопорошков. Вместе с тем обнаружено, что при одинаковых плотностях тока напряжение при использовании переменного тока почти в два раза ниже, чем при использовании постоянного, что делает процесс энергетически более выгодным [1]. К тому же установлено, что размер частиц и характеристика пористой структуры материалов при проведении процесса на переменном токе обеспечиваются заданными параметрами электролиза (плотностью переменного тока, составом и концентрацией электролита) и режимами последующей обработки [2]. Таким образом, варьируя параметрами процесса можно получить порошки с заданными свойствами.

Изучение электрохимического окисления металлов с использованием переменного тока актуально не только для рассмотрения процессов синтеза чистых оксидов металлов, но и для установления коррозионной стойкости металлических электродов под действием токов промышленной частоты. Закономерности процессов, протекающих с использованием переменного тока сложны и малоизучены.

Влияние переменного тока на скорость растворения металлов периодически рассматривалось в литературе [1–23]. Опубликованный материал, как правило, содержит опытные данные о зависимости скорости растворения металлов от частоты и плотности переменного тока, от состава и температуры электролита.

Казалось бы при прохождении переменного тока через электролит не должно было бы происходить процессов растворения или осаждения металла на электроде, так как при изменении направления тока количество металла, перешедшего в

раствор в анодный полупериод должно компенсироваться количеством металла, выделившегося в катодный полупериод. Однако в настоящее время известно немало примеров, показывающих возможность разрушения металлов симметричным переменным током. Такой процесс возможен, если при смене полярности напряжения продукт анодной реакции не восстанавливается.

При электролизе [3] с использованием переменного тока изменение потенциала электрода происходит в условиях далеких от состояния равновесия, что предполагает протекание целого ряда электродных реакций, которые создают предпосылки для образования в результате электролиза оксидных продуктов с различной степенью окисления металла, обладающих дефектной структурой. Цикличность поляризующего напряжения предполагает протекание на поверхности электрода двух последовательных процессов: первый – образование оксидных зародышей (анодный полупериод тока), второй – разряд протонов с выделением водорода, который способствует отрыву частицы от поверхности (катодный полупериод тока). Если допустить, что в анодный полупериод реализуются механизмы образования зародышей, такие же, как на постоянном токе, то следует ожидать формирования высокодисперсных структур, поскольку время протекания стадии роста зародышей будет ограничено частотой изменения полярности электродов. В катодный полупериод тока оксидная пленка не успевает восстановиться полностью из-за различия скоростей прямой и обратной реакций, и мелкие частицы, в силу слабых адгезионных свойств к поверхности электрода, диспергируются в растворе электролита, образуя коллоидный раствор.

Наложение переменного тока способствует разрушению в растворах электролитов благородных металлов – платины [4], родия [5], серебра [6]. Так в солевых растворах сульфата или хлорида натрия ( $2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ) при плотности тока  $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ , частоте  $50 \text{ Гц}$  и температуре  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается разрушение платины со скоростью  $0,02 \dots 0,06 \text{ г}/(\text{cm}^2 \cdot \text{ч})$  [4]. Механизм разрушения платины, по мнению авторов, состоит в образовании в катодный полупериод интерметаллических соединений типа  $\text{Pt}(\text{Na})$ , которые разлагаются в анодный полупериод, причем лимитирующей стадией процесса является скорость образования сплава. Максимальное разрушение в этих условиях происходит при частоте тока  $50 \dots 70 \text{ Гц}$ , а выше  $200 \text{ Гц}$  оно практически не наблюдается.

Процессы, протекающие на серебряном электроде, при его окислении асимметричным переменным током изучали ранее [6]. Окисление серебра в растворе щелочи постоянным током протекает в несколько стадий, каждая из которых характеризуется устойчивым значением потенциала. На первой ступени происходит окисление серебра до  $\text{Ag}_2\text{O}$ , на второй – образование  $\text{AgO}$  и на третьей ступени – выделение кислорода. При окислении серебряного электрода на переменном токе возникает другой путь образования оксида серебра. Процесс проходит через промежуточную стадию образования  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ , в отличие от непосредственного окисления  $\text{Ag}_2\text{O}$  в  $\text{AgO}$ .

Наиболее полно процесс растворения металлов на переменном токе рассмотрел Ю.Н. Михайловский [7]. Автор выделяет две группы металлов, коррозионное поведение которых при наложении переменного электрического поля на электроды будет весьма различным. Первую группу образуют металлы, корродирующие в обычных условиях с кислородной деполяризацией ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zn}$  и др.). Во вторую группу входят электроотрицательные металлы ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ , и др.). На металлах первой группы в нейтральных электролитах в катодный полупериод тока будет протекать преимущественно реакция разряда собственных ионов. На металлах второй группы, напротив, в катодный полупериод тока почти полностью исключена возможность разряда собственных ионов. Основной катодной реакцией на этих металлах будет разряд ионов водорода. Поскольку общий материальный баланс процесса коррозии определяется скоростью катодной реакции, не свя-

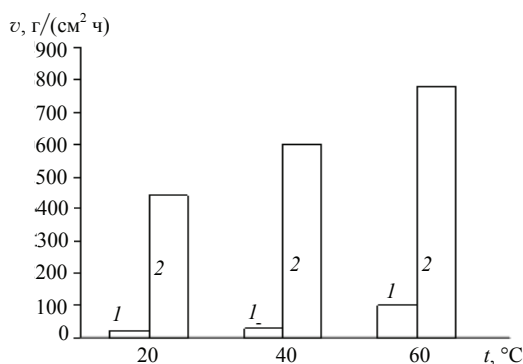
занной с разрядом собственных ионов, можно ожидать, что скорость коррозии металлов второй группы при поляризации переменным током будет во много раз больше скорости коррозии металлов первой группы.

Заслуживают внимания работы Ф.И. Кукоза [8, 9] с сотрудниками, которые исследовали процесс разрушения никеля в щелочных электролитах на переменном токе. По данным этих работ никель можно считать стойким к коррозии до плотности переменного тока ( $f = 50$  Гц),  $0,5 \dots 2$  А/см<sup>2</sup> в 2 N растворах гидроксида калия или натрия. Скорость коррозии при этом составляет лишь десятые доли мг/(см<sup>2</sup>·ч). В растворе гидроксида лития следы разрушения можно заметить только при плотностях тока более 3 А/см<sup>2</sup>. Установлено, что разрушение никеля связано с превращением в твердой фазе оксидов при потенциалах, лежащих до начала выделения кислорода. Опыты показали, что скорость разрушения никеля сильно зависит от величин плотностей тока в катодные и анодные полупериоды. Для  $i_k = 1$  А/см<sup>2</sup> максимальная скорость процесса наблюдается при  $i_a = 0,25$  А/см<sup>2</sup> во всех исследуемых растворах. Величина максимальной скорости процесса зависит от природы катиона и убывает в ряду КОН, NaOH, LiOH. В растворе гидроксида калия скорость разрушения никеля в указанных условиях составляет 27 мг/(см<sup>2</sup>·ч), а в растворе гидроксида лития – 15 мг/(см<sup>2</sup>·ч). Методом экстремального планирования эксперимента было установлено, что максимальная скорость разрушения никеля в 2 н растворе КОН, наблюдается при  $i_k = 3,25$  А/см<sup>2</sup>,  $i_a = 0,55$  А/см<sup>2</sup>, температуре электролита 37 °С, частоте переменного тока 52 Гц и составляет 57 мг/(см<sup>2</sup>·ч).

Растворение никеля в концентрированных щелочных растворах при наложении переменного тока  $f = 50$  Гц, температуре 70 °С, плотности тока 2,5 А/см<sup>2</sup> протекает с образованием гелеобразных трудно фильтруемых дисперсных систем со скоростью 27 мг/(см<sup>2</sup>·ч) [10]. После отмывки продуктов электролиза от электролита и сушки их при температуре 105...110 °С удельная площадь поверхности полученных осадков составляет 160,3 м<sup>2</sup>/г, а суммарный объем пор достигает 0,6244 см<sup>3</sup>/г. Именно такие характеристики твердых тел предпочтительны при проведении процессов сорбции и катализа, протекающих в диффузионной области. Однако авторами не проводились испытания поведения никелевых электродов в щелочных растворах при электролизе на асимметричном переменном токе. В данной работе не изучалось влияние частоты переменного тока на скорость разрушения металлов, а также не учитывалась доля емкостных токов идущих на перезарядку двойного электрического слоя. Все это приводит к неточностям в расчетах. Как известно из работ Ф.И. Кукоза [8, 9] применение асимметричного переменного тока позволяет значительно интенсифицировать процесс разрушения никелевых электродов.

Нами было исследовано электрохимическое поведение никелевого электрода при наложении треугольных импульсов низкой частоты [11]. Анализ поученных циклических вольтамперных кривых (ЦВА) показывает, что при стационарном потенциале, с которого начинается съемка ЦВА, поверхность никеля по мере циклирования покрывается плотной пленкой Ni(OH)<sub>2</sub>, а все последующие реакции образования и восстановления Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> идут уже на ее поверхности. Величины потенциалов, отвечающие началу роста анодных или катодных токов, отвечают значениям термодинамически обратимых потенциалов электродных реакций, согласно диаграмме Пурбэ. Увеличение концентрации гидроксида натрия от 1 до 10 М приводит к интенсификации процесса анодного образования оксида никеля (III) и его восстановления в Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при сохранении двухэлектронного механизма реакции с коэффициентом перехода, равным 0,5.

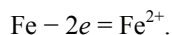
Металлический никель способен растворяться в разбавленных растворах серной и соляной кислот как под действием переменного так и постоянного токов [12], но скорость в последнем случае очень мала (рис. 1).



**Рис. 1. Зависимость скорости растворения никеля в 2 М серной кислоте при наложении тока:**  
1 – постоянного; 2 – переменного

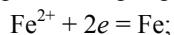
Влияние переменного тока промышленной частоты на растворение никеля в сернокислых растворах описано в работах [13, 14]. Так, в работе [14] исследовано влияние плотности тока ( $50 \dots 500 \text{ A/m}^2$ ), концентрации серной кислоты ( $10 \dots 100 \text{ г/л}$ ) и температуры электролита ( $20 \dots 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) на выход по току никеля. Авторами [13] выявлены условия, необходимые для достижения максимальной скорости растворения никеля: плотность тока  $\sim 2 \text{ A/cm}^2$ ; температура электролита  $\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ; концентрация серной кислоты  $\sim 200 \text{ г/л}$ . Показано, что максимальная скорость растворения никеля на переменном токе составляет  $780 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{ч)}$ , а на постоянном токе –  $80 \text{ мг/(см}^2 \cdot \text{ч)}$ .

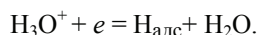
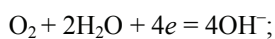
Окисление железа при поляризации переменным синусоидальным током ( $50 \text{ Гц}$ ) в растворах хлоридов  $\text{NaCl} + \text{KCl}$  показало [15], что торможение анодного и особенно катодного процесса при поляризации переменным током гораздо меньше, чем при действии постоянного тока. Сравнительно слабую поляризацию железа переменным током в нейтральном растворе авторы связывают с большой величиной емкости двойного электрического слоя электрода и с беспрепятственным протеканием реакции



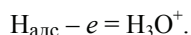
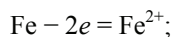
Угол сдвига фаз при увеличении плотности тока уменьшается от  $80^\circ$  при плотности тока  $5 \text{ mA/cm}^2$  до  $65^\circ$  при плотности тока  $60 \text{ mA/cm}^2$ . Это свидетельствует о том, что через железный электрод проходит переменный ток, связанный не только с протеканием электрохимических реакций, но и с перезарядом двойного электрического слоя. Торможение электрохимических реакций при поляризации железа переменным током в кислом электролите ( $0,1 \text{ N HCl} + 0,4 \text{ N NaCl}$ ) [16] также меньше, чем при поляризации постоянным током. Однако, если рассчитать долю емкостного тока из величины угла сдвига фаз и исключить ее из общего поляризующего токов, то поляризационные кривые для постоянного и переменного токов сближаются.

При поляризации железного электрода переменным прямоугольным током (до плотностей тока  $\sim 16 \text{ mA/cm}^2$ ) в электролите указанного выше состава основной катодной реакцией является разряд ионов водорода. Таким образом, при наличии в среде катоднополяризующих веществ (например, пероксида водорода), потенциалы восстановления которых лежат положительнее  $-0,4 \text{ В}$ , поляризация железа переменным током будет сопровождаться его интенсивным растворением. При поляризации железа переменным током частотой  $50 \text{ Гц}$  в течение анодного полупериода, в основном, протекает реакция ионизации металла, а в кислых средах – и реакция ионизации адсорбированного водорода. В катодный полупериод тока принципиально возможны по крайней мере три процесса:





В кислых средах (при  $\text{pH} < 3,0$ ) доля первых двух реакций уменьшается, а основной катодной реакцией становится восстановление ионов гидроксония. Таким образом, в кислых средах может рассматриваться наиболее простой случай растворения железа переменным током, когда протекает в основном одна катодная реакция разряда ионов водорода и две анодных реакции:



Влияние частоты переменного тока на скорость растворения металлов в общем случае определяется наличием емкостного тока [17], медленными процессами диффузии ионов металла в коррозионную среду и ограниченным временем образования и разрушения пассивирующих слоев [18].

С увеличением частоты переменного тока при постоянной плотности тока возрастает доля тока, которая идет на перезарядку двойного электрического слоя и при этом уменьшается скорость растворения железа [17, 18].

В работе [19] было установлено, что при температуре  $50^\circ\text{C}$  продукты разрушения меди в растворе серной кислоты состоят в основном из порошка металлической меди со следами оксида меди (I), доля которого увеличивается с ростом концентрации кислоты. Процесс восстановления, протекающий на частично окисленной поверхности и при более высоком перенапряжении, вызывает изменение состояния поверхности электрода; при этом происходит переход меди из компактного состояния в порошкообразное. На осциллограммах (рис. 2) наблюдается возрастание асимметричности потенциалов в катодный и анодный полупериоды с увеличением плотности тока. При плотности тока  $2 \text{ A/cm}^2$  время пребывания электрода при более положительных потенциалах в 1,5 раза больше, чем при отрицательных относительно стационарного потенциала. Последнее в большей степени способствует ионизации меди. Импедансные исследования подтвердили и дополнили осциллографические. Омическая и емкостная составляющие катодного поляризационного сопротивления значительно больше, чем анодного при равных плотностях тока.

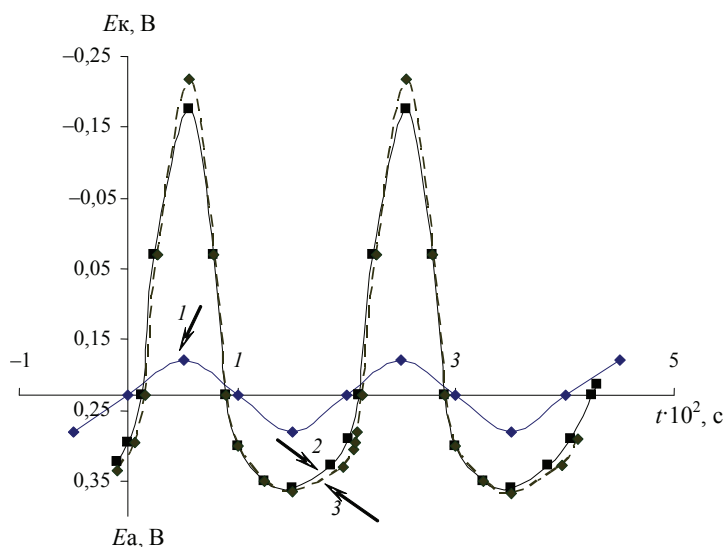


Рис. 2. Осциллограммы снятые на медном электроде, в 50 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при эффективной плотности тока,  $\text{A/cm}^2$ :

1 – 0,1; 2 – 2; 3 – 2,5

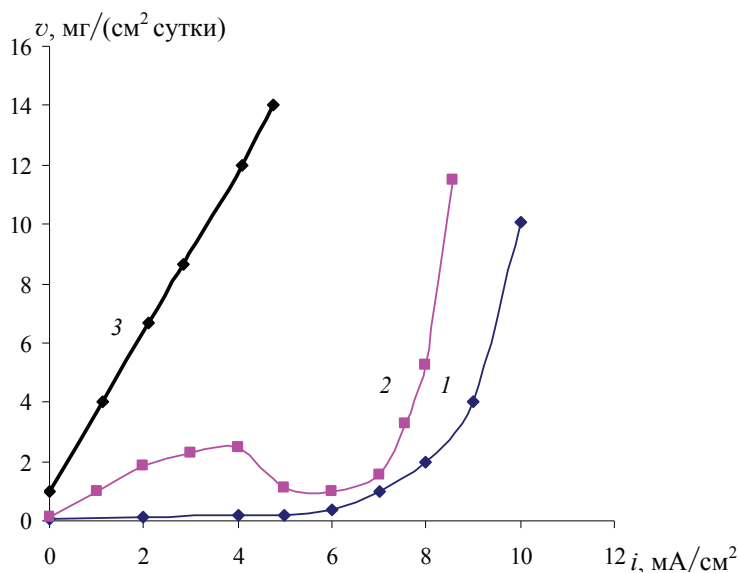
Растворение титана и его сплавов в растворе серной кислоты при наложении переменного тока протекает интенсивней, чем при постоянном токе [20]. Было установлено, что скорость растворения металла тем выше, чем быстрее снимается пассивирующий слой в катодный полупериод. С увеличением концентрации серной кислоты скорость образования пассивирующей пленки во время анодного полупериода уменьшается. По этой причине в более концентрированной кислоте в течение анодного полупериода металл беспрепятственно растворяется. При поляризации титановых сплавов синусоидальным переменным током частотой 50 Гц в зависимости от условий и параметров электрохимического окисления на поверхности формируются анодные слои, отличающиеся составом, физико-механическими и химическими свойствами. Быстрое чередование отрицательной и положительной полуволн приводят к разряду гидроксониевых ионов с выделением атомарного водорода ( $\text{H}_3\text{O}^+ + e = \text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O}$ ) и формированием тонкослойных участков TiH, образующих гальваническую пару с основой. В анодный полупериод протекают две параллельные реакции – растворение гидридной фазы и неполное окисление поверхности электрода. Связи Ti–H ослабляются с увеличением концентрации электронов в гидриде. На частоте 50 Гц выделяющийся водород не успевает продиффундировать вглубь основы. Это приводит к снижению содержания водорода в поверхностном слое.

Возможность значительной интенсификации процесса растворения вольфрама с применением переменного тока показана в [21], а в [22] изучено влияние частоты переменного тока на выход по току, скорость растворения и удельный расход энергии при электрохимическом растворении вольфрама, молибдена и рения в щелочном электролите. В этих работах показано, что выход по току и скорость растворения металлов снижаются, а удельный расход энергии увеличивается с ростом частоты тока. Снижение выхода по току и скорости растворения с увеличением частоты объясняется ростом емкостной составляющей поляризующего тока (емкостное сопротивление электрода уменьшается при увеличении частоты).

Особый интерес представляет исследование электрохимического и коррозионного поведения при поляризации переменным током таких электроотрицательных элементов, как алюминий и магний. Учитывая высокую реакционную способность алюминия, особенно в виде порошка, его используют во взрывчатых веществах и твердом топливе для ракет.

Стационарные потенциалы алюминия и магния в нейтральных средах по крайней мере на 1 В положительнее соответствующих обратимых потенциалов, следовательно при поляризации переменным током в катодный полупериод маловероятна реакция разряда собственных ионов, образующихся в анодный полупериод [7]. Основная реакция в катодный полупериод – разряд ионов водорода. В анодный полупериод тока в средах, в которых алюминий полностью не пассивируется, протекает реакция образования аниона  $\text{Al}^{3+}$ . Скорость растворения алюминия от плотности переменного тока в различных средах возрастает с различной скоростью (рис. 3).

В нейтральном электролите вплоть до плотности тока 5...7 мА/см<sup>2</sup> алюминиевый электрод, по мнению авторов, вполне устойчив и практически не растворяется под действием переменного тока. При плотности тока 7...8 мА/см<sup>2</sup> скорость растворения алюминия резко возрастает. В кислой среде наблюдается рост скорости растворения металла при плотности тока до 4 мА/см<sup>2</sup> и уменьшение скорости растворения алюминия при плотности тока от 4 до 6 мА/см<sup>2</sup>. После достижения плотности тока 6 мА/см<sup>2</sup> скорость растворения алюминия вновь возрастает. Торможение скорости растворения алюминия связано с возможностью образования защитной пленки непосредственно из кислорода воды. Образующаяся в течение анодного полупериода пленка оксида не успевает разрушиться имеющимися в растворе ионами хлора. И только при достижении определенного градиента потенциала образующийся оксидный слой разрушается с увеличением скорости растворения металла.



**Рис. 3. Зависимость скорости растворения алюминия от плотности переменного тока частотой 50 Гц:**

1 – 0,5 N NaCl; 2 – 0,1 N HCl + 0,4 N NaCl; 3 – 0,1 N KOH + 0,5 N NaCl

При плотности тока больше 10 mA/cm<sup>2</sup> скорость коррозии алюминия практически не зависит от среды, а определяется только плотностью тока, что свидетельствует о едином механизме воздействия агрессивных ионов в кислых, щелочных и нейтральных средах. Выход по току процесса растворения алюминия в анодном полупериоде достигает 80...90 % от теоретически рассчитанной величины.

Аналогичное коррозионное и электрохимическое поведение при поляризации переменным током обнаруживает магний. Весьма отрицательный обратимый потенциал магния полностью исключает вероятность обратного восстановления ионов магния в катодный полупериод тока. Вследствие этого скорость растворения металла определяется степенью торможения анодного процесса в анодный полупериод тока. Как и у алюминия в кислой среде скорость растворения магния при увеличении поляризующего тока проходит через минимум. Это эффект связан с возможностью пассивирования электрода при плотностях переменного тока 25...35 mA/cm<sup>2</sup>. В щелочном и нейтральном электролитах скорость растворения магния монотонно увеличивается с увеличением плотности тока.

Таким образом, группа электроотрицательных металлов (Al, Mg и др.) характеризуется высокой степенью неустойчивости при действии переменного тока. В средах, где оксидные пленки на этих металлах могут разрушаться в катодный или анодный полупериод тока, будет происходить интенсивное растворение металлов. В средах, где рассматриваемые металлы пассивируются, скорость их растворения при поляризации переменным током будет зависеть от скорости химического растворения защитного слоя.

Влияние различных добавок в растворы кислот и щелочей на скорость растворения металлов под действием переменного тока в литературе встречается довольно редко. В работе [23] было установлено, что большинство поверхностно-активных веществ (ПАВ), являющихся ингибиторами коррозии металлов, при нормальных условиях либо не влияют, либо активируют процесс растворения. Подобный эффект обнаружен для Fe, Co, Ni и ряда двойных сплавов на основе железа в растворах 0,5...1 M HCl в присутствии добавок бензойной кислоты и солей пирилия. Анализ гистерезисных зависимостей «амплитуда тока – амплитуда

потенциала» показывает на наличие адсорбционно-десорбционного цикла, связанного с перераспределением между емкостным  $i_c$  и фарадеевским  $i_f$  токами в соответствующие периоды поляризующего тока, что приводит к изменению направления обхода петель в области амплитуд потенциала  $-0,25$  В для кобальта и  $-0,48$  В для железа. Повышение температуры приводит к разрыву связи металл–ингибитор в связи с возможной десорбцией добавки и уменьшению реактивной компоненты нелинейного импеданса электрода и, как следствие, способствует возникновению ингибирующего эффекта. Интервал перехода находится в зависимости от природы металла, частоты и плотности тока, концентрации раствора и так далее. На алюминии подобные эффекты имеют противоположный характер.

Таким образом, закономерности электрохимических процессов, протекающих на электродах при наложении переменного тока, сложны и изучены недостаточно. На сегодняшний день нет общей теории, которая дала бы строгую количественную оценку электродным реакциям, протекающим под действием токов промышленной частоты из-за искажения формы зависимости тока и потенциала от времени.

Так же отсутствуют научно обоснованные рекомендации по оптимизации режимов осуществления процессов для получения порошков оксидов металлов заданного состава электролизом на переменном токе. Не использованы полностью преимущества электролиза на переменном токе по сравнению с постоянным: возможность использования более высоких плотностей тока при меньшем напряжении на клеммах электролизера, уменьшение затрат электрической энергии при проведении электрохимических процессов на переменном токе, простота аппаратного оформления.

Открытым остается вопрос о влиянии различных добавок на анодное растворение металлов в щелочных электролитах на переменном токе. Большой интерес представляет собой изучение возможности интенсификации последней стадии в технологической схеме получения порошков – отмытки их от растворов электролита, так как эта стадия требует достаточно больших затрат энергии и расхода воды.

Особый интерес представляет изучение механизма анодного разрушения металлов семейства железа в щелочных концентрированных растворах при высоких температурах на переменном токе. Известно, что порошки металлов данной триады являются катализаторами при производстве углеродных нановолокон и нанотрубок. Получение мелкодисперсных оксидов данных металлов электролизом с применением переменного тока приводит к образованию порошков, обладающих большой удельной поверхностью и пористостью, что очень выгодно при использовании наноматериалов в гетерогенных процессах, протекающих во внутренней диффузионной области.

Из вышесказанного следует, что детальное изучение процессов, проходящих на электродах при наложении переменного тока, является перспективной областью дальнейших исследований.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (грант РНП 2.1.1. 1635)*

#### *Список литературы*

1. Шульгин, Л.П. Перенапряжение электродных реакций в растворах при прохождении симметричного переменного тока / Л.П. Шульгин // Журн. физич. химии. – 1979. – № 3. – С. 2048–2051.
2. Озеров, А.М. Нестационарный электролиз / А.М. Озеров. – Волгоград : Нижне-Волж. из-во, 1972. – 160 с.



3. Шульгин, Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе / Л.П. Шульгин. – Л. : Наука, 1974. – 74 с.
4. Каданер, Л.И. Разрушение платины при наложении переменного тока / Л.И. Каданер, Т.Н. Загребская, И.П. Владимирова // Журн. прикладной химии. – 1967. – № 6. – С. 118–121.
5. Бойко, А.В. О механизме растворения родия в соляной кислоте при действии переменного тока больших амплитуд / А.В. Бойко, Л.И. Каданер // Электрохимия. – 1974. – № 3. – С. 421–425.
6. Казакевич, Г.З. Особенности поведения серебра в щелочи при поляризации асимметричным током / Г.З. Казакевич, И.Е. Яблокова, В.С. Багоцкий // Электрохимия. – 1966. – Т. 2. – Вып. 9. – С. 1055–1060.
7. Михайловский, Ю.Н. Электрохимический механизм коррозии металлов под действием переменного тока / Ю.Н. Михайловский // Коррозия металлов и сплавов. – М. : Metallurgizdat, 1963. – 300 с.
8. Поведение никеля при электролизе переменным током в растворах щелочей. I. Влияние природы щелочи и плотности тока / Ф.И. Кукоз [и др.] // Электрохимия. – 1971. – № 7. – С. 990–994.
9. Поведение никеля при электролизе переменным током в растворах щелочей, кулонометрические и потенциодинамические измерения / Ю.Д. Кудрявцев [и др.] // Электрохимия. – 1976. – № 6. – С. 1362–1368.
10. Коробочкин, В.В. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током промышленной частоты / В.В. Коробочкин // Изв. Томск. политехн. ун-та. – 2003. – № 1. – С. 23–24.
11. Никифорова, Е.Ю. Электрохимическое поведение воздушно окисленного никеля в концентрированных растворах гидроксида натрия / Е.Ю. Никифорова, А.Б. Килимник // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2009. – Т. 15. – № 1. – С. 147–153.
12. Бойко, А.В. Электронная обработка металлов / А.В. Бойко // Электрохимия. – 1975. – № 1. – С. 60–65.
13. Белов, С.Ф. Исследование процесса растворения металлического никеля под действием переменного тока промышленной частоты в сернокислых электролитах / С.Ф. Белов, В.А. Брюквин // Цветные металлы. – 2005. – № 1. – С. 39–41.
14. Графов, Б.М. Электрохимические цепи переменного тока / Б.М. Графов. – М. : Наука, 1973. – 128 с.
15. Михайловский, Ю.Н. Электрохимический механизм коррозии металлов под действием переменного тока / Ю.Н. Михайловский // Журн. физич. химии. – 1963. – Т. 37. – № 1. – С. 132–137.
16. Михайловский, Ю.Н. Влияние частоты переменного тока на скорость растворения металлов / Ю.Н. Михайловский, Н.М. Струкалов, Н.Д. Томашев // Коррозия металлов и сплавов. – М. : Metallurgia, 1969. – С. 267–279.
17. Михайловский, Ю.Н. Влияние переменного тока на скорость коррозии металлов под действием переменного тока низкой частоты / Ю.Н. Михайловский // Журн. прикладной химии. – 1964. – Т. 37. – С. 267.
18. Михайловский, Ю.Н. Коррозия металлов под действием переменного тока в электролитических средах / Ю.Н. Михайловский. – М. : Труды третьего междунар. конгр. по коррозии металлов, 1968. – Т. 2. – С. 500–508.
19. Мохов, А.Г. Поведение меди в серной кислоте при наложении переменного тока / А.Г. Мохов, А.Н. Карнаев, В.А. Рябин // Электрохимия. – 1984. – № 10. – С. 1361–1363.
20. Михайловский, Ю.Н. Растворение титана под действием переменного тока. / Ю.Н. Михайловский, Г.Г. Лоповок, Н.Д. Томашев // Коррозия металлов и сплавов. – М. : Metallurgia, 1963. – С. 263–265.

21. Гуриев, Р.А. Электрохимическое растворение вольфрама под действием переменного тока / Р.А. Гуриев, М.И. Алкацев // Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. – 1980. – № 1 – С. 61–64.
22. Гуриев, Р.А. Влияние частоты переменного тока на электрохимическое растворение тугоплавких металлов / Р.А. Гуриев, А.Д. Подгорелый // Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия. – 1982. – № 3. – С. 45–48.
23. Николаев, А.В. Влияние поверхностно-активных веществ на растворение металлов под действием переменного тока / А.В. Николаев, Д.П. Семченко // Электрохимия. – 1974. – № 3. – С. 450.
24. Коробочкин, В.В. Исследование состава и параметров пористой структуры продукта окисления металлического олова, полученного электролизом с помощью переменного тока / В.В. Коробочкин // Изв. Томск. политехн. ун-та. – 2004. – № 4. – С. 101–104.
25. Белоус, А.Г. Получение наноразмерных частиц оксидов кобальта и никеля из растворов / А.Г. Белоус, О.З. Янчевский // Неорган. синтез и технология неорган. веществ. – 2006. – № 3. – С. 353–357.
26. Шабанова, Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н.А. Шабанова – М. : Академкнига, 2007. – 301 с.
27. Ганнесен, Е.В. Физико-химические основы получения оксидов металлов термолизом оксалатов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 05.17.01 / Е.В. Ганнесен. – Москва, 2006. – 44 с.

---

## Regularities of Electrochemical Behavior of Metals When Imposing Alternating Current

E.Yu. Nikiforova, A.B. Kilimnik

*Department "Chemistry", TSTU; chemistry@nnn.tstu.ru*

**Key words and phrases:** alkali sodium; alternating current; hydrochloric acid; metal destruction velocity; sulfuric acid.

**Abstract:** The paper presents the review of electrochemical behavior of different materials when imposing alternating current. It is shown that application of various forms of alternating current enables to intensify the process of anode dissolution of metals and in some cases eliminate the electrode immunization as well as simplify the production of nanopowders considerably.

---

## Gesetzmäßigkeiten des elektrochemischen Benehmens der Metalle bei dem Auflegen des Wechselstromes

**Zusammenfassung:** Im Artikel ist das elektrochemische Benehmen verschiedener Metalle bei dem Auflegen des Wechselstromes betrachtet. Es ist gezeigt, daß die Verwendung von verschiedenen Formen des Wechselstromes das Prozess des Anodenauflösens der Metalle wesentlich zu intensivieren erlaubt. In einigen Fällen kann man die Passivierung von Elektroden beseitigen und auch die Technologie der Erzeugung der Nanopulver wesentlich erleichtern.

## **Régularités du comportement électrochimique des métaux lors de l'application du courant alternatif**

**Résumé:** Dans la revue est examiné le comportement de différents métaux lors de l'application du courant alternatif. Est montré que l'application de différents types du courant alternatif permet d'intensifier considérablement le processus de la solution anodique des métaux et dans quelques cas – d'établir la passivation des électrodes ainsi que de simplifier considérablement la technologie de la production des nanopoudres.

---

**Авторы:** *Никифорова Елена Юрьевна* – аспирант кафедры «Химия»; *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Коновалов Виктор Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

---