

На правах рукописи

**МАКАРОВ Антон Геннадиевич**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ  
НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ, СУЛЬФИДНОЙ ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )  
И ТЕЛЛУРИДНОЙ ( $\text{Cu}_4\text{Te}_3$ ) МЕДИ**

Специальность: 02.00.01 – “Неорганическая химия”  
02.00.04 – “Физическая химия”

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Москва – 2004

Работа выполнена на кафедре общей и аналитической химии биолого-химического факультета Московского педагогического государственного университета

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор  
БАТРАКОВ ВАЛЕРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, профессор  
ЗАЙЦЕВ БОРИС ЕФИМОВИЧ

доктор химических наук, профессор  
ЯШКИЧЕВ ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ

**Ведущая организация:**

ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени Г. Р. ДЕРЖАВИНА

Защита состоится «15» марта 2004 года в 17<sup>00</sup> часов на заседании Диссертационного Совета К 212.154.04 при Московском педагогическом государственном университете по адресу: 119021, Москва, Несвижский пер., д. 3, 3 этаж, зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского педагогического государственного университета по адресу: 119992, Москва, ул. М. Пироговская, д. 1.

Автореферат разослан 04.02. 2004 года

Ученый секретарь  
диссертационного Совета



Пугашова Н. М.

2006-4  
10166

2161432  
3

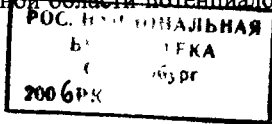
## ОСНОВНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Халькогениды металлов, в их числе сульфиды, селениды и теллуриды меди, широко используются в гидроэлектрометаллургии; в методах ионометрического анализа как ионселективные или просто индикаторные электроды; в радиоэлектронике как полупроводники; в прикладной электрохимии как исходный материал для создания гальванических элементов нового поколения. Всё это обуславливает необходимость исследования электрохимических явлений, пока изученных в большей степени на чистых металлах или сплавах, обладающих свойствами проводников первого рода. В процессе работы приборов, в том числе состоящих из халькогенидов меди, на границе раздела халькогенид | водный раствор возможно формирование новых фаз, изменяющих технические параметры устройства в целом (ток, напряжение, pH приэлектродного слоя, твердость основы и т.д.). Не менее важным для электрогидрометаллургии является поведение металла – основы халькогенида в водных средах, содержащих соответствующие халькогенид-ионы, такие как  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  и  $Te^{2-}$ . Несмотря на то, что халькогениды меди исторически давно используют для извлечения из них металлической меди, селена или теллура, однако многие аспекты подобных процессов актуальны до настоящего времени, например, потенциал незаряженной поверхности. Измерение данного физико-химического параметра и влияния на него природы, концентрации и pH водного раствора позволит объяснить некоторые практические аспекты флотации сульфидных руд в технологии обогащения, а в аналитической химии ответить на вопрос, почему халькогениды меди можно использовать не только как ионселективные, но и индикаторные электроды, например, в реакциях нейтрализации или комплексообразования, то есть в системах не содержащих ни ионы меди ( $Cu^{2+}$ ;  $Cu^+$ ;  $HCuO_2^-$ ;  $CuO_2^{2-}$ ), ни ионы халькогена ( $HXO_4^-$ ,  $HXO_3^-$ ,  $XO_4^{2-}$ ,  $XO_3^{2-}$ )? Изучение электрохимических и адсорбционных свойств нерастворимых продуктов коррозии металла позволит так же, более целенаправленно проводить подбор ингибиторов коррозии в реальных условиях (при образовании нерастворимых продуктов коррозии). Ответы на эти вопросы также позволят приблизиться к решению таких проблем теоретической электрохимии, как электродная кинетика и формирование скачка потенциала на границе бинарный халькогенид металла | электролит.

**Цель работы** – исследование электрохимических явлений на металлической меди, сульфиде ( $Cu_2S$ ) и теллуриде ( $Cu_4Te_3$ ) меди, протекающих в условиях саморастворения и при воздействии на систему внешнего электрического тока. При этом решались следующие задачи:

- дать физико-химическую характеристику системам медь-сера и медь-теллур и на основании этого синтезировать соединения класса  $Cu_2X$ , идентифицировать полученные соединения химическим и рентгенографическим методами анализа;

- измерить вольтамперные зависимости на металлической, сульфидной и теллуридной меди в анодной области потенциалов в отсутствие и присут-



ствии  $S^{2-}$ -иона на форму поляризационных кривых, найти связь между изменением формы кривой и природой процесса;

- рассчитать частный порядок электродного процесса по сульфид-иону в водных средах, близких к нейтральным ( $pH = 6.70$ ) и предложить схему механизма формирования осадка на поверхности поляризованной металлической меди;

- идентифицировать состав вещества, формирующегося на аноде, инструментальным методом анализа;

- измерить потенциал нулевого заряда (незаряженной поверхности) на компактных сульфиде и теллуриде меди по методу измерения краевого угла смачивания, сопоставить с таковым для металла, и установить влияние на его величину состава раствора, например, введение бромид-иона;

- измерить  $pH$  нулевого заряда на  $Cu_2S$  по изменению величины  $pH$  суспензии халькогенида в растворах электролитов.

**Научная новизна.** Впервые на основании вольтамперометрических данных, полученных на меди в присутствии  $S^{2-}$ -иона в ацетатных, нитратных и перхлоратных близких к нейтральным средах ( $pH=6.70$ ), показано, что при незначительной анодной поляризации меди на ее поверхности формируются сульфид и оксид меди (I), в отличие от глубокой поляризации, когда, в соответствии с литературными данными, формируются  $CuS$  и  $CuO$ . Предложена схема механизма, согласно которой в формировании оксида меди (I) принимает участие растворитель. Состав образующихся осадков подтвержден результатами рентгенографического анализа.

Впервые определен потенциал незаряженной поверхности на сульфиде ( $Cu_2S$ ) и теллуриде ( $Cu_4Te_3$ ) меди методом измерения краевого угла смачивания, а также точка  $pH$  нулевого заряда на порошкообразном сульфиде меди (I) и определена её зависимость от природы фона.

**Практическое значение работы.** Данные по формированию сульфида одновалентной меди, как первого продукта при анодном растворении металла, могут быть использованы как экспериментально доказанный, а не гипотетический факт при составлении механизма превращения меди в сульфид меди (II) через ряд: много  $\rightarrow$  меньше  $\rightarrow$  мало меди относительно связанной серы, то есть  $Cu \rightarrow Cu_2S \rightarrow Cu_{1.96}S \rightarrow Cu_{1.80}S \rightarrow Cu_{1.75}S \rightarrow CuS$ . Информация о потенциале незаряженной поверхности сульфида и теллурида меди (I) может быть использована в теоретической и экспериментальной электрохимии. В целом, результаты исследования могут быть привлечены в учебный процесс в курсах физической, коллоидной и аналитической химии на химических факультетах ВУЗов.

**На защиту выносятся**

- обоснование термодинамических условий синтеза сульфида и теллурида меди и их состава на основании диаграмм  $E-pH$ ;

- результаты вольтамперометрии меди в отсутствие и в присутствии  $S^{2-}$ -иона в ацетатной, перхлоратной и нитратной средах; схема механизма формирования осадка на аноде и диагностика последнего инструментальным методом анализа;

- определение потенциала незаряженной поверхности на компактных халькогенидах меди и его зависимость от состава системы;
- определение точки рН потенциала незаряженной поверхности сульфида меди (I) по методу присыпания.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены и обсуждены на I Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах" – ФАГРАН – 2002 г., Воронеж, 2002 г; 2-ой Международной Научной конференции студентов и молодых ученых "Актуальные проблемы современной науки", Самара, 2001 г.; X и XI областной научно-технической конференции "Повышение эффективности металлургического производства", г. Липецк, 2001 и 2002 гг, Всероссийской научно-практической конференции "Проблемы геоэкологии Южного Урала", Оренбург 2003 г.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 3 статья 7 тезисов докладов.

**Объем и структура работы.** Основной текст диссертации изложен на 113 страницах и состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложения. Список литературы включает 154 наименований на русском и иностранных языках. Диссертация включает 15 таблиц и 65 рисунков. В приложении приведены 4 таблицы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Глава 1.** Кратко изложена предыстория тесной связи металлической меди с халькогенами в природных и техногенных системах, с последующим описанием кристаллохимической характеристики меди и её халькогенидов (сульфида и теллурида). Изложены представления о строении двойного электрического слоя на границе полупроводник | раствор, а также представлена термодинамическая характеристика халькогенидов меди в водной среде на основании диаграмм состояния E-рН. Проведен анализ кинетических закономерностей ионизации меди без образования в системе труднорастворимых соединений и с образованием таковых. Представлена схема фазовой границы металл | раствор и возможные пути электродной реакции в присутствии S<sup>2-</sup>-иона. На основании предложенной схемы и кинетических закономерностей дано описание зависимости анодного тока в системе от поляризации и концентрации сульфид-иона которое в последующем (глава 3) используется для характеристики явлений, происходящих на меди, по экспериментальным

данным. Показано, что халькогениды металлов, в их числе и меди, могут обладать потенциалом незаряженной поверхности, как и чистые металлы. Приведена характеристика методов измерения потенциала незаряженной поверхности и дано обоснование использования метода измерения краевого угла смачивания для компактных халькогенидов металлов.

**Глава 2.** Рассмотрены методы синтеза и идентификации халькогенидов меди (сульфида и теллурида) рентгенографическим методом. Исследование электрохимических явлений осуществлены методами хронопотенциометрии, потенциостатической и потенциодинамической вольтамперометрии в деаэрированных условиях в ацетатных, нитратных и перхлоратных растворах с постоянной величиной  $pH = 6.70$ . Приведена схема установки и методика измерения краевого угла смачивания методами неподвижной капли и Вильгельми, а также методика определения  $pH$  нулевого заряда на порошкообразном сульфиде меди (I) по методу присыпания. Дана характеристика установки емкостных измерений на металлической, сульфидной и теллуридной меди.

**Глава 3.** Типичные вольтамперограммы, измеренные на меди от установившегося стационарного потенциала во всех средах в отсутствие и присутствии  $S^{2-}$ -иона ( $pH=6.70$ ) представлены на рис.1, форма которых полностью определяется природой фона. При введении в ацетатную среду сульфид-иона в количестве  $1.25 \cdot 10^{-3}$  моль/л, стационарный потенциал меди резко смещается в область отрицательных значений примерно на 1.0 В. В нитратной и перхлоратной среде стационарный потенциал меди сдвигается в отрицательную область постепенно, что можно объяснить конкурентной адсорбцией ионов и анионов среды. Стационарный потенциал меди в ней имеет положительное значение, но примерно вдвое меньше, чем таковой в ацетатной среде; в присутствии сульфид-иона потенциал смещается к менее отрицательным значениям, чем в двух предыдущих средах. При изучении поляризационных кривых в области активного растворения меди, в конце измерения отмечен чёрный осадок на поверхности меди. Для определения состава осадка во всех средах был проведен электролиз в гальваностатических условиях при потенциалах, соответствующих левой восходящей ветви поляризационной кривой. Электролиз осуществлен для условий, отвечающих кривой б на рис. 1, при  $j_a < j_{\max}$ , так что поляризация в ацетатной, нитратной и перхлоратной средах, соответственно, равнялась 0.04 В относительно стационарного потенциала. Нарботанный осадок подвергался рентгенографическому анализу, который указал (рис. 3) наличие на поверхности меди двух малорастворимых веществ, сульфида и оксида меди (I). Сделано предположение, что механизм протекающих процессов на меди одинаков и не зависит от природы фона, что подтверждается образованием сульфида меди ромбической и тетрагональной структур во всех случаях.

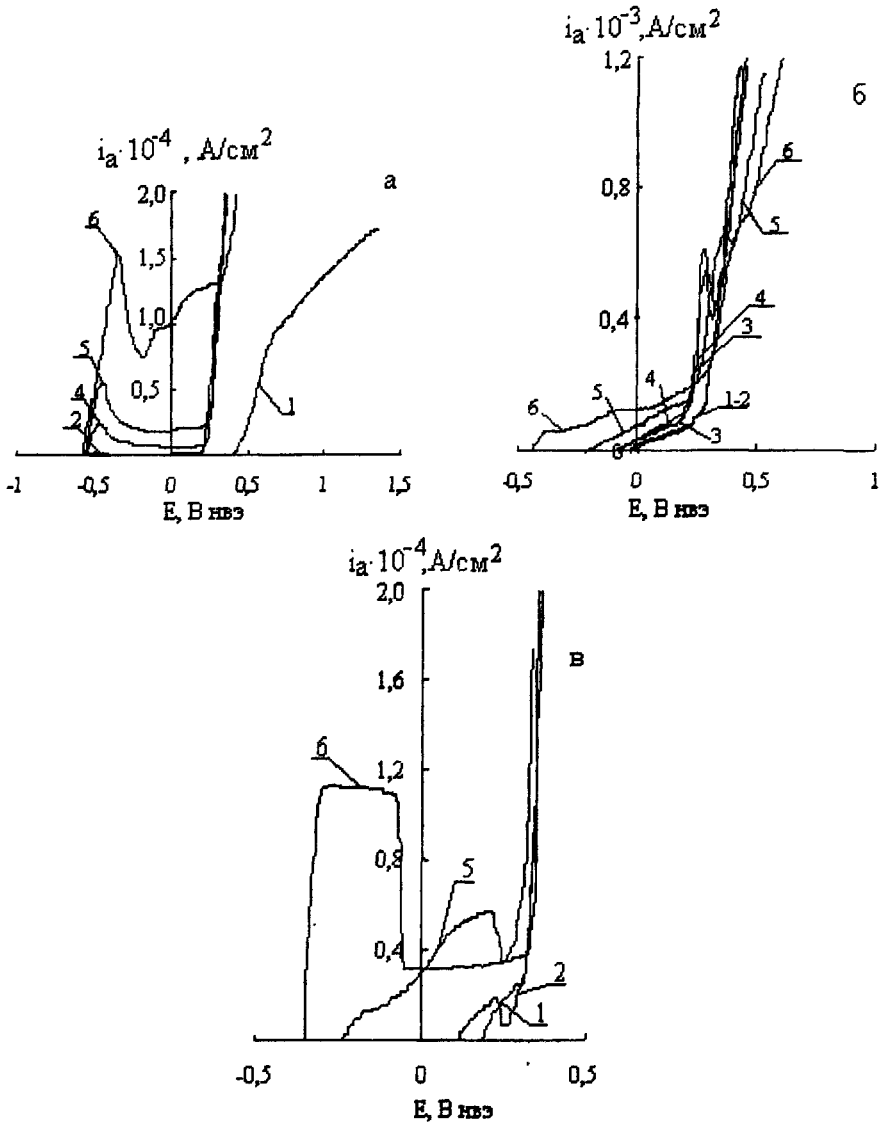


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые, измеренная на меди в 0.1 М растворе ацетата (а), нитрата (б) и перхлората (в) при 298 К, в присутствии  $S^{2-}$ -иона, ммоль/л: фон (без  $S^{2-}$ -иона) (1); 1.25 (2); 2.50 (3); 5.00 (4); 12.5 (5); 25.0 (6).

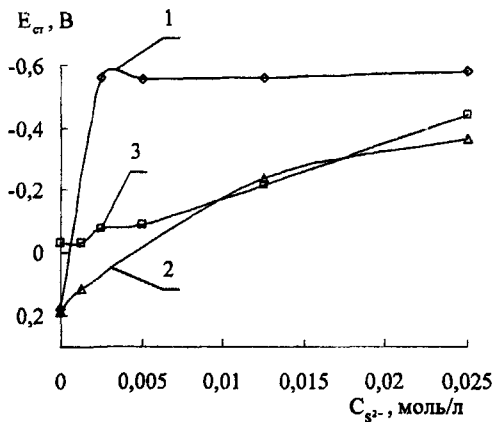


Рис. 2. Влияние концентрации сульфид-иона на смещение стационарного потенциала в : ацетатной – (1); нитратной – (2) и перхлоратной – (3) средах.

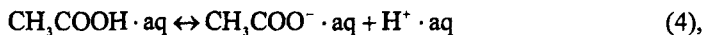
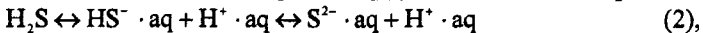
Расчитан частный порядок электродной реакции растворения меди по сульфид-иону, который составил  $n_{S^{2-}(NO_3^-)} = 0.1$ ,  $n_{S^{2-}(Ac^-)} = 0.37$  и  $n_{S^{2-}(ClO_4^-)} = 0.60$ ,

так что в кинетическом уравнении  $j_{ан} = k \cdot C_{S^{2-}}^{n_{S^{2-}}} \cdot C_i^{n_i} \cdot \exp\left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta E}{RT}\right]$

член  $C_{S^{2-}}^{n_{S^{2-}}}$  для ацетатной среды равен (кривая 6, рис 1)  $(0.025)^{0.37} = 0.26$ ; нитратной  $(0.025)^{0.1} = 0.69$  и, наконец, перхлоратной  $(0.025)^{0.60} = 0.11$ . Между этими коэффициентами и высотой максимумов на поляризационных кривых (рис. 1), отвечающих формированию сульфида меди (I), на рентгенограмме существует определенная корреляция, позволяющая качественно оценить соотношение между количеством образующихся на аноде сульфидом и оксидом меди (I). По-видимому, в формировании оксида принимает участие анионы раствора и молекулы растворителя.

На примере ацетатной среды, предложена схема механизма формирования покрывающего слоя на меди, состоящая из

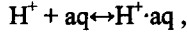
- диссоциации молекул в растворе и диффузия ионов к поверхности меди:



- конкурирующая адсорбция ионов на поверхности меди, имеющей положительный заряд:







и диффузия  $\text{H}^+ \cdot \text{aq}$  в раствор от положительно заряженной меди (9),

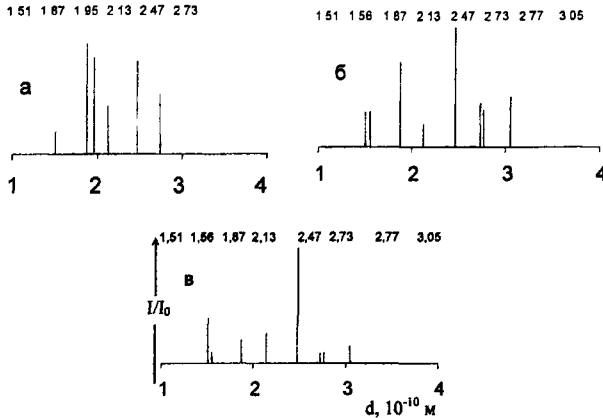
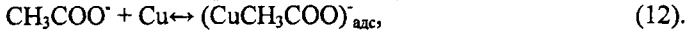
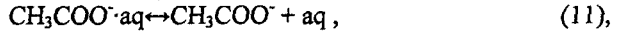
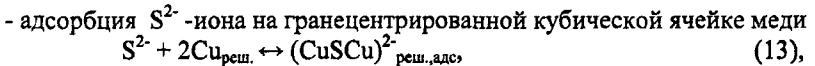


Рис. 3. Штрихрентгенограммы осадка, формирующегося на меди при анодной поляризации в ацетатной (а), нитратной (б) и перхлоратной (в) средах

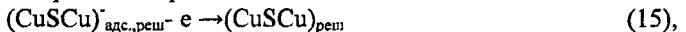
Далее, формирование сульфида меди (I) можно представить следующим образом. Стадия, отображенная уравнением б есть первая стадия следующего процесса:



- электрохимический акт в твердом теле за счёт поляризации меди внешним током, потеря первого электрона



- передача второго электрона



- формирование монослоя  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

В основу рассуждений положены результаты рентгенографического анализа, кристаллографические размеры структурных ячеек металлической меди, сульфида меди (I), оксида меди (I), ионный радиус  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -частиц или размер молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**Глава 4.** Представлены экспериментальные результаты определения потенциала незаряженной поверхности  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Cu}_4\text{Te}_3$  по методу измерения краевого угла смачивания неподвижной капли и гравитационному мето-

ду Вильгельми в 0,1 М растворе ацетата натрия. Предварительно метод апробирован на металлической меди, для которой искомая величина имеется в справочной и научной литературе, на следующих каплеформирующих веществах: четыреххлористый углерод –  $\text{CCl}_4$ , перфторнафталин –  $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$  и кремнийорганическая жидкость ПЭС-В (рис. 4), для которых найдены величины

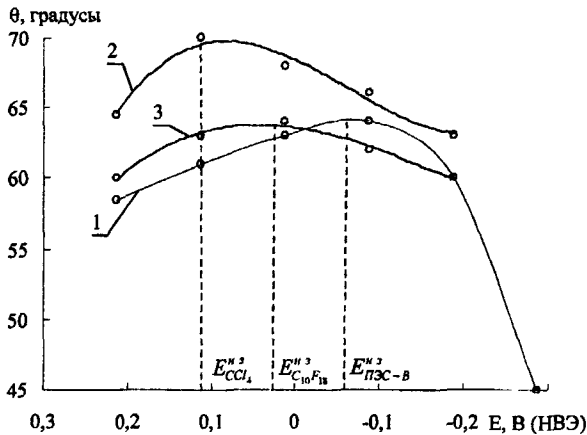


Рис. 4. Зависимость угла смачивания металлической меди, измеренного на кремнийорганической жидкости – ПЭС-В(1), четыреххлористом углероде (2) и перфторнафталине (3), в 0,1 М растворе  $\text{NaAc}$ .

$E_{\text{Cu, CCl}_4}^{\text{H}3} = 0,110\text{В}$ ,  $E_{\text{Cu, C}_{10}\text{F}_{18}}^{\text{H}3} = 0,025\text{В}$  и  $E_{\text{Cu, ПЭС-В}}^{\text{H}3} = -0,060\text{В}$ . Кроме нейтральных сред методика апробированна на металлической меди в 1,0 М растворе едкого кали, на которой, согласно литературным данным Наумова В. И. и др., в результате образования оксидных фаз твердость меняет свое значение в зависимости от налагаемого потенциала (рис. 5). Кривая  $\theta$ -E полученная нами в этом же растворе достаточно хорошо согласуется с кривой твердость-потенциал, а корреляция максимумов обеих кривых достигает значения 99,4 % (рис. 6). Последнее свидетельствует о правомерности применения методики измерения краевых углов смачивания для определения потенциала незаряженной поверхности нерастворимых продуктов окисления. В качестве рабочего вещества для образования капли для определения  $E_{\text{Cu,S}}^{\text{H}3}$  и  $E_{\text{Cu,Te}_2}^{\text{H}3}$ , измерение которых осуществляется впервые, выбраны перфтордекалин и четыреххлористый углерод.

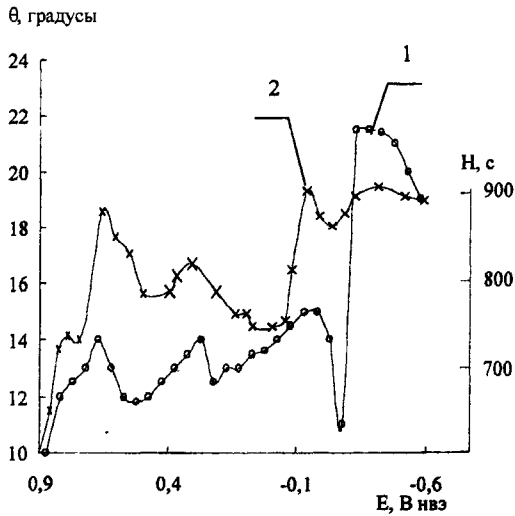


Рис. 5. Зависимость краевого угла смачивания перфтордекалина, полученного методом неподвижной капли (1), и измерения твердости (2) медного электрода [Наумов В. И. и др.] от потенциала, В (нвэ) в 1 М растворе КОН

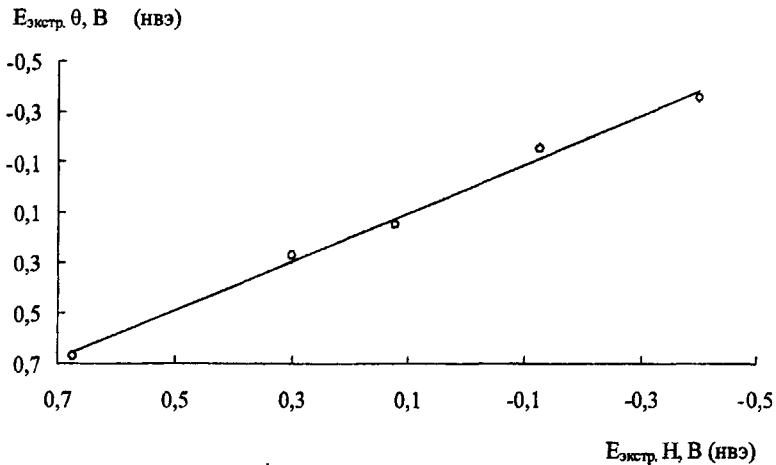


Рис. 6. Корреляция потенциалов максимумов кривых  $\theta - E$  и  $H - E$ , измеренная на металлической меди в 1 М растворе КОН

Установлено, что на  $E_{\text{Cu}_2\text{S}}^{\text{H}_3}$  влияет природа вещества капли. Расхождение между таковыми, измеренными на  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$  составляет 0.065 В (рис. 7), в связи с тем, что четыреххлористый углерод подвергается гидролизу в водных растворах, для дальнейших измерений был выбран перфторнафталин. Выявлено, что поляризация сульфида меди(I) от положительных потенциалов к отрицательным и в обратном направлении до исходного стационарного сопровождается некоторым расхождением углов смачивания, но потенциал  $E_{\text{Cu}_2\text{S}}^{\text{H}_3}$  при этом остается практически одинаковым и равным 0.022 В. Измерения  $\theta$ -E - кривой проведенные на теллуриде меди показали что, потенциал незаряженной поверхности  $\text{Cu}_4\text{Te}_3$  равен  $0.060 \pm 0.010$  В.

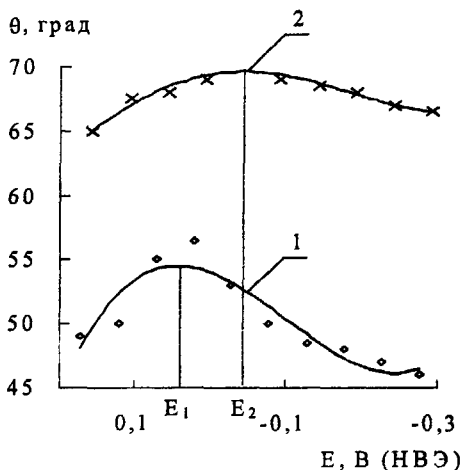


Рис. 7. Зависимость краевого угла смачивания от потенциала в 0.1 М растворе ацетата натрия на компактном сульфиде меди (1), измеренного на перфторнафталине (1) и четыреххлористом углеводе (2).

Исследовано влияние концентрации галогенид-ионов на примере  $0 \div 0.1$  моль/л  $\text{Br}^-$ -иона на потенциал незаряженной поверхности металлической, сульфидной и теллуридной меди (рис. 8) и установлено, что потенциал незаряженной поверхности  $\text{Cu}_2\text{S}$  смещается в область более положительных значений, что видно на рис. 8. По-видимому, бромид-ион хемосорбируется на поверхности сульфида, являющегося р-проводником, и вследствие донорно-акцепторного взаимодействия увеличивает электронную плотность в приповерхностном слое электрода. На рис. 8 приведены данные также для теллурида меди  $\text{Cu}_4\text{Te}_3$ . При низких концентрациях  $\text{Br}^-$ -ионов потенциал незаря-

женной поверхности теллурида смещается в область положительных значений как и для сульфида меди (I), а при более высоких концентрациях наблюдается его смещение в область отрицательных значений, как и для медного электрода. По-видимому, такая зависимость может быть объяснена изменением характера адсорбции бромид-ионов.

Исследована возможность измерения потенциалов нулевых зарядов рассмотренных фаз методом определения емкости двойного электрического слоя.

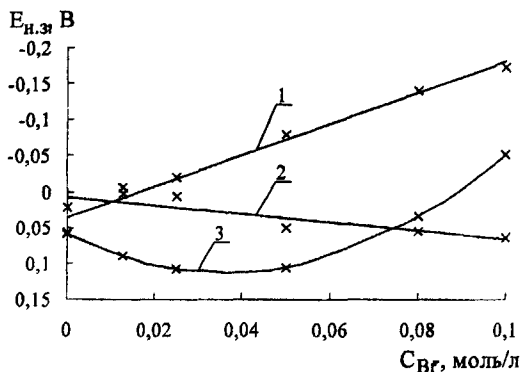


Рис. 8. Влияние концентрации бромид-иона на смещение потенциала незаряженной поверхности: 1 - медь металлической; 2 - сульфида меди(I); 3 - теллурид меди,  $Su_4Te_3$ .

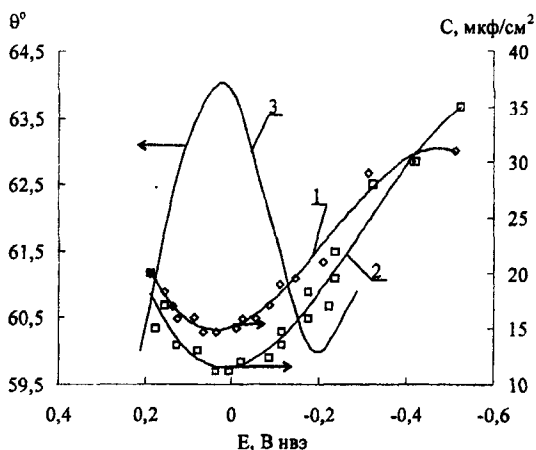


Рис. 9. Зависимость емкости ДЭС (1, 2) и краевого угла смачивания (3) металлической меди от потенциала в растворах ацетата натрия, моль/л: 0,01 (1, 3); 0,001 (2).

Для проверки адекватности результатов измерений двух методов определения потенциала незаряженной поверхности были проведены исследования на металлической меди в 0.01 и 0.001 М растворах ацетата натрия. Емкость замерялась по последовательно-параллельной схеме с частотой 5000 Hz и амплитудой переменного тока 5 мВ. Кривые (рис. 9) измеренные на медном электроде имеют минимум равный  $\approx 0,050$  мВ, а из зависимости краевого угла смачивания от потенциала измеренной в тех же условиях, следует, что максимум угла смачивания совпадает с минимумом емкостной кривой.

**Глава 5.** В этом разделе работы представлены экспериментальные результаты определения рН нулевого заряда порошкообразного сульфида меди(I) адсорбционным методом. Измерения проводили в 0.01 М растворе перхлората калия, с диапазоном рН от 1.96 – 10.25. На основании полученных данных можно судить о том, что адсорбция протонов водорода происходит интенсивнее всего в кислой области рН. На изменение адсорбционных свойств сульфида меди(I) влияет добавление небольших концентраций галогенид-ионов. На примере хлорид-, бромид- и иодид-ионов было изучено смещение рН точки нулевого заряда (табл. 1.)

Таблица 1  
Влияние концентрации галогенид-иона на величину рН  
нулевого заряда сульфида меди(I) в 0.01 М растворе перхлората калия

Концентрация иона, моль/л	Хлорид-ион	Бромид-ион	Иодид-ион
0	7.98	7.98	7.98
0.005	6.71	7.26	7.45
0.01	6.58	6.97	7.38
0.02	7.09	7.60	7.76

Из результатов таблицы 1 следует, что в ряду хлорид-, бромид-, иодид-ион наибольшее влияние на смещение рН точки нулевого заряда оказывает хлорид-ион. Из литературных данных, посвященных изучению потенциала нулевого заряда на поверхностях жидких и твердых металлов, известно, что к специфической адсорбции более склонен иодид-ион. Возможно, такое различие связано с процессом хемосорбции на поверхности порошка сульфида меди (I) и образования нерастворимых промежуточных продуктов одновалентной меди.

### Выводы

1. Измерены вольтамперные зависимости на меди в анодной области потенциалов в ацетатном, нитратном, перхлоратном растворах при рН 6.70 стандартной температуре в присутствии сульфид-иона  $(1.25-25.0) \cdot 10^{-3}$  моль/л. Показано, что независимо от среды вольтамперограмма имеет сложную форму, включающий максимум и площадки тока. Обнаружено, что поверхность меди уже покрывается слоем новой фазы при потенциа-

- лах более отрицательных, чем потенциал экстремума или любой из последующих площадок тока.
2. Проведено гальваностатическое электрохимическое растворение меди (наработка объекта) во всех средах с целью получить необходимое количество осадка для последующей идентификации веществ, формирующихся на аноде. Измеренные рентгенографические спектры подтвердили наличие в осадках оксида и сульфида меди(I). По относительной интенсивности излучения ( $J/J_0$ ) сделан вывод о том, что сульфид меди(I) формируется на аноде в большей степени в ацетатных и нитратных средах, нежели в перхлоратной, а оксид меди(I), наоборот. Показано, что частный порядок анодного растворения меди по сульфид-иону в ацетатной среде составил 0.37, нитратной – 0.1, а в перхлоратной – 0.60.
  3. Предложены схемы механизмов формирования оксида и сульфида меди(I) с учетом их термодинамических, рентгенографических и структурных характеристик, на примере ацетатной среды. Показано, что схема в целом включает три блока: диссоциация молекул и диффузия ионов в растворе; конкурирующая адсорбция  $S^{2-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $CH_3COO^-$ -ионов на неполяризованной или поляризованной поверхности меди; формирование монослоя сульфида или оксида меди(I) с последующей диффузией  $S^{2-}$  - или  $O^{2-}$  - ионов через этот промежуточный слой к металлу.
  4. Исследована зависимость краевого угла смачивания капли перфтордекалина на поверхности **медного электрода** в растворе ацетата натрия и оценена величина  $E_{Cu}^{*3}$ , которая составляет 0.025 В.
  5. Впервые измерен потенциал незаряженной поверхности для сульфидной ( $Cu_2S$ ) и теллуридной ( $Cu_4Te_3$ ) меди в ацетатной среде (pH=6.70), который составил 0.022 и 0.060 В соответственно. Показано, что концентрация бромид-иона (0-0.1 моль/л) смещает потенциал незаряженной поверхности меди к отрицательным значениям (0.057 до -0.172), сульфида меди – к положительным (от -0.003 В до 0.064 В), а изменение потенциала  $E_{Cu_4Te_3}^{*3}$  при малых концентрациях  $C_{Br^-} \leq 0.05$  моль/л подобно изменению  $E_{Cu_2S}^{*3}$ , а при  $C_{Br^-} > 0.05$  моль/л подобно  $E_{Cu}^{*3}$ .
  6. Методом присыпания измерения определен pH точки нулевого заряда сульфида меди(I) в 0.01 М растворе перхлората калия, равный 7.98. Изучено, влияние концентрации галогенид-ионов в ряду  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  на смещение pH нулевого заряда. Выявлено, что наибольшей способностью к специфической адсорбции на порошкообразном сульфиде меди(I) в перхлоратном растворе обладает хлорид-ион.

**Основное содержание работы отражено в следующих публикациях**

1. Макаров А. Г., Макаров Г. В., Батраков В. В. Краевой угол смачивания на сульфидах свинца и меди в ацетатной среде. Тез. докл. 2-ой международной конф. молодых ученых и студентов. "Актуальные проблемы современной науки". сентябрь 2001, Самара, С. 75
2. Макаров А. Г., Батраков В. В., Макаров Г. В., Горичев И. Г. Влияние сульфид-иона на анодное растворение меди в ацетатной среде.// Защита металлов, т. 40 , № 1 2004. с. 55-61
3. Макаров А. Г., Батраков В. В., Макаров Г. В. Определение рН нулевого заряда сульфида меди (I) методом присыпания. Материалы Всероссийской научно-практической конференции "Проблемы геоэкологии Южного Урала". Октябрь, 2003, Оренбург.
4. Батраков В. В., Макаров А. Г. Измерение краевого угла смачивания на медном электроде. // Электрохимия, т. 39, № 12, 2003, С. 1534-1537.
5. Макаров Г. В., Макаров А.Г., Батраков В.В. Анодное растворение меди в ацетатной среде с добавкой сульфид-иона. Тез. Докл. X-ой обл. научн.-техн. конф. "Повышение эффективности металлургического производства". май, 2001, Липецк, ЛГТУ- ЛЭГИ, С. 41
6. Макаров Г. В., Батраков В.В., Макаров А.Г. Особенности растворения меди в нитратной среде с добавкой сульфид-иона. Тез. Докл. X-ой обл. научн.-техн. конф. "Повышение эффективности металлургического производства". май, 2001, Липецк, ЛГТУ- ЛЭГИ, С. 40
7. Макаров Г. В., Макаров А.Г., Батраков В.В. Исследование влияния добавки бромид-иона на смещение потенциала нулевого заряда меди и ее халькогенидов. Тез. докл. XI-ой обл. научн.-техн. конф. "Повышение эффективности металлургического производства". май, 2002, Липецк, ЛГТУ- ЛЭГИ, С. 22-23
8. Макаров Г. В., Соболева И.Г., Нартова Ю.В., Макаров А.Г. Определение потенциала нулевого заряда на сульфидах меди, серебра и свинца. Вестник ЛГТУ-ЛЭГИ. N2(8). -2001. С. 77-82
9. Макаров Г. В., Макаров А. Г., Соболева И. Г., Батраков В. В., Нартова Ю. В. Определение потенциала  $E_{\text{н.о.}}$ , соответствующего отсутствию избыточного заряда на поверхности сульфидов меди (I), серебра(I) и свинца(II) в водной среде. Тез. докл. 1-ой Всероссийской конференции "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах", ФАГРАН – 2002, Воронеж, 11-15 ноября, С. 86. 75
10. Логинова Е.В., Макаров А.Г., Макаров Г.В. Определение рН водных растворов с помощью металл-халькогенидных электродов Тез. докл. XII-ой обл. научн.-техн. конф. "Повышение эффективности металлургического производства". Май, 2003, Липецк, ЛГТУ, С. 24-25

Искр. АТ







Подп. к печ. 29.01.2004    Объем 1,0 п.л.    Заказ № 26    Тир. 100

Типография МПГУ

РНБ Русский фонд

2006-4

10166



17 ФЕВ 2004