

НИКИТИН Вячеслав Сергеевич

**ФОРМИРОВАНИЕ РЫХЛЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА ПРИ СТАЦИОНАРНЫХ И
НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург 2018

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических производств ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: **Останина Татьяна Николаевна**,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры технологии электрохимических производств ХТИ ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого президента России Б.Н. Ельцина»

Официальные оппоненты: **Соловьева Нина Дмитриевна**,
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств Энгельсского технологического института (филиала) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Гришенкова Ольга Владимировна,
кандидат химических наук, научный сотрудник
лаборатории электродных процессов
Института высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук

Ведущая организация: Институт металлургии Уральского отделения
Российской академии наук, г. Екатеринбург

Защита состоится «**17**» **октября 2018** года в **13⁰⁰** на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, направить по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.

E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru. Факс: +7(343)374-59-92.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН и на сайте ИВТЭ УрО РАН: http://www.ihte.uran.ru/?page_id=10018

Автореферат диссертации разослан «___» 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Порошки цинка находят широкое применение в различных отраслях промышленности, например, в химической энергетике при производстве химических источников тока (ХИТ), лакокрасочной промышленности в цинкнаполненных покрытиях, гидрометаллургии для очистки растворов от примесей методом цементации и в других сферах. В зависимости от назначения порошков они должны содержать частицы различного размера и формы. Для достижения высоких разрядных характеристик серебряно-цинковых биполярных батарей необходимы высокопористые цинковые электроды, которые изготавливают из порошков с высокой удельной поверхностью. Такие электроды позволяют снизить перенапряжение электродов ХИТ, сохраняя их производительность. При использовании порошков цинка, содержащих дендритные частицы, становится возможным уменьшение содержания пигмента в цинкнаполненных композиционных покрытиях при сохранении их защитных свойств.

Для производства порошков цинка используют различные методы. Преимуществами электролитического способа получения рыхлых осадков цинка является разветвленная дендритная форма частиц и возможность регулирования их размера путем изменения параметров электролиза. В зависимости от условий электроосаждения возможно образование широкого спектра структур, в том числе рыхлых и шероховатых осадков, высокопористых металлических пен.

Электрокристаллизация металла в форме рыхлого осадка возможна при наличии у поверхности электрода высокого уровня диффузионных ограничений по доставке разряжающихся ионов, поэтому несомненный интерес представляет собой изучение импульсных режимов электролиза, в ходе которых происходят периодические изменения концентрации разряжающихся ионов у поверхности электрода.

Основные характеристики металлических порошков формируются в процессе электролиза, поэтому большое значение имеет исследование динамики роста и разработка достоверных методов оценки площади поверхности и свойств рыхлого осадка непосредственно на электроде.

Актуальной проблемой является управление процессом электроосаждения для формирования рыхлых осадков металлов с заданными свойствами. Для решения этой задачи в настоящей работе исследованы процессы электроосаждения цинка в условиях стационарных и импульсных режимов тока и потенциала и предложены критерии, определяющие изменение свойств рыхлых осадков цинка.

Степень разработанности темы исследований

В настоящее время исследовано влияние состава раствора, величины тока или потенциала на динамику роста рыхлых осадков, морфологию частиц и технологические свойства получающихся порошков металлов. Установлено, что наряду с условиями, общими для всех процессов формирования рыхлых осадков, существенную

роль играет природа осаждаемого металла. Разработаны модели, позволяющие описать динамику роста рыхлых осадков и прогнозировать их свойства при постоянном токе или потенциале. Известны работы по исследованию влияния режимов импульсного электролиза в условиях, близких к предельному диффузионному току, на морфологию осадков ряда металлов. В большинстве работ время импульсов и пауз составляло доли секунды, что недостаточно для существенных изменений концентрации у поверхности электрода. В литературе отсутствуют данные по влиянию интенсивных (высокие значения токов) импульсных режимов на динамику роста рыхлых осадков и выход по току металла. Нет данных по изменению морфологии и свойств рыхлых осадков в процессе импульсного электролиза, что важно с точки зрения получения однородных по структуре рыхлых осадков в ходе длительного электролиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006, а также при финансовой поддержке Минобразования РФ в рамках базовой части государственного задания, проект №4.9514.2017/БЧ.

Цель работы

Установление количественных закономерностей формирования рыхлых осадков цинка в процессе стационарных и импульсных режимов электролиза.

Задачи исследования:

1. Разработать методику оценки площади поверхности рыхлых осадков *in situ* (без удаления с электрода).
2. Провести анализ изменения морфологии и физических свойств рыхлых осадков цинка при стационарных и импульсных режимах контроля тока и потенциала.
3. Оценить влияние водорода на процесс роста рыхлых осадков цинка.
4. Исследовать влияние параметров импульсного режима задания тока и потенциала на динамику роста и свойства рыхлых осадков цинка.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Обоснована возможность измерения *in situ* площади электрохимически активной поверхности и свойств рыхлого осадка металла с помощью электрохимических методов. Показано, что масштабным фактором, определяющим разрешающую способность метода измерения, является толщина диффузионного слоя.
2. Получено скейлинговое соотношение, которое позволило установить, что поверхность рыхлого осадка сохраняет фрактальные свойства вплоть до масштаба 10 нм. Определена фрактальная размерность рыхлых осадков цинка и меди.
3. Установлено, что при импульсном задании тока скорость роста осадка с течением времени уменьшается, что приводит к скачкообразному увеличению плотности вплоть до образования компактного металла (скорлупы) на поверхности рых-

лого осадка. При импульсном задании потенциала скорость роста постоянна, а плотность рыхлого осадка увеличивается монотонно в течение всего процесса.

4. Показано, что уменьшение скорости роста и изменение плотности рыхлых осадков цинка в импульсных режимах, по сравнению с электролизом при постоянном токе или потенциале, связано со снижением диффузионных ограничений вследствие периодических изменений концентрации разряжающихся ионов у поверхности и в глубине рыхлого осадка.

5. Предложены и обоснованы критерии, характеризующие влияние параметров импульсных режимов на морфологию и свойства рыхлых осадков цинка.

Практическая значимость работы

1. Разработана методика, позволяющая определять площадь электрохимически активной поверхности высокоразвитых пористых электродов *in situ* для оценки их эффективности.

2. Предложенные в работе критерии позволяют прогнозировать условия получения рыхлых осадков заданной структуры и свойств при интенсивных импульсных режимах электролиза.

Методология и методы исследования

Для решения поставленных задач были использованы современные электрохимические (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, хроноамперометрия и импедансная спектроскопия) и физические методы (метод БЭТ, волюмометрические измерения). Морфологию осадков изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика измерения площади электрохимически активной поверхности электрода с рыхлым осадком металла *in situ* методом хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии.

2. Экспериментальные зависимости изменения скорости роста осадка и дифференциального выхода по току цинка в процессе стационарных и импульсных режимов электролиза.

3. Закономерности изменения морфологии частиц, плотности и пористости рыхлых осадков цинка в процессе импульсного электролиза.

Личный вклад автора

Планирование и выполнение экспериментов, анализ и обработка полученных данных, подготовка научных публикаций. Постановка цели и задач исследований, обсуждение полученных результатов проведено автором совместно с научным руководителем. Микрофотографии частиц рыхлых осадков металлов были получены методом растровой электронной микроскопии аспирантом А. С. Фарленковым; в анализе микрофотографий принимал участие к.т.н. С. Л. Демаков. Обработку значе-

ний выхода по току цинка осуществляли методом интервального анализа совместно с сотрудником ИММ УрО РАН С. И. Кумковым.

Достоверность результатов обеспечивается применением сертифицированного оборудования, достоверных и аттестованных методик выполнения измерений, использованием математико-статистических методов для расчета погрешностей при оценке адекватности экспериментальных данных теоретическим положениям.

Апробация результатов и публикации

По материалам диссертации опубликовано **14** научных работ, в том числе **7** статей в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК, и зарубежных журналах, индексируемых в научных базах Scopus и Web of Science, **7** тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Результаты работы доложены и обсуждены на II Научно-технической конференции магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Химия в федеральных университетах» (Екатеринбург, 2014); IX Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев-2015» (Санкт-Петербург, 2015); X Международном Фрумкинском симпозиуме по электрохимии (Москва, 2015); IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и молодежной научной школой (Екатеринбург, 2016); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016); III Международной научной конференции молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (Энгельс, 2017); Первой Международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017).

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, основной части, включающей четыре главы, посвященные обзору литературных источников, методике эксперимента, изложению результатов и их обсуждению, заключения и списка литературы. Материал работы изложен на **133** страницах, содержит **60** рисунков, **8** таблиц и список литературы из **113** наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и защищаемые положения.

В **первой главе** проведен анализ литературных источников, содержащих результаты исследования электроосаждения рыхлых осадков в стационарных и импульсных режимах электроосаждения. Показано, что сведения о влиянии параметров импульсных режимов электролиза на свойства и морфологию рыхлых осадков металлов отсутствуют в научной литературе.

Во *второй главе* описаны основные методы исследования динамики электроосаждения рыхлых осадков, определения их физических свойств (удельной поверхности, плотности и пористости) и морфологии частиц. В качестве объекта исследования был выбран процесс получения рыхлых осадков цинка из цинкатного электролита (0,3 моль/л ZnO и 4 моль/л NaOH).

Диффузионные параметры восстановления цинкатных ионов (предельный диффузионный ток и коэффициент диффузии) определяли с помощью методов вольтамперометрии и хронопотенциометрии, используя электрохимические станции Solartron 1280C (Solartron Analytical) и ZiveSP5 (WonATech). Рабочий электрод штырькового типа был изготовлен из цинковой проволоки (Ц1) диаметром 2 мм и высотой 10 мм. Потенциал измеряли относительно неполяризованного цинкового электрода в исследуемом растворе.

Для оценки площади поверхности электрода с рыхлым осадком цинка использовали методы хронопотенциометрии при постоянном токе и импедансной спектроскопии. Импеданс измеряли в индифферентном растворе 0,5 моль/л Na₂SO₄ на гладком электроде и на электроде с рыхлым осадком с помощью электрохимического комплекса IM6 (Zahner Elektrik). Результаты импедансных измерений обрабатывали в программе ZView2.

Рыхлые осадки цинка получали в стационарных и импульсных режимах. Импульсные режимы представляли собой чередование импульсов постоянного тока (или потенциала) и пауз. Амплитуда импульсов была равна силе тока, превышающей предельный диффузионный ток на гладком электроде в 6 и 11 раз (коэффициент истощения $K_i = I / I_d$), или потенциалу (–0,38 В), соответствующему этому току. Время импульсов и пауз варьировали от 1 до 30 с.

В ходе эксперимента одновременно с электрохимическими измерениями проводили сбор выделяющегося газообразного водорода, рассчитывали выход по току водорода и металла, а с учетом последнего – массу выделившегося металла. Осуществляли видеонаблюдение за процессом роста рыхлого осадка с помощью видеокамеры Sony DSR-200SE. По видеозаписи определяли толщину слоя рыхлого осадка (или длину дендритов) в любой момент времени, рассчитывали объем осадка, а с учетом массы – его плотность и пористость. Исследования морфологии рыхлых осадков цинка были проведены на сканирующем электронном микроскопе Mira 3 LMU (Teskan, Чехия). Методом БЭТ определяли на анализаторе СОРБИ N 4.1 удельную поверхность порошка цинка в центре коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Погрешность экспериментов оценивали на основе дисперсии при проведении *n* параллельных опытов, применяя методику малых выборок с использованием коэффициента Стьюдента при уровне значимости 5 %.

В *третьей главе* обоснована возможность и описаны результаты измерения *in situ* площади поверхности рыхлых осадков методами хронопотенциометрии и

импедансной спектроскопии. Применимость методик апробирована при исследовании рыхлых осадков цинка, а также осадков меди. Осадки меди для этих целей получали из раствора 0,12 моль/л CuSO_4 и 1 моль/л H_2SO_4 .

Метод хронопотенциометрии. В случае обратимых процессов (восстановление меди из сульфатного электролита) произведение $i\sqrt{\tau}$ не зависит от плотности тока (i) и может быть описано уравнением Санда:

$$i\sqrt{\tau} = \frac{zFC_0\sqrt{\pi D_i}}{2} = A, \quad (1)$$

где z – число электронов; τ – переходное время; C_0 и D_i – концентрация и коэффициент диффузии разряжающихся ионов; F – постоянная Фарадея.

При осаждении цинка электродный процесс осложнен предшествующей химической реакцией, так как $i\sqrt{\tau}$ зависит от плотности тока (рис. 1). В этом случае применимо уравнение Гирста и Жульярда:

$$i\sqrt{\tau} = \frac{zFC_0\sqrt{\pi D_i}}{2} - \frac{\sqrt{\pi}}{2K\sqrt{k_1 + k_2}} i = A - B \cdot i. \quad (2)$$

где K – константа равновесия; k_1 и k_2 – скорости прямой и обратной реакций.

По хронопотенциограммам, полученным на гладких электродах с известной площадью поверхности, были определены постоянные A и B для меди и цинка, а также коэффициенты диффузии (табл. 1).

Таблица 1 – Коэффициенты диффузии и параметры уравнений (1–2)

Металл	Медь	Цинк
$A, \text{A} \cdot \text{c}^{1/2}/\text{M}^2$	$637,7 \pm 32$	1160 ± 57
$B, \text{c}^{1/2}$	–	$0,22 \pm 0,01$
$D_i, \text{M}^2/\text{c}$	$(7,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$	$(7,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-10}$

Анализ хронопотенциограмм (рис. 2), полученных на электроде с рыхлым осадком, позволил по величине τ определить площадь поверхности, на которой идет электрохимический процесс:

$$S_{\text{oc}} = \frac{I\sqrt{\tau}}{A}, \text{ – для осадка меди} \quad (3) \quad \text{и} \quad S_{\text{oc}} = \frac{I(\sqrt{\tau} + B)}{A} \text{ – для осадка цинка} \quad (4)$$

Рыхлые осадки меди и цинка получали при постоянном токе, затем снимали хронопотенциограммы и рассчитывали площадь поверхности рыхлых осадков (S_{oc}) по ур. (3) и (4).

Установлено, что с ростом тока и уменьшением переходного времени (рис. 3) величина S_{oc} , определяемая методом хронопотенциометрии, увеличивается. Данный факт связан с фрактальными свойствами поверхности рыхлого осадка.

Рыхлые осадки, получаемые при высоких токах, состоят из мелких дендритов, каждый из которых имеет фрактальное строение (рис. 4).

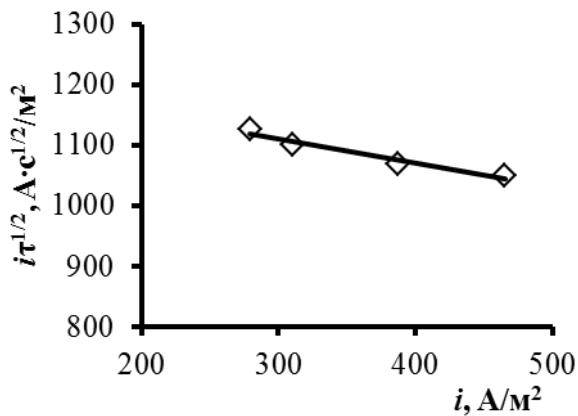


Рисунок 1 – Зависимость $i\sqrt{\tau}-i$ для гладкого цинкового электрода в цинкатоном растворе

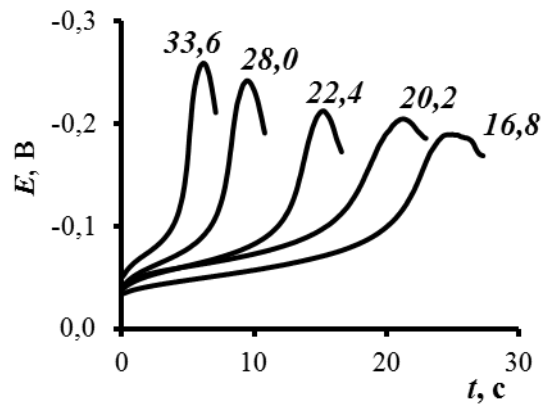


Рисунок 2 – Хронопотенциограммы на электроде с рыхлым осадком цинка. Время электролиза 5 минут при $K_i = 6$. Цифрами указаны значения тока (мА)

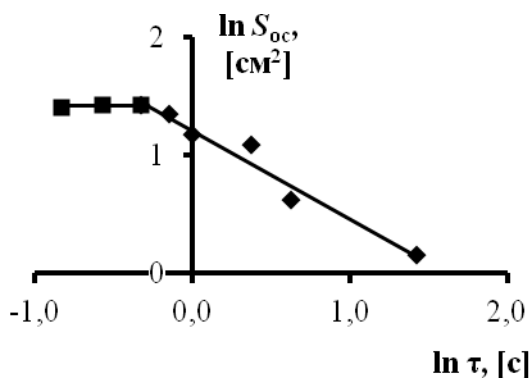


Рисунок 3 – Зависимость площади поверхности рыхлого осадка цинка от переходного времени. Условия электролиза: $K_i = 6$, время – 5 мин

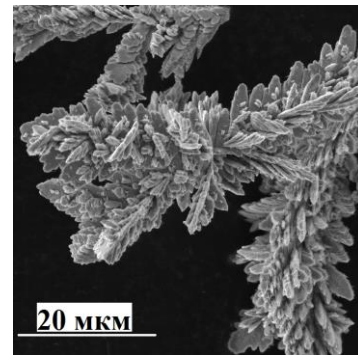


Рисунок 4 – Дендритная структура рыхлого осадка цинка, полученного при $K_i = 6$ за 20 минут электролиза

При изучении фрактальных поверхностей используют подход [1], в соответствии с которым поверхность зависит от масштаба измерения (δ):

$$S_{oc}(\delta) = N(\delta) \cdot \delta^d, \quad (5)$$

где $N(\delta)$ – количество клеток размером $\delta \times \delta$, покрывающих поверхность; d – топологическая размерность масштабного объекта. Количество клеток зависит от масштаба измерения и фрактальной размерности (D_f):

$$N(\delta) \sim \text{Const} / \delta^{D_f}. \quad (6)$$

С ростом тока электрохимический процесс проникает вглубь осадка, и, как следствие, становятся доступными для диффузии и для измерения все более мелкие детали рельефа высокоразвитой поверхности. В связи с этим в качестве масштабного фактора при измерении площади использовали эффективную толщину диффузионного слоя, которую определяли по величине τ :

$$\delta = 2\sqrt{\frac{\tau D_i}{\pi}}. \quad (7)$$

Получено скейлинговое соотношение, устанавливающее связь между измеряемой площадью поверхности и масштабным фактором:

$$\ln S_{oc} = \ln \text{const} + (d - D_f) \ln \delta. \quad (8)$$

Для осадков меди и цинка были получены линейные зависимости $\ln S_{oc} - \ln \delta$ (рис. 5). По угловому коэффициенту прямой в соответствии с ур. (8) была рассчитана фрактальная размерность D_f (табл. 2). Значения D_f находятся в интервале от 2,28 до 2,75, что свидетельствует о чрезвычайно развитой поверхности осадков. При увеличении силы тока ($Kи$) и времени, а также при переходе от осадков меди к осадкам цинка D_f возрастает (табл. 2), что связано с увеличением разветвленности частиц. Фрактальная размерность осадков цинка, состоящих из плоских дендритов, выше, чем у меди, для которой характерны трехмерные дендриты.

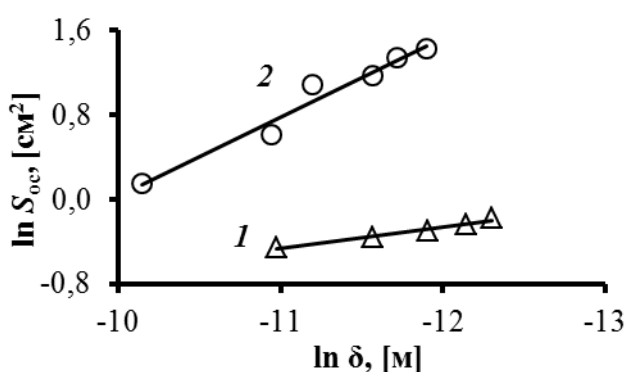


Рисунок 5 – Зависимости площади рыхлых осадков меди (1) и цинка (2) от толщины диффузионного слоя. Время получения осадков 5 мин при $Kи = 6$

Таблица 2 – Фрактальная размерность D_f рыхлых осадков меди и цинка

Металл	Фрактальная размерность D_f		
	0,5 мин		5 мин
	$Kи = 6$	$Kи = 11$	$Kи = 6$
Осадок меди	$2,28 \pm 0,03$	$2,41 \pm 0,03$	$2,34 \pm 0,03$
Осадок цинка	$2,60 \pm 0,04$	$2,65 \pm 0,03$	$2,75 \pm 0,07$

При больших токах в течение переходного времени происходит сглаживание поверхности, поэтому разрешение деталей рельефа, доступных для измерения методом хронопотенциометрии, имеет величину ~ 7 мкм (значение рассчитано по ур. (7) для τ , соответствующего точке пересечения двух участков на рис. 3).

Метод импедансной спектроскопии. При использовании метода импедансной спектроскопии площадь электрода с рыхлым осадком S_{oc} определяли по соотношению двойнослойной емкости электрода с осадком ($C_{дс}^{oc}$, Ф) и удельной емкости двойного слоя ($C_{дс}^{уд}$, Ф/см²):

$$S_{oc} = C_{дс}^{oc} / C_{дс}^{уд}. \quad (9)$$

Удельную емкость двойного слоя находили по двойнослойной емкости гладкого электрода ($C_{гл}$, Ф) с известной поверхностью ($S_{гл}$):

$$C_{дс}^{уд} = C_{гл} / S_{гл}. \quad (10)$$

Импеданс гладкого электрода моделировали с помощью эквивалентной схемы для идеально поляризуемого электрода с распределенной емкостью двойного слоя (рис. 6А). Для учета неоднородности в распределении емкости двойного слоя на шероховатой поверхности электрода использовали элемент постоянной фазы (CPE), импеданс которого (Z_{CPE}) равен:

$$Z_{CPE} = T_{CPE}^{-1} (j\omega)^{-p}, \quad (11)$$

где T_{CPE} – фактор пропорциональности, $[\Phi \cdot c^{p-1}] = [Om^{-1} c^p]$; p – экспоненциальный показатель, определяющий фазовое отклонение.

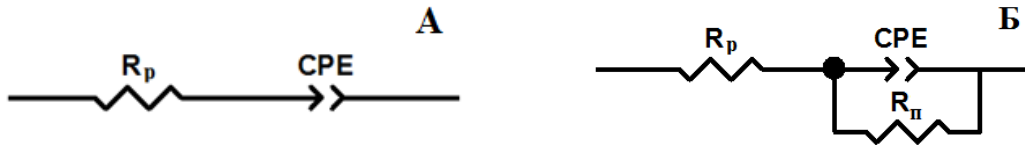


Рисунок 6 – Эквивалентные схемы, моделирующие импеданс идеально поляризуемого электрода с распределенной емкостью двойного слоя (А) и импеданс пористого электрода с фрактальной поверхностью с учетом «утечки» за счет протекания электродной реакции (Б): R_p – сопротивление раствора; CPE – элемент постоянной фазы; R_{ii} – сопротивление переноса заряда

Среднюю емкость двойного слоя (C_{dc} , Ф) рассчитывали по формуле [2]:

$$C_{dc} = T_{CPE}^{1/p} / R_p^{1-1/p}. \quad (12)$$

Для учета «утечки» за счет возможных электродных реакций в схему включали параллельно CPE сопротивление переноса заряда (R_{ii}) (рис. 6Б). Среднюю емкость двойного слоя оценивали по выражению [2]:

$$C_{dc} = T_{CPE}^{1/p} / (1/R_p + 1/R_{ii})^{1/p-1}. \quad (13)$$

Спектры импеданса снимали на гладких электродах и на электродах с осадком в области частот 1 Гц – 250 кГц (рис. 7). Рыхлые осадки цинка и меди получали в гальваностатических условиях ($K_i = 6$) в течение 0,5 и 5 мин.

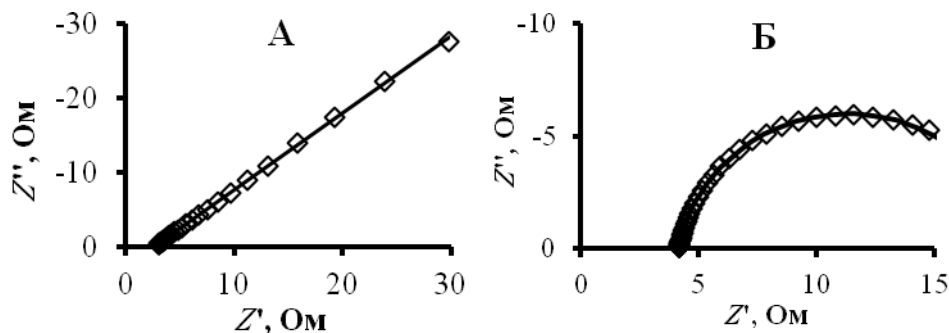


Рисунок 7 – Годографы импеданса гладкого цинкового электрода (А) и электрода с рыхлым осадком цинка (Б), полученным за 0,5 мин электролиза. Маркеры – эксперимент, линия – аппроксимация

Для сравнения было проведено определение удельной поверхности порошка цинка методом БЭТ. Причиной существенного различия между полученными результатами (табл. 4) является разрешающая способность метода, зависящая от физико-химического процесса, лежащего в его основе.

Таблица 3 – Значения параметров эквивалентных схем и удельной площади поверхности осадков цинка

Металл	t , мин	R_p , Ом	$R_{п}$, Ом	$T \cdot 10^3$, $\Phi \cdot c^{p-1}$	p	$C_{дс}^{oc}$ мкФ	$S_{уд}$, m^2/g
Медь	0,5	7,05	17,22	0,61	0,81	163	6,16
	5	5,97	1,58	32,08	0,53	1787	6,55
Цинк	0,5	4,14	14,40	0,39	0,88	164	7,12
	5	3,12	130,40	15,04	0,61	2428	5,89

Таблица 4 – Удельная поверхность рыхлого осадка и порошка цинка (время электролиза 10 минут, $K_i = 6$), определенная разными методами

Метод	Хронопотенциометрия	Импедансная спектроскопия	БЭТ
$S_{уд}$, m^2/g	$0,114 \pm 0,002$	$11,61 \pm 0,14$	$21,26 \pm 0,62$

Метод хронопотенциометрии позволяет определять электрохимически активную поверхность, доступную для диффузии при эффективной толщине диффузионного слоя порядка 10^{-6} м.

Величина площади поверхности, доступная для измерения методом импедансной спектроскопии, существенно больше, чем методом хронопотенциометрии. Это полностью укладывается в концепцию о влиянии масштабного фактора – эффективной толщины диффузионного слоя – на разрешающую способность метода. Эффективная толщина диффузионного слоя, соответствующая максимальной частоте 250 кГц, составляет $\delta = \sqrt{D_i / \omega} = \sqrt{7,0 \cdot 10^{-10} / (2 \cdot 3,14 \cdot 250000)} = 2,1 \cdot 10^{-8}$ м.

В соответствии со скейлинговым соотношением для рыхлого осадка цинка

$$\ln S_{oc} = (-7,445 \pm 0,794) + (-0,748 \pm 0,070) \ln \delta$$

и при эффективной толщине диффузионного слоя $\delta = 2,1 \cdot 10^{-8}$ м площадь поверхности рыхлого осадка равна $S_{oc} = 3,23 \cdot 10^{-2} m^2$. С учетом массы осадка прогнозируемая удельная поверхность составляет $(13,15 \pm 0,17) m^2/g$, что достаточно близко к величине, определенной импедансным методом (табл. 4).

Величину удельной поверхности ($S_{уд} = 22,98 m^2/g$), близкую к величине, определенной методом БЭТ, можно получить, используя масштабный размер $\delta = 10^{-8}$ м. Это означает, что поверхность рыхлого осадка сохраняет фрактальные свойства вплоть до масштаба 10 нм.

Четвертая глава посвящена изучению динамики роста и изменению физических свойств и морфологии рыхлых осадков цинка в процессе электролиза в условиях стационарных и импульсных режимов задания тока и потенциала.

На рис. 8 представлены экспериментальные зависимости толщины слоя рыхлого осадка от времени. По экспериментальным данным $y(t)$ и $V_{гZn}(t)$ рассчитывали дифференциальные значения физических свойств осадков, таких как плотность ρ_{oc}^d , пористость β_{oc}^d и удельная поверхность $S_{уд}^d$, которые позволили оценить изменение свойств рыхлого слоя по его толщине:

$$\rho_{oc}^d = \frac{\Delta m_{oc}}{\Delta V_{oc}}, \quad \beta_{oc}^d = 1 - \frac{\Delta m_{oc}}{\Delta V_{oc} \cdot \rho_{Zn}}, \quad S_{уд}^d = \frac{\Delta S_{oc}}{\Delta m_{oc}},$$

где Δm_{oc} , ΔV_{oc} и ΔS_{oc} – разность значений массы, габаритного объема и площади осадков, полученных за время t и $t + \Delta t_{oc}$; ρ_{Zn} – плотность компактного цинка.

При расчете массы рыхлого осадка (m_{oc}) количество электричества (Q), пропущенное за время электролиза, определяли методом численного интегрирования экспериментальных зависимостей $I-t$ через равные промежутки времени.

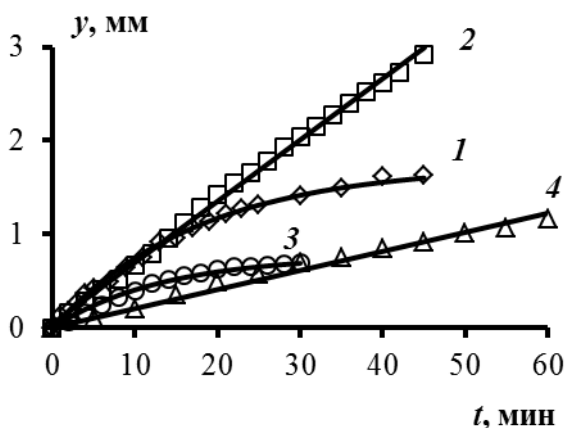


Рисунок 8 – Зависимость толщины рыхлого осадка от времени при разных режимах электролиза: 1 – гальваностатический ($K_i = 6$); 2 – потенциостатический ($E = -0,38$ В); 3 – импульсный режим задания тока (15/15, $K_i = 6$); 4 – импульсный режим задания потенциала (30/30, $E = -0,38$ В). В импульсных режимах время электролиза включает в себя продолжительность пауз

Для определения площади поверхности рыхлых осадков цинка *in situ*, полученных при разной продолжительности электролиза, использовали метод электрохимического импеданса.

Гальваностатический режим электролиза. В момент включения постоянного тока потенциал электрода резко смещается в область электроотрицательных значений (рис. 9). Поскольку заданный ток выше предельного диффузионного тока восстановления цинка, то значение потенциала электрода с рыхлым осадком определяется кинетическими параметрами разряда водорода. В отличие от металла, разряд ионов которого протекает на вершинах дендритов в условиях предельного сферического тока, восстановление водорода происходит на всей поверхности рыхлого осадка. По мере удлинения дендритов площадь электрохимически активной поверхности осадка увеличивается, что приводит к снижению плотности тока разряда водорода и смещению потенциала в область положительных значений (рис. 9).

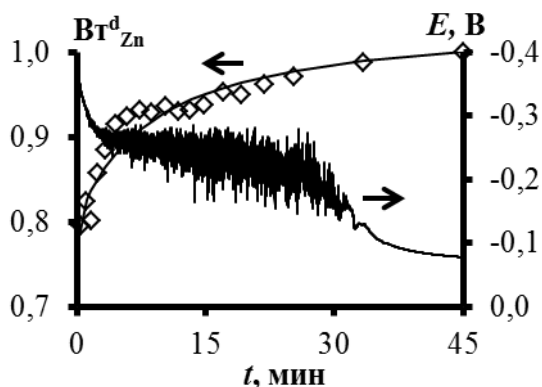


Рисунок 9 – Изменение потенциала и дифференциального выхода по току цинка во времени при осаждении цинка в гальваностатических условиях ($K_i = 6$)

Величина дифференциального выхода по току цинка Vt_{Zn}^d характеризует соотношение скоростей выделения цинка и водорода в конкретный момент времени. В процессе гальваностатического электролиза скорость выделения водорода уменьшается, а дифференциальный выход по току цинка увеличивается, приближаясь к $\sim 100\%$ по мере достижения потенциалов, соответствующих площадке предельного диффузионного тока цинка. Изменение дифференциального выхода по току во времени можно описать с помощью эмпирического уравнения (14):

$$Vt_{Zn}^d(t) = \frac{a + b \cdot t}{c + b \cdot t}, \quad (14)$$

где a, b, c – эмпирические коэффициенты.

Статистический анализ экспериментальных значений выхода по току цинка, который осуществляли как на основе стандартного метода наименьших квадратов (МНК), так и методом интервального анализа, позволил рассчитать коэффициенты: $a = 62,0$; $b = 0,33 \text{ с}^{-1}$; $c = 80,0$. Отношение параметров a и c равно $0,78$, что соответствует экспериментальным значениям выхода по току цинка в начальный момент времени:

$$\lim_{t \rightarrow 0} Vt^d(t) = a/c = 0,78 \quad (15)$$

При длительном электролизе ($t \rightarrow \infty$), в соответствии с ур. (14), $Vt_{Zn}^d \rightarrow 1$.

В период интенсивного удлинения дендритов (рис. 8, кривая 1) (15 минут) образуется осадок с низкой плотностью (рис. 10, линия 1а), которой соответствует очень высокая пористость (0,97). Существенное увеличение площади поверхности (восходящая ветвь кривой 1 на рис. 11) происходит как за счет увеличения толщины осадка, так и вследствие развития поверхности в его объеме.

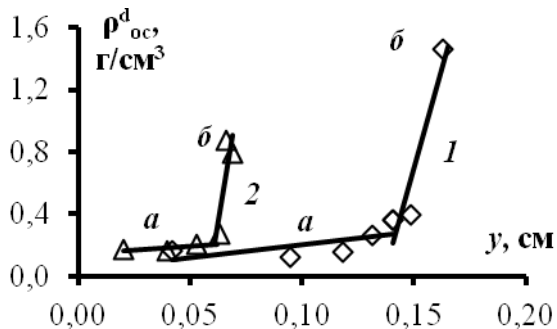


Рисунок 10 – Изменение дифференциальной плотности по толщине рыхлых осадков цинка, полученных в режимах контроля тока: 1 – постоянный ток ($Kи = 6$); 2 – импульсный режим (15/15, $Kи = 6$)

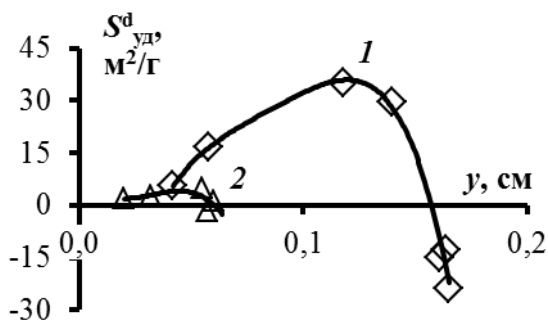


Рисунок 11 – Изменение дифференциальной удельной поверхности по толщине рыхлых осадков цинка, полученных в режимах контроля тока: 1 – постоянный ток ($Kи = 6$); 2 – импульсный режим (15/15, $Kи = 6$)

Через 30 минут, когда потенциал достигает значений, соответствующих началу площадки диффузионного тока ($-0,08 \text{ В}$), выделение водорода прекращается и

дендриты достигают предельной длины (рис. 8, кривая 1). С этого момента происходит увеличение диаметра вершин и слияние отдельных ветвей дендритов на поверхности фронта роста осадка, поэтому происходит резкий (примерно в 10 раз) скачок плотности (рис. 10, линия 1б), а дифференциальные значения удельной поверхности уменьшаются (рис. 11, ниспадающая часть кривой 1). Отрицательные значения $S_{уд}^d$ свидетельствуют о том, что на фронте роста осадка образуются крупные сферолиты и площадь, доступная для электрохимического процесса, уменьшается.

Импульсный режим задания тока. В импульсном режиме задания тока скорость роста дендритов меньше, чем в гальваностатическом (рис. 8, кривая 3). В начале каждого импульса (рис. 12) достигается переходное время, когда концентрация ионов цинка в приэлектродном слое падает до нуля. В первом импульсе поверхность гладкого электрода минимальна и переходное время достигается мгновенно. Увеличение поверхности приводит к уменьшению плотности тока, поэтому величина переходного времени возрастает (рис. 12Б). После переходного времени измеряемый потенциал достигает потенциала выделения водорода (верхние участки импульсов на рис. 12А, Б). При выделении и отрыве пузырьков водорода происходят колебания потенциала.

В период пауз происходит диффузия ионов цинка, не сопровождаемая разрядом. При этом полного выравнивания концентрации в слое осадка при выбранной продолжительности пауз не происходит. Это объясняет смещение потенциала рыхлого осадка, измеряемого в период пауз, в отрицательную сторону относительно равновесного потенциала электрода сравнения (рис. 12Б, нижняя часть кривой).

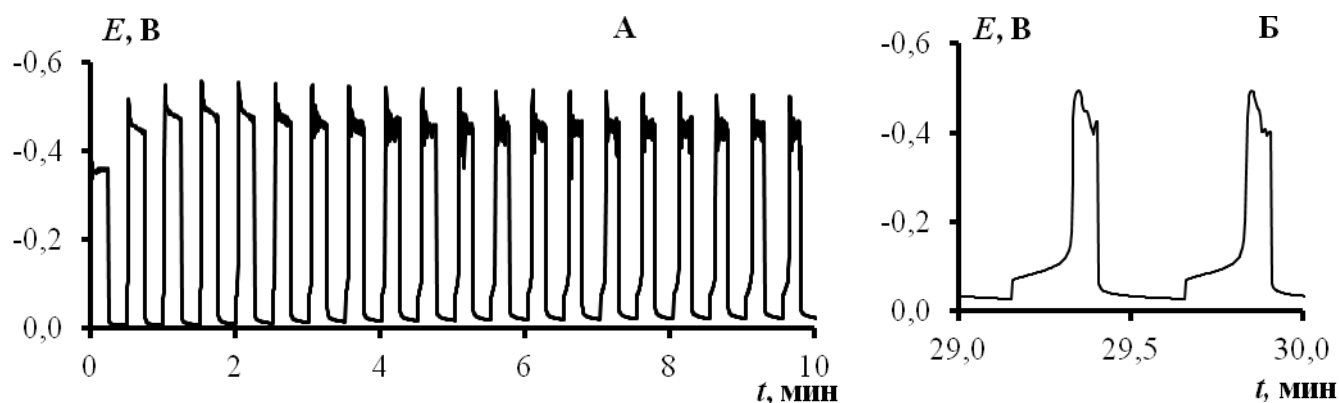


Рисунок 12 – Изменение потенциала в течение первых 10 минут (А) и в последние два периода (Б) в режиме импульсного задания тока (15/15, $K_i = 6$)

Концентрационные изменения, связанные с режимом поляризации, оказывают влияние на физические свойства осадка и морфологию частиц. Дендриты, сформировавшиеся в импульсном режиме, имеют более плотную структуру, по сравнению с дендритами при гальваностатическом электролизе. Это хорошо заметно по более раннему изменению плотности и удельной поверхности (соответственно, кривые 2 на рис. 10, 11), а также на фото частиц осадка (рис. 13). Значения плотности осадков,

полученных в импульсном режиме (рис. 10, линия 2а), немного больше, чем у осадков, полученных при постоянном токе (рис. 10, линия 1а). Существенное отличие состоит в том, что при использовании импульсного режима резкое увеличение плотности происходит раньше по времени и при малой толщине осадка ($\sim 0,6$ мм) (рис. 10, линия 2а). Изменение удельной поверхности почти в 10 раз меньше (рис. 11, кривая 2), чем у осадков, полученных при постоянном токе (рис. 11, кривая 1).

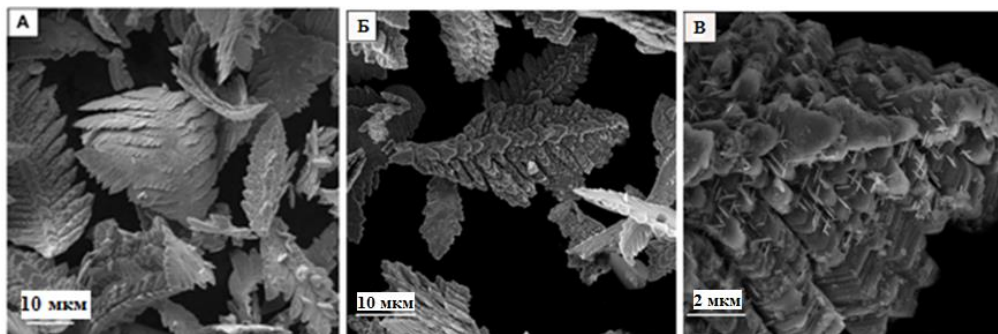


Рисунок 13 – Микрофотографии частиц цинка, полученных в условиях постоянного (Ки = 6) (А) и импульсного (15/15, Ки = 6) (Б, В) тока. Время осаждения 10 минут

В гальваностатическом режиме в начальный момент, когда плотность тока сохраняется высокой, происходит активный рост относительно небольшого количества кристаллитов. Результатом этого является образование дендритов с плоской кристаллографически ограниченной поверхностью (рис. 13А), у которых от центральной оси отходят противоположно направленные оси второго порядка. На микрофотографиях поверхности дендритов, полученных в импульсном режиме, наблюдаются лишь отдельные мелкие пластины (новые кристаллиты) (рис. 13Б, В), а процесс роста происходит в основном за счет утолщения уже существующих ветвей. Объем свободного пространства между ветвями уменьшается. Происходит эпитаксиальный рост граней в толщину по винтовым дислокациям с сохранением ровной поверхности грани.

Стационарный потенциал. В режиме задания постоянного потенциала в течение всего электролиза скорость удлинения дендритов (рис. 8, кривая 2) и выход по току цинка (~ 90 %) остаются постоянными. При включении постоянного потенциала наблюдался скачок тока до 50 мА, затем сила тока линейно увеличивалась во времени (рис. 14), что обусловлено сохранением постоянных диффузионных ограничений и плотности тока. При интенсивном развитии поверхности осадка это приводит к росту тока.

Малая плотность рыхлых осадков цинка, полученных в условиях задания постоянного потенциала, практически не меняется по всей толщине рыхлого слоя (рис. 15А, линия 1), как и высокая дифференциальная удельная поверхность (рис. 15Б, линия 1). Это означает, что в процессе продвижения фронта роста в объем

раствора не происходит ни утолщения, ни смыкания ветвей осадка, ни образования новых ветвей, вследствие отсутствия цинкатоных ионов в объеме осадка.

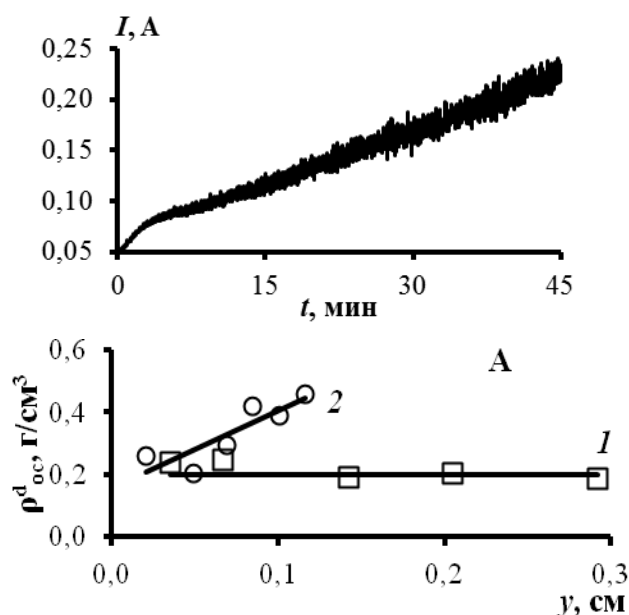


Рисунок 15 – Изменение дифференциальной плотности (А) и удельной поверхности (Б) по толщине рыхлых осадков цинка, полученных в режимах контроля потенциала: 1 – постоянный потенциал (–0,38 В); 2 – импульсный режим (30/30, –0,38 В)

Импульсный режим задания потенциала. Электроосаждение дендритов цинка в импульсном режиме потенциала протекало с постоянной, но меньшей скоростью (рис. 8, кривая 4), по сравнению с потенциостатическими условиями (рис. 8, кривая 2). Форма профиля тока в импульсе и следующей за ним паузе одинакова для всего времени электролиза (рис. 16). Вначале наблюдается пик, а затем площадка катодного тока.

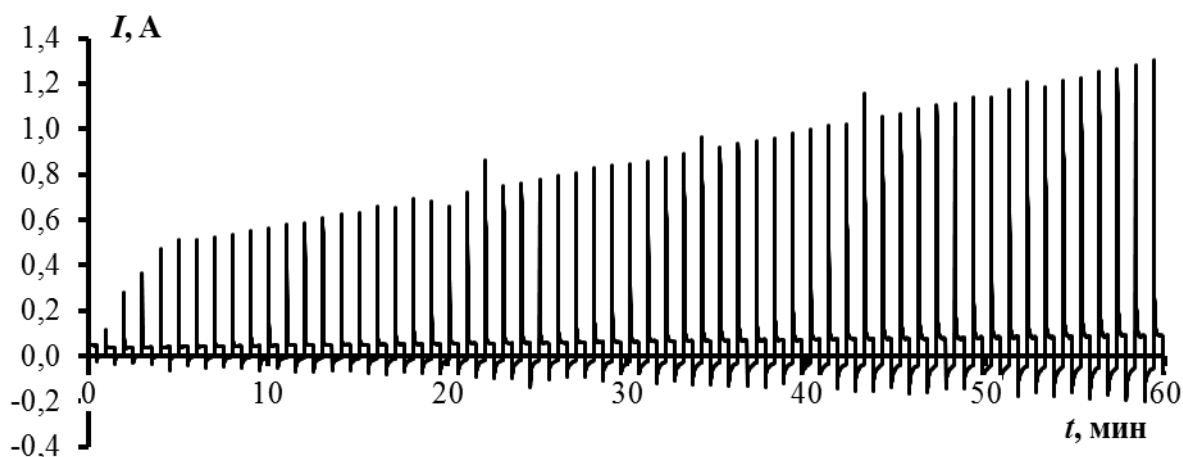
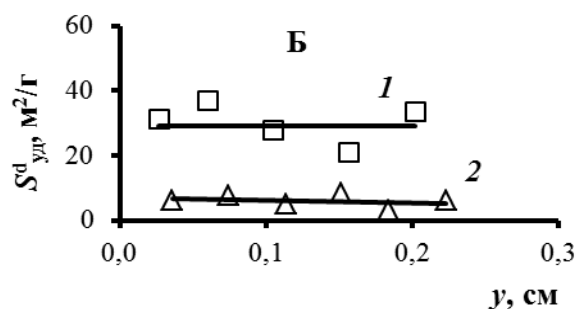


Рисунок 16 – Изменение силы тока в ходе импульсного задания потенциала (–0,38 В, 30/30). Катодный ток принят положительным

В период паузы на электроде протекает анодный процесс растворения металла, так как цепь не разрывается, а на электрод подается потенциал электрода сравнения, величина которого оказывается положительнее потенциала электрода с осадком. Обусловлено это как меньшей концентрацией разряжающихся ионов в при-

Рисунок 14 – Изменение силы тока во времени при осаждении цинка в потенциостатических условиях (–0,38 В)



электродном слое, по сравнению с объемом раствора, так и тем, что равновесный потенциал вершин дендритов малого радиуса кривизны отрицательнее плоской поверхности электрода сравнения. В процессе электролиза как катодный, так и анодный ток увеличиваются (рис. 16), поскольку растет площадь осадка.

Вследствие анодного растворения и диффузии в период пауз концентрация цинк-ионов в объеме осадка увеличивается, что приводит к меньшей скорости роста осадка в импульсном режиме (рис. 8, кривая 4) по сравнению с электролизом при постоянном потенциале и существенным отличиям физических свойств (рис. 15А, Б). В импульсном режиме осадок получается более плотный и менее пористый (рис. 15А). Со временем этот эффект усиливается, поэтому осадок уплотняется по толщине рыхлого слоя (рис. 15А, кривая 2). Величина удельной поверхности в несколько раз меньше, чем у осадка, полученного при постоянном потенциале (рис. 15Б). Отличия физических характеристик осадков, полученных в разных режимах задания потенциала, соотносятся с наблюдаемым изменением морфологии частиц (рис. 17).

Дендриты, образующиеся в потенциостатическом режиме, формируются из пластин с неровными краями и имеют ажурную форму (рис. 17А). При большом увеличении четко прослеживается образование новых кристаллитов пластинчатой формы даже на исходно плоских гранях (рис. 17Б). В импульсном режиме рост дендритов происходит в основном за счет утолщения уже образовавшихся ветвей путем кристаллизации по винтовой дислокации. Это приводит к формированию массивных дендритов с четкой кристаллографической огранкой (рис. 17В).

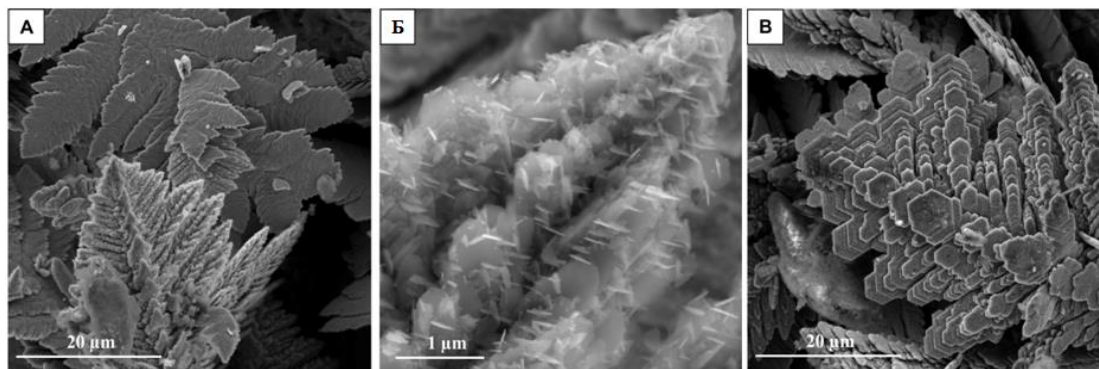


Рисунок 17 – Микрофотографии частиц цинка, полученных в условиях постоянного ($-0,38$ В) (А, Б) и импульсного (30/30, $-0,38$ В) (В) потенциала. Время осаждения 10 мин

Влияние параметров импульсных режимов на динамику роста и свойства рыхлых осадков цинка.

При исследовании влияния параметров режима импульсного тока на процесс электроосаждения и свойства рыхлых осадков цинка время импульса $\tau_{\text{имп}}$ и паузы $\tau_{\text{п}}$ варьировали в диапазоне 1–15 с (табл. 5).

Показано, что в качестве критерия, характеризующего изменение физических свойств осадков в режимах импульсного тока, можно использовать параметр

$k = \tau_{\text{имп}} / \tau$, равный отношению времени импульса к переходному времени, в течение которого не происходит образования новых дендритов. Условием кристаллизации на электроде рыхлых осадков металлов является использование импульсных режимов, для которых $k > 1$. При задаваемом токе величина τ на гладком электроде составляла 0,9 с. Рассчитанные значения k приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Условия импульсного режима задания тока

Параметр	Режимы при $\tau_{\text{п}} = \text{const}$			$\tau_{\text{имп}} = \tau_{\text{п}}$	Режимы при $\tau_{\text{имп}} = \text{const}$					
	$\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$	1/15	3/15		10/15	15/15	15/10	15/5	15/3	15/1
k		1,1	3,3	11,1	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7

Параметр k снижается при уменьшении $\tau_{\text{имп}}$. При этом сокращается время роста рыхлого осадка в каждом импульсе, что способствует повышению плотности осадка при $Q = \text{const}$ (рис. 18) и изменению морфологии отдельных частиц (рис. 19). При малом времени импульса (3 с) осадок представляет собой пакеты пластин, расположенных под углом друг к другу (рис. 19А), а при 15 с размер ветвей дендритов уменьшается, и образуются высокоразвитые дендритные структуры (рис. 19Б). Сохранение низкой плотности рыхлых осадков, несмотря на изменение времени паузы ($k = 16,7$), связано с интенсивным удлинением дендритов.

Следует заметить, что параметр k позволяет также объяснить изменения физических свойств осадков в процессе электролиза, так как зависит не только от параметров импульсного режима ($\tau_{\text{имп}}$), но и от переходного времени (τ), которое увеличивается из-за развития поверхности рыхлого осадка. Уменьшение k одновременно с диффузией во время пауз способствует замедлению скорости роста осадка во времени и увеличению плотности по толщине рыхлого слоя.

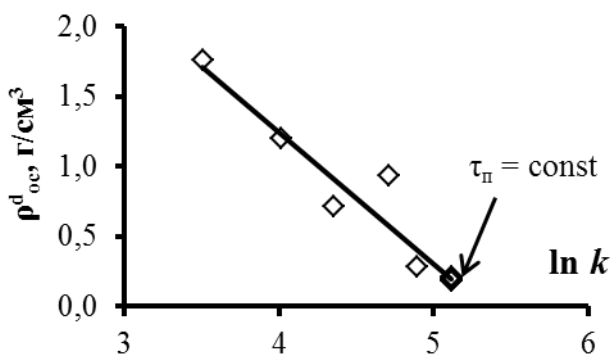


Рисунок 18 – Зависимость дифференциальной плотности рыхлых осадков цинка от $\ln k$ при $Q = 30$ Кл

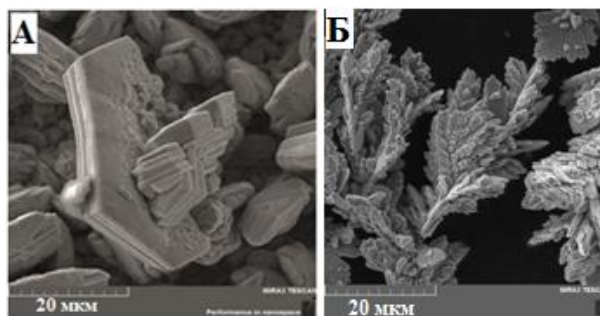


Рисунок 19 – Морфология рыхлых осадков цинка, полученных в режимах импульсного тока: 3/15 (а) и 15/15 (б). $Q = 30$ Кл

При исследовании влияния параметров импульсного режима задания потенциала на процесс электроосаждения и свойства рыхлых осадков цинка $\tau_{\text{имп}}$ и $\tau_{\text{п}}$ варьировали в диапазоне 1–30 с (табл. 6).

Таблица 6 – Условия импульсного режима задания потенциала

Параметр	Режимы при $\tau_{\text{п}} = \text{const}$			$\tau_{\text{имп}} = \tau_{\text{п}}$		Режимы при $\tau_{\text{имп}} = \text{const}$		
	1/30	10/30	20/30	30/30	1/1	30/20	30/10	30/1
$\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$								

В качестве критерия, характеризующего изменение физических свойств осадков в режимах импульсного потенциала, использовали параметр $\theta = Q_{\text{имп, к}} / Q_{\text{п, а}}$, представляющий собой отношение катодного количества электричества в импульсе ($Q_{\text{имп, к}}$) к анодному в паузе ($Q_{\text{п, а}}$). Если $\theta > 1$, то на электроде при задании потенциалов, более электроотрицательных, чем потенциалы площадки предельного тока, образуется рыхлый осадок. Кроме того, чем больше θ , тем более тонкие разветвленные дендриты образуются, что приводит к уменьшению плотности рыхлого осадка. Параметр θ позволяет объяснить влияние на физические свойства рыхлых осадков как параметров импульсных режимов, так и продолжительности электролиза.

В начале процесса импульсного электролиза величина параметра θ уменьшается во времени, что связано с ростом анодного тока в период пауз, а затем принимает постоянное значение (рис. 20). Данный факт согласуется с увеличением плотности по толщине рыхлых осадков (рис. 21А, Б).

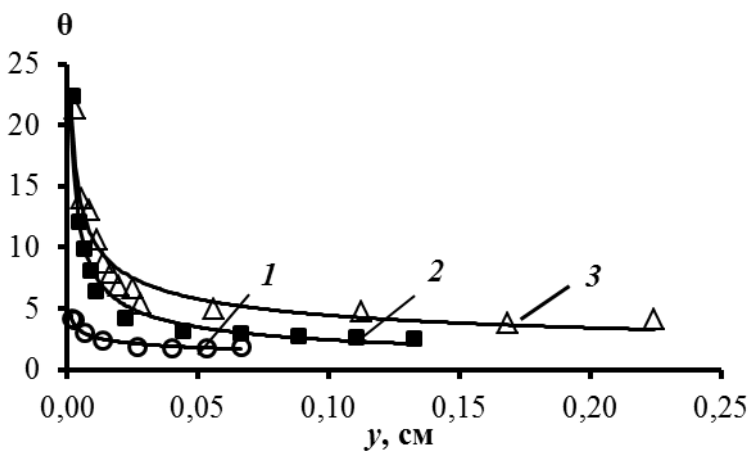


Рисунок 20 – Изменение параметра θ по мере роста осадка при разном соотношении $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}}$:
1 – 10/30; 2 – 30/30; 3 – 30/10

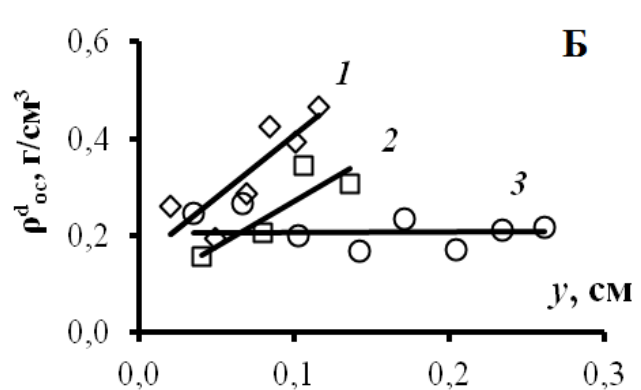
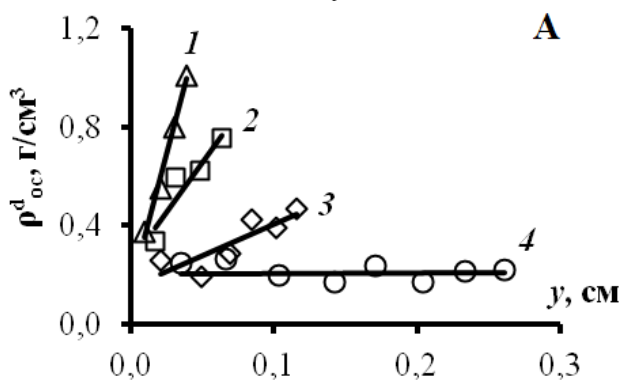


Рисунок 21 – Изменение дифференциальной плотности осадков по толщине рыхлого слоя при разной длительности импульса (А) и паузы (Б):

А: 1 – $\tau_{\text{имп}}/\tau_{\text{п}} = 10/30$; 2 – 20/30; 3 – 30/30; 4 – потенциостатический режим

Б: 1 – 30/30; 2 – 30/20; 3 – потенциостатический режим

С уменьшением $\tau_{\text{имп}}$ (при $\tau_{\text{п}} = \text{const}$) от 30 до 10 с значение параметра θ снижается (рис. 20) и плотность осадков увеличивается (рис. 21А). Это связано с сокращением времени роста рыхлого осадка и уменьшением катодного тока при постоянном количестве цинка, растворившегося за время паузы.

Сокращение $\tau_{\text{п}}$ от 30 до 10 с при $\tau_{\text{имп}} = \text{const}$ способствует уменьшению количества электричества на растворение цинка, что приводит к увеличению параметра θ (рис. 20) и образованию рыхлых осадков малой плотности (рис. 21Б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе теоретических и экспериментальных исследований установлены количественные закономерности формирования рыхлых осадков цинка в процессе стационарных и импульсных режимов электролиза.

Основные научные и прикладные результаты работы заключаются в следующем:

1. Получены данные об изменении плотности, пористости и удельной поверхности по толщине рыхлых осадков цинка в процессе их роста. При контроле тока скорость роста снижается и после завершения периода активного удлинения осадка происходит скачкообразное увеличение дифференциальных значений плотности (от 0,18 до 1,5 г/см³) и уменьшение удельной поверхности. В режиме импульсного потенциала скорость роста остается постоянной, а плотность рыхлого осадка увеличивается монотонно в течение всего процесса.

2. Установлено, что при использовании импульсных режимов тока скорость удлинения и время активного роста рыхлых осадков цинка уменьшаются, по сравнению с гальваностатическим электролизом, вследствие диффузии разряжающихся ионов из объема раствора в глубину рыхлого осадка в период пауз. Это обуславливает снижение удельной поверхности примерно в 9 раз, по сравнению с гальваностатическим режимом.

3. Показано, что уменьшение скорости роста, повышение плотности и изменение морфологии рыхлых осадков цинка в импульсном режиме задания потенциала, по сравнению со стационарным электролизом, обусловлено анодным растворением в период пауз вершин дендритов с высокой кривизной.

4. В условиях кристаллизации на электроде рыхлых осадков цинка величина потенциала электрода определяется процессом восстановления водорода. Показано, что увеличение электрохимически активной поверхности рыхлого осадка приводит к снижению плотности тока выделения водорода, следствием чего является постепенное смещение потенциала в область положительных значений и увеличение дифференциального выхода по току цинка от 0,78 до величины, близкой к 1.

5. Предложены критерии, позволяющие прогнозировать условия получения рыхлых осадков разной морфологии и свойств: в режиме задания тока параметр k , равный отношению времени импульса к переходному времени, и при контроле по-

тенциала – параметр θ , представляющий собой отношение катодного количества электричества в импульсе к анодному в паузе.

6. Обоснована возможность измерения *in situ* площади электрохимически активной поверхности рыхлых осадков металлов с помощью методов хронопотенциометрии при постоянном токе и импедансной спектроскопии. Показано, что результаты измерения площади поверхности зависят от разрешающей способности метода, которая определяется толщиной диффузионного слоя, выступающей в роли масштабного фактора. Методы могут быть использованы для определения фрактальной размерности проводящих материалов любой природы.

7. Определена фрактальная размерность рыхлых осадков цинка и меди. Получено скейлинговое соотношение, которое позволило установить, что поверхность рыхлого осадка сохраняет фрактальные свойства вплоть до масштаба 10 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.х.н. Останиной Т. Н. за постоянное внимание и действенную помощь в работе над диссертацией и при решении организационных вопросов, а также д.х.н. Рудому В.М. за участие в обсуждении результатов. Автор выражает искреннюю признательность всем соавторам статей, вошедших в перечень научных публикаций, составляющих основу диссертационной работы.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мандельброт, Б. Фрактальная геометрия природы. – М.: Институт компьютерных исследований, 2002. – 656 с.

2. Brug, G. J. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element / G.J. Brug, A.L.G. v. d. Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters // J. Electroanal. Chem. – 1984. – V. 176; № 1–2. – P. 275–295.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:

1. Останина, Т.Н. Влияние состава электролита на электрокристаллизацию дендритных осадков цинка / Останина Т.Н., Патрушев А.В., Рудой В.М., Верещагина А.В., **Никитин В.С.**, Фарленков А.С. // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2014. – № 27 (53). – С. 22-27.

2. **Никитин, В.С.** Оценка структурных особенностей дендритных осадков металлов с помощью метода хронопотенциометрии / Никитин В.С., Останина Т.Н., Долматова Е.А., Трофимов А.А., Рудой В.М., Патрушев А.В., Даринцева А.Б. // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19; № 9. – С. 19-22.

3. Останина, Т.Н. Влияние параметров импульсного электролиза на концентрационные изменения в объеме рыхлого осадка и его свойства / Останина Т.Н., Рудой В.М., **Никитин В.С.**, Даринцева А.Б., Останин Н.И. // Изв. Академии наук. Серия химическая. – 2017. – Т. 66; № 8. – С. 1433-1438.

4. **Никитин, В.С.** Влияние параметров режима импульсного потенциала на концентрационные изменения в объеме рыхлого осадка цинка и его свойства / Никитин В.С., Останина Т.Н., Рудой В.М. // *Электрохимия*. – 2018. – Т. 54; № 9. В печати.

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science:

1. Ostanina, T.N. Determination of the surface of dendritic electrolytic zinc powders and evaluation of its fractal dimension / T.N. Ostanina, V.M. Rudoi, **V.S. Nikitin**, A.B. Darintseva, O.L. Zalesova, N.M. Porotnikova // *Russ. J. Non Ferr. Met.* – 2016. – V. 57; № 1. – P. 47-51.

2. Ostanina, T.N. Change in the physical characteristics of the dendritic zinc deposits in the stationary and pulsating electrolysis / T.N. Ostanina, V.M. Rudoy, **V.S. Nikitin**, A.B. Darintseva, S.L. Demakov // *J. Electroanal. Chem.* – 2017. – V. 784. – P. 13-24.

3. **Nikitin, V.S.** Determination of the surface area of loose metal deposits by impedance spectroscopy / V.S. Nikitin, V.M. Rudoi, T.N. Ostanina, E.A. Dolmatova // *J. Anal. Chem.* – 2017. – V. 72; № 4. – P. 390-395.

Другие публикации:

1. **Nikitin, V.S.** Electrocrystallization of dendritic zinc deposits under pulsating and constant potential / Nikitin V.S., Ostanina T.N. // *Book of abstracts. IX International conference of young scientists on chemistry «Mendeleev-2015»*. – Saint-Petersburg, 2015. – P. 99.

2. **Nikitin, V.S.** Investigation of processes at formation of dispergated zinc particles / V.S. Nikitin, V.M. Rudoy, T.N. Ostanina, V.Y. Kuznetsov // *10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry: Abstracts*. – Moscow, 2015. – P. 109.

3. **Никитин, В.С.** Динамика электрокристаллизации дендритных осадков цинка в гальваностатическом и потенциостатическом режимах / В.С. Никитин, Т.Н. Останина, В.М. Рудой, А.С. Фарленков // *Chimica Techno Acta*. – 2015. – Том. 2; № 3. – С. 208-212.

4. **Никитин, В.С.** Оценка структурных особенностей дендритных осадков металлов с помощью метода хронопотенциометрии / Никитин В.С., Останина Т.Н., Долматова Е.А. // *Тезисы докладов IX Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа с международным участием и Молодежной научной школой*. – Екатеринбург: АХУ УрО РАН, 2016. – С. 135.

5. Останина, Т.Н. Влияние параметров импульсного электролиза на концентрационные изменения в объеме рыхлого осадка и его свойства / Останина Т.Н., Рудой В.М., **Никитин В.С.**, Даринцева А.Б., Останин Н.И. // *XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*. В 5 т. Т. 3 : тез. докл. – Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016. – С. 376.

6. **Никитин, В.С.** Получение наноструктурированных высокопористых материалов в нестационарных режимах электролиза / Никитин В.С., Останина Т.Н. // *Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов: сборник материалов III Международной научной конференции молодых ученых. Энгельс, 25-28 апреля 2017 г.* Т. 1. – Саратов: ГАУ ДПО «СОИРО», 2017. – С. 177-180.

7. **Никитин, В.С.** Effect of parameters of pulse potential mode on concentration changes in volume of loose deposit and its properties / В.С. Никитин, Т.Н. Останина, В.М. Рудой // *Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов): сборник докладов*. – Екатеринбург: ООО «Издательский дом «Ажур», 2017. – С. 24-27.