

Катодное модифицирование поверхности титана в хитозан-содержащих растворах молибдат-фосфатного электролита

С. С. Попова, О. Г. Коваленко, В. В. Курчавова, К. А. Белоусов

Исследовано влияние добавок хитозана на электрохимическое поведение титана в водных кислых фосфат-молибдатных растворах в потенциостатическом режиме. Установлено образование на поверхности титана композиционной пленки, состав, структура и свойства которой зависят от концентрации молибдата натрия и хитозана в растворе. Показано определяющее влияние на структуру пленки продуктов восстановления молибдат – ионов.

Ключевые слова: биополимер, хитозан, молибдат, фосфат, титан, электроосаждение, пленки.

The influence of chitosan's additions upon electrochemical behaviour of titan in acid aqueous phosphate molybdate solutions in potential-static regime is analysed. The formation of composite film on the surface of titan, which composition, structure and characteristics depend upon sodium and chitosan molybdate concentration in solution is established. The determinant influence upon structure of products' film of molybdate-ions reconstruction is shown.

Key words: biopolymer chitosan, molybdate, phosphate, titanium, electrodeposition, the films.

Введение

Большой научный и практический интерес представляет биополимер хитозан [1,2] и его способность к волокну- и пленкообразованию [3, 4]. Хитозан растворим в серной, азотной, фосфорной кислотах, а также в уксусной и других органических кислотах [2], обладает высокой способностью к химической модификации [5], благодаря наличию реактивных amino- и гидроксильных групп связывает переходные металлы в хелатные комплексы. Пленки из хитозана выгодно отличаются своей прочностью, однородностью, они не хрупки и оптически прозрачны. При модифицировании активированным углем возрастают его сорбционные свойства [5,6].

Пленки из хитозана могут найти применение в медицине [7], биологии, электротехнике, в производстве новых катализаторов [8], электролитических конденсаторов и других электрохимических устройств [9, 10]. Одно из перспективных направлений формирования композиционных пленок на основе хитозана — электрохимическое модифицирование электро-

проводящей подложки [6] в растворе хитозана в потенциостатическом режиме.

Выбор титана в качестве электрода и молибдата натрия и фосфатной кислоты в качестве основных модифицирующих компонентов электролита обусловлен тем, что оксиды титана и молибдена (TiO_2 , MoO_3) широко известны как катодные материалы для химических источников тока и электролитических конденсаторов [9, 10].

В растворах системы хитозан – молибдат натрия – фосфорная кислота, помимо полимерных молекул хитозана, присутствуют полимерные анионы фосфорной и молибденовой кислот, обладающие адсорбционной активностью. Электролиз таких растворов должен сопровождаться образованием на титане, помимо пленки хитозана, пленки двойных фосфат-молибдатов титана и натрия волокнообразной структуры [11]. Электровосстановление полимолибдат-ионов лежит в той области потенциалов [12], где на поверхности титана в водных растворах возможно присутствие на поверхности оксидов титана состава Ti_nO_{2n-1} ($n = 2 \dots 10$) или $Ti_x \blacksquare_{1-x} O_z \square_{1-z} =$

= TiO_y, где $y = z/x$, □ и ■ — структурные вакансии О- и Ti-подрешеток [13]. Содержание вакансий в подрешетках титана и кислорода даже в монооксиде титана 16,7 ат.%. Монооксид титана способен оказывать значительное влияние на процесс модифицирования титана металлами переменной валентности.

Цель настоящей работы — исследование электрохимического поведения титанового электрода в растворе органоминеральной системы хитозан – молибдат натрия – фосфорная кислота.

Экспериментальная часть

Исследуемый электрод изготавливали из титановой пластины с рабочей поверхностью 1 см². Подготовку поверхности образцов перед экспериментом осуществляли согласно методике, изложенной в [14].

Обработку титанового электрода вели в потенциостатическом режиме при потенциале $E = -2,7$ В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения) в течение 30 мин, когда возможно электрохимическое внедрение натрия в титан через формирующийся композиционный слой из хитозана и полифосфат-молибдата [15].

Концентрацию хитозана варьировали от 0,0018 до 0,0034 моль/л. Хитозан представляет собой чешуйки размером от 0,1 до 3,0 мм. Его молекулярная масса — 120 кДа, степень деацетилирования — 92%, массовая доля влаги — 8%, массовая доля минеральных веществ — 1,2%; массовая доля токсичных элементов не превышала, в мг/кг: Hg — 0,005; As — 0,01; Pb — 0,5; Cd — 0,03, что в 2,5 раза ниже допустимого по гигиеническому нормативу [16].

Содержание Na₂MoO₄ в растворе составляло от 0,001 до 0,1 моль/л, H₃PO₄ — 1 моль/л. Выбор концентрации фосфорной кислоты обусловлен данными по плотности, вязкости и удельной электропроводности и данными о том, что при достижении концентрации 10% активной протонированной частицей является катион H₄PO₄⁺ [17].

Присутствующие в растворе протонированные катионы H₄PO₄⁺, участвуют в образовании поли-

мерных гетероядерных образований с полимолибдато-ионами и формировании полиэлектролитной структуры. В диапазоне концентраций H₃PO₄ от 10 до 60 % (табл. 1) удельная электропроводность растворов H₃PO₄ возрастает при температуре 20 °С от 85 до 232 мкСм/см, но при этом резко возрастает динамическая вязкость (от 0,0235 до 0,1689 Па·с) и плотность растворов (от 1,093 до 1,430 г/см³).

Методика приготовления электрода сравнения состояла в следующем. Стандартный хлорсеребряный электрод (ХСЭ) многократно промывали бидистиллированной водой, сушили при температуре 105°С и помещали в сосуд с насыщенным раствором КСl на 1 – 3 суток, $E_{Ag/Ag^+} = +0,201$ В. В качестве промежуточного сосуда использовали стеклянный мостик, заполненный агаром. Приготовление насыщенного раствора КСl осуществляли по следующей методике: в 0,5 л дистиллированной воды растворяли соль КСl при температуре 60°С до появления осадка соли. Затем полученный раствор нагревали до 90°С и остужали. Полученным раствором заполняли стандартный ХСЭ.

Для заполнения стеклянного мостика агар готовили следующим образом: на 100 мл дистиллированной воды 12 г агара 4 г КСl нагревали на плитке, затем с помощью груши заполняли стеклянный мост. По другой методике: использовали насыщенный раствор КСl объемом 100 мл и 2 г агара.

Временную зависимость плотности тока анализировали в координатах $i - t^{1/2}$. Это позволило определить диффузионную константу $k = \Delta i / \Delta(t^{1/2})$ и плотность тока разряда $i(0)$ молибдата натрия на титановом электроде, а также оценить влияние H₃PO₄ и хитозана на характер изменения плотности тока во времени и их роль в процессе пленкообразования.

С целью определения влияния каждого из компонентов раствора на характер электрохимического поведения титана его поверхность подвергли электрохимической обработке последовательно в растворах Na₂MoO₄, его смеси с H₃PO₄ и в растворе состава Na₂MoO₄ + H₃PO₄ + хитозан.

О состоянии поверхности судили по бестоковому потенциалу до и после поляризации, а также по

Таблица 1

Физико-химические свойства растворов фосфорной кислоты (H₃PO₄)

Концентрация H ₃ PO ₄ , %	Плотность, ρ, г/см ³	Вязкость			Электропроводность, χ, мкСм·см ⁻¹
		Время, t, с	кинетическая, ν, м ² /с	динамическая, η, 10 ⁻¹ , Па·с	
10	1,093	2,21	0,021	0,0235	85,1
20	1,172	3,22	0,031	0,0368	159,1
30	1,243	4,42	0,043	0,0535	200,9
40	1,325	7,01	0,068	0,0906	212,6
50	1,365	8,52	0,083	0,1134	220,2
60	1,430	12,11	0,118	0,1689	231,6

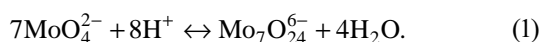
результатам анализа методом оптической микроскопии. При исследовании морфологии поверхности электрохимическую обработку титана проводили не только при $E_k = -2,7$ В в течение 30 мин, но и в потенциодинамическом режиме с возрастающей скоростью развертки потенциала от 4 до 80 мВ/с в диапазоне потенциалов от $E_{6/м} -1,5$ до -3 В с целью создания более толстого, равномерно распределенного на поверхности слоя продукта.

Кроме того, определяли краевой угол смачивания по общепринятой методике [18], коэффициент трения и микротвердость.

Статистическую обработку вели по усредненным значениям результатов измерений 3–6 параллельных опытов по известным методикам [19].

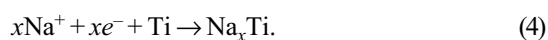
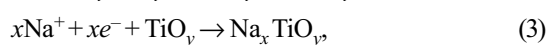
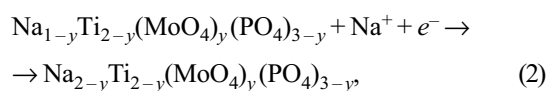
Результаты и их обсуждение

Электродный процесс в области потенциалов от $E_{6/т}$ до $-1,5$ В протекает с низкой скоростью и сопровождается выделением водорода [12, 20]. Выход по току для реакции электровосстановления молибдат-ионов зависит не только от рН и плотности тока, но и от времени электролиза. Особенности поведения молибдат-ионов обусловлены тем, что в растворе имеет место равновесие [5]



При рН = 3 преобладают гептамолибдат-ионы; при рН = 9 — мономолибдат-ионы; при рН = 6 — и те, и другие. С введением фосфорной кислоты в растворе должны преобладать ионы $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, в которых молибден находится в октаэдрическом окружении с высоким положительным зарядом на центральном атоме: в $\text{MoO}_{42-} +1$, в $\text{MoO}_3 +1,56$. Это значительно облегчает его электрохимическую адсорбцию и встраивание продуктов восстановления в кристаллическую решетку поверхностного слоя на Тi-катоде. Согласно [6], с введением фосфорной кислоты в растворе возможно образование молибдат-фосфатов щелочного металла (натрия), которые в кристаллическом состоянии, являются твердыми растворами замещения $\text{Na}_{1-y}\text{Me}^{\text{IV}}_2(\text{MoO}_4)_y(\text{PO}_4)_{3-y}$ в области $0 \leq y \leq 0,6$. Эта область составов обусловлена размером щелочного катиона и существенным различием длин связей молибден-кислород и фосфор-кислород.

Такие слои должны обеспечивать высокую скорость переноса катионов щелочного металла вглубь к границе с металлом электрода. Процессу внедрения ионов натрия в титан должна предшествовать реакция интеркалирования ионов Na^+ в образующиеся поверхностные слои фосфат-молибдатов титана, например по уравнению



Образование Na-фазы на поверхности пограничного слоя ведет к расширению межслоевого пространства и облегчает процесс диффузии катионов из раствора в твердую фазу. Анализ морфологии поверхности электрода в условиях поляризации показал, что определенную роль в формировании поверхностного слоя продуктов играет адсорбция полимолибдат-ионов: электрод покрывается волокнами полимолибдатов, толщина которых возрастает при наложении на потенциостатический режим обработки воздействия в потенциодинамическом режиме. С введением хитозана поверхностный слой становится размытым, что согласуется с обвалкиванием частиц хитозаном [6]. Наблюдаемый эффект связан не только со слоевым разупорядочением структуры при замещении водорода на щелочной металл, но и с гидролитическим разрушением фосфата титана.

Наряду с процессом образования пленки хитозана в выбранных нами условиях протекает процесс образования двойных фосфат-молибдатов титана и натрия, которые имеют каркасную структуру, обеспечивающую высокую проводимость по катионам щелочного металла.

Анализ потенциостатических кривых $i - t$ (рис. 1–3) Тi-электрода в растворах Na_2MoO_4 без добавок и с добавкой H_3PO_4 в координатах $i - t^{1/2}$ (рис. 4, 5) показал, что величина диффузионной константы $k_D = \Delta i / \Delta(t^{1/2})$, согласно уравнению [20]

$$i = i(0) \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda \sqrt{t} \right), \quad (5)$$

где $i(0)$ — плотность тока разряда, λ — длина концентрационной волны, связанные с плотностью тока обмена соотношениями

$$i(0) = i_0 \cdot \exp \left[- \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right], \quad (6)$$

$$\lambda = \frac{i_0}{zFc\sqrt{D}} \cdot \exp \left[- \frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT} \right], \quad (7)$$

или

$$i \approx -i_0 \cdot \frac{nF(E - E_p)}{RT} \left(1 - \frac{2\lambda\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \right), \quad (8)$$

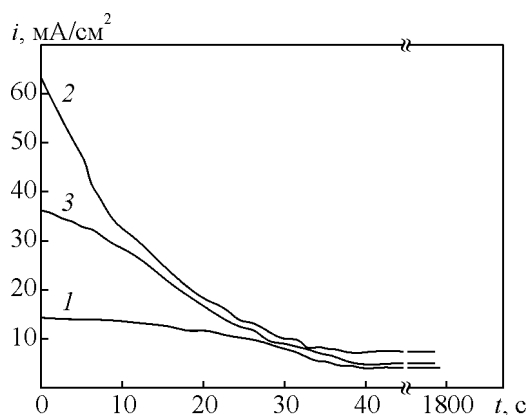


Рис. 1. Временная зависимость плотности тока для титанового электрода в растворе Na_2MoO_4 , моль/л: 1 – 0,001, 2 – 0,01; 3 – 0,1 при $E_{\text{к}} = -2,7$ В.

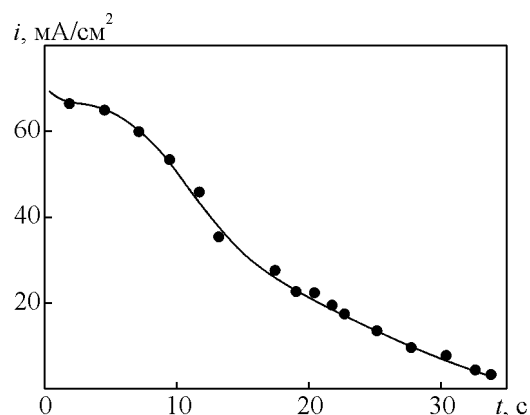


Рис. 2. Временная зависимость плотности тока для титанового электрода в водном 0,01 М растворе Na_2MoO_4 при добавлении 1 моль/л фосфорной кислоты.

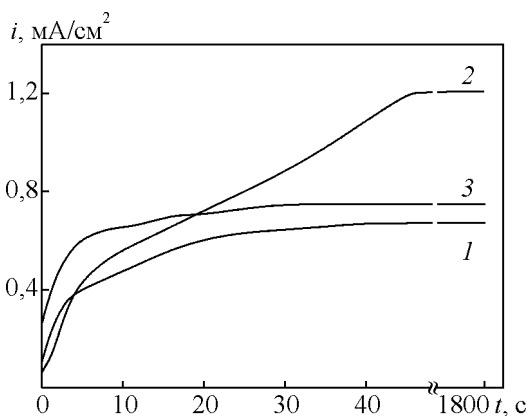


Рис. 3. Влияние концентрации хитозана, моль/л: 1 – 0,0018; 2 – 0,0027; 3 – 0,0034 на временную зависимость плотности тока для титанового электрода при $E_{\text{к}} = -2,7$ В в водном растворе смеси 0,01 М Na_2MoO_4 + 1 М H_3PO_4 .

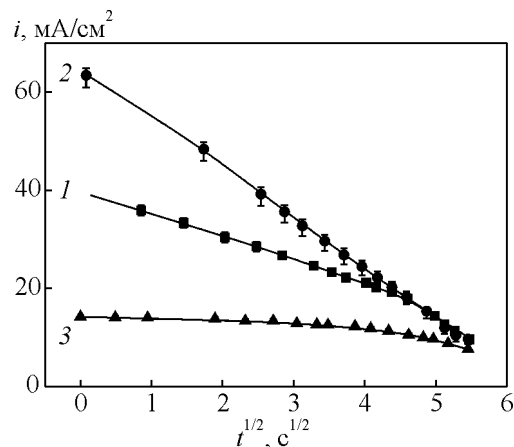


Рис. 4. Зависимость $i - t^{1/2}$ для титанового электрода при $E_{\text{к}} = -2,7$ В в растворе Na_2MoO_4 различной концентрации, моль/л: 1 – 0,001; 2 – 0,010; 3 – 0,1.

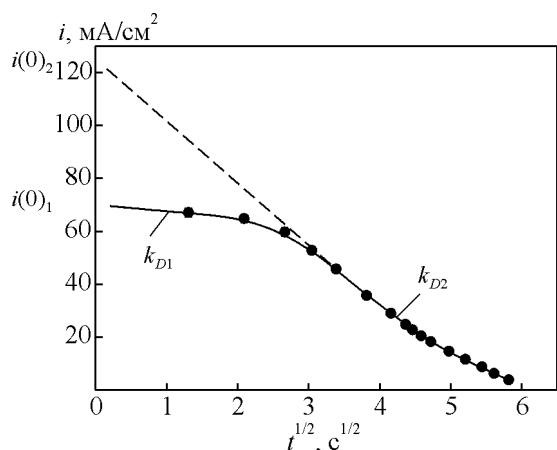


Рис. 5. Зависимость $i - t^{1/2}$ для титанового электрода в водном 0,01 М растворе Na_2MoO_4 при добавлении 1 моль/л фосфорной кислоты.

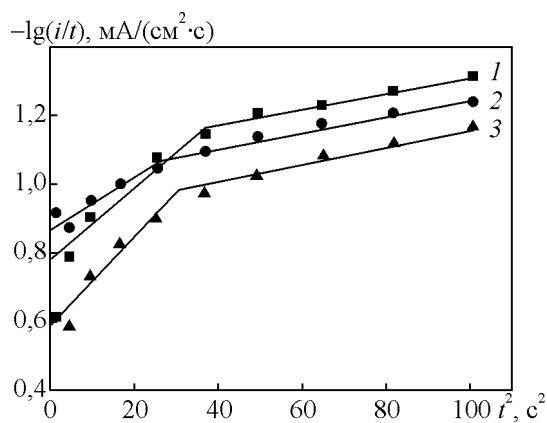


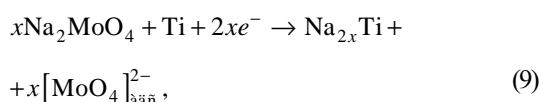
Рис. 6. Зависимость $-\lg(i/t) - t^2$ для титанового электрода при $E = -2,7$ В в растворе 0,001 М Na_2MoO_4 + 1 М H_3PO_4 + x М хитозана для x: 1 – 0,0018; 2 – 0,0027; 3 – 0,0034.

Влияние концентрации Na_2MoO_4 на диффузионно-кинетические характеристики Тi электрода без добавок и при введении H_3PO_4 (1 М) в раствор при $E = -2,7$ В

Характеристики	Концентрация Na_2MoO_4 , моль/л							
	0,001		0,01				0,1	
	\bar{x}	S	Без добавок		Добавка H_3PO_4 , (1 моль/л)		\bar{x}	S
\bar{x}			S	\bar{x}	S			
Диффузионная константа k , $\text{mA}/(\text{cm}^2\text{c}^{1/2})$	4,5	0,24	14,5	0,4	16,7	0,3	0,78	0,03
Плотность тока разряда $i(0)$, mA/cm^2	40	2	63,6	2,4	70	2,6	16	1
Коэффициент вариации кривых $i - t^{1/2}$, %	5/5		3/3,8		1,8/3,7		3,85/6,25	

\bar{x} — среднее арифметическое, S — средняя квадратичная ошибка.

для токообразующей реакции



максимальна в растворе с концентрацией 0,01 моль/л.

Это можно объяснить влиянием структуры раствора Na_2MoO_4 на диффузию молибдат-ионов и их концентрацию в адсорбционном слое на поверхности электрода, а соответственно на величины k_D и $i(0)$ разряжающихся ионов Na^+ (табл. 2). Поэтому дальнейшие исследования были проведены в растворах, содержащих 0,01 моль/л молибдата натрия.

При введении H_3PO_4 в раствор молибдата натрия плотность тока на электроде возрастает, константа k_D увеличивается от 14,5 до 16,7 $\text{mA}/(\text{cm}^2\text{c}^{1/2})$, а величина $i(0)$ от 63,6 до 70 mA/cm^2 (табл. 2).

Появление излома на кривых $i - t^{1/2}$ (рис. 5) при введении в раствор Na_2MoO_4 фосфорной кислоты может быть связано с изменениями в структуре поверхностного слоя вследствие формирования на поверхности слоя твердого раствора полимолибдат-фосфатов титана и натрия и его насыщения внедряющимися катионами натрия. Это согласуется с данными [6, 20]. В результате последующий процесс внедрения натрия в титан (ур-е (4)) облегчается: плотность тока разряда $i(0)$ возрастает почти вдвое, а величина k_D — на порядок (рис. 5).

Зависимость $i - t^{1/2}$ имеет вид прямой с изломом, что может быть связано с изменением механизма диффузии, вызванным изменением состава и структуры поверхностных слоев согласно ур-ям (2) – (4). Формирование фосфат-молибдатной полианионной структуры затрудняет диффузию ионов натрия и приводит к снижению их концентрации на границе с металлом электрода, а соответственно и величины $i(0)$ (рис. 3, 5).

С введением в раствор хитозана характер изменения плотности тока во времени меняется (рис. 3): в

начальный момент величина i не превышает 0,2 mA/cm^2 , но со временем начинает расти до некоторого предельного значения, которое устанавливается тем раньше, чем выше концентрация хитозана в растворе. Максимальное значение $i_{\text{пред}}$ зафиксировано при концентрации хитозана 0,0027 моль/л.

Анализ $i - t$ кривых в координатах $\lg(i/t) - t^2$ (рис. 6), показал, что образующаяся на электроде пленка хитозана оказывает влияние на механизм процесса внедрения натрия. Зависимость $\lg(i/t) - t^2$ имеет вид прямой с изломом, что свидетельствует согласно [20] об образовании пленки хитозана по двумерному механизму. На образование пленки хитозана указывает не только изменение характера хода $i - t$ кривых, но и снижение самой величины плотности тока, а также способность полимолибдатов к быстрой и обратимой адсорбции. Результаты измерений краевого угла смачивания, коэффициента трения и микротвердости приведены в табл. 3.

Среднестатистическая обработка результатов измерений в интервале концентраций хитозана (0,0018 – 0,0034 моль/л), показывает, что величины краевого угла смачивания, коэффициента трения и микротвердости мало зависят от концентрации хитозана и, по всей вероятности, определяются преобладающим влиянием молибдат- и фосфат-ионов, концентрация которых в растворе оставалась постоянной и значительно превосходила концентрацию хитозана.

Построение зависимости $\lg i - t$ для начального участка кривой $i - t$ подтверждает наличие стадии адсорбции [21]. Величину адсорбции Γ молибдат-ионов можно оценить по уравнению

$$\Gamma = \frac{i(t=0)}{2,3zF \left(\frac{\Delta \lg i}{\Delta t} \right)}$$

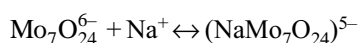
Можно предположить, что электровосстановление полимолибдат-ионов проходит через стадию

Влияние состава раствора на физико-механические свойства модифицированной поверхности титана

Свойства	Состав раствора Na ₂ MoO ₄ (0,01 моль/л) + H ₃ PO ₄ (1 моль/л)					
	хитозан					
	0,0018 моль/л		0,0027 моль/л		0,0034 моль/л	
	\bar{x}	S	\bar{x}	S	\bar{x}	S
Краевой угол смачивания, θ , град	160	3,16	168	5,06	170	4,43
Коэффициент трения, μ	0,48	0,013	0,53	0,006	0,55	0,013
Микротвердость, H , кг/мм ²	0,18	0,019	0,20	0,013	0,23	0,013

адсорбции и последующего образования в адсорбированном слое оксидных соединений молибдена промежуточной валентности: Mo(VI) → Mo(IV) → Mo(II), имеющих каркасную структуру, по каналам которой свободно движутся катионы натрия и водорода. Даже в области низких концентраций молибдат натрия присутствует в растворе в виде поляядерных комплексов Na₆(Mo₇O₂₄) и Na₅(NaMo₇O₂₄) [11].

Равновесие реакции



сильно смещено вправо. Концентрация молядерных комплексов Mo₄²⁻, HMoO₄⁻ и H₂MoO₄ (соответственно NaMoO₄ и Na₂MoO₄) не превышает 1–3 %.

Наличие в хитозане двух гидроксильных и первичной аминной групп расширяет возможности его модификации. Синтез селективно замещенных производных хитозана позволяет получать соединения с определенными свойствами.

Величина исходного бестокового потенциала с введением H₃PO₄ меняется от –0,20 до –0,25 В, а с введением хитозана — смещается до –0,30 В. Соответственно после катодной поляризации в заданных условиях E_{6т} составил — 0,48 ± 0,02 В. С увеличением концентрации хитозана и времени электролиза поверхностный слой меняет свою окраску от голубого к бежевому и далее коричневому цвету с голубыми вкраплениями. Контрольный эксперимент по осаждению пленки хитозана из кислого раствора без Na₂MoO₄ показал, что образующаяся полимерная пленка хитозана бесцветна, прозрачна, по толщине не превышает 80–100 мкм. Обнаруженное нами при поляризации в потенциостатических условиях формирование на электроде модифицированной пленки трубчатой волокнистой структуры в растворе состава Na₂MoO₄ + H₃PO₄ + хитозан обусловлено влиянием параллельно протекающего процесса электрохимической адсорбции гетероядерных молибдат-фосфатных полианионов, что согласуется с данными [6].

Выводы

1. Установлена возможность формирования пленок хитозана на титановом электроде путем электрохимической обработки его водных растворов, содержащих фосфорную кислоту и молибдат натрия.

2. Определено, что при высоких отрицательных потенциалах, близких к потенциалу разряда ионов натрия, на титане протекают процессы интеркалирования ионов натрия в поверхностный слой оксофосфат-молибдатов титана и последующее внедрение натрия в титан.

3. Формирование пленки хитозана на поверхности электрода сопряжено с изменением механизма интеркалирования ионов натрия.

4. Полученные данные могут служить основой для разработки нового композиционного материала пленочного типа, состоящего из хитозана и полимерных молекул двойного оксофосфат-молибдата титана и натрия волокнистой структуры, устойчивого к воздействию электролита.

Литература

1. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурированные пленки. Успехи химии, 2007, т. 76, № 5, с. 501–509.
2. Скрыбин К.Г., Вихорева Г.А., Варламов В.П. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002, 368 с.
3. Гальбрайт Л.С. Модифицированные волокнистые и пленочные материалы. Химические волокна, 2005, № 5, с. 21–27.
4. Кулиш Е.И., Чернова В.В., Колесов С.В. Пленочные полимерные покрытия на основе хитозана. Материаловедение, 2008, № 11, с. 32–36.
5. Шевелева И.В., Земскова Л.А., Железнов С.В. и др. Взаимосвязь электрохимических и структурных характеристик хитозан – углеродных волокнистых материалов. Журнал прикладной химии, 2008, т. 81, вып. 2, с. 258–264.
6. Каменчук Я.А., Зеличенко Е.А., Гузеев В.В., Карлов А.В., Процай Ю.С., Шашкин А.В. Сравнительный анализ свойств кальций-фосфатных хитозановых

- покрытий, получаемых методом электрохимического осаждения, для ортопедических имплантатов. Перспективные материалы, 2009, № 6, с. 66 – 71.
7. Земскова Л.А., Войт А.В., Трошкина И.Д. и др. Сорбционные материалы на основе углеродного волокна, модифицированного хитозаном. Изв.вузов. Химия и хим. Технология, 2011, т. 54, вып. 7, с. 87 – 91.
 8. Жан Л.П., Гон В.Ж., Пан Я., Жан Я.Ж. Золотой электрод, модифицированный многослойными пленками из многоглобина, хитозана и многостенных углеродных нанотрубок в полиэлектролите, выращенными методом послойного наращивания: его приготовление и электрокатализ восстановления пероксида водорода и трихлоруксусной кислоты. Электрохимия, 2008, т. 44, № 11, с. 1366 – 1375.
 9. Скундин А.М., Багоцкий В.С. Проблемы в области литиевых источников тока. Электрохимия, 1995, т. 31, № 4, с. 342 – 349.
 10. Колбасов Г.Я., Волобец В.С., Кордубан А.М. и др. Электроды на основе нанодисперсных оксидов титана и вольфрама для сенсора растворенного кислорода. Журнал прикладной химии, 2006, т. 79, вып. 4, с. 605 – 610.
 11. Текуцкая Е.Е., Кравцов В.И., Кондратьев В.В. Полярнографическое исследование комплексов молибдена (VI) в кислых растворах сульфата натрия. Ж. Неорганической химии, 1997, т. 42, № 4, с. 600 – 605.
 12. Зефиров А.П. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник. М.: Атомиздат, 1965, 460 с.
 13. Валеева А.А., Ремпель А.А., Гусев А.И. Электрохимические и магнитные свойства кубического монооксида титана с двойной дефектностью. Докл. РАН, 2008, т. 382, № 3, с. 320 – 324.
 14. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. М.: Металлургия, 1985, 288 с.
 15. Попова С.С. Фазы внедрения в электрохимии и электрохимической технологии. Саратов: сб. СГТУ, 1993, 80 с.
 16. Сан.пин 2.3.2.1078 – 01, п. 1.10.4.
 17. Мизеровский Л.Н., Виноградов В.В., Акаев О.П. Электропроводность системы $H_2O - H_3PO_4$ и концентрационные особенности ее взаимодействия с целлюлозой. Изв.вузов. Химия и хим.технология, 2001, т. 44, вып. 1, с. 50 – 53.
 18. Попова С.С., Данилова Е.А., Ченцова Е.В. Определение смачиваемости металлических покрытий в водных растворах электролитов. Вестник СГТУ, 2010, с. 32.
 19. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. М.: Мир, 1985, 242с.
 20. Попова С.С. Методы исследования кинетики электрохимических процессов. Саратов: сб. СГТУ, 1991, 64 с.
 21. Бондарь В.В., Гринина В.В. Электроосаждение двойных сплавов кобальта, железа и никеля с другими элементами. Электрохимия. Итоги науки и техники. 1977, т. 12, с. 216 – 269.

Статья поступила в редакцию 25.04.2013 г.

Попова Светлана Степановна — *Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.”, профессор, доктор химических наук. Специалист в области электрохимии металлов и сплавов.*

Коваленко Ольга Григорьевна — *Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.”, аспирантка, Специализируется в области электрохимии биополимеров. E-mail: kovalenkoolga27@mail.ru.*

Курчавова Виктория Владимировна — *Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.”, студентка. Специализируется в области электрохимии металлов.*

Белоусов Кирилл Андреевич — *Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.”, студент. Специализируется в области электрохимии металлов.*