

Результаты выполненного исследования позволяют заключить, что переход от индивидуального TiO_2 к его смеси с микрокристаллическим MoO_3 увеличивает его фотоактивность в условиях непрерывного УФ-облучения 1,3 раза. Следует отметить, что фотоактивность гибридных фотокатализаторов существенно зависит от содержания в них MoO_3 и может как превышать фотоактивность TiO_2 (достигая максимума при содержании MoO_3 в гибридном фотокатализаторе 16,6 мол.%), так и уступать ей.

Гибридные фотокатализаторы, получаемые путем сольвотермического нанесения на поверхность дисперсного диоксида титана оксидов вольфрама и ванадия, также демонстрируют в темновых условиях наведенную окислительную активность, однако их фотоактивность существенно уступает соответствующему показателю для катализатора на основе оксидов титана и молибдена (рис. 2 б). Способность триоксида молибдена выступать в роли сенсбилизатора окислительных процессов обусловлена возможностью аккумуляции фотогенерированного в TiO_2 заряда за счет протекания процесса $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$. В случае оксидов вольфрама и ванадия генерация восстановленных состояний затруднена, что не позволяет им выступать в качестве эффективных фотоаккумуляторов и промоторов фотокаталитических процессов.

Полученные результаты показывают возможность использования сольвотермического синтеза для формирования гибридных оксидных фотокаталитических систем, а также демонстрируют возможность создания на основе фотоаккумулирующих фотокатализаторов, сохраняющих окислительную активность в темновых условиях.

УДК 621.357.7

СОНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТАЛЛОВ ПОЛИОКСОКИСЛОТАМИ

Студ. Логвинович А.С., к.х.н., доц. Свиридова Т.В.

Белорусский государственный университет

Молибденовая кислота — типичный представитель класса неорганических полимеров, который выгодно отличается от других полиоксокислот подобного рода (таких, как ванадиевая или вольфрамовая кислоты) тем, что полимеризационные процессы в ее объеме завершаются на ранних стадиях образования олигомеров и не приводят к формированию наночастиц или гелей. Продуктами спонтанной полимеризации молибденовой кислоты в водном растворе оказываются молибден-оксидные частицы, включающие лишь несколько десятков атомов молибдена. Это приводит к тому, что водные растворы молибденовой кислоты характеризуются низкими значениями pH, а, значит, демонстрируют высокую реакционную способность по отношению к металлам различной природы. Данное обстоятельство открывает широкие перспективы для химической иммобилизации продуктов поликонденсации молибденовой кислоты к металлической поверхности. Дополнительные возможности по химической пришивке молибден-оксидных кластеров к поверхности металла открывает сонохимическое (ультразвуковое) облучение, которое, будучи мощным и универсальным по масштабу воздействия фактором, способно стимулировать различные химические и физические процессы (в том числе травление металла, окислительно-восстановительные процессы, поликонденсацию неорганического полимера и т.д.).

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности ультразвуковой иммобилизации молибденосодержащих частиц к поверхности гальванического никеля и изучение свойств получаемых при этом металл-оксидных пленочных композитов.

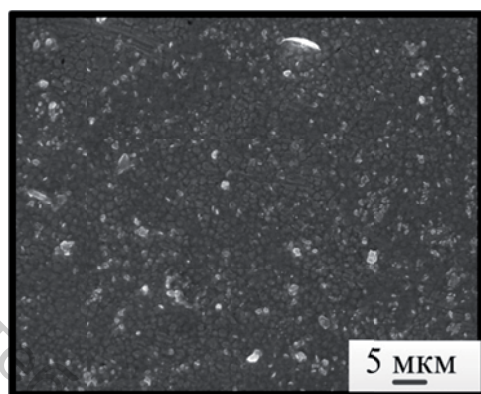
Объектами исследования были выбраны гальванические никелевые пленки, толщина которых составляла 20 мкм, осажденные на медную подложку (фольга) из стандартного сульфатного электролита матового никелирования. Сонохимическое облучение никеля проводили при помощи генератора Vandelin Sonopuls мощностью 2200 Вт (22 кГц, 10 мин.) в водном растворе молибденовой кислоты (0,5 М), полученной из раствора молибдата натрия по ионообменной методике.

На первом этапе исследования было продемонстрировано, что формируемая на никелевой поверхности молибденосодержащая пленка является тонкой, беспористой и малодефектной, что подтверждается данными, полученными с помощью электронной микроскопии (рис. 1а).

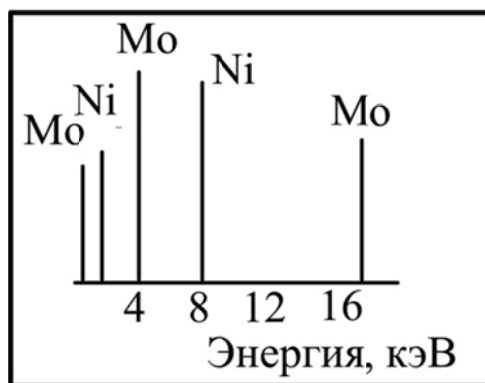
Морфология поверхности молибденосодержащей пленки полностью повторяет микрорельеф исходного гальванического никеля. При этом на поверхности модифицированного металла отчетливо различимы дискретные частицы, которые с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии идентифицированы как частицы индивидуального триоксида молибдена.

Рентгенофлуоресцентный анализ (рис. 1б) показал, что поверхностная концентрация атомов молибдена для сонохимически модифицированного никеля не превышает 11 ат. %. К увеличению данного показателя не приводит и многократная сонохимическая обработка никеля в растворе молибденовой кислоты, что косвенно подтверждает факт именно химической иммобилизации продуктов поликонденсации молибденовой кислоты к поверхности никеля.

Установлено, что в молибденосодержащую пленку в процессе формирования может быть дополнительно инкорпорирован антикоррозионный агент (в частности, бензотриазол) по окклюзионному механизму.



а



б

Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение (сканирующая электронная микроскопия) (а) и спектр рентгенофлуоресцентного анализа (б) для поверхности электрохимически сформированного никелевого покрытия после сонохимической модификации в водном растворе молибденовой кислоты

Результаты ускоренных коррозионных испытаний в 0,5 М растворе серной кислоты (табл. 1) показывают, что сонохимически модифицированный молибденсодержащими пленками никель характеризуется большей (в 2 – 3 раза) коррозионной устойчивостью по сравнению с индивидуальным металлом. Средняя скорость коррозии модифицированных образцов снижается до 2,39 мг/см²·ч, в то время как данный показатель для индивидуального никеля составляет 5,93 мг/см²·ч. Инкапсулирование антикоррозионного агента в молибден-оксидную пленку позволяет дополнительно увеличить коррозионную устойчивость (в 5 – 6 раз) по сравнению с никелевым покрытием (скорость коррозии для таких образцов составляет 1,13 мг/см²·ч).

Таблица 1

Образец	Убыль массы образца, мг/см ²				Скорость коррозии, мг/см ² ·ч				Средняя скорость коррозии, мг/см ² ·ч
	15 мин	30 мин	60 мин	120 мин	15 мин	30 мин	60 мин	120 мин	
Ni	1,5	3,3	5,2	-	6,0	6,6	5,2	-	5,93
Ni – молибд. к-та	0,7	1,5	2,2	3,1	2,9	3,0	2,2	1,55	2,39
Ni – молибд. к-та (дважды)	0,5	1,3	1,8	2,6	2,0	2,6	1,8	1,3	1,93
Ni – молибд. к-та – бензотриазол	0,3	0,7	1,1	1,6	1,2	1,4	1,1	0,8	1,13

Результаты трибологических испытаний показывают, что принципиально большей (в 5–6 раз) износостойкостью характеризуется никель, покрытый молибденсодержащей пленкой: в то время как потеря массы для индивидуального никеля составила 10,0 мг/см² за 180 минут испытаний, а для модифицированного молибденсодержащей пленкой образца – 2,52 мг/см² за 180 минут.

Данное обстоятельство может быть объяснено не только защитными свойствами пленки иммобилизованных оксид-молибденовых кластеров, но и присутствием в ней вкраплений MoO₃, характеризующегося слоистым строением и способного придать поверхности никеля самосмазывающие свойства.

Улучшение показателей коррозионной устойчивости было продемонстрировано и с помощью электрохимических исследований. По их данным (рис. 2а) в анодной области на вольтамперограммах для индивидуального никеля наблюдаются два пика при 150 и 310 мВ, которые могут быть отнесены к процессам поверхностного окисления никеля с формированием Ni(I) и Ni(II), соответственно. Дальнейшее циклирование (рис. 2б) потенциала приводит к резкому росту удельного веса полностью окисленного никеля, что отражается в снижении первого анодного пика и росте второго.

Вид циклических вольтамперограмм модифицированного никеля (рис. 2в) не меняется от количества циклов и аналогичен вольтамперометрическим кривым для индивидуального никеля. Отличие состоит в том, что анодные пики кривых модифицированного никеля меньше по масштабу и сдвинуты в области больших потенциалов. Кроме того на вольтамперограммах поверхностно-модифицированных образцов обнаруживаются катодные пики, связанные с восстановлением молибдена Mo(VI) ↔ Mo(V), протекание которого облегчается в кислых средах. Очевидно, что последнее обстоятельство должно положительным образом сказываться на защитных свойствах молибден-оксидной пленки, поскольку позволяет ей выступать в роли редокс-буфера, предотвращающего процесс поверхностного окисления никеля.

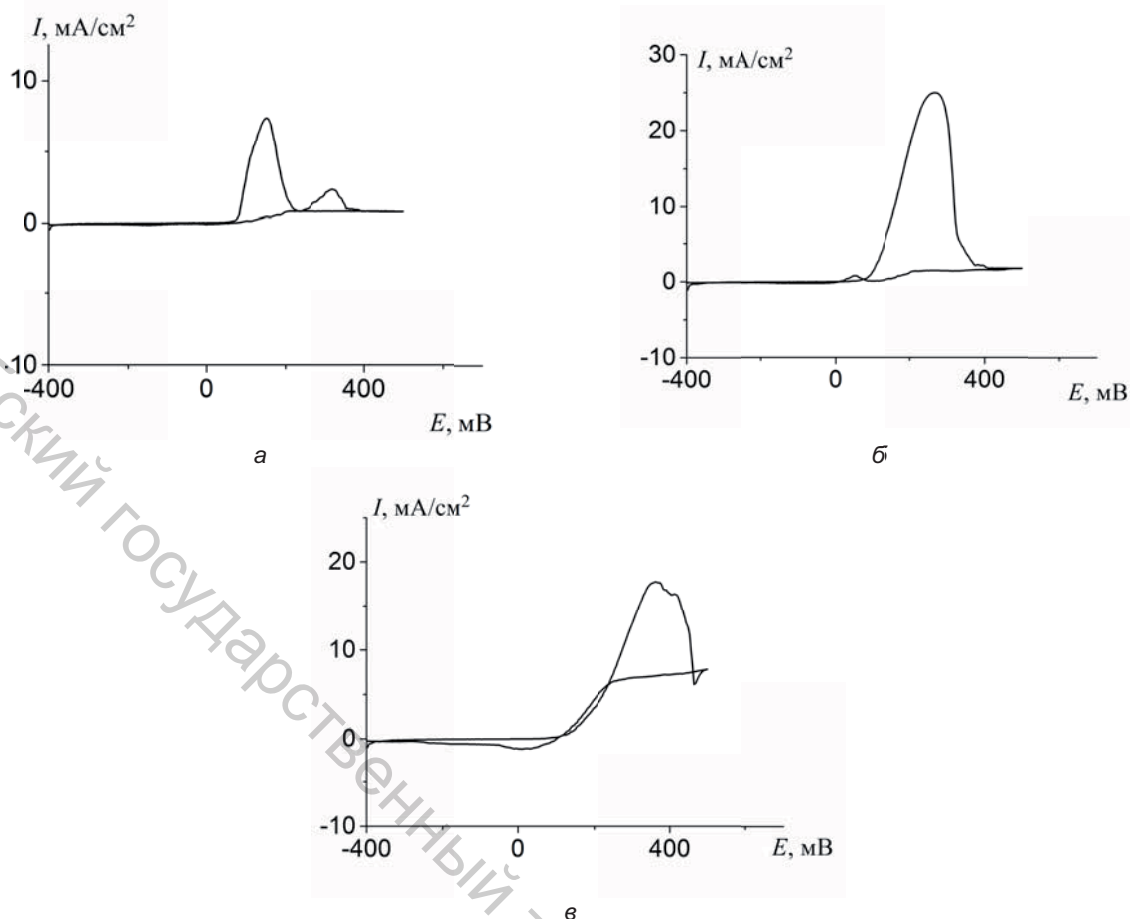


Рисунок 2 - Циклические вольтамперометрические кривые (а – первый цикл, б, в – второй и последующие циклы) для процесса окисления никеля (а, б) и никеля, сонохимически модифицированного оксид-молибденовой пленкой (в). Скорость развертки потенциала: 2 мВ с^{-1} . Потенциалы измерены относительно хлорсеребряного электрода сравнения

Таким образом, установлено, что модифицирование гальванического никеля продуктами поликонденсации молибденовой кислоты и инкорпорирование в защитную пленку антикоррозионного агента приводит к существенному увеличению коррозионной (5 – 6 раз) и трибологической (4 – 5 раз) устойчивости.

УДК 697.9

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ ЛИСТА ОРЕБРЕНИЯ СИНУСОИДАЛЬНОГО ПРОФИЛЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ТЕПЛОТДАЧИ В ВОЗДУХОПОДОГРЕВАТЕЛЯХ

Студ. Менжинский Е.А., Меняшов М.М., асс. Зафатаев В.А.

Полоцкий государственный университет

Введение. Эксергетический анализ инженерных систем создания микроклимата в зданиях показывает, что наибольшее падение потенциала работоспособности теплоносителя приходится на теплоиспользующие установки этих систем (в среднем по видам сетей до 40%). При этом следует четко разделять полезное для процесса необратимое падение работоспособности и величину энергии потока [1], т.е. части потенциала потока, которую в данной цепочке теплопреобразователей невозможно использовать, исходя из ограничений, накладываемых на процесс законами термодинамики. Именно повышение полноты использования теплового потенциала, т.е. сокращение энергетической составляющей в теплоиспользующей схеме, а значит и повышение её КПД, считается перспективным направлением научного поиска в условиях недостатка в стране собственных источников энергоресурсов и роста цен на энергоносители.

Вместе с тем, поиск термодинамически оптимального варианта организации тепловой схемы не должен идти в разрез с экономическими предпосылками, т.к. известно [2], что термодинамически эффективная система может быть весьма далёкой от экономического оптимума, а чаще всего – и вовсе нереализуемой. Эти обстоятельства приводят к необходимости разработки методик математического моделирования