

На правах рукописи



Джунгурова Гиляна Евгеньевна

**Электрохимическое модифицирование поверхности
металлов с использованием фторсодержащих ионных
жидкостей**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в лаборатории экологической химии кафедры общей химии
Химического факультета Московского государственного университета имени
М.В. Ломоносова

- Научный руководитель: **Кустов Леонид Модестович**
доктор химических наук, профессор
- Официальные оппоненты: **Добровольский Юрий Анатольевич**
доктор химических наук, профессор, заведующий
Отделом функциональных неорганических
материалов, Институт проблем химической физики
РАН
- Ягодовский Виктор Дмитриевич**
доктор химических наук, профессор, профессор
кафедры физической и коллоидной химии,
Российский университет дружбы народов
- Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования Национальный
исследовательский технологический университет
«МИСиС»

Защита диссертации состоится 20 июня 2014 года в 15 часов 00 минут на заседании
Диссертационного совета Д 501.001.90 по химическим наукам при Московском
государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва,
Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет МГУ, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени
М.В. Ломоносова по адресу: Москва, Ломоносовский проспект, д. 27 и на сайте
химического факультета www.chem.msu.ru

Автореферат разослан 21 апреля 2014 года

и.о. Ученого секретаря
диссертационного совета Д 501.001.90,
доктор химических наук, профессор



Годунов И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время происходит стремительное развитие научных исследований и технологических разработок в области «зеленой химии». Одной из актуальных проблем «зеленой химии» является замена традиционных растворителей. Ионные жидкости (ИЖ), удовлетворяют требованиям «зеленой химии» поскольку обладают комплексом уникальных свойств: негорючи, термически устойчивы, обладают низким давлением паров, а также существует возможность их многократного использования. Главным преимуществом ИЖ перед традиционными растворами в электрохимических процессах является их высокая электрохимическая устойчивость и достаточно высокая электропроводность. Возможность подбора оптимальных свойств ИЖ (электропроводность, вязкость, комплексообразование, окно электрохимической устойчивости) путем варьирования составляющих ее катионов и анионов позволяет целенаправленно получить необходимый результат. Однако, по причине относительно недавнего возникновения интереса к ИЖ, в литературе мало данных по этому вопросу.

Экологическая безвредность особенно важна в случае промышленных процессов, традиционно ассоциирующихся с применением опасных и/или токсичных сред. Такие процессы и среды, в частности, типичны для широкой области электрохимической обработки металлов, где часто применяют многокомпонентные электролиты на основе агрессивных и токсичных кислот (ортофосфорной, серной, соляной и др.) при повышенных температурах с добавлением ингибиторов коррозии и других экологически вредных веществ. Большое внимание в настоящее время стало привлекать использование ИЖ как среды для получения электрохимическими методами наночастиц металлов и их оксидов, а также в качестве электролитов в процессах электрополирования. Легкость реализации, а также возможность оптимизации условий получения поверхностей с требуемым качеством делает использование ионных жидкостей актуальным. Качество поверхности металлов зависит от режима электролиза (электролита, плотности тока, времени и т.д.). Оптимизация условий проведения процесса предопределяет необходимость знания особенностей электрохимического поведения различных металлов в электролитных системах разной природы.

На основании изложенного, накопление и обобщение данных по влиянию свойств ИЖ на процессы анодной электрохимической обработки металлов являются актуальными.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы было

- установление закономерностей поведения некоторых переходных металлов 4 периода при анодной электрохимической обработке во фторсодержащих ИЖ
- определение условий электрохимического воздействия, обеспечивающих формирование различных наноструктур на поверхности электрода.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- исследование поведения металлов различной природы (никель, медь, титан и платина) при анодном растворении во фторсодержащих ИЖ в условиях, обеспечивающих сглаживание микрорельефа поверхности;
- определение кинетических параметров гальваностатического анодного растворения платины;
- изучение влияния содержания воды в гидрофобных фторсодержащих ИЖ на процессы формирования микрорельефа, активации и пассивации поверхности меди и никеля;
- исследование влияния состояния поверхности растворимого электрода при анодной обработке металлов на микрорельеф поверхности;
- исследование условий формирования различных наноструктур при анодной поляризации металлов в ИЖ.

Научная новизна:

- впервые изучена кинетика процесса анодного растворения платинированной платины во фторсодержащих ИЖ. Обнаружен эффект полирования при анодной обработке платины в ИЖ, подобраны оптимальные условия электрохимического полирования платины.
- впервые обнаружено ингибирующее влияние воды при анодном растворении меди и никеля в гидрофобной ИЖ.
- выявлены закономерности анодного растворения медного электрода с различным состоянием поверхности в ИЖ. Предложен механизм процесса анодного растворения медного электрода с участием поверхностных оксидов меди.
- найдены условия формирования различных наноструктур на металлической поверхности при электрохимической обработке никеля, титана и нержавеющей стали в ИЖ.

Практическая значимость работы:

- найдены оптимальные условия электрохимического полирования платины, меди, никеля, титана и нержавеющей стали в ИЖ, улучшающие качество поверхности и позволяющие сократить расход энергии и материалов (металла).
- показана возможность воды ингибировать электрохимическую коррозию металлов в гидрофобных ИЖ.
- предложено теоретическое обоснование определения толщины оксидного покрытия меди по изменению механизма анодного растворения медного электрода в гидрофобной ИЖ.
- определены условия, обеспечивающие получение различных наноструктур (гексагональные ячейки, нанотрубки) на поверхности металлов при электрохимической обработке.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования электрохимического поведения меди в гидрофобной ИЖ (ингибирующая роль воды, механизм анодного растворения медного электрода)
- основные кинетические закономерности процесса полирования платинированной платины во фторсодержащих ИЖ
- условия формирования различных наноструктур при анодной поляризации никеля, титана и нержавеющей стали в ИЖ.

Апробация работы и публикации. Основное содержание работы изложено в 7 публикациях (из них 3 статьи и 4 тезиса докладов). Результаты исследований доложены на: Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2011, 2013), ECS Meeting (Seattle, 2012), Third International Symposium on Green Chemistry for Environment, Health and Development (Skiathos, 2012).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4-х глав обзора литературы, экспериментальной части, 3-х глав результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложений.

Материал диссертации изложен на 129 страницах печатного текста, содержит 60 рисунков и 19 таблиц, в списке цитируемой литературы 223 наименований.

Основное содержание работы

Исходные вещества, аппаратура и техника эксперимента

Ионные жидкости – гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (BmimPF_6), тетрафторбораты 1-бутил-3-метилимидазолия (BmimBF_4) и 1-гексил-3-метилимидазолия (HmimBF_4), бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия (BmimNTf_2) – ИЖ-1 и хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия (BmimCl) синтезированы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва) с.н.с. В.Г. Красовским. BmimCl был получен в жидком метастабильном состоянии.

Исследуемые металлы – платина платинированная, титан (99,95%), никель (99,9%), медь (99,99%), нержавеющая сталь аустенитного типа (марка 08X18H10). В работе были использованы двух-, трехэлектродные ячейки с неразделенным и разделенным пространствами. Рабочим электродом была пластинка платинированной платины с видимой поверхностью $S \sim 1 \text{ см}^2$, титановая, никелевая и медная фольга (толщиной 0,1 мм), пластинка нержавеющей стали (толщиной 0,4 мм) и медная пластинка (толщиной 0,4 мм). Медный электрод использовали с различной предобработкой поверхности: с естественным оксидным покрытием (NSO), травленный в смеси серной и азотной концентрированных кислот, прокаленный до цветов побежалости, осажденный из водного раствора медного купороса, электрохимически восстановленный в ИЖ. Площадь обрабатываемой поверхности пластинок из нержавеющей стали, титана, меди и никеля составляла $\sim 0,5 \text{ см}^2$.

Электрохимическое анодное растворение металла проводили при помощи потенциостатов П-5848 и AUTOLAB PGSTAT302N в гальваностатическом (плотность тока

3-20 мА/см²) и потенциостатическом режимах при постоянной температуре T=25°C на воздухе.

Потерю массы образцов при полировании определяли гравиметрическим методом. Образцы металлов до и после анодного воздействия промывали в ацетоне, тщательно высушивали до постоянного веса и взвешивали на аналитических весах KERN ABT 220-4M (погрешность измерения массы составляла $5 \cdot 10^{-5}$ г). Каждую серию зависимости съема массы медного электрода от количества пропущенного электричества проводили не менее трех раз.

Поляризационные измерения (в режиме циклической вольтамперометрии, потенциодинамическом режиме) проводили в трехэлектродной ячейке при помощи потенциостатов Пи-50-1 и AUTOLAB PGSTAT302N. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали платиновую и серебряную проволоки, соответственно ($E_{\text{Ag(I)/Ag}} = +0,51$ В в EmimNTf₂ относительно Fc/Fc⁺). Скорость развертки потенциала варьировалась в пределах 1-100 мВ/с.

Морфологию и состав поверхности образцов исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе «LEO EVO-50 XVP» («Karl Zeiss», Германия), энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА) с использованием детектора «INCA-energy 450» («Oxford Instruments»).

Также в работе были использованы методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и титриметрический метод анализа. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре XSAM-800 с использованием Mg K α (1253,6 эВ) излучения. РФА проводили с помощью спектрометра с волновой дисперсией «Спектроскан МАКС-G».

1 Электрохимическое полирование металлов

1.1 Электрохимическое полирование платины

Исследование кинетики электрополирования платины в ИЖ имеет как самостоятельное значение, так и вспомогательное. С одной стороны, этот металл находит практическое применение в полированном виде, а с другой стороны, благодаря его способности адсорбировать водород, легко измерить величину поверхности электрохимическими методами. Это позволяет произвести количественную оценку изменений, происходящих в процессе полирования (получить данные по изменению фактора шероховатости и площади поверхности платины от времени полирования) и экстраполировать эти результаты на процессы полирования других металлов.

Электрохимическое полирование платинированной платины исследовали в ИЖ: BmimPF₆, BmimBF₄, NmimBF₄, BmimNTf₂.

Для каждой жидкости проводили серию последовательных электрополировок при комнатной температуре до прекращения уменьшения истинной площади поверхности платинированной пластинки, сила тока была равна 20 мА (видимая поверхность $S = 1 \text{ см}^2$), время одной полировки составляло 4 мин. Данные условия были подобраны на основании предварительных исследований.

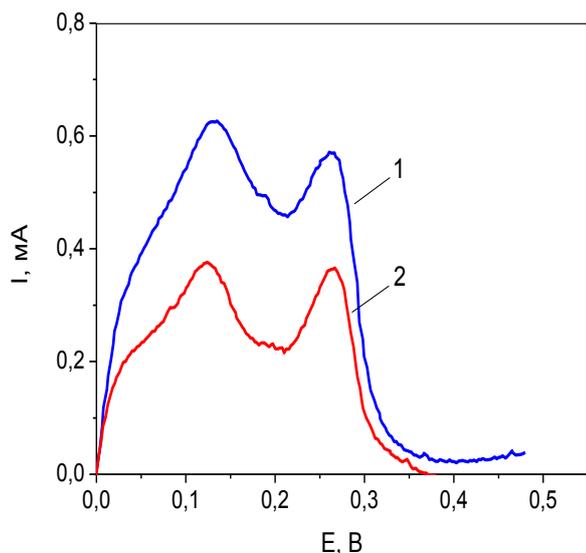


Рис. 1. Потенциодинамические кривые Pt/Pt в 0,5 М серной кислоте до (1) и после (2) полирования в VmimPF₆, время полирования $t = 2160 \text{ с}$, $V = 10 \text{ мВ/с}$ (потенциалы приведены по обратимому водородному электроду)

Изменения поверхности платиновой пластинки после каждого ее полирования определяли с помощью регистрирования потенциодинамических кривых. На рисунке 1 представлены водородные области потенциодинамических кривых Pt/Pt, снятых в растворе серной кислоты.

По данным потенциодинамических измерений проводили определение истинной площади поверхности платиновой пластинки, при этом площадь поверхности платины определяли по формуле

$$S = \frac{Q_n}{Q_o}, \quad (1)$$

где Q_n – количество электричества, необходимое для окисления всего адсорбированного водорода, определяемое по потенциодинамической кривой;

Q_o – количество электричества, необходимое для окисления адсорбированного водорода с $1 \text{ см}^2 \text{ Pt}$, равное 210 мкКл.

В результате обработки данных потенциодинамических измерений была определена зависимость истинной площади поверхности платинированной пластинки от времени полирования (табл. 1), которая позволяет определить кинетические параметры процесса, а также дать оценку времени процесса полирования.

Таблица 1. Условия и результаты электрохимического полирования платинированной платины

№	Ионная жидкость	Время полирования, с	$S_{max}, \text{ см}^2$	$S_{min}, \text{ см}^2$	$\Delta f^*, \%$
1	VmimPF ₆	1920	69±3	39±2	43±2
2	VmimBF ₄	960	83±4	52±2	39±2
3	HmimBF ₄	1440	80±4	42±2	47±2
4	VmimNTf ₂	240	96±5	69±3	27±2

* $\Delta f = ((S_{max} - S_{min}) / S_{max}) \cdot 100\%$ – изменение фактора шероховатости

Для нахождения кинетических параметров процесса использовали два метода: дифференциальный метод и метод Авраами-Ерофеева, который широко используется для гетерогенных топохимических реакций. Степень превращения (α), входящую в уравнение Авраами-Ерофеева $\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n)$, в реакциях полирования оценивали по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{S_{\max} - S}{S_{\max} - S_{\min}} \quad (2)$$

Определенные двумя математическими методами порядок и эффективная константа скорости процесса полирования представлены в таблице 2.

Таблица 2. Кинетические параметры процесса полирования платины

Ионная жидкость	Порядок реакции		Эффективная константа скорости, 10^3 с^{-1}	
	Дифференциальный метод	Метод Авраами-Ерофеева	Дифференциальный метод	Метод Авраами-Ерофеева
VmimPF ₆	0,85±0,07	1,03±0,01	1,9±0,1	1,0±0,1
VmimBF ₄	1,10±0,08	0,93±0,02	1,3±0,3	3,1±0,4
HmimBF ₄	0,93±0,04	1,01±0,01	2,8±0,3	2,2±0,2

Порядок реакции во всех трех исследуемых ИЖ оказался одинаковым и составил ~1. Для реакции первого порядка справедливо общее кинетическое уравнение

$$-\frac{dS}{dt} = k_{\text{eff}} (S - S_{\min}) \quad (3)$$

Проинтегрировав его, получили зависимость истинной площади поверхности от времени:

$$S(t) = S_{\min} + (S_{\max} - S_{\min}) \cdot e^{-k_{\text{eff}} \cdot t} \quad (4)$$

На рисунке 2 представлены кривые, соответствующие изменению истинной площади поверхности платины от времени при полировании в HmimBF₄. Близость теоретических и экспериментальных значений площади поверхности показывает правильность выведенных кинетических уравнений обоими методами. Следует отметить, что метод Авраами-Ерофеева для гетерогенных топохимических реакций описывает исследуемый процесс лучше. Поэтому в дальнейшем при обсуждении результатов будем опираться на данные, полученные вторым методом.

Точка пересечения касательных (рис. 2б), проведенных к экспериментальной кривой зависимости площади поверхности, позволяет определить оптимальное значение времени процесса полирования, требуемого для получения гладкой и блестящей поверхности металла. Для полирования в VmimPF₆, VmimBF₄, HmimBF₄ оптимальное значение времени составило ~ 10 мин.

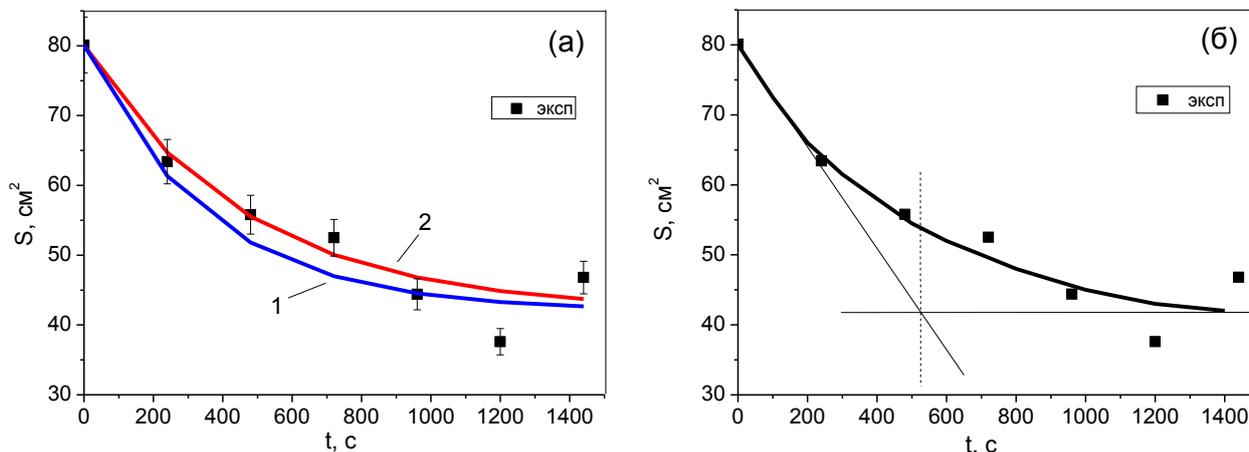


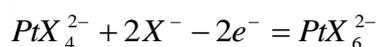
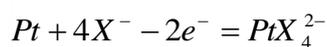
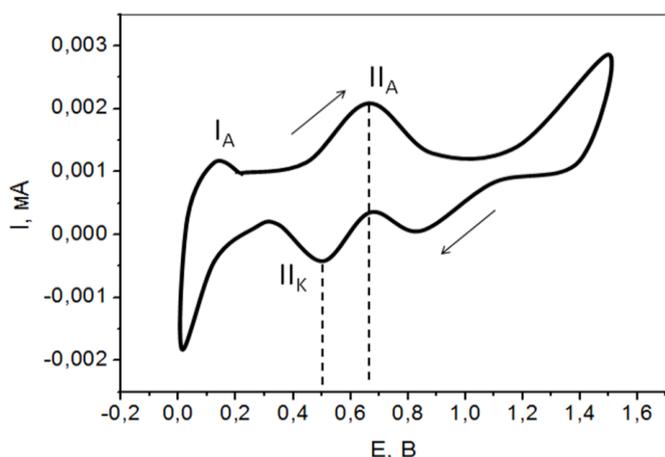
Рис. 2(а) Зависимость площади поверхности от времени для полирования Pt в NmimBF₄, экспериментальные значения, рассчитанные дифференциальным методом (1), рассчитанные по уравнению Аврами-Ерофеева (2)
 (б) Определение оптимального времени полирования методом касательных

Различия в скорости полирования обусловлены различными эффективными константами, что может быть связано со свойствами самих ИЖ (табл. 3). Среди изученных ИЖ наибольшее значение эффективной константы наблюдалось для VmimBF₄, что можно объяснить ее низкой вязкостью и высокой электропроводностью по сравнению с другими жидкостями.

Таблица 3. Эффективная константа скорости и свойства ИЖ

Ионная жидкость	Эффективная константа скорости (метод Аврами-Ерофеева), 10^3 c^{-1}	Вязкость, мПа·с	Удельная электропроводность, мСм/см
VmimPF ₆	$1,0 \pm 0,1$	257,1	1,46
NmimBF ₄	$2,2 \pm 0,2$	177	1,23
VmimBF ₄	$3,1 \pm 0,4$	91,4	1,73

Для выяснения механизма анодного поведения платины в VmimNTf₂ использовали метод циклической вольтамперометрии. На анодной ветви ЦВА (рис. 3) наблюдается квазиобратимая система пиков, для которых можно рассчитать количество электронов, принимающих участие в электродной реакции. Полученное значение равно 2. Значит, растворение платины в ионной жидкости происходит через образование Pt²⁺, которая может быть сольватирована анионами ИЖ или молекулами воды.



$$E^o = \frac{E_k + E_a}{2} = 0,56V$$

$$\alpha = \frac{1,857RT}{n | E_p - E_{1/2p} | F}$$

$E_p, E_{1/2p}$ потенциалы анодного пика и полупика II_A

Рис. 3. ЦВА платины в $VmimNTf_2$. Скорость развертки 50 мВ/с.
Электрод сравнения – серебряная проволока

1.2 Электрохимическое полирование меди, никеля, титана и нержавеющей стали

Такие металлы, как никель, титан, медь, а также нержавеющая сталь, находят применение в полированном виде для изготовления медицинских инструментов, деталей различного оборудования, для тепловой изоляции.

Выбор этих металлов, как объектов исследования, определялся также тем, что у них различная кристаллическая решетка, различные валентные состояния. Они образуют разное число устойчивых оксидов, покрывающих их поверхность при анодном окислении. Все вышеперечисленное позволяет выявить как общие закономерности, так и специфические особенности поведения этих металлов в ИЖ.

Электрохимическое полирование меди, никеля, титана и нержавеющей стали исследовали при найденных условиях полирования платины (электролит – ИЖ, $I = 20$ мА, $S_{\text{вид}} = 1$ см², время полирования 10-15 мин, температура 25°C). В качестве электролитов были выбраны три ИЖ: $VmimNTf_2$, $VmimBF_4$ и $VmimCl$. Первые две ИЖ показали наилучшие результаты при полировании платины. В $VmimNTf_2$ сглаживание поверхности происходит за более короткое время с минимальной потерей металла. ИЖ $VmimBF_4$ обладает наибольшим значением эффективной константы скорости процесса полирования. Для сравнения была взята хлоридная ИЖ, так как известно, что хлорид-ионы, могут как активировать, так и пассивировать поверхность металла при анодной поляризации.

В результате анодной обработки металлов возможны три предельных случая:

1. пассивация за счет образования на поверхности соединений (оксидов или солей), препятствующих растворению (ингибирование) металла
2. полирование, которое соответствует равенству скоростей образования и растворения поверхностных соединений
3. травление, соответствующее неравномерному растворению самого металла

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при анодном воздействии в исследуемых условиях на металлической поверхности могут происходить разные процессы в зависимости от электролита.

В результате полирования в VmimNTf_2 металлическая поверхность становится гладкой и блестящей. На рисунке 4 приведены для примера микрофотографии поверхности титана, полученные с помощью РЭМ, до и после обработки в ИЖ. Видно выравнивание микрорельефа поверхности (рис. 4).

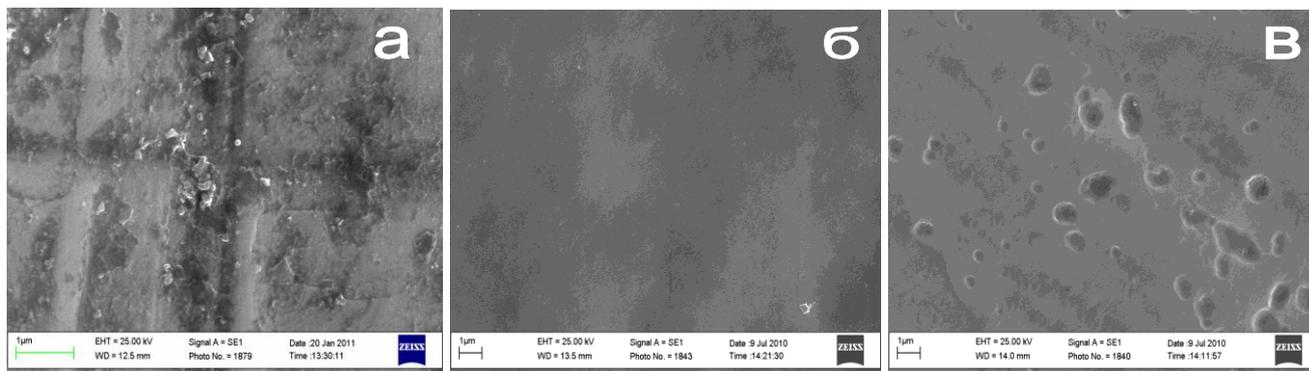


Рис. 4. Микроструктура поверхности титана до полировки (а) и после полировки (б, в) в VmimNTf_2 (б) и VmimCl (в)

После анодной обработки в VmimCl получается блестящая полированная поверхность с заметными ямками травления (рис. 4в). Как известно, хлорид-ионы могут проявлять себя в качестве эффективных локальных депассиваторов, что приводит к питтингу поверхности.

В случае анодной обработки в тетрафторборатной жидкости VmimBF_4 на поверхности стали образуется рентгеноаморфный осадок желто-зеленого цвета. По цвету, элементному составу поверхности образцов (табл. 4), а также данным рентгенофлуоресцентного анализа можно предположить, что осадок представляет собой смесь фторидов железа: FeF_2 (желтовато-белый) и FeF_3 (светло-зеленый). Скорость образования осадка оказывается выше, чем скорость его растворения.

Таблица 4. ЭДМА образцов нержавеющей стали

Элементный состав нержавеющей стали, ат.%	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	F
до полирования	66	19	9	4	1	1	–
после полирования в VmimBF_4	21	9	1	1	1	9	58

Стоит отметить, что после электрохимического полирования металлов в VmimNTf_2 поверхность приобретает зеркальный блеск. Сравнивая РЭМ-изображения поверхности нержавеющей стали (рис. 5) до и после электрополирования, можно заметить, что мельчайшие выступы, шероховатости и гребешки на поверхности исходных образцов сгладились. На рисунке 5б хорошо видна ячеистая структура поверхности.

Образовавшиеся ячейки имеют размер (~150 нм), меньший по сравнению с длинами волн видимого света, что придает поверхности наблюдаемый зеркальный блеск.

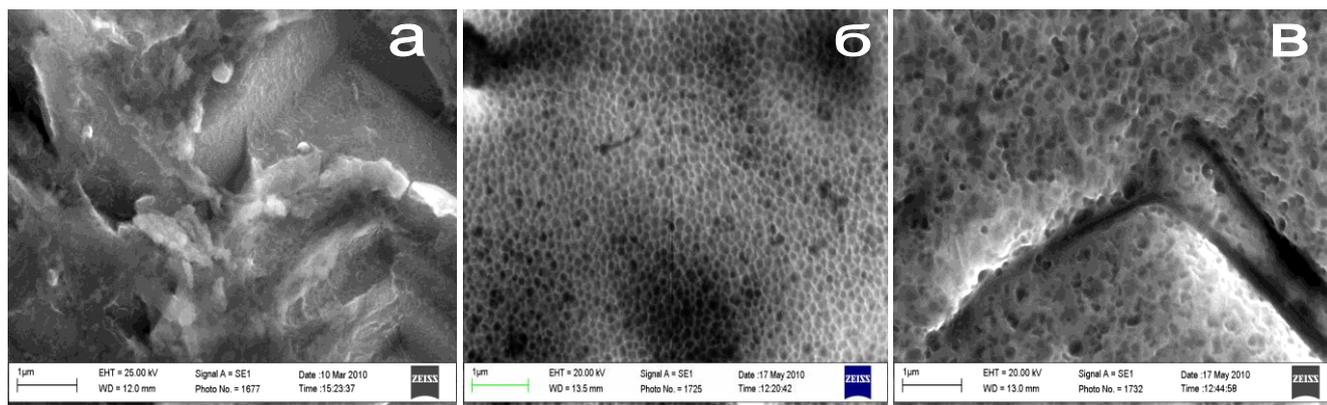


Рис. 5. Микроструктура поверхности стали до полирования (а) и после полирования (б, в) в ионных жидкостях $VmimNTf_2$ (б) и $VmimCl$ (в)

Похожая ячеистая структура также образуется при полировании никеля в $VmimNTf_2$ (рис. 6). В среднем диаметр ячеек составил ~ 100 нм.

При исследовании электрохимического полирования платины, меди, никеля, титана и нержавеющей стали были выявлены следующие особенности:

1. Кинетика электрохимического полирования платинированной платины в ИЖ подчиняется уравнению реакции первого порядка.
2. Процесс уменьшения поверхности платины при анодном воздействии происходит до определенного предела. Дальнейшее увеличение времени анодного воздействия приводит только к потере массы электрода без существенного уменьшения микронеровностей поверхности. На основании этого были определены оптимальные условия процесса электрохимического полирования платины (электролит $VmimBF_4$, сила тока 20 мА, $S_{вид} \sim 1 \text{ см}^2$, время полирования 10-15 мин, температура 25°C).

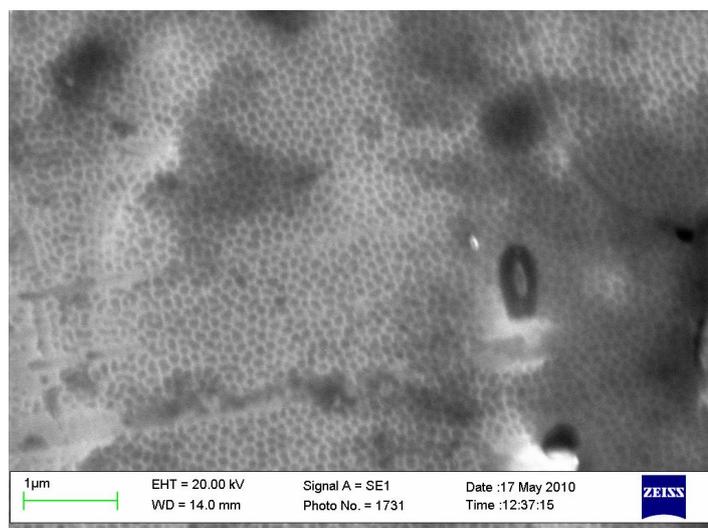


Рис. 6. Микроструктура поверхности никеля после полирования в $VmimNTf_2$

Блестящие полированные образцы никеля, титана и стали были получены в условиях, установленных для платины, что подтверждает справедливость экстраполяции полученных для платины результатов для электрополирования других металлов.

3. Лучшей полирующей способностью обладает ионная жидкость $VmimNTf_2$. После полировки нержавеющей стали, никеля, титана и меди в этом электролите поверхность

становится блестящей и гладкой (сила тока 2-4 мА/см², S_{вид} ~ 0,5 см², время полирования 10-15 мин, температура 25°C)

4. Согласно полученным результатам можно заключить, что ИЖ могут сами проявлять полирующие свойства. Это может сократить число стадий предобработки металла, исключив механическую полировку.

2 Электрохимическое поведение меди в гидрофобной ИЖ VminNTf₂

2.1 Влияние воды на анодное поведение меди и никеля в гидрофобной ИЖ VmimNTf₂ (ИЖ-1)

Подобранные условия электрохимического полирования исследуемых металлов могут иметь важное промышленное значение. Большинство промышленных процессов проводится в атмосфере воздуха. Как известно, ионные жидкости в известной степени гигроскопичны и быстро адсорбируют воду из атмосферного воздуха. Поэтому представляло интерес изучить влияние воды на анодные процессы, проводимые в ИЖ. Необходимо отметить, что в «сухой» гидрофобной ИЖ-1 вода содержится в следовых количествах ($\chi = 0,023$). Исследование электрохимического поведения меди в ионных жидкостях является актуальным в связи с использованием меди в различных химических источниках тока в качестве коллектора тока («current collector»).

Зависимости потери массы химически протравленного медного электрода от пропущенного количества электричества для систем с различным содержанием воды в ИЖ-1 представлены на рис. 7а. Видно, что при увеличении концентрации воды в ИЖ-1 скорость растворения меди уменьшается. Тот же эффект наблюдается в присутствии хорошо известного ингибитора коррозии металла бензотриазола (БТА) в «сухой» ИЖ-1 (рис. 7а). Значения концентрации воды в исследуемых системах приведены в таблице 5.

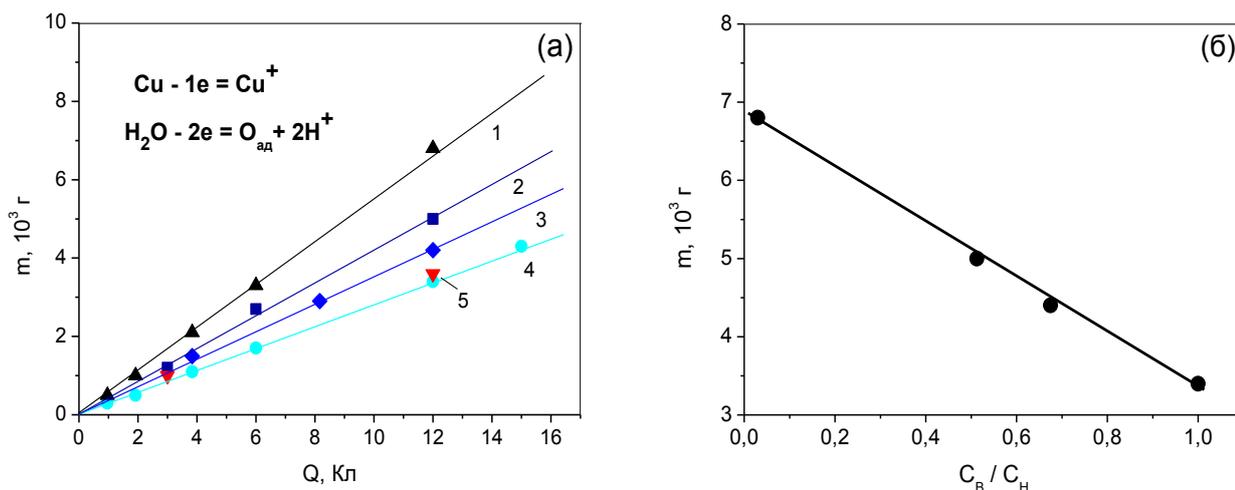


Рис. 7(а) Зависимости потери массы медного электрода от количества электричества для анодного растворения в «сухой» ИЖ-1 (1), насыщенной водой ИЖ-1 (4), смеси «сухой» ИЖ-1 и насыщенной водой ИЖ-1 в соотношении 1:1 (2) и 1:2 (3), «сухой» ИЖ-1 в присутствии 1 мас.% БТА (5). Условия анодного воздействия: $i = 4 \text{ мА/см}^2$, $S \sim 0,5 \text{ см}^2$

(б) Зависимость потери массы медного электрода от $C_{\text{в}}/C_{\text{н}}$ ($C_{\text{в}}$ и $C_{\text{н}}$ – молярные концентрации воды в используемой ИЖ-1 и насыщенной водой ИЖ-1, соответственно) для электрохимического растворения меди в ИЖ-1 при $Q=12 \text{ Кл}$.

Таблица 5. Значения $K_{ef}F$ и молярной концентрации воды в ИЖ-1

ИЖ-1	$K_{ef}F$, г/моль	C_B^* , М	C_B/C_H
«Сухая»	53,8	$3,84 \cdot 10^{-2}$	0,0025
Смесь 1:1	41,4	$17,79 \cdot 10^{-2}$	0,5125
Смесь 1:2	35,0	$22,43 \cdot 10^{-2}$	0,675
Насыщенная водой	27,6	$31,73 \cdot 10^{-2}$	1

F – константа Фарадея, 96485 Кл/моль
 *Концентрацию воды определяли по стандартной методике титрования по Фишеру в ИОХ РАН (к.х.н. Красовский В.Г)

Полученные экспериментальные зависимости (рис. 7а) подчиняются закону Фарадея и описываются уравнением

$$m_{Cu} = K_{ef} Q \quad (5)$$

где m_{Cu} – потеря массы меди, Q – количество электричества, и K_{ef} – эффективная константа.

Установлено, что эффективная константа K_{ef} зависит от концентрации воды согласно следующему уравнению

$$K_{ef} = 6,2 \cdot 10^{-4} - 4,5 \cdot 10^{-4} \cdot C_B/C_H \quad (6)$$

где C_B и C_H – молярные концентрации воды в используемой ИЖ-1 и насыщенной водой ИЖ-1, соответственно.

На рисунке 7б приведена зависимость m_{Cu} от соотношения C_B/C_H при пропускании в процессе электрохимического полирования 12 Кл электричества. Она имеет линейный характер, что может быть положено в основу аналитического определения содержания воды в ИЖ.

При анодном растворении меди в «сухой» ИЖ-1 электрохимический эквивалент меди меньше 0,66 мг/Кл, что указывает на наличие в процессе полирования конкурирующих реакций. Уменьшение потери массы медного анода с увеличением концентрации воды в ИЖ-1 может быть связано с параллельно протекающей реакцией разложения воды



Ингибирующая роль воды подтверждается данными ЦВА. На рисунке 8 показаны анодные ветви первых циклов вольтамперограмм для различных систем. Из рисунка 8 видно, что добавление БТА (кривая 4) и воды (кривая 3) к сухой ИЖ-1 (кривая 2) существенно изменяет вид анодной ветви ЦВА. Максимум на кривой 2 соответствует реакции 1 (табл. 6). Кривые 3 и 4 имеют идентичный характер: у них наблюдаются одинаковые стационарные потенциалы и плато нулевого тока при потенциалах от -1 В до +0,2 В; пик тока растворения меди (табл. 6, реакция 1) значительно уменьшается по сравнению с кривой 2, соответствующей растворению меди в «сухой» ИЖ-1. Второй максимум на кривой 3 при $E = +1,4$ В отвечает реакции 2 (табл. 6).

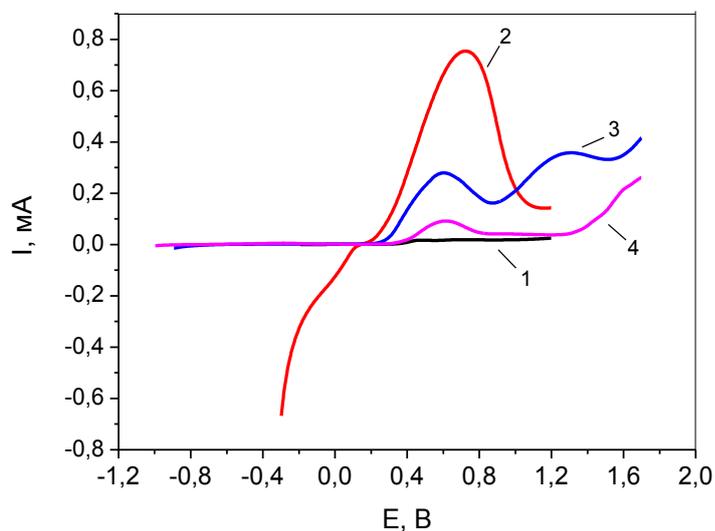


Рис. 8 Анодные ветви первых циклов вольтамперограмм для NSO-электрода в «сухой» ИЖ-1 (1); для травленного медного электрода: в «сухой» ИЖ-1 (2), насыщенной водой ИЖ-1 (3), «сухой» ИЖ-1 в присутствии 1 мас.% БТА (4). Скорость развертки 10 мВ/с. Электрод сравнения – серебряная проволока

Образующиеся при анодном воздействии ионы меди (I) могут находиться в растворе в виде растворимых комплексов, а также образовывать нерастворимые продукты как на поверхности металла, так и в объеме электролита.

При анодном растворении медного электрода происходит частичное образование на поверхности оксида меди, толщина которого увеличивается с повышением

содержания воды в гидрофобной ИЖ. Согласно данным метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, после анодной поляризации медного электрода в насыщенной водой ИЖ атомное отношение Cu/O уменьшается до 0,042, в случае с «сухой» ИЖ оно равно 0,117.

Таблица 6. Реакции медного анода и их электрохимический эквивалент ($k = M/nF$)

№	реакция	M/n , г/моль	k , мг/Кл
1	$\text{Cu}^0 - 1\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$	63,5	0,66
2	$\text{H}_2\text{O} - 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_{\text{адс}} + 2\text{H}^+$	9,0	0,09
3	$\text{Cu}_2\text{O} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{CuO}$	63,5	0,66
4	$\text{CuO} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{O}_{\text{ад}}$	39,8	0,41

Ингибирующий эффект воды также был обнаружен при анодном растворении никеля в BmimNTf_2 . Зависимости потери массы никелевого электрода от количества электричества получены при тех же условиях, что и для меди (рис. 9).

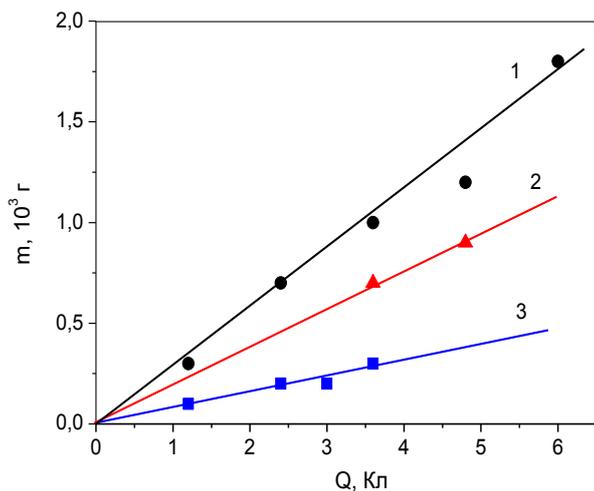


Рис. 9. Зависимости потери массы никелевого электрода от количества электричества для электрохимической коррозии в «сухой» ИЖ-1 (1), насыщенной водой ИЖ-1 (3), смеси «сухой» ИЖ-1 и насыщенной водой ИЖ-1 в соотношении 1:1 (2).

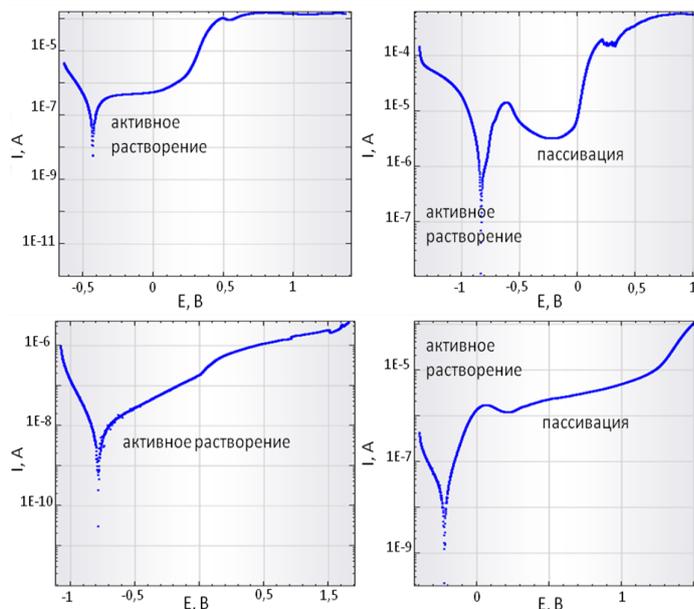


Рис. 10. Поляризационные кривые для металлов в ИЖ-1: Cu в ИЖ_{сух} (а) и в ИЖ_{нас} (б), Ni в ИЖ_{сух} (в) и в ИЖ_{нас} (г). Скорость развертки 1 мВ/с. Электрод сравнения – серебряная проволока

Для подтверждения наблюдаемого эффекта ингибирования были проведены коррозионные исследования. На рисунке 10 представлены поляризационные кривые для травленных медного и никелевого электродов. Видно, что области активного растворения металлов в насыщенной водой ИЖ-1 значительно меньше, чем в «сухой» ИЖ-1. Для исследуемых металлов в насыщенной водой ИЖ-1 с увеличением потенциала (рис. 10б и 10г) плотность тока растворения металла падает, что свидетельствует о пассивации электродов.

Таким образом, при анодном растворении меди и никеля в гидрофобной ИЖ BmimNTf_2 происходит несколько конкурирующих процессов:

1. Анодное растворение металлов с образованием растворимых продуктов
2. Образование на поверхности нерастворимых продуктов, ингибирующих дальнейшее анодное растворение металла
3. Анодное разложение воды с выделением кислорода.

С увеличением содержания воды в ИЖ ингибирующий эффект возрастает.

2.2 Влияние состояния поверхности медного электрода на анодное поведение меди в гидрофобной ИЖ BmimNTf_2 (ИЖ-1)

Свойства металлических материалов существенно зависят от состояния их поверхности. Поверхность большинства металлов в обычных условиях покрыта оксидной пленкой. Оксидные пленки часто играют защитную роль в химической и

электрохимической коррозии металлов. В то же время поверхностные оксиды могут ухудшать полезные свойства металлов.

Для выяснения механизма анодного растворения медного электрода в ИЖ-1 были выбраны 4 образца с различным состоянием поверхности, а именно, с различным содержанием поверхностных оксидов:

- (i) с естественным оксидным покрытием (NSO)
- (ii) прокаленный до цветов побежалости (предварительно протравленный электрод прокаливали при $T = 700 \text{ K}$ в течение 10 с)
- (iii) электрохимически восстановленный в ИЖ-1
- (iv) осажденный из водного раствора CuSO_4

Поверхность первых двух медных образцов покрыта слоями оксидов Cu_2O и CuO . Поверхность последних по условиям их подготовки можно считать свободной от оксидов. Схемы состояний поверхности показаны на рисунке 11. При анодном растворении медного электрода в зависимости от состояния его поверхности могут проходить реакции, приведенные в таблице 6.

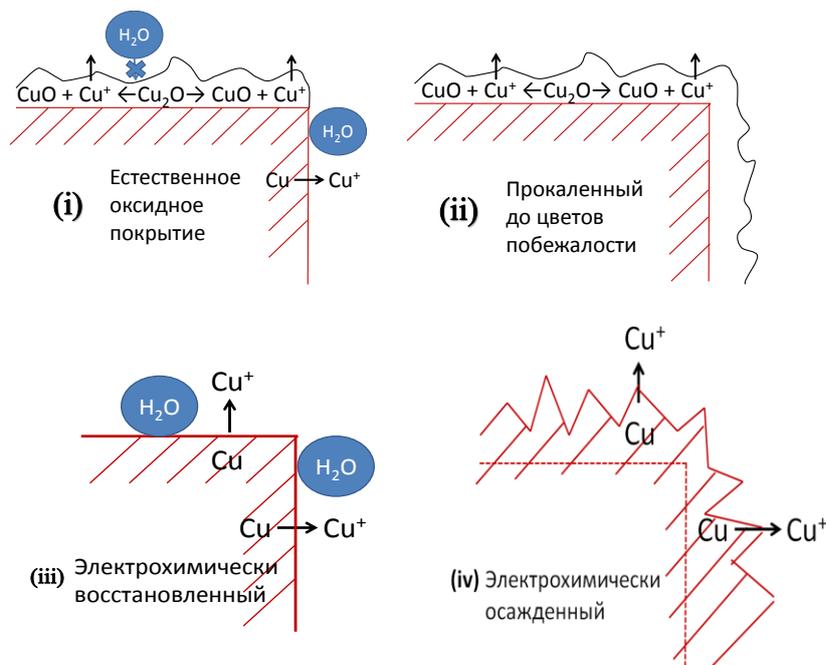


Рис. 11. Схемы состояний поверхности меди и процессов, происходящих на медном электроде на первой стадии анодного воздействия в «сухой» ИЖ-1

Зависимость потери массы электрода NSO от количества электричества состоит из трех линейных участков (рис. 12а) с различными наклонами (табл. 7), что демонстрирует сложность механизма анодного растворения медного электрода. Полученные зависимости $m-Q$ обрабатывали с помощью стандартного метода наименьших квадратов (программа «Origin»), при этом максимальная погрешность в определении наклонов не превышала 1-1,5%. Экспериментальные данные показали, что оксиды меди участвуют в анодном растворении медного электрода (рис. 12а).

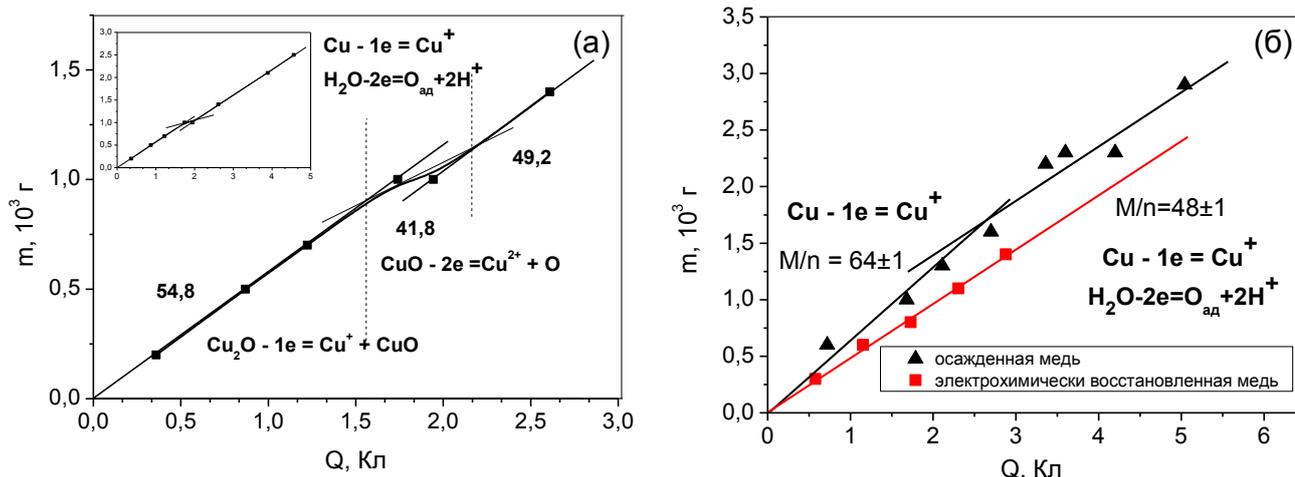


Рис. 12. Зависимость потери массы медного электрода
 (а) - NSO (i);
 (б) – электрохимически восстановленной (iii) и осажденной (iv) меди
 от количества пропущенного электричества для анодного растворения в «сухой»
 ИЖ-1 ($i = 4 \text{ mA/cm}^2$, $S \sim 0,5 \text{ cm}^2$)

Сравнив количество оксида CuO , образовавшегося в результате реакции 3 и растворившегося в результате реакции 4, можно оценить состав и толщину оксидного покрытия исходного образца меди. Близость полученных значений позволяет предполагать, что оксидный слой исходного образца состоял, в основном, из оксида Cu_2O .

Толщину оксидного слоя Cu_2O (h , нм) можно определить с помощью следующего уравнения:

$$h = k_3 Q_3 10^4 / \rho_{\text{оксид}} S \quad (8)$$

где ρ – плотность оксида ($\rho_{\text{Cu}_2\text{O}} = 6,10 \text{ г/см}^3$), S – площадь поверхности анода ($S = 0,5 \text{ см}^2$).

Таблица 7. Анодное растворение медного электрода NSO в «сухом» BmimNTf_2

участок	$k_{ef}F$, г/моль	Q/Кл	$Q_i/\text{Кл}$				α_1	α_2	α_3	Δm , мг	
			Q_1	Q_2	Q_3	Q_4				эксп.	теор.
I	54,8	0-1,55	0,73	0,21	0,60	-	0,29	0,83	-	0,880	0,875
II	41,8	1,55-2,15	0,10	0,03	-	0,48	0,29	-	4,8	0,260	0,264
III	49,2	2,15-6,0	2,98	0,86	-	-	0,29	-	-	-	-

Q – общее количество электричества

Q_i – количество электричества, затраченное на соответствующую реакцию
 (Таблица 6)

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – отношение $Q_2/Q_1, Q_3/Q_1$ и Q_4/Q_1 , соответственно

Δm – экспериментальная и теоретическая потери массы медного электрода

Полученное значение толщины оксидного слоя Cu_2O составило 1298 нм. Изменение в механизме анодного растворения меди может быть использовано для определения толщины оксидного покрытия.

Для состояний поверхности (iii) и (iv) анодное растворение происходит с образованием однозарядного иона меди Cu^+ и одновременном разложении воды (рис. 12б). Для осажденной меди в «сухой» ИЖ вначале полирования электролиза воды не наблюдается, т.к. согласно схеме (рис. 13) на шероховатой поверхности преимущественно происходит растворение меди. Заметная конкуренция реакций 1 и 2 (табл. 6) наблюдается только на гладкой металлической поверхности (рис. 11 и 12б).

Стоит отметить, что во всех случаях после удаления оксидных слоев и выравнивания поверхности наклон зависимостей потери массы медного анода от количества пропущенного электричества одинаковый и равен 49 ± 1 г/моль (табл. 8). Полученная закономерность свидетельствует о схожести механизма электрохимического полирования сглаженной поверхности медного анода в результате конкуренции двух реакций 1 и 2 (табл. 6).

Таблица 8. Значения $K_{ef}F$ для различных образцов меди после сглаживания поверхности ($\alpha_1 = Q_2/Q_1$)

образец	$K_{ef}F$, г/моль	α_1
Медь, прокаленная до цветов побежалости	48,2	0,32
Электрохимически восстановленная медь	48,2	0,32
Медь с естественным оксидным покрытием	49,2	0,29
Травленая медь	50,1	0,27
Медь, осажденная из водного раствора CuSO_4	47,8	0,33
Среднее значение	48,7	0,31

При более подробном изучении анодного поведения медного электрода в BmimNTf_2 оказалось, что химическое состояние поверхности меди влияет на ее поведение.

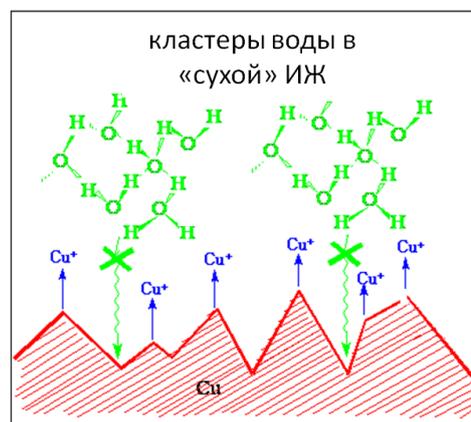


Рис. 13. Схема электрохимического полирования неровной поверхности медного электрода в «сухой» ИЖ-1

3 Наноструктуры, формирующиеся при анодной поляризации никеля, титана и нержавеющей стали

3.1 Формирование ячеистой структуры на поверхности электрода

Электрохимическое полирование металлов проявляется в сглаживании макро- и микрошероховатостей поверхности и возникновении блеска. В процессе анодной обработки возможно сглаживание поверхности металла без повышения блеска. Возникновение блеска преимущественно связывают с ингибированием растворения металла, который является самым предпочтительным процессом при анодной поляризации. Таким образом, удаление различных шероховатостей можно считать необходимым условием для полирования.

Параметры, которые влияют на электрополирование, включают в себя плотность анодного тока, потенциал, время процесса, температуру, состав и концентрацию электролита, соотношение поверхностей анода и катода.

Ранее было показано (раздел 1.2), что в ИЖ VimNTf_2 в результате анодного воздействия ($i = 6,5 \text{ мА/см}^2$) поверхность нержавеющей стали и никеля приобретает блеск и, кроме того, на металлической поверхности наблюдается образование упорядоченной ячеистой структуры близкой к гексагональной. В настоящем разделе было изучено влияние таких параметров, как плотность тока и потенциал на формирование упорядоченной поверхности нержавеющей стали и никеля.

Подобраны оптимальные гальваностатические (рис. 14) и потенциостатические (рис. 15) режимы формирования наноструктур на поверхности никеля и нержавеющей стали.

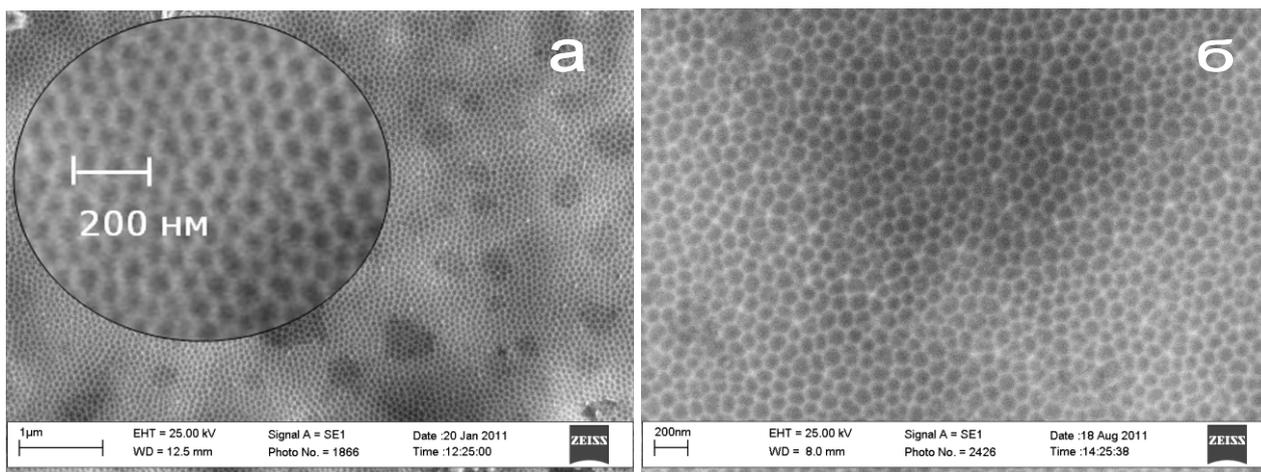


Рис.14. Микроструктура поверхности никеля (а) и нержавеющей стали (б) после полирования в VimNTf_2 при постоянном токе плотностью 8 мА/см^2 в течение 10 мин.

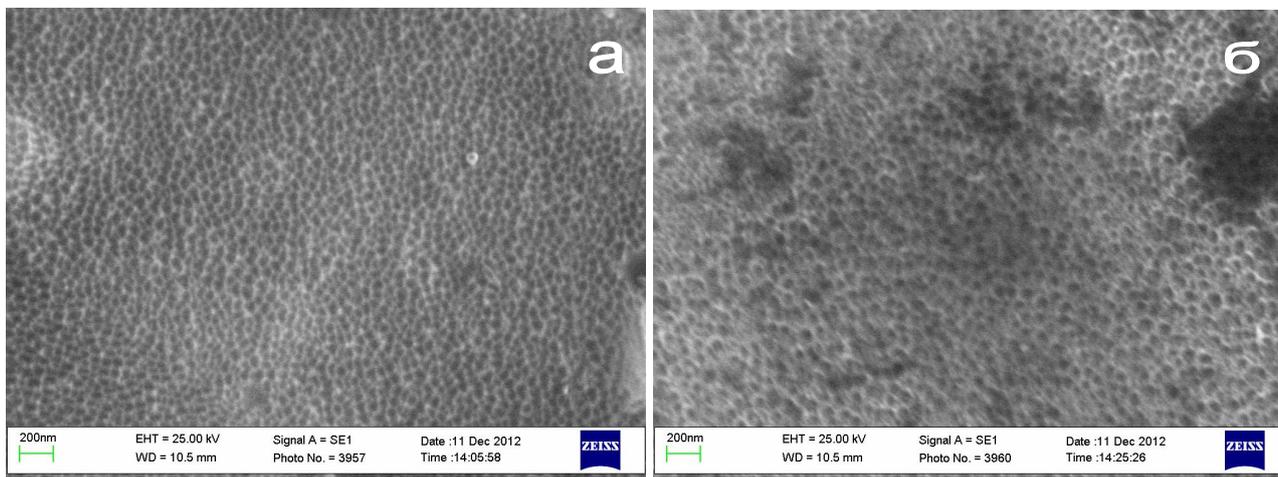


Рис.15. Микроструктура поверхности никеля после анодного воздействия при постоянном потенциале 3,0 В в течение 40 (а) и 60 (б) мин в VmimNTf_2

В подобранных режимах наблюдается динамика образования ячеистой структуры. На поверхности металла с увеличением продолжительности анодного воздействия заметен рост «стенок» ячеек в высоту, что, возможно, в дальнейшем служит основой для формирования слоя нанотрубок (рис. 15).

При добавлении пропиленгликоля к VmimCl (1:1) на поверхности титана формируются нанотрубки (рис. 16а), длина нанотрубок около 200 нм, внешний и внутренний диаметры – 50 и 20 нм, соответственно. Данные ЭДМА (Ti – 61-63; O – 24-27; C – 7-8; Cl – 4-5 ат.%) показали, что полученные нанотрубки представляют собой оксид титана TiO_2 .

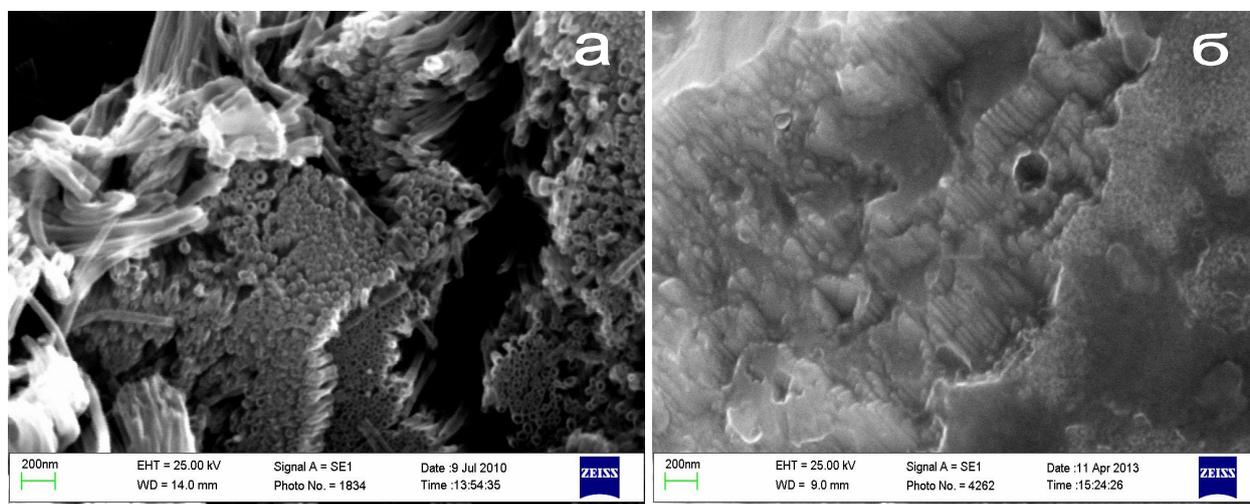


Рис. 16. Микроструктура поверхности титана (а) и никеля (б) после анодного воздействия при постоянном токе плотностью 5 (а) и 7,5 (б) mA/cm^2 в течение 20 (а) и 5 (б) мин в VmimCl в присутствии пропиленгликоля (1:1)

С целью получения более упорядоченного слоя оксидной пленки, состоящей из нанотрубок, никелевую пластинку с предварительно сформированной на поверхности упорядоченной ячеистой структурой помещали в раствор VmimCl -пропиленгликоль (1:1), и анодно поляризовали. Плотность тока варьировали в диапазоне от 2,5 до 7,5 mA/cm^2 , время воздействия составляло 50-1200 секунд. Наилучшие результаты были получены при $i = 7,5 \text{ mA/cm}^2$ и $t = 100-300 \text{ c}$ (Рис. 16б). Содержание на поверхности кислорода, согласно

данным ЭДМА (Ni – 55-78; O – 22-45 ат.%), свидетельствует об образовании на поверхности тонкого слоя оксида никеля.

Роль пропиленгликоля, по-видимому, сводится к получению воды *in situ* по реакции



Можно предположить, что образование пленки, состоящей из нанотрубок оксидов металлов, происходит посредством образования на поверхности ячеистой структуры (наноструктурированной подложки) и в присутствии в электролите вспомогательных веществ, являющихся источником кислорода.

Таким образом, электрохимические методы позволяют широко варьировать условия обработки металлической поверхности с целью оптимизации формирования различных наноструктур при анодной поляризации металлов в ионных жидкостях.

3.2 Критерий образования ячеистой структуры

Представляло интерес связать геометрические параметры структуры поверхности, образующейся при электрохимическом полировании никеля, с условиями анодного воздействия. Образование гексагональных ячеек и нанотрубок при анодном окислении в водных растворах было первоначально замечено для алюминия, а в дальнейшем было обнаружено и для целого ряда других металлов (титан, гафний, ниобий, тантал, вольфрам, ванадий, цирконий) и продолжает интенсивно исследоваться. Все эти исследования проводили в водных растворах и были направлены на определение условий образования наноструктур, однако, механизм формирования упорядоченных структур, возникающих на поверхности при электрополировании, изучен недостаточно.

Ранее в работе¹ была предложена математическая модель, описывающая критерий образования структурированной поверхности. В основе этой модели лежит приближение Дебая-Хюккеля, применяемое для разбавленных электролитов. В приближении Дебая-Хюккеля справедливо следующее уравнение для напряженности электромагнитного поля вблизи поверхности анода при отклонении его конфигурации от плоской

$$E_1 = -\frac{E_0}{2}[(\nabla h)^2 + \delta_E \nabla^2 h], \quad (10)$$

где E_1 – первая поправка к значению напряженности электромагнитного поля (в дальнейшем индексы 1 и 2 для других величин будут иметь такое же значение);

E_0 – напряженность электромагнитного поля на поверхности плоского анода (без пор) в нулевом приближении;

δ_E – дебаевская длина;

∇ – двумерный оператор Лапласа;

h – поверхностная координата (для плоской поверхности $h = 0$).

¹ Yuzhakov V.V., Chang H-C., Miller A.E. Pattern formation during electropolishing // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 56, no 19. – P. 12608-12624.

Это нелинейное уравнение дает возможность получить структуры в случае изменяемой геометрии поверхности. В свою очередь, скорость растворения анода зависит от напряженности по формуле

$$K_r = K_r^* \exp\left(\frac{\beta_r E}{k_B T}\right), \quad (11)$$

где K_r – скорость растворения (знак * обозначает параметр, соответствующий случаю отсутствия поля);

β_r – коэффициент пропорциональности;

k_B – константа Больцмана;

T – температура.

Из этого уравнения в приближении Дебая-Хюккеля можно получить первую поправку к скорости растворения:

$$K_r^1 = K_r^0 \left(\frac{\beta}{k_B T}\right) E_1 + \frac{1}{2} K_r^0 \left(\frac{\beta}{k_B T}\right)^2 E_1^2 \quad (12)$$

При $E_1 > 0$ на выступе поверхности растворимость увеличивается, что соответствует отрицательной обратной связи, характерной для стандартного электрополирования. Для того чтобы возникали упорядоченные структуры (например, в виде гексагональных ячеек), нужна положительная обратная связь – выступы должны растворяться медленнее.

В основе механизма возникновения неустойчивости лежит предположение, что адсорбция экранирующих молекул происходит предпочтительно на выступах поверхности, препятствуя растворению металла с выступов. Тем самым, адсорбция должна зависеть от поля, т.е. экранирующие молекулы должны быть полярными или поляризуемыми. Зависимость от других параметров (заряд поверхности, размерный эффект, химическое взаимодействие и т.д.) входят в неявном виде в константу адсорбции. Помимо этого, следует учитывать механизм диффузии экранирующих молекул по поверхности.

Согласно данным¹ параметром, который определяет поведение системы с точки зрения возможных неустойчивостей, является величина

$$\xi = \frac{\delta_E^2}{8\nu} \left(\frac{k_d^0}{D_s^0}\right) \left(\frac{\alpha E_0^2}{k_B T} + 1\right), \quad (13)$$

где $\left(\frac{D_s^0}{k_d^0}\right) = l_D^2$ – квадрат длины поверхностной диффузии;

ν – отношение энергий активации растворения и адсорбции;

α – разность эффективной поляризуемости экранирующих частиц и частиц раствора.

Тем самым ξ связывает между собой характерные длины, толщину диффузного слоя (δ_E) и длину поверхностной диффузии (l_D), с энергией растворения и адсорбции. В результате анализа был получен диапазон значений $0,57 < \xi < 0,68$, при которых возникают стабильные гексагональные структуры. Найденный критерий был подтвержден

экспериментальными данными, полученными при полировании алюминия в водно-спиртовом растворе.

Приведенное уравнение (13) имеет универсальный характер, в явном виде в него не входят параметры кристаллической структуры металла, вязкости растворителя, поэтому может быть использовано для любых металлов и неводных растворителей. Справедливость теории Дебая-Хюккеля в случае ИЖ является предметом обсуждений. На настоящий момент существуют экспериментальные результаты, подтверждающие поведение ИЖ как разбавленных растворов электролитов, в частности исследуемого нами VmimNTf_2 . При высоких анодных потенциалах анионы ИЖ образуют плотный адсорбционный слой в приэлектродном пространстве. Молекулы воды могут участвовать в образовании гельмгольцевского слоя и выступать в роли экранирующих молекул.

Зная окно значений потенциала, при которых существуют гексагональные структуры на поверхности никеля при электрохимическом полировании в VmimNTf_2 , можно оценить неизвестные величины δ_E и l_D^* для данного случая. Результаты вычислений приведены в таблице 9.

Толщина дебаевского слоя (δ_E) в VmimNTf_2 составила 1 нм, что согласуется с литературными данными. Диффузионная длина (l_D^*) для молекул воды на никелевом электроде составила 0,48 нм, естественные значения которой, как мы считаем, лежат в диапазоне $\sim 0,3-1$ нм.

Таблица 9. Значения величин, входящих в уравнение (13), для электрохимического полирования никеля в «сухом» VmimNTf_2

ζ	$E', \text{ В}$	ν	$T, \text{ К}$	$\alpha, \text{ Дж}/(\text{В}/\text{м})^2$	$\delta_E, \text{ нм}$	$\sqrt{\frac{D_s^*}{k_d^*}}, \text{ нм}$
0,8015	1,9					
0,7457	2,4					
0,6825	2,8					
0,6455	3,0	0,64 ^[1]	298	$1,70 \cdot 10^{-39}$	1	0,48
0,6258	3,1					
0,6056	3,2					
0,5847	3,3					

E' – разность потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения, определяющая напряженность электрического поля с помощью формулы $E_0 = \frac{E'}{2\delta_E}$

Таким образом, качественное соответствие наших результатов с результатами работы¹ является еще одним аргументом к рассмотрению в данном случае ИЖ как разбавленного электролита.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы условия и найдены оптимальные параметры электрохимического полирования нержавеющей стали, меди, никеля, титана в гидрофобных фторсодержащих ионных жидкостях. Наилучшие результаты получены при полировании металлических образцов в ионной жидкости VmimNTf_2 в гальваностатическом режиме (плотность тока $4\text{-}8\text{ мА/см}^2$, время полирования 10-15 мин, температура 25°C).
2. Установлено, что кинетика электрохимического полирования платинированной платины в ИЖ подчиняется уравнению реакции первого порядка.
3. Впервые выявлен эффект ингибирования процесса электрохимической коррозии металлов водой в гидрофобной ионной жидкости VmimNTf_2 .
4. Установлены закономерности самоорганизации гексагональной структуры на поверхности никеля в гидрофобной ионной жидкости VmimNTf_2 . Определены условия формирования различных наноструктур на поверхности никеля, нержавеющей стали и титана в условиях электрохимического полирования в гидрофобных ионных жидкостях. Проведена оценка критерия формирования упорядоченной гексагональной ячеистой структуры на поверхности никеля при электрохимическом полировании в потенциостатическом режиме.
5. Показано, что состояние поверхности (наличие на поверхности электрода оксидных пленок) влияет на анодное поведение металла. Предложен механизм анодного растворения медного электрода с участием поверхностных оксидов CuO и Cu_2O .

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Lebedeva O., Jungurova G., Kultin D., Kustov L., Zakharov A., Kalmikov K., Krasovskiy V. Ionic liquids based on the imidazolium cation in platinum and titanium electropolishing // Green Chem. – 2011. – Vol. 13, no 4. – P. 1004-1008.
2. Lebedeva O., Jungurova G., Zakharov A., Kultin D., Chernikova E., Kustov L. Water as an inhibitor of metal corrosion in hydrophobic ionic liquids // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116, no 42. – P. 22526-22531.
3. Lebedeva O., Dzhungurova G., Zakharov A., Kultin D., Kustov L., Krasovskii V., Kalmykov K., Dunaev S. Surface State of Sacrificial Copper Electrode by Electropolishing in Hydrophobic Ionic Liquid 1-Butyl-3methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – Vol. 5, no 21. – P. 10551-10558.
4. Джунгурова Г. Электрохимическое полирование платины, циркония, меди, никеля, титана и нержавеющей стали в ионных жидкостях // XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», Москва, 11-15 апреля 2011. – Сборник тезисов. С. 261.
5. Dzhungurova G., Kultin D., Lebedeva O., Zakharov A., Chernikova E., Kustov L. Peculiarities of electrochemical behavior of copper in ionic liquid bmimtf₂ // 221st ECS Meeting, Seattle, May 6-10, 2012. – Abstract no 24. – [Электронный ресурс].
6. Dzhungurova G., Kultin D., Lebedeva O., Zakharov A., Chernikova E., Kustov L. Peculiarities of electrochemical behavior of copper in ionic liquids based on imidazolium cation // Third International Symposium on Green Chemistry for Environment, Health and Development, Skiathos, October 3-5, 2012. – P. 85.
7. Джунгурова Г. Анодное растворение меди в ионных жидкостях BMImNTf₂ и BMImCl // XX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013», Москва, 8-12 апреля 2013. – Электронный сборник тезисов.

Автор выражает огромную благодарность доц., к.х.н. Лебедевой Ольге Константиновне, проф., д.х.н. Захарову Александру Николаевичу, с.н.с., к.х.н. Культину Дмитрию Юрьевичу за помощь в проведении экспериментальных исследований и обсуждении результатов, в.н.с., к.ф.-м.н. Кудрявцеву Игорю Константиновичу – за ценные консультации, в.н.с., к.х.н. Калмыкову Константину Борисовичу – за проведение анализа образцов методами РЭМ и ЭДМА, с.н.с., к.х.н. Красовскому Владимиру Георгиевичу – за синтез ионных жидкостей, в.н.с., к.х.н. Нестеренко Сергею Николаевичу – за помощь в подготовке металлических образцов и их анализ. Благодарю всех моих друзей и родственников, которые поддерживали меня на протяжении всей работы. Особую признательность хотелось бы выразить научному руководителю работы – проф., д.х.н. Кустову Леониду Модестовичу.