

УДК 620.193.013:544.65

И. О. Григорьева, А. Ф. Дресвянников, Л. Р. Хайруллина

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ, СОСТАВА И КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Ключевые слова: алюминий, галогенид-ионы, анодное растворение, поляризация, локальная анодно-анионная активация, потенциал активации (потенциал питтингообразования), питтинг, коррозия.

Исследовано анодное растворение и коррозионное поведение алюминия (99,5%) в водных растворах электролитов, содержащих галогенид-ионы. Установлены закономерности пассивации и локальной анодной активации алюминиевого электрода в зависимости от природы, состава, концентрации растворов и условий поляризации. Показано, что активация связана с локальным нарушением пассивности и сопровождается коррозионным разрушением электрода в виде питтингов и язв.

Keywords: aluminium, halides-ions, anodic dissolution, polarization, local anodic and anionic activation, activation potential (potential of pitting formation), pitting, corrosion.

The anodic dissolution and corrosion behavior of pure aluminium (99,5%) in aqueous electrolyte solutions, containing halides-ions has been investigated. The regularities of the passivation and local anodic activation of aluminium electrode depending on the nature, composition, solution concentration and polarization conditions has been established. It has been shown that activation is associated with a local violation of passivity and accompanied by the corrosion destruction of electrode in the forms of pitting and ulcers.

Введение

Галогенид-ионы являются классическими активаторами и вызывают локальную депассивацию алюминия [1-3]. При анодном растворении в галогенидсодержащих средах наблюдается резкое возрастание тока при достижении определенного потенциала алюминиевого электрода, который определяют как потенциал анодно-анионной активации $E_{\text{акт}}$ [2,4-5], положительнее которого локально нарушается пассивное состояние металла. Согласно [4-7], анодно-анионная активация, сопровождаемая резким возрастанием тока, связана с вытеснением галогенид-ионами пассивирующих молекул воды или ионов OH^- , адсорбированных на поверхности алюминия.

Целью данной работы является исследование электрохимического поведения алюминия в водных галогенидсодержащих средах в зависимости от анионного состава и концентрации раствора, установление кинетических закономерностей пассивации электрода и его локальной активации.

Экспериментальная часть

В качестве рабочего образца был использован электрод из алюминия марки А5 (99,50 %) в виде пластины размером 1,5х4,5см с рабочей поверхностью 1 см² (остальную поверхность изолировали коррозионно-стойкой эмалью ЭП-773).

Поляризационные измерения проводились в трехэлектродной электролитической ячейке (платиновый электрод в качестве вспомогательного, насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭЛВ-1 ($E=0,222\text{В}$) в качестве электрода сравнения) при комнатной температуре (22-25⁰С) и свободном доступе воздуха в потенциодинамическом (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) режиме.

Поляризационные измерения сопровождались микроскопическими исследованиями состояния поверхности рабочего электрода до и после поляризации на металлографическом микроскопе Альтами МЕТ 5 и сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX с интегрированной системой энергодисперсионного анализа (ЭДС) с возможностью определения элементного состава зоны исследования образца (в точке, по линии, по площади в реальном времени).

Подготовка рабочего электрода, электрохимические измерения, расчет коррозионных параметров проводились согласно стандартным методикам, изложенным в предыдущих работах [8-9].

Результаты и их обсуждение

Первоначально исследовали влияние природы галогенид-иона и его концентрации на кинетику анодного растворения алюминия в солевых галогенидсодержащих растворах. Анодные поляризационные кривые рабочего электрода, снятые в потенциодинамическом режиме, имеют характерный вид (рис.1), наблюдаемый нами ранее в хлоридсодержащих растворах различного состава и pH [10-12]. При этом природа аниона оказывает существенное влияние на величину анодного тока. В относительно разбавленных средах (10⁻⁵-10⁻² моль/л) значения плотности тока анодного растворения существенно выше в растворах KBr и KI, чем в KCl и KF (рис.1а,б). Однако, в более концентрированных средах ($\geq 10^{-1}$ моль/л) картина несколько меняется – плотность анодного тока уменьшается от хлоридов к бромидам и иодидам, и далее к фторидам (рис.1в).

Можно также отметить (рис.1-2), что с ростом концентрации галогенида имеет место значительный рост плотности тока анодного

растворения, что также наблюдалось в хлоридсодержащих растворах [10-12].

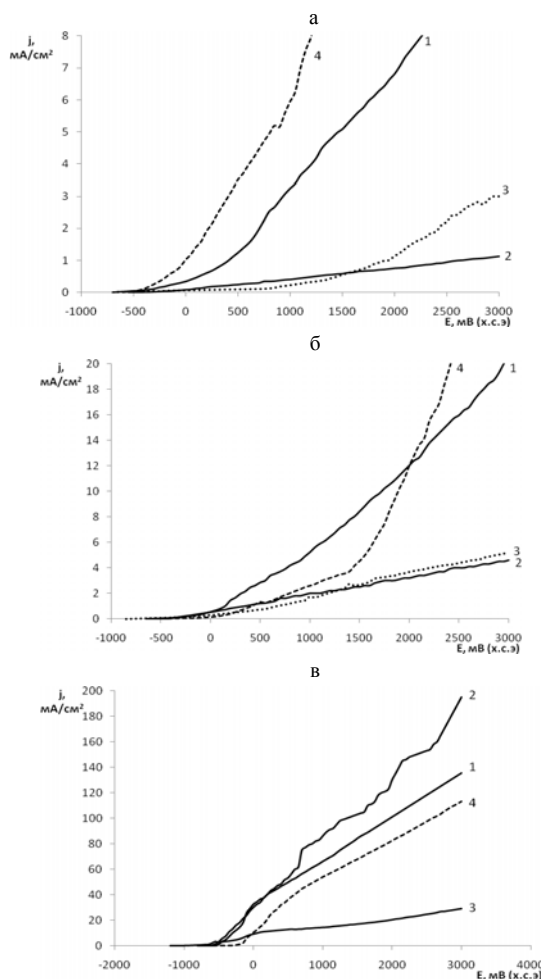


Рис. 1 – Анодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%): 1 – KBr, 2 – KCl, 3 – KF, 4 – KI. Концентрация раствора, моль/л: а – 10^{-5} ; б – 10^{-3} ; в – 10^{-1}

Анодные поляризационные кривые (рис.1) указывают на интенсивное протекание анодного процесса при определенных потенциалах активации $E_{\text{акт}}$, значения которых приведены в табл.1. Согласно [2], активированное состояние характеризуется независимостью потенциала электрода от плотности анодного тока, при этом стационарные поляризационные кривые прямого и обратного хода совпадают.

С ростом концентрации галогенид-иона в растворе потенциал активации уменьшается (табл.1). Аналогичные результаты были получены ранее другими исследователями [2], которые установили, что потенциал активации линейно уменьшается с увеличением активности хлорид, бромид- и иодид-ионов. На основании этих данных, а также рассматривая активированный алюминий как квазиобратимый по галогенид-ионам электрод, авторы [2] получили для него уравнение:

$$E_{\text{акт}} = E_{\text{акт}}^0 - b \lg a_r, \quad (1)$$

где $E_{\text{акт}}^0$ – потенциал активации алюминия при $a_r=1$, коэффициент $b = 0,102 \pm 0,012$ В.

Таблица 1 – Экспериментальные значения потенциала активации в растворах галогенидов

Состав раствора	$E_{\text{акт}}$ при концентрации галогенид-иона, моль/л:					
	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1,0
KBr	1300	150	-200	-550	-650	-700
KCl	-400	-450	-600	-600	-700	-750
KF	750	50	-250	-700	-650	-600
KI	2000	1400	300	-50	-150	-450
NH ₄ I	-	-	2000	1750	1700	1600

Величина потенциала активации зависит от природы галогенид-иона (табл.1) и уменьшается в ряду $I^- \square Br^- \square F^- \square Cl^-$. Таким образом, согласно полученным результатам, $E_{\text{акт}}$ уменьшается с увеличением кристаллографического радиуса галогенид-иона. Подобная тенденция была также отмечена в исследовании [2].

Интересно отметить, что в случае иодида аммония наблюдается другая картина (рис.2) – потенциал активации алюминиевого электрода имеет высокие значения и почти не зависит от концентрации раствора в диапазоне от 10^{-3} до 1,0 моль/л (табл.1).

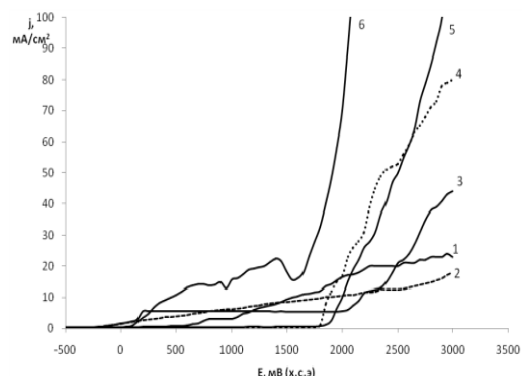


Рис. 2 – Анодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в NH₄I, моль/л: 1 – 10^{-5} ; 2 – 10^{-4} ; 3 – 10^{-3} ; 4 – 10^{-2} ; 5 – 10^{-1} ; 6 – 1,0

В большинстве случаев [1-2,4-7] анодно-анионную активацию связывают с локальным разрушением, поэтому электрохимические измерения были дополнены микроскопическими исследованиями с целью выяснения характера коррозионного поражения поверхности электрода после анодной поляризации. Активация алюминиевого электрода в 10^{-3} М растворе галогенида сопровождается образованием блестящих питтингов, вытянутых в направлении прокатки и имеющих примерно одинаковую глубину (до 10 мкм). Такие относительно небольшие и не столь многочисленные питтинги в более концентрированных средах, с более высоким pH до 7-8 единиц (табл.2), разрастаются в обширные язвенные разрушения с сильно растравленными краями и шероховатой внутренней поверхностью (рис.3).

Таблица 2 – Экспериментальные значения pH в растворах галогенидов

Состав раствора	pH □ при концентрации галогенид-иона, моль/л:					
	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1,0
KBr	7,39-6,48	6,76-6,35	7,40-6,93	7,62-7,69	7,08-7,7	5,77-5,51
KF	7,08-6,55	7,12-7,07	7,35-8,05	8,07-9,14	7,59-8,56	7,41-7,15
KI	5,99-6,36	5,03-4,83	5,87-5,39	6,26-5,93	6,31-7,92	6,47-7,7

□ Первое значение pH – до анодной поляризации, второе – после снятия анодной поляризационной кривой

Согласно микроскопическим исследованиям (рис.3), на поверхности образцов после активации в 0,1 М средах наблюдаются обширные очаги коррозионных разрушений, занимающие от 40-50% (иодиды) до 65-85% (бромиды, фториды) исследуемой поверхности. Характер разрушений на поверхности алюминия определяется природой аниона. Например, в бромидсодержащих растворах (рис.3а,б) язвенная коррозия преимущественно ориентирована по границам зерен металла, т.е. имеет место межкристаллитная коррозия. Подобный тип локальной коррозии получил название «кристаллографический питтинг» или «межкристаллитный питтинг» [13], и она обычно развивается по кристаллографическим плоскостям (100).

В растворах фторидов (рис.3в,г) такой четкости кристаллографической ориентации не наблюдается. В работе [13] показано, что кристаллографическое развитие коррозии при одновременном межзеренном поражении свидетельствует о том, что коррозия, развиваясь преимущественно по границам кристаллитов, захватывает также значительный приграничный слой.

Согласно [13-14], с повышением электродного потенциала и ростом концентрации раствора кристаллографическая форма питтинга видоизменяется. Действительно, в средах, содержащих иодид-ионы, в которых значения $E_{акт}$ выше, чем в остальных галогенидах, наблюдается другой характер коррозионных разрушений (рис.3д,е). В этом случае развивается так называемый «туннельный питтинг» смешанного типа со следами кристаллографической ориентации [13].

Согласно [2], переход алюминия при анодной поляризации в активированное состояние определяется адсорбционными процессами на границе раздела металл-раствор. Галогенид-ионы взаимодействуют с поверхностным оксидно-гидроксидным слоем и частично его растворяют. При этом создаются условия для внедрения агрессивных компонентов раствора (галогенид-ионы) в поры пассивного слоя и дальнейшего их проникновения к поверхности металла. Анодно-анионная активация может сопровождаться различным характером разрушения электрода в зависимости от исходной структуры оксидно-гидроксидного слоя и концентрации

галогенид-ионов [2].

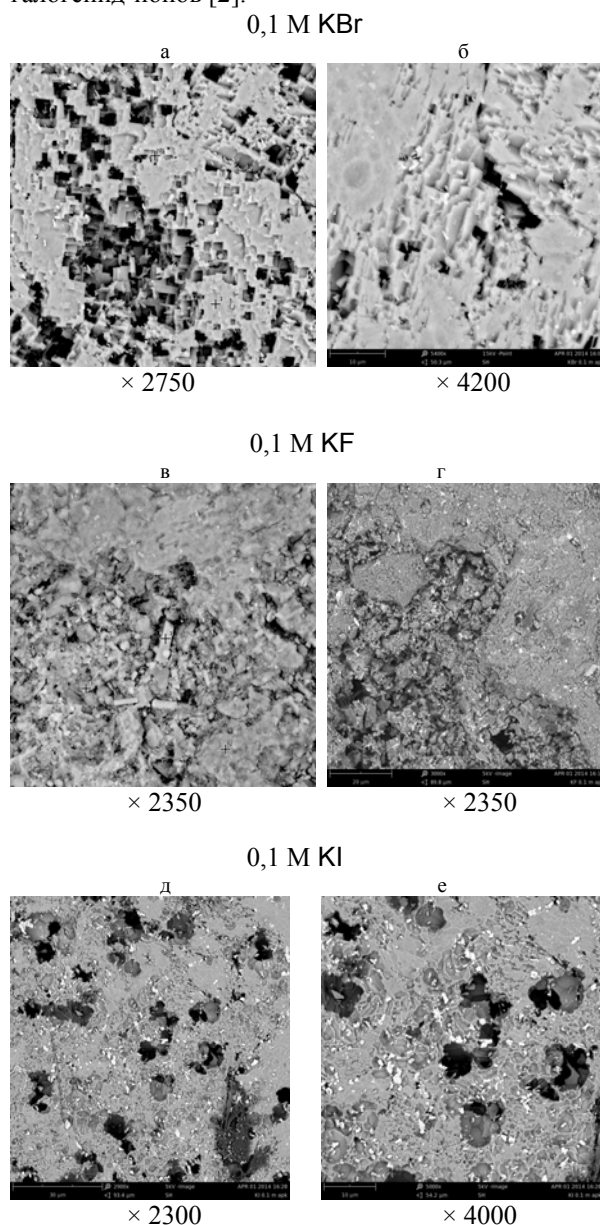
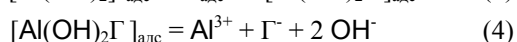
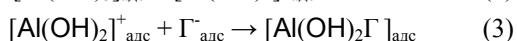
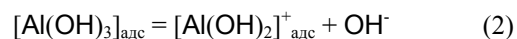


Рис. 3 – Микрофотографии поверхности алюминиевого электрода после анодной поляризации в 0,1 М растворе галогенида

В работе [15] процесс локальной активации алюминия рассматривается с позиций модели нуклеофильного замещения [16], на основе которой схема механизма анодной активации выглядит следующим образом:



Согласно приведенной схеме при взаимодействии пассивного металла с галогенидами (Г) образуются адсорбированные комплексы $([Al(OH)_2\Gamma]_{адс})$. Существование подобных комплексов подтверждается в работе [15] результатами рентгеноспектрального микроанализа, согласно которым в составе слоя продуктов анодной реакции был обнаружен хлор. Кроме того, эти

комплексные соединения в рамках концепции жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) [17-19] являются вполне устойчивыми [15]. При диссоциации $[Al(OH)_2\Gamma]_{алс}$ в растворе внутри питтинга образуются Al^{3+} и галогенид-ион (Γ^-), которые далее переходят в объем электролита и облегчают процесс локальной анодной активации [15].

В настоящей работе микроскопические исследования на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX были дополнены данными энергодисперсионного микроанализа. В табл.3 приведены результаты микроанализа элементного состава зоны исследования образца (зона исследования выделена на соответствующей микрофотографии на рис.3). Наличие элемента F (23,6-26,5% - табл.3) косвенно подтверждает его внедрение в поры оксидно-гидроксидного слоя и возможность существования комплексного соединения $[Al(OH)_2\Gamma]_{алс}$. Кроме фтора в слое почти в таком же количестве присутствует кислород (19,5-22,8% - табл.3) и в меньшем количестве – другой компонент электролита, калий (0,7-1,6% - табл.3). Однако после анодной поляризации в KBr в составе оксидного слоя (табл.3) на алюминиевом электроде компонентов электролита не зафиксировано.

Таблица 3 – Результаты микроанализа элементного состава поверхности алюминиевого электрода после анодной поляризации в 0,1 М растворе

среда	№ фото	№ зоны	элемент	концентрация, %	погрешность, %
KBr	а	1	Al	98,8	0,2
			Mg	1,2	2,4
		2	Al	98,6	0,2
			Mg	1,4	1,9
	б	1	Al	87,5	0,2
			Fe	5,3	1,7
			Si	6,2	1,8
			Mg	1,0	3,1
		2	Al	92,1	0,2
			Mg	1,2	2,4
			O	6,7	3,0
			Al	52,3	0,2
KF	а	2	F	23,6	0,7
			O	19,5	0,8
			Si	2,9	1,4
			Mg	1,0	2,4
		3	K	0,7	2,3
			Al	49,1	0,7
			O	22,8	2,3
			F	26,5	2,3
			K	1,6	5,0

На рис.4 представлены анодные и катодные поляризационные кривые, а в табл.4 рассчитанные на их основании электрохимические параметры процесса – β_a и β_k (тафелевские наклоны анодной и катодной реакций), R_p (поляризационное сопротивление), $j_{кор}$ и $E_{кор}$ (ток и потенциал коррозии). Приведенные данные наглядно демонстрируют влияние природы аниона и его концентрации на эти параметры.

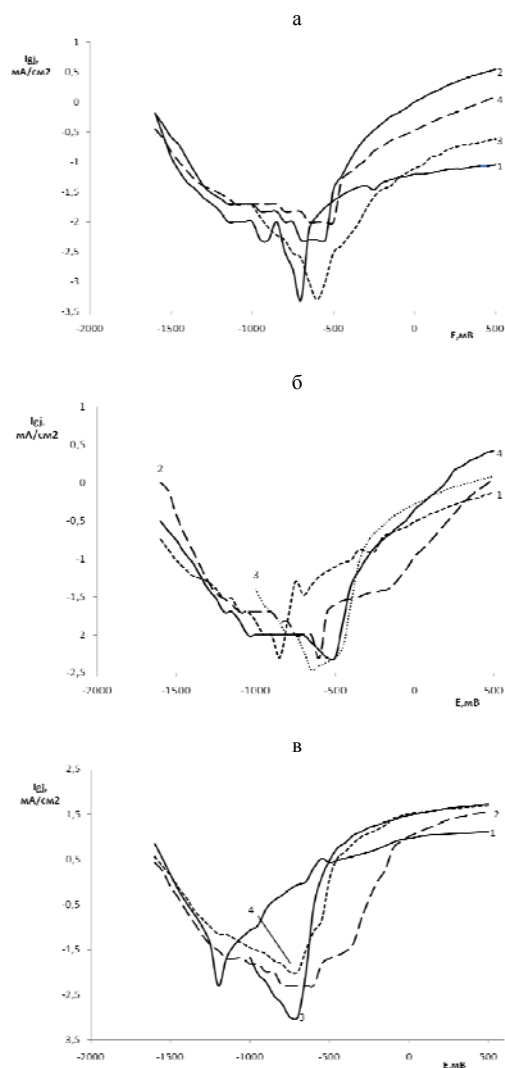


Рис. 4 – Анодные и катодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%): 1 – KF, 2 – KI, 3 – KCl, 4 – KBr. Концентрация раствора, моль/л: а – 10^{-3} ; б – 10^{-2} ; в – 10^{-1}

Анализ полученных результатов (рис.4, табл.4) выявил следующие закономерности:

1) в диапазоне концентраций галогенид-ионов 10^{-3} - $1,0$ моль/л скорость анодной реакции минимальна в KI;

2) в относительно концентрированных средах ($\square 10^{-2}$ моль/л) наблюдается сближение значений катодного тока во всех исследуемых растворах галогенидов, следовательно, кинетика катодного процесса в этих растворах в меньшей степени зависит от анионного состава;

3) значения коэффициентов β_a и β_k свидетельствуют о существовании относительно устойчивой оксидной пленки в растворах с концентрацией галогенид-иона $\square 10^{-3}$ моль/л;

4) природа аниона и его концентрация в большей степени влияют на величину тафелевского наклона анодной кривой, чем на β_k ;

5) с ростом концентрации галогенид-иона имеет место тенденция к уменьшению тафелевских коэффициентов как анодной, так и катодной реакции в растворах хлоридов и иодидов, и,

наоборот, в растворах фторидов и бромидов эти значения (β_a и β_k) несколько увеличиваются.

Таблица 4 – Расчетные данные (на основании поляризационных измерений)

Состав раствора	Электрохимические параметры				
	β_a , мВ/дек	$-\beta_k$, мВ/дек	$-E_{кор}$, мВ	R_p , кОм	$j_{кор}$, мкА/см ²
10 ⁻⁵ М KBr	167	167	652	5,0	12,0
10 ⁻⁴ М KBr	105	105	628	10,0	6,0
10 ⁻³ М KBr	400	111	681	5,0	12,0
10 ⁻² М KBr	98	110	602	3,33	18,0
10 ⁻¹ М KBr	125	61	795	0,63	99,0
1,0 М KBr	295	114	434	5,0	12,0
10 ⁻⁵ М KCl	120	90	600	72,7	0,3
10 ⁻⁴ М KCl	140	130	800	42,1	0,7
10 ⁻³ М KCl	340	170	700	20,0	4,0
10 ⁻² М KCl	160	140	1000	4,0	8,0
10 ⁻¹ М KCl	200	60	700	1,67	12,0
1,0 М KCl	160	20	760	1,18	40,0
10 ⁻⁵ М KF	286	59	757	25,0	3,0
10 ⁻⁴ М KF	167	100	783	12,5	5,0
10 ⁻³ М KF	167	52	838	5,0	12,0
10 ⁻² М KF	400	105	1008	1,0	6,0
10 ⁻¹ М KF	189	79	1270	0,91	68,0
1,0 М KF	295	114	434	0,06	96,9
10 ⁻⁵ М KI	167	167	602	10,0	6,0
10 ⁻⁴ М KI	167	105	664	5,0	12,0
10 ⁻³ М KI	167	43	760	5,0	12,0
10 ⁻² М KI	400	185	656	1,11	55,0
10 ⁻¹ М KI	167	105	695	3,33	18,0
1,0 М KI	28	167	479	10,0	6,0
10 ⁻⁴ М NH ₄ I	71	71	599	1,67	9,3
10 ⁻³ М NH ₄ I	71	125	648	1,67	11,8
10 ⁻² М NH ₄ I	95	50	747	1,43	10,0
10 ⁻¹ М NH ₄ I	121	135	631	14,3	1,9
1,0 М NH ₄ I	43	333	480	2,5	6,6

Коррозионные показатели ($E_{кор}$, $j_{кор}$, R_p) также зависят от природы галогенида и его концентрации (табл.4). Так, с ростом содержания галогенид-иона потенциал коррозии ($E_{кор}$) алюминиевого электрода смещается в область отрицательных значений на 100-150 мВ в растворах KBr и KCl (табл.4). В случае иодида и фторида (табл.4) зависимость $E_{кор}$ от концентрации раствора носит более сложный и неоднозначный характер. В диапазоне концентраций от 10⁻⁵ до 10⁻¹ моль/л потенциал коррозии становится более отрицательным: на 100-150 мВ в KI и NH₄I, и на 400 мВ в KF. Однако дальнейший рост содержания галогенида способствует смещению $E_{кор}$ в область более положительных значений – на 170-200 мВ в случае иодида и более значительно, на 700 мВ, в случае фторида (табл.4).

Значения плотности тока коррозии ($j_{кор}$) в во всех исследуемых более разбавленных (<10⁻³ до 10⁻² моль/л) растворах галогенидов сопоставимы и изменяются незначительно (табл.4). В более концентрированных средах $j_{кор}$ существенно возрастает (исключение составляет раствор иодида аммония). Например, в 10⁻¹ М KCl и KF ток коррозии увеличивается, по сравнению с исходным раствором

(10⁻⁵ М), в 20-25 раз, а в одномолярном растворе хлорида и фторида $j_{кор}$ возрастает более, чем на два порядка (табл.4). В случае иодида и бромида калия наблюдается другая тенденция – $j_{кор}$ проходит через максимум при концентрации 10⁻² и 10⁻¹ моль/л, соответственно, и далее падает до значения, зафиксированного в исходном растворе (10⁻⁵ М). Иная ситуация имеет место в растворе иодида другого катионного состава (NH₄I) – в этом случае $j_{кор}$ в меньшей степени зависит от содержания галогенида. В растворах высокой концентрации (≥10⁻² моль/л) значения тока коррозии минимальны (табл.4).

Таким образом, переход алюминия в активное состояние при анодной поляризации в галогенидсодержащих средах определяется адсорбционными процессами на границе раздела металл-раствор. В зависимости от исходной структуры пассивного оксидно-гидроксидного слоя, состава и концентрации раствора активация может сопровождаться различным характером разрушения электрода.

Полученные в работе экспериментальные данные, отражающие влияние агрессивных анионов на потенциал активации (питтингообразование) в режиме анодной поляризации, условия нарушения пассивности и коррозионного поражения электрода в водных растворах в присутствии галогенид-ионов, представляют интерес для поиска путей торможения локальной коррозии алюминия. Кроме того, они могут быть использованы при оптимизации процесса анодного растворения в различных перспективных технологиях, в частности, при создании химических источников тока, а также при получении микро- и наноразмерных частиц гидроксида и оксида алюминия [20].

Литература

1. Назаров А.П. Анодное растворение алюминия в присутствии галогенид-ионов /А.П. Назаров, А.П. Лисовский, Ю.Н. Михайловский //Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 1. – С.13-19.
2. Анионная активация алюминия при анодном растворении в галогенидсодержащих средах /В.М. Самарцев [и др.] //Защита металлов. – 1992. – Т. 28, № 5. – С. 760-767.
3. Зарцын И.Д. Кинетика выделения водорода и изменение анодного потенциала алюминия при активации хлорид-ионами /И.Д. Зарцын, В.М. Самарцев, И.К. Маршаков //Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 45-47.
4. К теории анодно-анионной активации анодно-окисленного алюминия /А.Д. Давыдов [и др.] //Электрохимия. – 1978. – Т. 14, № 6. – С. 901-903.
5. Давыдов А.Д. О механизме анодной активации пассивных металлов /А.Д. Давыдов //Электрохимия. – 1980. – Т. 16, № 10. – С. 1542-1547.
6. Кузнецов Ю.И. Роль анионов раствора при депассивации алюминия и ингибировании коррозии /Ю.И. Кузнецов //Защита металлов. – 1984. – Т. XX, № 3. – С. 359-372.
7. Кузнецов Ю.И. О депассивации алюминия в нейтральных растворах /Ю.И. Кузнецов, Л.И. Попова, Ю.Б. Макарычев //Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. LIX, № 5. – С.1005 - 1011.

8. Григорьева И.О. Электрохимическое поведение алюминия в электролитах, содержащих сульфат и хлорид натрия /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. № 11. – С. 149-155.
9. Григорьева И.О. Анодное и коррозионное поведение алюминия в нитратсодержащих электролитах /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т.15, № 7. – С. 275-278.
10. Григорьева И.О. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминия в хлоридсодержащих электролитах /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. № 11. – С. 160-166.
11. Григорьева И.О. Анодное поведение алюминия в кислых хлорид- и сульфатсодержащих растворах с широким диапазоном концентраций /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. № 12. – С. 123-128.
12. Григорьева И.О. Влияние состава солевых хлоридсодержащих электролитов на электрохимическое и коррозионное поведение алюминия /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников, Г.Т. Ахмадишина //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т.15, № 12. – С. 44-47.
13. Синявский В.С. Закономерности развития питтинговой коррозии алюминиевых сплавов и ее взаимосвязь с коррозией под напряжением //Защита металлов. – 2001. – Т.37. – № 5. – С. 521-530.
14. Синявский В.С., Уланова В.В., Калинин В.Д. Особенности механизма межкристаллитной коррозии алюминиевых сплавов //Защита металлов. – 2004. – Т.40. – № 5. – С. 537-546.
15. Минакова Т.А. Пассивация и локальная анодная активация алюминия в средах различного состава при повышенных температурах: автореф. дис...канд. хим. наук /Минакова Татьяна Анатольевна. – Воронеж.: ФГБОУ ВПО «ВГУ», 2013. – 18 с.
16. Кузнецов Ю.И. О роли природы аниона в неачальных стадиях депассивации металлов в нейтральных водных средах /Ю.И. Кузнецов, О.А. Лукьянчиков, Н.Н. Андреев //Электрохимия. – 1985. – Т.21. – № 12. – С.1690 - 1693.
17. Пирсон Р.Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания /Р.Дж. Пирсон //Успехи химии. – 1971. – Т. 40. – Вып. 7. – С. 1259-1268.
18. Кузнецов Ю.И. Растворение металлов, его ингибирование и принцип Пирсона. I. /Ю.И. Кузнецов //Защита металлов. – 1994. – Т. 30. – № 4. – С. 341-351.
19. Кузнецов Ю.И. Растворение металлов, его ингибирование и принцип Пирсона. II. /Ю.И. Кузнецов //Защита металлов. – 1995. – Т. 31. – № 3. – С. 229-238.
20. Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В., Цыганова М.А. // Журнал физической химии. - 2010. - Т.84, №4. - С.727-732.

© **И. О. Григорьева** – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств КНИТУ, iren-grigor@mail.ru; iren@kstu.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, alfedr@kstu.ru; **Л. Р. Хайруллина** – магистрант кафедры технологии электрохимических производств КНИТУ.

© **I. O. Grigoryeva** - candidate of chemical science, docent of KNRTU, iren-grigor@mail.ru; iren@kstu.ru; **A. F. Dresvyannikov** – Doctor of chemical science, Professor of the Department of Analytical Chemistry, certification and quality management KNRTU, alfedr@kstu.ru; **L. R. Hairullina** - master KNRTU.