

Введение Используемые в качестве дисперсной фазы для получения позиционных электрохимических покрытий (КЭП) оксид кремния ультрамикроскопических размеров весьма восприимчив к воздействию электролитов. При этом, в результате взаимодействия с компонентами раствора, поверхность дисперсных частиц может претерпевать существенные изменения. В частности, возможно образование силанольных комплексов, а в случае гидрозолей и силикатов [1]. Электролиты гальванического цинкования представляют собой систему сложного состава с большой ионной силой. [2] Это предполагает наличие сорбционного взаимодействия используемого в качестве дисперсной фазы оксида кремния с ионами раствора. Механизм подобного взаимодействия применительно к электролитам – суспензиям, используемым для получения КЭП, изучен недостаточно полно. На наш взгляд он представляется важным, поскольку изменения свойств дисперсной фазы может повлечь за собой изменение условий восстановления ионов металлов на катоде, а так же состава и свойств дисперсионной среды. Совокупность этих факторов может обусловить получение покрытий и материалов с новыми свойствами. Поэтому для понимания механизма образования КЭП необходимо детальное изучение процессов, происходящих при контакте дисперсной фазы с компонентами электролита. В связи с выше изложенным нами изучалась адсорбция ионов цинка на поверхности нанодисперсного оксида кремния (аэросил А-300). В результате проведенных экспериментов методом рентгенофлуоресцентного анализа выявлено возрастание величины адсорбции ионов цинка на поверхности частиц SiO₂ с увеличением концентрации ионов цинка в растворе. Ход зависимости изменения адсорбции от концентрации раствора указывает на вероятный ленгмюровский характер адсорбции ионов. (рис.1) Прямолинейный характер зависимости, построенный в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра подтверждает монослойный (ленгмюровский) характер адсорбции ионов цинка на поверхности оксида кремния. Рис. 1 – Адсорбция ионов цинка на поверхности SiO₂ в зависимости от концентрации раствора Данные по изменению величины адсорбции в зависимости от температуры (рис.2) позволили определить константу скорости реакции и рассчитать величину энергии активации процесса. Рис. 2 – Зависимость адсорбции ионов цинка на поверхности SiO₂ от температуры Полученные значения указывают на физический характер адсорбции, при которой энергия взаимодействия адсорбента и адсорбтива лежит в пределах 10 – 40 кДж/моль. [3] Энергетические характеристики представлены в табл. 1. Опыты по изучению кинетики адсорбции позволили установить, что равновесие в системе SiO₂ электролит устанавливается в течение двух часов (рис.3). При этом, адсорбция ионов цинка не достигает предельных значений (). Таблица 1 – энергетические характеристики процесса адсорбции ионов цинка на поверхности SiO₂ ΔG⁰, кДж/моль ΔH⁰, Дж/моль E_a, кДж/моль k₁, c⁻¹ n -3,77 -25,57 31,31 2,82·10⁻⁵ 1 Рис. 3 – Изменение адсорбции

ионов цинка на поверхности SiO₂ во времени. Следовательно, большая часть поверхности SiO₂ остается незанята ионами цинка. Это может быть связано, на наш взгляд, с одновременным протеканием процессов адсорбции и гидратации, на поверхности SiO₂ так как исходный оксид кремния фактически свободен от кристаллизационной воды. Малое поверхностное заполнение исследуемыми ионами цинка частиц SiO₂, определяемое как отношение величины адсорбции к емкости монослоя, подтверждается также значительно меньшей величиной удельной поверхности адсорбента, занятого ионами цинка ($S_{уд}(SiO_2)=0,247$ м²/г), сравнительно с удельной поверхностью, находящегося в растворе SiO₂ (33 м²/г). Ион адсорбтива, занимает площадь адсорбента, равную 0,0576 нм², что также значительно больше площади иона цинка, рассчитанной по величине кристаллохимического радиуса. Это позволяет высказать предположение об адсорбции иона цинка на поверхности оксида кремния в гидратированном состоянии [4]. Кроме того, малое поверхностное заполнение при величинах адсорбции меньше предельного значения указывает на закономерность протекания процесса адсорбции преимущественно по законам Генри.