

ЛАБОРАТОРИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ СО ДНЯ ОСНОВАНИЯ ДО НАШИХ ДНЕЙ

А.И. Маслий

доктор химических наук

заведующий лабораторией электрохимии гетерогенных систем ИХТТМ СО РАН

Лаборатория электрохимии в составе Химико-металлургического института организована в 1961 г. профессором Николаем Петровичем Гнусиным на базе существовавшей в лаборатории солей группы мембранного электролиза к.х.н. Т.М. Сосипатрова.

Н.П. Гнусин – представитель Ленинградской электрохимической школы. После учебы в ЛТИ им. Ленсовета он из аспирантуры был призван в армию и героически прошел всю Великую Отечественную войну. После победы он вернулся в ЛТИ, защитил кандидатскую, а затем в 1958 г. (уже в г. Гомеле) – докторскую диссертацию. Н.П. Гнусин являлся признанным авторитетом в области моделирования электрических полей в электролитах, анализа микрогеометрии поверхности гальванических осадков, электрохимии ионитов.

При организации лаборатории в ней было заложено 4 направления:

– Электрохимия ионообменных материалов. Это направление впоследствии стало для Н.П. Гнусина главным делом его жизни. Кроме существующей группы Т.М. Сосипатрова это направление было усилено аспирантами М.В. Певницкой и В.Д. Гребенюком.



Н.П. Гнусин. 1994 г.



М.В. Певницкая. 1970-е гг.

– Электроосаждение металлов. Под развитие этого направления была приглашена группа электрохимиков из МХТИ им. Д.И. Менделеева – Р.Ю. Бек, Е.А. Нечаев, Т.А. Лаврова, в аспирантуру приняты Я.М. Золотовицкий, Н.Я. Коварский и А.И. Маслий.

– Математическое моделирование электрохимических процессов. Группу математиков (У.Г. Фельде, Э.Н. Руденко, А.Г. Фомин, Л.И. Шураева, Б.Я. Пирогов) возглавил выпускник мехмата ЛГУ Н.П. Поддубный.

- Электрохимическое приборостроение. Оно начиналось с дипломника НЭТИ С.П. Новицкого и постепенно укреплялось (И.И. Буренков, Р.И. Буренкова, В.И. Кензин, А.А. Вайс, О.А. Юрьев, М.А. Захаров, В.А. Мезенцев, Е.В. Скопин и др.).

К сожалению, сибирский климат не подошел Н.П. Гнусину. В 1967 г. он уехал из Новосибирска сначала в Киев (Институт коллоидной химии и химии воды), а затем в Краснодар (Кубанский госуниверситет). Новым заведующим лабораторией электрохимии был избран Роберт Юльевич Бек. После учебы на кафедре технологии электрохимических производств МХТИ им. Д.И. Менделеева Р.Ю. Бек два года работал на Подольском механическом заводе. Затем – аспирантура МХТИ, защита кандидатской диссертации в 1961 г. и переезд в Новосибирск. К моменту избрания на должность заведующего лабораторией электрохимии (1966 г.) он уже был заместителем директора Института по науке. В 1978 г. Р.Ю. Бек успешно защитил докторскую диссертацию и возглавлял лабораторию до конца 1993 г.



Р.Ю. Бек. Конец 1960-х гг.

Эти годы стали периодом быстрого роста и укрепления лаборатории за счет притока молодежи со всего Союза: из Москвы (Г.Н. Соркин, Г.В. Косолапов), Ленинграда (С.Н. Овчинникова), Новочеркаска (В.К. Варенцов, А.Ф. Жеребилов, В.Н. Бушков, А.Ж. Медведев, В.О. Лукьянов), а также из новосибирских

(А.П. Замятин, Г.В. Николаев, Н.А. Рогожников, А.Н. Кошев, О.Н. Сидельникова, Б.П. Толочко и др.) и томских (А.Г. Зелинский, А.Г. Белобаба, О.А. Айдашкина, Л.Г. Перминова и др.) вузов.

Из Института радиофизики и электроники (ИРЭ) в лабораторию перешел замечательный мастер – механик Андрей Федорович Рогожников. Приход высококвалифицированных лаборантов–химиков (Н.М. Захаровой, А.А. Труновой, Н.А. Мазуркиной и др.) существенно укрепил базу лаборатории и способствовал быстрому развитию одной из очень важных методических разработок Р.Ю. Бека: созданию простого и эффективного способа воспроизведения величины и свойств поверхности твердых электродов путем срезания тонкого слоя электрода непосредственно в растворе.

Другим существенным «вливанием» в лабораторию явилось присоединение к ней группы к.х.н. Ю.Б. Клетеника, специализировавшейся затем на проблемах вольтамперометрического анализа и магнетометрии. Это В.Н. Кирюшов, В.А. Тарасова, Л.И. Скворцова, В.С. Хоцей, Т. П. Александрова.

В период расцвета в составе лаборатории было примерно 40 человек. В ней сохранились и были существенно развиты все заложенные при создании направления. Исследования кинетики электромембранных процессов (группа М.В. Певницкой) привели к разработке технологических режимов и электролизных аппаратов для производства высокоомной воды, серийно выпускавшихся на Искитимском электромеханическом заводе.



А.Ф. Рогожников. 1980-е гг.



В.Н. Кирюшов, Ю.Б. Клетеник,
Л.И. Скворцова, В.А. Тарасова,
Т.П. Александрова.

Использование техники обновления поверхности и методов расчета равновесий в комплексных электролитах позволило впервые получить систематические данные по кинетике разряда Cu, Ag и Au из различных комплексов (докторская диссертация Р.Ю. Бека).



Лаборатория электрохимии. 1985 г.

В лаборатории впервые в Советском Союзе был освоен ряд уникальных методов исследования процессов электроосаждения металлов (капиллярный способ выращивания монокристаллических электродов, дифракционное «кино» с использованием синхротронного излучения), а также разработана серия электрохимических импедансметров в низкой (до 0,001 Гц), средней (20 Гц-100 кГц) и высокой (до 5 МГц) областях частот.

Среди наиболее крупных практических разработок лаборатории в этот период следует отметить разработку технологии и аппаратуры для извлечения Au из тиомочевинных растворов. Эта задача была поставлена перед лабораторией Главным управлением золотоплатиновой промышленности МЦМ СССР (И.Ф. Барышников, С.С. Телепнев). Суть ее состояла в том, что на

золотоизвлекающих фабриках, работающих по новой сорбционной технологии (Якутия, Узбекистан, Казахстан), образовывались технологические растворы (несколько кубометров в сутки), из которых нужно было извлечь драгметаллы и вернуть раствор в оборот. Химические методы не давали хороших результатов. Необходимо было разработать и испытать более эффективную технологию. Р.Ю. Бек организовал параллельную работу практически всего коллектива лаборатории над чисто научными (Т.А. Лаврова, Н.В. Благинина), технологическими (совместно с Главзолото, ЦНИГРИ и Иргиредметом) и конструкторскими (А.Ф. Рогожников, А.К. Белых и др.) аспектами. В течение двух лет была создана достаточно простая технология селективного извлечения благородных металлов из тиомочевинных растворов и два варианта проточных пористых катодов (пластинчатые титановые и войлоки из углеродных волокон), которые были приняты производителями к практическому использованию. После конструкторской доводки и сертификации (В.К. Варенцов и СКБ ГОМ) такие электролизеры серийно выпускались Новосибирским заводом «Труд».

Другим примером многолетней практической работы лаборатории было сотрудничество с заводом «Сибсельмаш». Оно касалось модернизации процесса цинкования и фосфатирования цинковых покрытий, а также автоматизации контроля состава гальванических электролитов.



Полупромышленные испытания пористых электролизеров ящичного типа на Нижне-Куранахской ЗИФ.
Конец 1960-х гг.

Можно было ожидать, что лаборатория, хорошо известная электрохимикам страны и имеющая тесные связи с промышленностью, легко адаптируется к рыночным взаимоотношениям. Однако реальность оказалась намного сложнее.

Скоропалительная перестройка и резкое уменьшение финансирования науки в начале 90-х годов привели к сокращению лаборатории примерно вдвое, причем наибольшие потери были среди квалифицированных сотрудников среднего возраста: кто-то уехал за границу, кто-то попытался заняться бизнесом, кто-то перешел в преподаватели и на предприятия с более высокой оплатой. Тем не менее, лаборатория сохранилась: остался высококвалифицированный костяк старшего поколения и немного молодежи. Лаборатория переехала из главного корпуса ИФХИМС на 5-й этаж корпуса на ул. Мичурина, 15. Заведующим с января 1994 года был избран Александр Иванович Маслий.

Лаборатория сконцентрировала свои усилия на одном фундаментальном направлении (кинетика процессов электроосаждения и растворения металлов) и двух тесно связанных с ним приложениях (теория и практика пористых электродов и электроанализ). С учетом резко изменившихся условий работы, каждому из этих направлений потребовалось существенное обновление. Так, основой нового направления фундаментальных исследований стал электрокатализ. Группой Р.Ю. Бека была поставлена задача разобраться в причинах низкой скорости растворения некоторых благородных металлов (чаще всего, золота) в комплексных электролитах и разработать пути ускорения за счет



Группа Р.Ю. Бека. 1995 г.
Р.Ю. Бек, Н.А. Рогожников, Л.И. Шураева,
Г.В. Косолапов.

использования катализаторов (ионы тяжелых металлов и серосодержащие соединения).

Были сформулированы новые задачи и для катодного осаждения металлов. Первая из них связана с получением так называемых "multilayers" – многослойных микрослоистых покрытий, в том числе из чередующихся нанослоев

магнитного (Ni, Co) и немагнитного (Cu) металлов. Интерес к этим покрытиям связан с их уникальным свойством – гигантским магнитосопротивлением (резкое изменение сопротивления в магнитном поле). Другой интересной и новой задачей для этого направления оказалось изучение специфики нанесения функциональных покрытий (Au, Ag, Ni, Cu) в трехмерные литографические микроструктуры (так называемая ЛИГА-технология).

Значительной переоценки потребовали и прикладные направления. Развал отраслевой науки, курировавшей внедрение новых технологий в золотодобывающей промышленности, привел к переходу предприятий на менее совершенные, простейшие методы и оборудование. Поэтому спрос на электролизеры с проточными пористыми катодами из УВМ постепенно сокращался, и их выпуск на заводе «Труд» иссяк. Развалилось и само производство УВМ, остались в продаже только высокоомные волокна. В то же время возникло много мелких частных и государственных предприятий с задачей извлечения драгметаллов (чаще – серебра) из небольших объемов разбавленных растворов. Прежние материалы и оборудование оказались громоздкими и дорогими. Необходимо было разработать новый более эффективный пористый катод и новую небольшую и недорогую комплексную установку для



Группа А.И. Маслия. 1990 г.
Н.П. Поддубный, А.И. Маслий и
стажеры НГУ.

эффективного решения подобных задач. Жизнь потребовала существенно изменить подходы к проблемам электроанализа. Датчики с ручным обновлением поверхности твердых индикаторных электродов с последующей аналоговой регистрацией аналитического сигнала на громоздких полярографах и ручной обработкой результатов уже не соответствовали быстро меняющемуся уровню исследований. Необходимо было существенно модернизировать как

сам датчик, так и автоматизацию процесса измерения.

Немного о кадрах. Поскольку пригласить, как раньше, стажеров-электрохимиков из других городов стало невозможно, пополнение шло за счет новосибирских кадров. Во-первых, это наши бывшие сотрудники, которые вернулись в лабораторию (А.Г. Зелинский, М.А. Захаров, А.Ж. Медведев, В.О. Лукьянов). Во-вторых, это стажеры из НГУ: А.В. Деменко, А.В. Панасенко, П.А. Ласкаржевский. Все они были очень способными, но затем предпочли науке бизнес и, в общем-то, не затерялись в нем.

В 2000 г. в НГТУ с участием лаборатории организована подготовка инженеров-электрохимиков на кафедре химии (зав. кафедрой проф. В.К. Варенцов). Лаборатория была и остается научной и методической базой подготовки новых специалистов. Часть спецкурсов и лабораторных работ читались и выполнялись сотрудниками лаборатории (В.К. Варенцов, Н.А. Рогожников, Т.П. Александрова, С.Н. Овчинникова, А.Ж. Медведев). Было два выпуска по этой специальности. Из них в состав лаборатории вошли трое: О.Н. Новгородцева, О.В. Карунина и С.И. Юсин. Все они защитили кандидатские диссертации и успешно работают в лаборатории. Кроме того, мы искали нужных и близких по духу специалистов в других организациях, и иногда нам везло (доцент НГТУ Н.Э. Унру).



Второй выпуск электрохимиков НГТУ. 2006 г.



45-летний юбилей лаборатории электрохимии. 2006 г.



Сотрудники лаборатории электрохимии. 2014 г.

К числу наиболее важных научных и прикладных результатов лаборатории в постсоветский период следует отнести:

I. В области кинетики процессов электроосаждения и растворения металлов:

а) Предложено и на огромном экспериментальном материале (электрохимическое поведение Au, Ag и Cu в цианистых, тиокарбамидных, сульфитных и тиосульфатных растворах) проверено и подтверждено *правило Р.Ю. Бека* о взаимосвязи скорости электрохимических процессов растворения металлов в комплексных электролитах с составом и структурой образующихся при этом комплексов. Если металл (например, Au) образует с данным комплексообразователем единственный двухлигандный комплекс линейной структуры, то процесс растворения сильно заторможен и характеризуется аномально низкими токами обмена и пониженными значениями коэффициента переноса и порядка реакции по комплексообразователю. Если же при растворении данного металла (например, Ag, Cu) образуются несколько комплексов разной структуры, то отмеченного выше аномального торможения не наблюдается.

б) Показано, что наиболее перспективными катализаторами заторможенного растворения Au в различных комплексных электролитах являются атомы тяжелых металлов (Tl, Bi, Pb и Hg) и S²⁻-анионы. Полученные данные являются основой для научно обоснованного поиска катализаторов для подобных реакций и создания предпосылок для замены ядовитых цианистых солей на экологически более безопасные тиосульфаты в ряде технологических процессов.

в) Предложены новые пути использования миграционных эффектов для регулирования ионных потоков при электроосаждении металлов и сплавов. Один из них – высоковольтное электрохимическое накопление металлов на индикаторных твердых электродах, позволяющее в сотни раз повысить скорость накопления металлов и, соответственно, снизить предел их обнаружения. Второй пример – снижение содержания немагнитного компонента (Cu) в магнитном слое (Ni) и улучшение магнитных характеристик многослойных покрытий: за счет комплексообразования ионов меди и ее перевода в форму многозарядных анионов.

г) Разработаны пути интенсификации и условия нанесения слоев Au, Cu и Ni в различные трехмерные литографические структуры.

II. В области пористых электродов:

а) Проведена оценка эффективности работы поверхности различных пористых материалов (по толщине слоя с режимом предельного тока). Показано, что большинство углеродных войлоков с высокой удельной поверхностью недостаточно эффективны для большинства реальных процессов извлечения металлов из разбавленных растворов. Необходимы материалы с еще более высокой пористостью и большим эффективным диаметром пор.

б) Предложен новый способ улучшения распределения тока в пористых электродах за счет создания определенного профиля проводимости пористой матрицы. Теоретически обоснованы идеальные формы профилей для разных условий работы пористых электродов. Экспериментально доказано влияние профиля на примере трехслойного электрода с разной проводимостью слоев.

в) Для описания процессов электроосаждения металлов внутри пористых электродов впервые разработана динамическая модель проточного пористого электрода, учитывающая неизбежное изменение во времени его геометрических и электрических параметров. Проанализированы особенности динамики процесса для ряда характерных вариантов электролиза.

г) Предсказаны и подтверждены экспериментально:

- сильное влияние скорости и направления протока раствора и причины этого влияния;
- возможность возникновения локальных анодных зон растворения внутри ПЭ в процессе электроосаждения металла и меры борьбы с ними;
- существенная роль локальных профилей проводимости твердой фазы при осаждении металлов на ПЭ с низкой исходной электропроводностью.

III. В области практического применения:

а) Разработан электрохимический способ регенерации травильных растворов на основе FeCl_3 , позволяющий повторно использовать раствор и обеспечить требуемые скорость и качество травления.

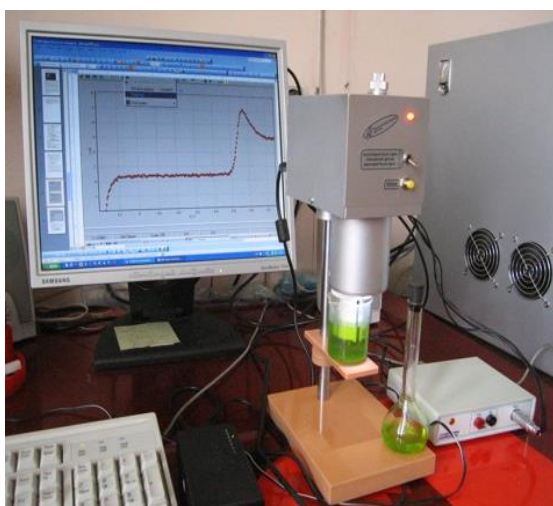
б) Разработан усовершенствованный вариант механического обновления поверхности твердых электродов и на его базе создан автоматизированный

вольтамперометрический комплекс «ВАК-фото» для экспрессного определения Ag в фоторастворах. Экспрессный вольтамперометрический метод аттестован и внесен в Федеральный реестр методик выполнения измерений.

в) Разработан процесс химической металлизации (Ag, Cu, Ni) синтетических волокнистых материалов на основе полиакрилонитрильных или полиэфирных волокон (торговая марка – синтепон) и способы последующего перевода металлов в нужные соединения.

г) Разработан автономный электрохимический комплекс АК-1 с проточным пористым катодом из металлизированного синтепона. Это новое поколение электролизеров для извлечения металлов из небольших (до 200 л в сутки) объемов разбавленных растворов. И это действительно комплекс: он содержит погружной электролизер, встроенный насос для прокачки раствора и программируемый источник питания с автоматическим контролем окончания процесса. АК-1 – одна из наиболее востребованных разработок лаборатории. На данный момент их было произведено около 90 штук.

В настоящее время десятки автономных комплексов АК-1 успешно эксплуатируются во многих городах России. Комплекс АК-1 поставлялся также по зарубежным контрактам в Данию, Южную Корею, Китай, Украину, Белоруссию, Киргизию и Казахстан. Оборудование защищено патентами РФ.



Вольтамперометрический комплекс «ВАК-фото».



АК-1 на ПО «Севмаш»
(г. Северодвинск).

В 2005 году комплекс АК-1 был награжден дипломом и удостоен Большой золотой медали Сибирской ярмарки. Лицензию на его производство приобрели две российские фирмы.

д) С использованием полученных результатов совместно с Институтом горного дела СО РАН разработана и проверена в укрупненном лабораторном масштабе комбинированная технология очистки природных и техногенных растворов от ионов тяжелых металлов. Она основана на различных сочетаниях электрохимического (электролиз на проточных пористых электродах) и сорбционного (сорбция на природном минеральном сорбенте – брусите) методов очистки и позволяет удачно сочетать достоинства обоих методов.

ж) Благодаря высокой проводимости металлизированный синтепон проявляет высокие экранирующие свойства и поэтому является перспективным гибким экраном от электромагнитного излучения для живой силы и электронной техники. На использовании экранирующих свойств металлизированного синтепона основано устройство для временной блокировки сотовых телефонов «Блок-30» (2013 г.).

з) С учетом высокой биологической активности ионов серебра синтепон с покрытиями из серебра и его соединений имеет широкие перспективы применения в медицине (в качестве противовирусного фильтрующего материала в медицинских масках; в качестве электродов для электрофореза; в качестве антимикробных фильтров в системах очистки и кондиционирования воздуха и воды):

В настоящее время в лаборатории работает 21 человек (2 доктора и 11 кандидатов наук). Лаборатория электрохимии до сих пор остается крупнейшим на востоке страны специализированным электрохимическим научным подразделением.