

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ Fe(III) до Fe(II) В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Ольга КОВАЛЕВА

Молдавский государственный университет

STUDIUL REGULARITĂȚILOR CINETICE ALE REDUCERII IONILOR DE Fe(III) PÂNĂ LA Fe(II) ÎN SOLUȚII ELECTROLITICE CONCENTRATE

Au fost determinați parametrii cinetici ai reacției $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ în intervalul potențialelor de la +0,64 până la (-0,4) V, pe baza cercetărilor polarizației în soluțiile cu conținut de ioni de fier. S-a examinat efectul procesului secundar electrochimic de reducere a oxigenului dizolvat în electrolit. Au fost stabilite valorile parametrilor cinetici: coeficientul de difuzie a ionilor de Fe(III), egal cu $0,535 \pm 0,02 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, energia de activare A_{ef} pe electrodul Pt, ce variază în limitele 12,57 - 25,14 kJ/mol, în dependență de potențialul electrodului, fiind calculată densitatea curentului de schimb, egală cu $J_o = 0,019 \text{ A/cm}^2$. Valorile determinate permit utilizarea modelului matematic pentru descrierea acestui proces ce decurge în volumul electrodului tridimensional poros.

Cuvinte-cheie: polarizare, energie de activare a procesului, curent limită de difuzie, parametri cinetici.

STUDY OF KINETIC REGULARITIES OF THE REDUCTION OF Fe(III) TO Fe(II) IONS IN CONCENTRATED ELECTROLYTIC SOLUTIONS

The kinetic parameters have been determined of the reaction $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ within the potentials range from +0,64 to (-0,4) V, proceeding from the complex polarization research of iron-containing electrolytic solutions. The effect of the secondary electrochemical process (reduction of oxygen dissolved in the electrolyte) is discussed. It was found that the diffusion coefficient of Fe(III) under the studied conditions is equal to $535 \pm 0,02 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, values of process activation energy A_{ef} on Pt electrode fall within the range 12,57 to 25,14 kJ/mol, in dependence on the electrode potential, exchange current density value for studied target reaction was $J_o = 0,019 \text{ A/cm}^2$. The determined values of the kinetic parameters will make it possible to apply the mathematical model to describe this process within the body of three-dimensional porous electrodes.

Keywords: polarization, activation energy, limiting diffusion current, kinetic parameters.

Введение

Гальванически осажденное металлическое железо было одним из первых электрохимически полученных покрытий [16]. Начиная с середины XIX века было предложено более 200 составов электролитов на основе двухвалентного железа для электроосаждения многофункциональных покрытий железом и его сплавами, которые нашли широкое практическое применение благодаря их высоким физико-механическим свойствам. Вместе с тем, главной технологической проблемой эксплуатации железосодержащих растворов остается стабилизация их состава, обусловленная процессом быстрого окисления ионов Fe(II) до Fe(III), что приводит к выводу таких электролитов из строя.

Введение вспомогательных органических веществ в такие электролиты для стабилизации условий их работы связано с трудностями аналитического контроля и ограниченным временем воздействия добавок. Продукты деструкции добавок накапливаются в электролитах, отрицательно влияя на свойства железных покрытий, а сбросы отработанных железосодержащих растворов представляют опасность для окружающей среды. Электролиты железнения, содержащие комплексные соединения металлов, характеризуются более высокой стоимостью, но их использование не устраняет отмеченных недостатков. Обычно применяемый метод электрохимической обработки «окисленных электролитов» для восстановления их эксплуатационных свойств является продолжительным и связан с непроизводительными трудозатратами и повышенным расходом электроэнергии [13]. Современные требования направлены на создание экологически безвредных производств, снижение применения токсичных компонентов и разработку регенерационных систем для предотвращения их сбросов [9]. В связи с этим актуальной задачей является поиск экономичных и эффективных путей безреагентной регенерации окисленных железосодержащих электролитов и стабилизации условий их работы.

Для повышения экологической безопасности этого вида производств особый интерес представляет использование трехмерных проточных электродов (ТПЭ), обладающих повышенной активной реакционной поверхностью и компактностью, обеспечивающих интенсивный массоперенос в условиях потока жидкости [4,5]. ТПЭ получили широкое распространение в ряде областей теоретической и прикладной электрохимии [14] для создания реакторов с развитой электродной поверхностью, в гидрометаллургии цветных и редких металлов, в процессах производства топливных элементов, в гальванотехнике и др.

Ранее нами было установлено [10], что в диапазоне потенциалов в интервале от +0,64 до (-0,4)В реакция перехода $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ осуществляется в условиях предельного диффузионного тока, что обеспечивает возможность эффективного применения ТПЭ. Из числа пористых материалов в качестве проточных трехмерных электродов нами выбраны углеродно-волоконистые материалы (УВМ) с высокой удельной поверхностью, электропроводностью и пористостью, а также химической устойчивостью в агрессивных средах. Такие материалы изготавливают путем термообработки в защитной среде органических волокон, например гидратцеллюлозных или полиакрилонитрильных, либо материалов на их основе. Процесс получения УВМ включает две стадии: карбонизацию ($t = 1175 \div 1773\text{K}$) и графитацию ($t = 2873 \div 3073\text{K}$). В результате образуется углеродный скелет с содержанием более 99% углерода, повторяющий форму исходного материала [11]. Выпускаемые УВМ могут представлять собой нити, волокна, ткани и т.д. В то же время такие материалы не применялись ранее для проведения электролиза в железосодержащих растворах, и кинетические параметры этого процесса в литературе не описаны. Это предопределило необходимость постановки специальных исследований для разработки безреагентной технологии с использованием ТПЭ для регенерации электролитов железнения и стабилизации условий их работы.

Методика исследований

Электрохимические исследования проводили с использованием разработанного в Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии наук (ИХТТМ СО РАН) и описанного в [10] устройства с механическим обновлением поверхности электрода, работа которого основана на срезании тонкого слоя металла непосредственно в растворе [1]. При этом применяли стержневые микроэлектроды из платины и графита диаметром 0,5 и 1,5 мм. Обновление поверхности электрода осуществлялось путем выдвигания его на 2-5 мм ниже платиновой втулки, при этом выступающая часть электрода срезается рубиновым резцом. Применение плотной посадки катода в платиновую втулку, имеющую острые режущие кромки, обеспечивает точное срезание электрода, исключение косого среза и обнажение боковой поверхности. Все части устройства, погружаемые в исследуемые растворы, выполнены из химически стойких материалов (тефлон, платина, титан).

Использование графитового электрода связано с применением в наших исследованиях углеродных волоконистых материалов, а применение платинового электрода обусловлено необходимостью сравнения и объяснения результатов исследований с имеющимися в литературе сведениями об изучении аналогичных процессов на инертной поверхности электродов, а также для поиска путей повышения эффективности электрохимических процессов восстановления металлов из водной среды.

При поляризационных исследованиях применяли трехэлектродную схему подключения, при этом в качестве электрода сравнения был выбран нормальный хлорсеребряный электрод, помещаемый в объем электролита без использования капилляра Луггина, поскольку, согласно данным [2], омическим падением напряжения в данном случае можно пренебречь, так как оно локализуется в небольшой зоне электрода, сопоставимой с его радиусом. Поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме снимали в интервале скоростей развертки потенциала 0,5÷200 мВ/с с помощью полярографа РА2. Величины измеряемых потенциалов пересчитывались относительно значений нормального водородного электрода (н.в.э.).

Реакции $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ и $\text{Fe(II)} \xrightarrow{+2e} \text{Fe}^0$ изучали в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата П-5848 при температуре $293 \pm 0,1\text{K}$ на стационарном электроде. Зависимости регистрировались на самописце типа КСП-4. Катодом служила платиновая сетка либо перфорированный графит, анодом – платиновая пластина, электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный полуэлемент. Применяли ячейку с разделенным стеклянным фильтром анодным и катодным пространствами.

Концентрацию ионов Fe(III) определяли титрованием аскорбиновой кислотой в присутствии роданида [20].

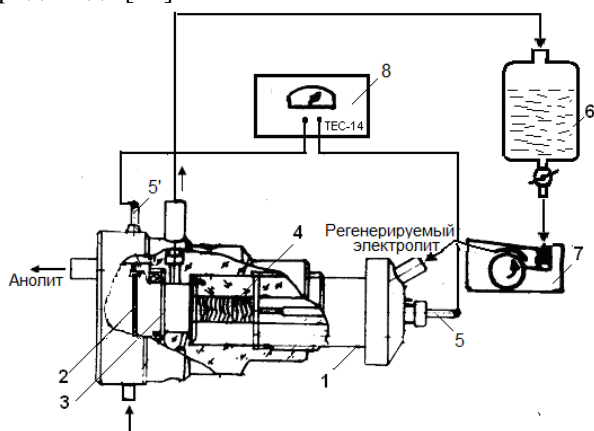


Рис.1. Схема установки и электролитической ячейки для исследований работы УВМ: 1 – корпус ячейки; 2 – анод; 3 – мембрана; 4 – ТПЭ; 5, 5' – токоподводы; 6 – циркуляционная емкость; 7 – насос; 8 – источник питания.

Следует отметить, что кинетические параметры этого процесса применительно к железосодержащим электролитам в литературе не были описаны. Поэтому нами были экспериментально получены поляризационные зависимости тока от потенциала ($J - E$) при различных скоростях развертки потенциала, на основании которых рассчитывались закономерности зависимости тока реакции от скорости развертки потенциала.

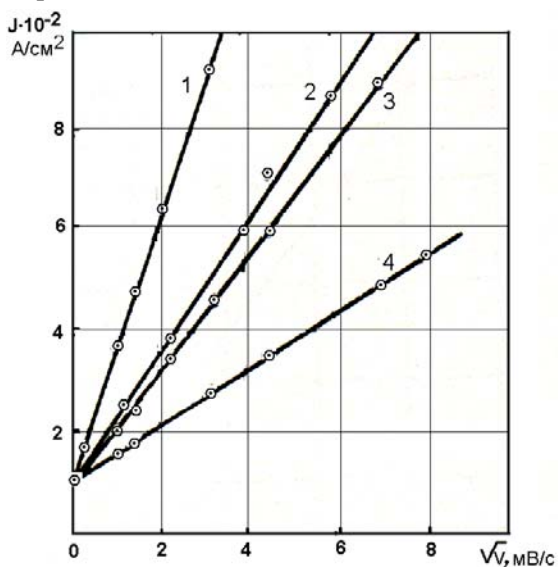


Рис.2. Изменение величины плотности тока реакции $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ от скорости развертки потенциала при значениях потенциалов, В (н.в.э.): 1 – (+0,575); 2 – (+0,4); 3 – 0; 4 – (-0,39). Pt-электрод.

(-0,4) В график зависимости $J - f(\sqrt{v})$ имеет прямолинейный характер, причем наклон кривых увеличивается с возрастанием потенциала в положительную сторону. Все кривые сходятся в одной точке, в том числе и кривая 4, относящаяся к потенциалу -0,39 В, при котором происходит выделение водорода, наблюдаемое и визуально.

Испытание работы ТПЭ из углеродно-волоконистых материалов проводили в ячейке (рис.1), аналогичной описанной в [3]. Катод помещали в сменный цилиндрический вкладыш и ограничивали с фронтальной стороны полипропиленовой сеткой, а с тыльной – перфорированной титановой пластиной, служившей токоподводом. Ячейка снабжена трубками для обеспечения протока католита и анолита (5%-ный раствор Na_2SO_4). Рециркуляцию осуществляли с помощью насоса перистальтического типа Т-304 (Польша), электропитание ячейки осуществляли от стабилизированного источника питания. Для термостатирования использовали термостат U-2 с обеспечением точности температур $\pm 0,5\text{K}$.

Результаты исследований и их обсуждение

Для разработки метода электрохимического восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) на ТПЭ необходимо оценить кинетику протекания этой реакции.

Согласно существующим представлениям [6], если наиболее медленной стадией электрохимического процесса является диффузия, то зависимость тока от квадратного корня из скорости развертки потенциала $J - f(\sqrt{v})$ (что идентично измерениям на вращающемся дисковом электроде, т.е. отражает различную интенсивность перемешивания раствора) должна быть прямолинейной и проходить через начало координат.

В полученных нами данных (рис.2) эта зависимость носит прямолинейный характер, но не проходит через начало координат. Это может быть связано либо с нестационарностью процесса, либо с тем, что при данных потенциалах на электроде одновременно происходит побочный электрохимический процесс. Таким процессом, кроме основного, связанного с переходом $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$, может быть восстановление растворенного в электролите кислорода. Поэтому отрезок, отсекаемый прямой в координатах $J - f(\sqrt{v})$ на оси ординат, может характеризовать интенсивность процесса восстановления кислорода в данных условиях.

Как свидетельствуют приведенные данные, независимо от потенциала электрода в интервале от +0,64 до

Значение коэффициента диффузии ионов Fe(III) рассчитывали на основе потенциодинамических измерений по формуле [12]:

$$D^{1/2} = j_{max} / 2,72 \cdot 10^5 \cdot n^{-3/2} \cdot c, \quad (1)$$

где j_{max} – ток в максимуме потенциодинамической кривой, А/см².

Расчет показывает, что в растворе, содержащем, в моль/л: Fe(II) - 2,5; HCl – 0,1; Fe(III) - 0,07, при 293К коэффициент диффузии ионов Fe(III), определенный при измерении скорости развертки от 50 до 100 мВ/с, равен $0,535 \pm 0,02 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Эти данные согласуются с величинами коэффициентов диффузии, приведенными, например, в [19].

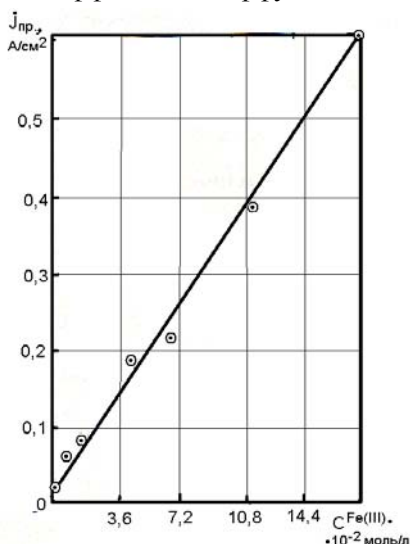


Рис.3. Зависимость плотности предельного диффузионного тока ($j_{пр.}$) от концентрации ионов Fe(III) в электролите.

Полученная зависимость $j_{пр.}$ от $C_{Fe(III)}$ имеет прямолинейный характер (рис.3). Как и на рис. 2, прямая линия не проходит через начало координат, что также может быть отнесено к наличию побочного процесса – электрохимическому восстановлению растворенного в растворе электролита кислорода. Величина тока, отсекаемая прямой на оси ординат от ее начала, пропорциональна его количеству, пошедшему на восстановление кислорода. В данном случае измерение показало, что она составляет 2 мА/см².

Важным параметром, определяющим легкость протекания электродной реакции, а также характеризующим природу поляризации, является энергия активации процесса ($A_{эфф.}$). Вычисление значений $A_{эфф.}$ проводится по уравнению [15]:

$$\left(\frac{\partial \lg j}{\partial (1/t)} \right) \Delta E = A_{эфф.} / 2,3 R \quad (2)$$

на основе графических зависимостей $\lg j_{пр.} - 1/T$.

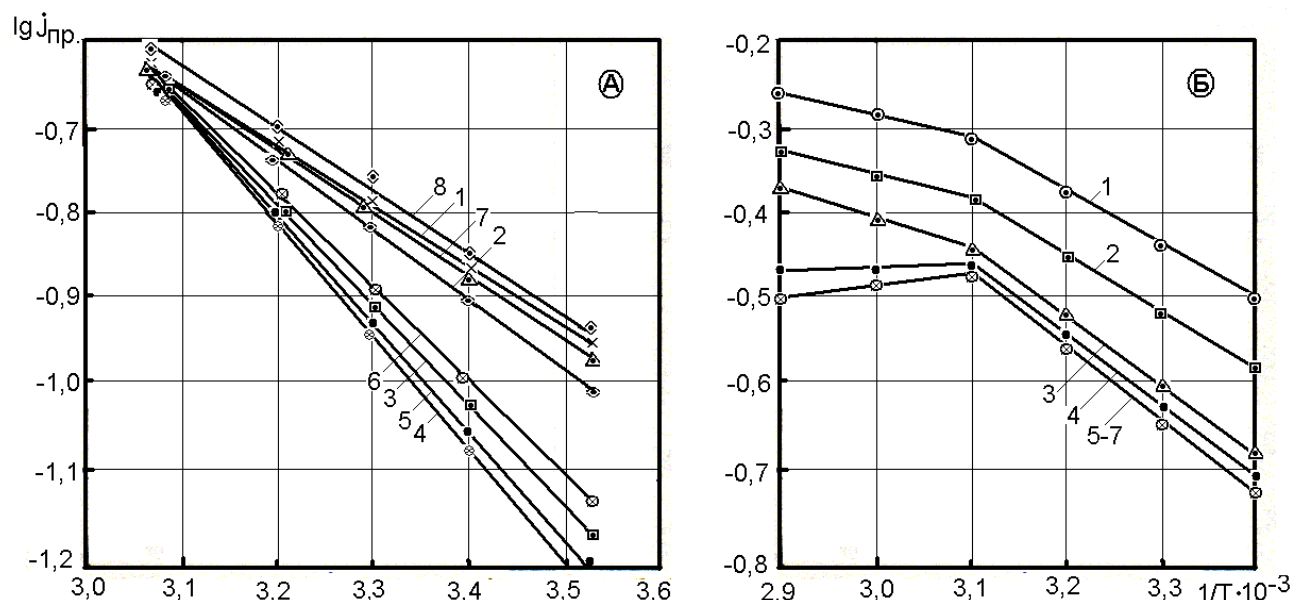


Рис.4. Зависимость предельного тока от температуры на Pt (А) и графитовом (Б) электродах при различных потенциалах, в В (н.в.э.): 1 – (+0,605); 2 – (+0,530); 3 – (+0,438); 4 – (+0,230); 5 – (+0,170); 6 – (+0,270); 7 – (+0,370); 8 – (+0,520).

Полученные на основе данных рис.4А значения $A_{эфф.}$ на Pt-электроде составляют от 12,57 до 25,14 кДж/моль. Веерообразное расположение кривых свидетельствует о некоторой зависимости $A_{эфф.}$ от потенциала электрода, что, согласно представлениям, изложенным в [8], может характеризовать наличие определенного вклада перенапряжения перехода в суммарное перенапряжение реакции.

На графитовом электроде (рис.4.Б) зависимость lgj_{np} от $1/T$ характеризуется практически параллельным ходом кривых, однако при 323К наблюдается перегиб кривой, увеличивающийся с изменением потенциала в электроотрицательную сторону. Выше указанных температур, вплоть до 343К, значение $A_{эфф.}$ в пределах от 0,6 до (-0,6) В снижается от $12,5 \div 16,7$ кДж/моль до 7,1 кДж/моль. Значение энергии активации в интервале температур от 293 до 323К почти не зависит от потенциала при изменении его от 0,6 до (-0,6) В. На платиновом электроде величина потенциала оказывает более существенное влияние на значение $A_{эфф.}$.

Найденные величины энергии активации характерны для процессов, протекающих при концентрационной поляризации [14], и совпадают с энергией активации вязкого потока для водных растворов, средняя величина которой составляет 16,76 кДж/моль [8].

Таким образом, совокупность приведенных данных, полученных экспериментально, а именно: характерный вид поляризационной кривой, имеющей площадку предельного тока, прямолинейная зависимость предельного тока от \sqrt{v} и от $C_{Fe(III)}$, а также низкие (менее 25 кДж/моль) значения энергии активации, дает основание полагать, что процесс электрохимического восстановления ионов Fe(III) до Fe(II) лимитируется в основном диффузией разряжающихся ионов. Как известно [18], концентрационная поляризация в этом случае описывается уравнением:

$$\Delta E = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{\infty}} \right) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_s}{C}, \quad (3)$$

где C_s – концентрация ионов в приэлектродном слое.

Из этого уравнения следует, что определение параметров собственно электрохимической реакции – тока обмена и коэффициентов переноса – с помощью поляризационной кривой при наличии концентрационной поляризации невозможно. Поэтому, согласно [12], плотность тока обмена была оценена нами на основании поляризационных измерений в области поляризаций $\Delta E < (5-10) \cdot 10^{-3}$ В по уравнению:

$$J_o = (RT/zF) \cdot (j/\Delta E). \quad (4)$$

Как видно из рис. 4.А, изменение плотности тока с поляризацией до 7-8 мВ, полученное в стационарных условиях, имеет практически прямолинейный характер, что обуславливает возможность применения этого метода для оценки плотности тока обмена. Согласно расчету, приведенному в предыдущей формуле (4), $J_o = 0,019$ А/см².

Одновременно было оценено значение J_o графическим методом исходя из зависимости $\Delta E - \ln j_{np}$ (рис.4.Б). Экстраполяция кривой на ось абсцисс дает величину плотности тока обмена $J_o = 0,018$ А/см²

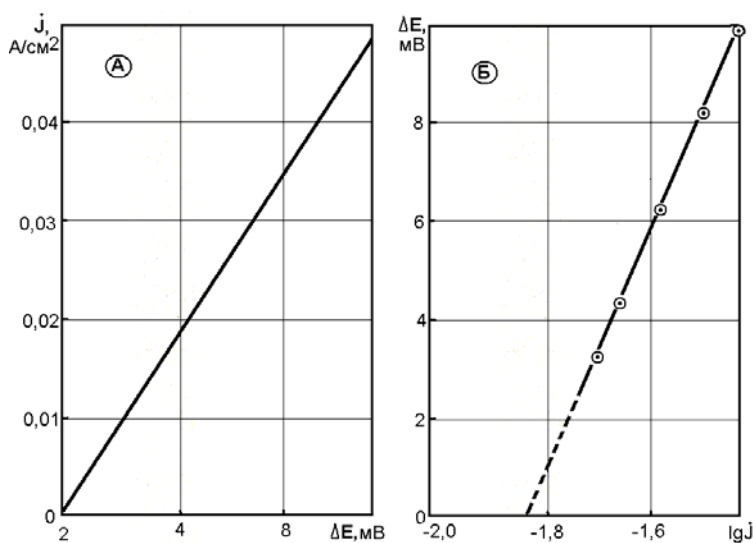


Рис.5. Изменение J от ΔE в прямой (А) и полулогарифмической (Б) зависимости при $\Delta E < RT/zF$.

Условия стационарные; электрод – графитовый;
 $[Fe(III)] = 0,89 \cdot 10^{-1}$ моль/л; pH = 1,0.

для реакции $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$, что близко к рассчитанному, свидетельствует также в пользу диффузионного характера процесса и не противоречит литературным данным [17].

Полученное значение J_o в электролите, содержащем ионы Fe(III), достаточно большое по сравнению, например, с величиной J_o реакции перехода $Fe(II) \xrightarrow{+2e} Fe^0$ на железном электроде, которая составляет $1,86 \cdot 10^{-6}$ А/см² для 1 Н раствора FeCl₂ [19] и характеризует замедленность процесса из-за кинетических затруднений.

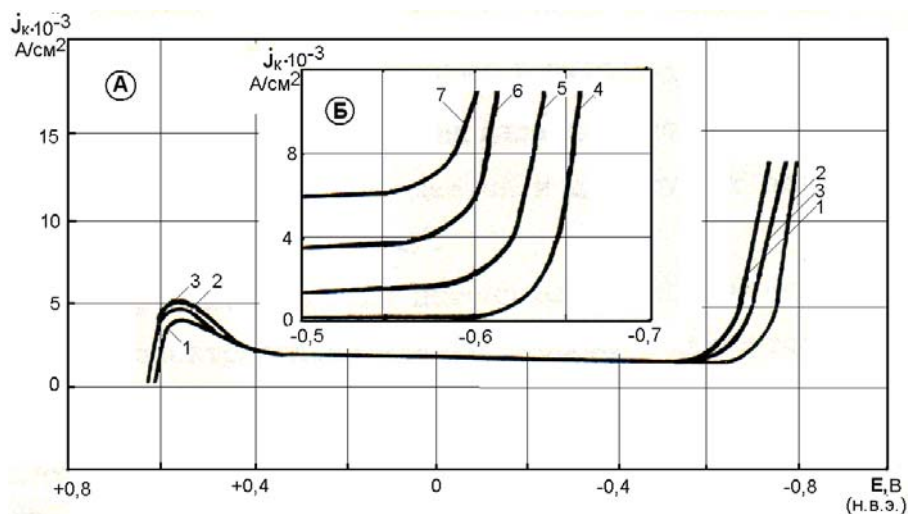


Рис.6. Поляризационные кривые в хлоридном (1), сульфатном (2) и смешанном (3) электролитах железнения (А), и изменение потенциала перегиба кривых в хлоридном электролите (Б) в зависимости от концентрации ионов Fe(III) в нем, в моль/л: 4 – 0; 5 – $4,5 \cdot 10^{-2}$; 6 – $1,1 \cdot 10^{-1}$; 7 – $1,8 \cdot 10^{-1}$. Условия: электрод – графитовый, скорость развертки потенциала – 5 мВ/с; температура – 295 К; pH = 1,0.

Важной представляется проверка особенностей протекания электродных процессов перехода $\text{Fe(III)} \xrightarrow{+e} \text{Fe(II)}$ в широких пределах потенциалов в различных железосодержащих электролитах. Как показали исследования (рис.6), существенных различий в ходе поляризационных кривых, снятых на графитовом электроде в области потенциалов от +0,7 до (-0,45) В в хлоридных, сульфатных и смешанных электролитах, не обнаруживается, и влияние ионов Fe(III) в них имеет тот же характер, отмеченный выше для хлоридного электролита, т.е. с увеличением их концентрации величина площадки предельного тока возрастает. Перегиб кривых в области отрицательных потенциалов, связанный с выделением металлического железа в этих электролитах, достигается, соответственно, при потенциалах -0,61, -0,75 В и -0,7 В. Такой характер поляризационных кривых согласуется с известными сведениями [13] о более легком разряде ионов Fe(II) до металла, и, соответственно, с большей скоростью электроосаждения железных покрытий в хлоридных растворах в сравнении с сульфатными.

Вместе с тем на потенциал, соответствующий перегибу поляризационной кривой (рис.6 Б), оказывает влияние концентрация ионов Fe(III) в электролите. Так, возрастание концентрации ионов Fe(III) в хлоридном растворе от 0 до $1,8 \cdot 10^{-1}$ моль/л приводит к пропорциональному смещению потенциала перегиба от -0,63 до -0,59 В.

Таким образом, смещение потенциала перегиба поляризационных кривых в электроположительную сторону в присутствии ионов Fe(III) можно связать с их деполаризующим действием, облегчающим разряд ионов Fe(II) до металлического железа. Имеются даже сведения [13] о необходимости присутствия ионов Fe(III) в небольших концентрациях (до $3,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л), когда это количество не только не влияет на качество железных покрытий, но и является полезным. Возможной причиной этого является образование гидроксидной пленки в прикатодном двойном электрическом слое, хорошо изученной в процессах стадийного разряда хрома (VI) до его металлического состояния [21]. Это является важным, так как в практических условиях электролитического железнения трудно обеспечить полное отсутствие ионов Fe(III) в электролите из-за быстрой окисляемости ионов железа (II) по ряду вышеназванных причин.

В практике электроосаждения металлов все большее распространение получают покрытия сплавами. Как показывают наши исследования, характер полученных поляризационных кривых, соответствующих электроосаждению сплавов железа с никелем и кобальтом (рис.7), идентичен. Присутствие в этих электролитах ионов Fe(III) приводит к смещению потенциала, соответствующему перегибу кривой в электроположительную область на 0,05-0,07 В. Наличие ионов никеля и кобальта приводит к возрастанию перенапряжения выделения сплава примерно на 0,1 В, что находится в соответствии с известными данными [18].

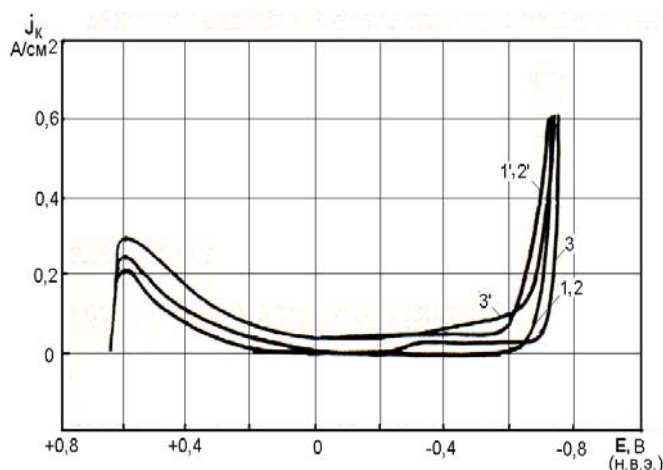


Рис.7. Поляризационные кривые в хлоридном электролите для электроосаждения сплавов Fe-Ni (1, 2), Fe-Co (2,2') и с добавкой ионов ванадия (3,3') в отсутствие ионов Fe(III) (1,2,3), и в присутствии $8,93 \cdot 10^{-2}$ моль/л ионов Fe(III) ((1', 2', 3').

Кроме того, для стабилизации условий электроосаждения железных покрытий испытывалось введение соединений ванадия в такие электролиты, поскольку известны восстановительные свойства ионов ванадия в степени окисления (II) и (III) [7]. Добавка ионов VO^{2+} приводит (рис.7, крив. 3, 3') к появлению плавного подъема кривой, начиная с потенциала -0,15 В, проявляемого как при отсутствии, так и при наличии ионов Fe(III) в растворе. Очевидно, наличие такого подъема можно связать с восстановлением ионов VO^{2+} до более низких степеней окисления либо с адсорбцией этих ионов или продуктов их взаимодействия с компонентами раствора на поверхности электрода. Однако осаждение железных покрытий в присутствии ионов ванадия, как показали наши эксперименты, сопровождается образованием неплотного поверхностного серого слоя. В связи с этим, качественных осадков железа в присутствии ионов ванадия нам получить не удалось, поэтому дальнейшие исследования с введением ванадил-ионов в электролит железнения не проводились.

Таким образом, скорость процессов электрохимического перехода ионов $Fe(III) \xrightarrow{+e} Fe(II)$ в области потенциалов (+0,6)÷(-0,5) В лимитируется, в основном, диффузией разряжающихся ионов. Результаты поляризационных исследований и найденные значения кинетических параметров электрохимической целевой реакции свидетельствуют о возможности использования проточных трехмерных электродов для регенерации электролитов железнения с высоким содержанием ионов Fe(III) и стабилизации условий их работы.

Литература:

1. БЕК, Р., ШУРАЕВА, Л. Кинетика электродных процессов в цианистых электролитах серебрения при контролируемой степени покрытия поверхности адатомами свинца. В: *Электрохимия.*, 2005, т.41, № 4, с.457-463. ISSN 1606-867X.
2. БЕК, Р. *Исследования электроосаждения золота, серебра и меди из тиомочевинных и цианистых электролитов на обновляемом электроде* / Автореферат диссертации... докт. хим. наук. Москва, 1978.
3. БЕК, Р., ЗАМЯТИН, А. Коэффициент массопередачи и доступная электролизу поверхность проточных волокнистых углеграфитовых электродов. В: *Электрохимия.* 1978, т.14, №18, с.1196-1201. ISSN 1606-867X.
4. ВАРЕНЦОВ, В., ЖЕРЕБИЛОВ, А. Исследование работы волокнистых углеграфитовых катодов на предельном диффузионном токе. В: *Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук.* 1983, №7 вып.3, с.112-116. ISSN 0002-2428.
5. ВАРЕНЦОВ, В., КОШЕВ, А. Параметры процесса электролиза в проточном трехмерном электроде в режиме предельного диффузионного тока. В: *Электрохимия.* 2010, т.46, № 8, с.971-976. ISSN 1606-867X.
6. ГАЛЮС, З. *Теоретические основы электрохимического анализа.* Москва: Мир, 1974. 552 с. ISSN-4-607074.
7. ГОНЧАРЕНКО, А. *Электрохимия ванадия и его соединений.* Москва: Металлургия, 1969, 173 с. УДК 546.881.04:544.653.
8. ГОРБАЧЕВ, С. Влияние температуры на электролиз как кинетический метод исследования природы электрохимических процессов. В: *Тр. IV Совещания по электрохимии.* Москва: Изд. АН СССР, 1956. с.61-71.

9. КОВАЛЕВА, О. *Технология и экологическая безопасность гальванотехники*. Учебно-методическое и справочное пособие. Chișinău: CEP USM, 2008, 373 с. ISBN 978-9975-70-758-9.
10. КОВАЛЕВА, О. Электрохимическое исследование редокс-процессов в железосодержащих водных растворах. В: *Studia Universitatis. Seria Științe ale Naturii*. 2009, nr.6(26), p.195-203. ISSN 1814-3237.
11. КОНКИН, А. *Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы*. Москва: Химия, 1974, 376 с.
12. КОРЫТА, И., ДВОРЖАК, И., БОГАЧКОВА, В. *Электрохимия*. Москва: Мир, 1977, 472 с.
13. МЕЛКОВ, М. *Твердое осталивание автотракторных деталей*. Москва: Транспорт, 1971, 224 с.
14. MASLIY, A., PODDUBNY, N., MEDVEDEV, A.Z. The dynamics of filling the flow-through porous cathode with the metal to be deposited. Modeling and experiment. In: *Metal Electrodeposition*. Ed. M.NUNEZ. Nova Science Publ. N.Y., 2005, Chapter 4, p.99-128. ISSN 1023-1935.
15. ОВЧИННИКОВА, Т., КОВЯЗИНА, Л., ШИШКИНА С. и др. *Кинетика электродных процессов*. Горький: Изд. Горьковского ун-та, 1976, 80 с.
16. ПЕТРОВ, Ю., ГУРЬЯНОВ, Г., БОБАНОВА, Ж. и др. *Электролитическое осаждение железа*. Кишинев: Штиинца, 1990, 196 с.
17. *Справочник по электрохимии* / Под ред. А.М. СУХОТИНА. Ленинград: Химия, 1981, 488 с.
18. ФЕДОТЪЕВ, Н., БИБИКОВ, Н., ВЯЧЕСЛАВОВ, П. и др. *Электролитические сплавы*. Москва-Ленинград: Машгиз, 1962, 312 с.
19. ХЕЙФЕЦ, В., ГРАНЬ, Т. *Электролиз никеля*. Москва: Metallurgia, 1975, 334 с.
20. ШАФЕРШТЕЙН, И., ПУЛАТОВ, А. Методы контроля электролитов железнения. В: *ДАН Тадж.ССР. Серия хим. наук*. 1959, т.35, №2, с.23-27.
21. ШЛУГЕР, М.А. *Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник*. Москва: Машиностроение, 1985, 240 с.

Примечание: Работа выполнена в рамках Институционального проекта № 11.817.008.46А при финансовой поддержке CSȘDT.

Prezentat la 03.05.2013