

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук»
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Ивановский государственный химико-технологический университет»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт прикладной химической физики Российской академии наук»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук»
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет им. М. И. Ломоносова»
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Костромской государственный университет»
Научный совет РАН по физической химии
Российская академия естественных наук

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

ХIII ПЛЕССКАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

05 – 09 сентября 2022 г.

ПЛЕС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

УДК 001.8:544.6 (043.2)

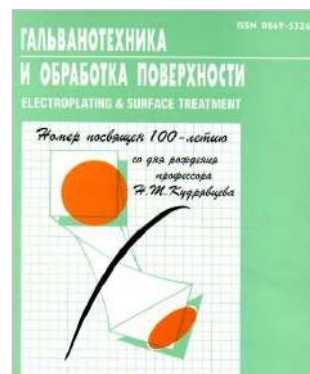
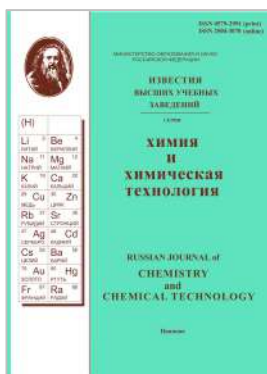
«Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»,
XIII Плесская международная научная конференция, г. Плес, Ивановская обл.,
05-09 сентября 2022 г. Тезисы докладов. Иваново: Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН, 2022. – 125 с. ISBN 978-5-905364-19-8

Редактор: Парфенюк В.И.

Компьютерная верстка: Долинина Е.С.

Тезисы докладов публикуются в авторской редакции.

Информационные партнеры:



ХиХТ - <http://journals.isuct.ru/cjt>

РХЖ - <http://journals.isuct.ru/rcj>

ГиОП - <http://www.galvanotehnika.info/>

Спонсоры конференции

ООО "АКА-ЛОДЖИК"

143405, Московская обл., г. Красногорск, ш. Ильинское, д. 1А

тел. +7-969-077-7272

e-mail: akalodgic.ru@gmail.com

www.ilpa-tech.ru



ОАО «Элеконд»

427968, Удмуртская Республика,

г. Сарапул, ул. Калинина, д.3,

тел./факс (34147) 4-27-53, 4-32-48

e-mail: elecond@elcudm.ru

Сайт: www.elecond.ru



АО "Научно-производственное
предприятие "Исток"
имени А.И. Шокина

АО "Научно-производственное предприятие "Исток"
имени А.И. Шокина

141190, г. Фрязино, Московская область, Вокзальная
ул., д.2а, корпус 1, комната 65, этаж 2

Наш телефон +7 (495) 465-86-80

E-mail: info@istokmw.ru

<http://www.istokmw.ru/>

ISBN 978-5-905364-19-8

© Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН, 2021

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель организационного комитета:

проф. Парфенюк В.И. (ИХР РАН, Иваново)

Заместитель председателя:

проф. Базанов М. И. (ИГХТУ, Иваново)

Ученый секретарь:

к.х.н. Долинина Е.С. (ИХР РАН, Иваново)

Члены оргкомитета:

проф. Андреев В.Н. (ИФХЭ РАН, Москва)
чл.-корр. РАН Антипов Е.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)
проф. Базанов М.И. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Балмасов А.В. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Винокуров Е.Г. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)
проф. Волков С.С. (РВВДКУ имени В.Ф. Маргелова, Рязань)
проф. Воротынцев М.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)
проф. Галяметдинов Ю.Г. (КНИТУ, Казань)
проф. Гордина Н.Е. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Давыдов А.Д. (ИФХЭ РАН, Москва)
чл.-корр. АН РМ Дикусар А.И. (ИПФ АНМ, Кишинев)
проф. Ившин Я.В. (КНИТУ, Казань)
проф. Киселев М.Г. (ИХР РАН, Иваново)
академик РАН Койфман О.И. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Кривенко А.Г. (ИПХФ РАН, Черногловка)
проф. Кривцов А.К. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Кришталлик Л.И. (ИФХЭ РАН, Москва)
акад. Лутовац М. (Белград, Сербия)
проф. Нараев В.Н. (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург)
проф. Смирнова Н. В. (ЮРГПУ(НПИ), Новочеркасск)
проф. Фомичев В.Т. (ВГАСУ, Волгоград)
акад. РАН Цивадзе А.Ю. (ИФХЭ РАН, Москва)
к.х.н. Черник А.А. (БГТУ, Минск)
проф. Шалимов Ю.Н. (ВГТУ, Воронеж)
проф. Янилкин В.В. (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)

ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

Кузьмин С.М. (ИХР РАН, Иваново)
Рябова В.В. (ИХР РАН, Иваново)
Чуловская С.А. (ИХР РАН, Иваново)
Шеханов Р.Ф. (ИГХТУ, Иваново)
Тесакова М.В. (ИХР РАН, Иваново)
Викол Л. К. (ИГХТУ, Иваново)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель программного комитета:

Проф. Кривенко А. Г. (ИПХФ РАН, Черногловка)

Члены программного комитета:

Чл.-корр. РАН Антипов Е. В. (МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва)
Проф. Базанов М. И. (ИГХТУ, Иваново)
Проф. Винокуров Е. Г. (РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва)
Проф. Давыдов А. Д. (ИФХЭ РАН, Москва)
Чл.-корр. АН РМ Дикусар А. И. (ИПФ АНМ, Кишинев)
Проф. Парфенюк В. И. (ИХР РАН, Иваново)
Акад. РАН Цивадзе А. Ю. (ИФХЭ РАН, Москва)
Проф. Янилкин В. В. (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

МЕТАЛЛ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Антипов Е. В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва,
Ленинские горы, 1-3

email: evgeny.antipov@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы, изначально разработанные для портативных переносных устройств, уже сейчас находят широкое применение в качестве стационарных накопителей энергии, в электромобилях и др. В настоящее время стремительно развиваются исследования в области натрий и калий-ионных аккумуляторов, которые обладают целым рядом преимуществ по сравнению с литий-ионными. Удельные энергетические характеристики металл-ионных аккумуляторов, в основном, определяются свойствами используемых электродных материалов. Для удовлетворения потребностей существующих и, особенно, новых применений, электродные материалы металл-ионных аккумуляторов нуждаются в существенном улучшении их удельных энергетических параметров, безопасности и стоимости.

Аналогично электродным материалам для литий-ионных аккумуляторов смешанные оксиды и полианионные соединения натрия и калия интенсивно исследуются как потенциальные катодные материалы с целью повышения удельных энергетических характеристик. В то время как слоистые оксиды демонстрируют большую удельную энергию, для полианионных материалов характерны более высокая термическая устойчивость и долговременная циклируемость, вследствие ковалентно связанных структурных каркасов. Дополнительные преимущества ожидаются от синергетического эффекта объединения различных анионов (таких как $(\text{XO}_4)^-$ и F^-) в анионной подрешетке.

В докладе будут представлены: современное состояние и тенденции развития производства литий-ионных аккумуляторов в мире и в России, перспективы натрий-ионных аккумуляторов и результаты наших исследований новых электродных материалов для аккумуляторов с особым акцентом на взаимосвязи между химическим составом, условиями синтеза, кристаллической структурой и электрохимическими свойствами материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-30006).

ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ В ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА ЦВА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Базанов М.И.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», НИИ
макрогетероциклических соединений. Иваново, Россия

e-mail: bazanov@isuct.ru

Цель настоящего сообщения – дать достаточно развернутую информацию о возможностях и проблемах, которые возникают или могут возникнуть при использовании метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) при изучении электрохимических свойств соединений и комплексов.

Представлены теоретические основы метода ЦВА. Определены факторы определяющие вид I - E -кривых, показано влияние природы электролита, методов введения объектов исследования и условий измерений на результаты эксперимента. Выделены основные структурные параметры соединений, влияющие на электрохимические свойства (редокс-потенциалы) и электрокаталитическую активность в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе. Обсуждаются механизмы возможных химических и электрохимических стадий процесса.

Выделена роль коллективных и локальных эффектов в каталитических процессах. Обсуждаются известные и новые ионные формы соединений, получаемые при поляризации электродов модифицированных макрогетероциклическими соединениями. Особое внимание уделено тонкостям проведения экспериментальных работ, обработке данных и формированию выводов.

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного
пользования научным оборудованием ИГХТУ
(при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

ФИЗИКА И ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТИ И МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ

Волков С.С.

Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище

e-mail: volkovstst@mail.ru

Целью данной работы являлся анализ физико-химических процессов на поверхности твердых тел и на межфазных границах и их роли в развитии современных наукоемких технологий. Работа направлена на описание состояния современной науки о поверхности в областях электроники, пленочных технологий микро- и нанoeлектроники, гальванического электричества и контактных явлений. В качестве исходного условия полезно отметить, что электроника, электро- и физхимия поверхности являются фундаментальными основами преобладающего большинства современных наукоемких технологий, которые в самом ближайшем будущем придется возрождать и развивать опережающими темпами. Такие преобразования в промышленности востребуют обязательной практической реализации уже имеющихся результатов научных исследований, в том числе профиля нашей конференции. Предстоящее развитие науки может быть эффективным и практически реализуемым только при скоростных временных темпах выполнения практически целевых задач. Одним из основных условий такой формы комплексной работы от научной идеи до создания новых государственно необходимых технологий и продукции является реализация продекларированной еще в 1960-е годы в нашей стране целевой установки перехода в создании новой техники от метода проб и ошибок на научную основу. Применительно к физике поверхности такой путь был принят к реализации в 1970-е годы, который основан на создании и применении средств диагностики свойств поверхности. Из нескольких сотен было выделено менее десятка свойств поверхности, экспериментальное изучение которых позволило выяснить ряд хронических неопределенностей, связанных с фундаментальными свойствами поверхности. Классическими, решавшимися десятки лет были проблемы начальных стадий роста пленок, состав и строение поверхности электронных эмиттеров, характер адсорбции щелочных металлов, в том числе катализаторов, рекристаллизация и охрупчивание металлов. В 1970-е годы были разработаны новые пленочные системы и микроэлектронные технологии, технологии сверхчистых материалов, в создании которых вновь стал преобладать метод проб. Создание физико-аналитического оборудования для решения научных проблем поверхности было направлено на реализацию методов диагностики, прежде всего, состава и структуры, как было продекларировано, «на мономолекулярном уровне». При этом практическими задачами являлись создание электронной памяти на 1 Мбит, создание плоских микро и макро экранов, создание полупроводниковых лазеров на эпитаксиальных технологиях, создание новых технологий роста кристаллов на орбитальных станциях. Зарождались микросистемные технологии на мезоструктурах. В науке сформировались понятия о многообразии свойств поверхности как объекта, принципиально отличающегося от объема. Исследователями был выделен круг физических явлений, на основе которых были разработаны принципиально новые методы диагностики свойств поверхности и физико-аналитическое оборудование для диагностики свойств поверхности на «мономолекулярном уровне». Основными из них являются вторично-ионные масс-спектрометры трех разных типов с чувствительностью (селективной) к составу примесей до 10^{-6} %, с локальностью до 0.1 мкм и глубиной неопределенности анализируемого слоя до 20 Ангстрем; оже-электронные спектрометры (тестер состава поверхности материалов и межфазных границ в пленочных системах), чувствительные ко всем элементам, для некоторых материалов до 0.1%, с локальностью по глубине от поверхности 3-5 Ангстрем, с диаметром зонда до 0.1 мкм; рентгено-электронные спектрометры, чувствительные к химсвязям атомов поверхности, спектрометры обратно рассеянных ионов низких энергий (2 - 1000 эВ), надежно определяющие состав одного внешнего моноатомного слоя поверхности, дифракционные, микрозондовые рентгеновские методы структурного анализа, методы атомносиловой и туннельной микроскопии и другие. В работе рассмотрен ряд ключевых научных и технологических задач, решенных на основе применения созданных средств диагностики поверхности.

ФОСФОРЕН - НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР? PRO ET CONTRA

Кривенко А.Г.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
krivenko@icp.ac.ru

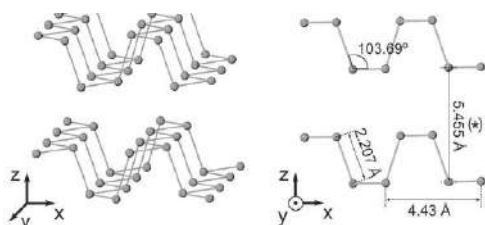


Рис. 1. Структура фосфорена DOI:10.1088/2053-1583/1/2/025001 Copyright 2014, IOP Publishing.

В настоящее время известно четыре аллотропа фосфора: белый фосфор, красный фосфор, черный фосфор (ЧФ) и металлический фосфор. По сравнению другими аллотропами ЧФ является наиболее термодинамически стабильным и обладает относительно высокой проводимостью. По данным базы WoS число ежегодных публикаций, посвященных ЧФ, за последние 10 лет выросло более чем на порядок, и к настоящему времени находится на уровне ~ 1300 в год. ЧФ достаточно легко расщепляется на

монослойную форму, называемую фосфореном и представляющую из себя «гофрированные» листы, состоящие из двухслойных шестичленных колец, которые за счет sp^3 -гибридизации в вертикальной проекции выглядят как сотовые графеноподобные структуры, в которых соседние слои взаимодействуют слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, см. Рис. 1. Уникальной чертой этого аллотропа фосфора является наличие одной неподеленной пары электронов, которая может служить активным центром для химических и электрохимических реакций. Электродные материалы на основе фосфорена были введены в электрохимическую практику относительно недавно (по-видимому, первой была работа [1]), и, по мнению многих авторов, фосфорен имеет большие перспективы при использовании в электрокатализе органических и неорганических соединений. Электрокаталитические исследования электродов с преимущественно базальной и краевой ориентацией ЧФ показали существенно большую каталитическую активность краевых участков, что совпало с предсказаниями теоретических расчетов о полупроводниковой природе базальной плоскости и металлическом поведении краевых областей. Для повышения каталитической активности кроме ориентирования слоёв фосфорена на поверхности электрода был предложен и ряд других способов: допирование ЧФ азотом при совместном размоле в шаровой мельнице с соединениями азота и интеграция фосфорена с другими активными материалами, такими как MoS_2 и Ni_2P и декорирование его поверхности оксидами переходных металлов. По мнению ряда авторов, значительное усиление каталитической активности на примере реакции выделения водорода после гибридизации фосфорена не связано с увеличением количества активных центров на его поверхности, а обусловлено увеличением на три порядка плотности носителей заряда. Некоторые авторы использовали традиционный путь повышения электрокаталитической активности путем декорирования фосфорена наночастицами благородных металлов Pt, Ag, Au и при этом наблюдали синергетический эффект: более высокую активность по сравнению с исходными наночастицами этих металлов. При этом важно отметить, что практически все авторы указывают и на существенные недостатки фосфорена, как электродного материала: низкой устойчивости к кислороду воздуха и парам воды, приводящей к изменению состава и структуры и, как следствие, деградации электронных свойств.

Таким образом, можно констатировать, что по современным представлениям фосфореновые структуры являются перспективным компонентом катализаторов практически значимых электродных реакций, а их электрокаталитические характеристики в сильной степени могут быть усилены при их модификации путём допирования, функционализации и гибридизации с другими каталитически активными материалами. Однако обоснованность этих утверждений может быть подтверждена или опровергнута только в ходе дальнейших исследований.

1. Wang, L., Sofer, Z., & Pumera, M. Voltammetry of Layered Black Phosphorus: Electrochemistry of Multilayer Phosphorene. *ChemElectroChem*, 2014. 2(3), 324–327. DOI :10.1002/celec.201402363.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № АААА-А19-119061890019-5.

УСТНАЯ СЕССИЯ

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Колесникова А.А., Ваграмян Т.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им Д.И. Менделеева), Москва, Россия
e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

В последние годы в качестве альтернативы хроматным слоям на алюминии и его сплавах в мировой практике все чаще используются наноразмерные адгезионные покрытия, полученные из растворов гексафторциркониевой и гексафтортитановой кислот, а также из растворов на основе соединений редкоземельных металлов. Разработкой технологий получения этих покрытий в настоящее время активно занимаются ведущие мировые компании в области подготовки поверхности.

Настоящая работа посвящена разработке процесса нанесения защитных конверсионных бесхроматных покрытий на поверхность алюминиевого сплава АМг6.

Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций компонентов раствора, в которой удастся получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью.

Проведены коррозионные испытания образцов алюминиевого сплава АМг6 с защитными покрытиями в камере соляного тумана. Установлено, что наилучшей защитной способностью из разрабатываемых покрытий обладают Ti,Zr-содержащие – 916 часов до появления первых очагов коррозии основы, церий-,марганецсодержащие 900 ч, что выше защитной способности хроматных покрытий (124 ч).

Методом тафелевской экстраполяции поляризационных кривых определены значения коррозионного потенциала $E_{\text{сог}}$ и плотности коррозионного тока $i_{\text{сог}}$ (табл. 1). Установлено, что коррозионная стойкость алюминия пассивированного в Ti/Zr и Ti/Zr/Ce-содержащих растворах несколько выше, чем у хромированного алюминия.

Таблица 1

Показатели коррозии			
Вид покрытия	$i_{\text{сог}}$, мА/см^2	$E_{\text{сог}}$, В (с.в.э.)	Кп, мм/год
АМг6 без покрытия	$8,74 \cdot 10^{-5}$	-0,702	2,858
Ti,Zr,Ce	$7,59 \cdot 10^{-7}$	-0,645	0,025
Ti,Zr	$9,79 \cdot 10^{-7}$	-0,702	0,320
Ce,Mn	$1,97 \cdot 10^{-6}$	-0,677	0,064
Ce	$6,67 \cdot 10^{-6}$	-0,686	0,218
Cr(VI)	$1,03 \cdot 10^{-6}$	-0,63	0,012

С помощью конфокального микроскопа исследована морфология и профиль поверхности получаемых покрытий после коррозионных испытаний в растворе $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}_2$. Коррозионные испытания на питтинговую коррозию проводились в течение 2000 часов.

Как и ожидалось, первые очаги питтинговой коррозии появились у незащищенного сплава АМг6 - 216 часов от начала испытаний. Далее питтинг появился у Ce,Mn-содержащего покрытия через 1100 часов и у Ti,Zr-содержащего покрытия через 1830 часов. Коррозия после 2000 часов испытаний не наблюдалась у Ti,Zr,Ce-содержащего и хроматного покрытий. За это время средняя глубина и ширина очагов питтинговой коррозии составили: 205,8 и 268,7 мкм у сплава АМг6; 88,7 и 51,6 мкм у сплава АМг6 с Ce,Mn-содержащим покрытием; 33,4 и 15,7 мкм у сплава АМг6 с Ti,Zr-содержащим покрытием.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Алешина В.Х., Григорян Н.С., Смолякова В.И.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
aleshinavh@gmail.com

Гальванические медные покрытия широко используются в гальванотехнике в качестве подслоя при нанесении многослойных покрытий на детали из стали, цинка и др. металлов, для защиты стали от цементации, получения гальванопластических копий сложных поверхностей; в электронике для металлизации отверстий печатных плат (ПП) с целью обеспечения электрического контакта токопроводящего рисунка (ТПР) различных слоев МПП, а также в радиоэлектронике для создания волноводов [1].

Во всех вышеуказанных случаях требуемые технические характеристики изделия в значительной степени определяются равномерностью распределения электроосажденного медного покрытия на различных участках его поверхности.

С развитием электронной промышленности все более возрастает класс точности ПП, который определяется шириной дорожек ТПР, расстоянием между краями соседних проводников (по ГОСТ 53.429-2009), а также диаметром отверстий и соотношением диаметра отверстий и толщины ПП. С развитием технологий становится все труднее обеспечивать качественную металлизацию отверстий МПП. Для меднения отверстий современных МПП требуются высокотехнологичные электролиты, обладающие высокой рассеивающей способностью, обеспечивающие равномерность медного покрытия при малом отношении диаметра отверстия к его толщине. Стандартные отечественные технологии меднения печатных плат (ГОСТ 23.770-79) не удовлетворяют современным требованиям по равномерности покрытия в отверстиях, а также стабильности и ресурсу электролита.

Рассеивающая способность электролитов, как известно, зависит от таких электрохимических факторов, как электропроводность, поляризуемость, которые в свою очередь зависят от состава электролита [2].

В настоящее время для реализации процесса электролитического меднения в отечественной промышленности используют сернокислые электролиты меднения с добавлением нескольких видов добавок, которые в литературе условно подразделяют на ингибирующую, выравнивающую и блескообразующую (ускоряющую). Сочетание в электролите этих видов добавок позволяет добиться требуемой рассеивающей способности электролита [3].

В рамках данной работы разработан отечественный электролит меднения сквозных отверстий МПП, содержащий (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100; H_2SO_4 (96%) 200; NaCl 0,11; PEG 4000 1 (ингибитор); 0,003-0,006 Janus Green В (выравниватель) и 0,001-0,05 MPS (блескообразователь); позволяющий при катодной плотности тока $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$, $t = 20-25^\circ\text{C}$, механическом перемешивании с помощью установки, совершающей возвратно-поступательные движения со скоростью 0,9 м/мин, получать блестящие и равномерные покрытия как внутри отверстий, так и на поверхности МПП, сопоставимые по равномерности и блеску с зарубежным аналогом.

1. Капица М. Гальваническая металлизация в производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности, 2006. № 2. С. 20-24.
2. Медведев А. Конструкции и принципы изготовления печатных плат // Технологии в электронной промышленности, 2011. № 4. С. 12-18.
3. Tzu-Chi Chen, Yao-Lin Tsay, Chia FuHsu, Wei-Ping Dow et. al. Effects of Brighteners in a Copper Plating Bath on Throwing Power and Thermal Reliability of Plated Through Holes // *Electrichimica Acta*, 2016. Vol. 212. P. 572-582.

ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩИЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Алешина В.Х., Шлома О.А., Абрашов А.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
aleshinavh@gmail.com

Наиболее распространенным конструкционным материалом для изготовления различных деталей считается сталь. Для коррозионной защиты стали чаще всего применяют цинковые покрытия. Вследствие того, что цинк имеет высокую защитную способность, но низкую коррозионную стойкость его подвергают финишной обработке в фосфатных, хроматных и других видах растворов [1, 2].

Черные пассивирующие конверсионные покрытия на цинковых поверхностях используются в ряде отраслей в качестве защитно-декоративных покрытий (мебельной фурнитуры, метизов, панелей и оснастки приборов и др.) и в качестве светопоглощающих покрытий в гелиотехнике (в коллекторах, преобразующих световую энергию в тепловую, и в др. оптических приборах).

Так как растворы хромирования имеют в составе ионы шестивалентного хрома, они являются весьма токсичными, поэтому ведется активная разработка более экологичного раствора для получения черных светопоглощающих покрытий [3]. Альтернативой хроматной пассивации может стать молибдатная, так как молибден, в отличие от хрома, менее токсичен, а молибдатные пленки близки к хроматным по оптическим характеристикам и защитным свойствам. С учетом изложенного, настоящая работа посвящена разработке малотоксичного процесса черного пассивирования поверхности цинка и его сплавов, не уступающего импортным аналогам по защитным и оптическим характеристикам, в растворах на основе соединений молибдена [1].

Считается, что прочность сцепления с основой покрытий, сформированных электрохимическим способом лучше, чем химическим способом. Поэтому в данной работе деталь поляризовалась катодно, в качестве анодов – нержавеющая сталь.

Разработан электролит электрохимического нанесения защитных черных молибденсодержащих покрытий на оцинкованную поверхность и сплав ЦАМ в растворе, содержащем (г/л): 5-15 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 7,5-10,5 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, позволяющем при

$i = 0,7-1 \text{ А/дм}^2$, $t = 55-65^\circ\text{C}$, $\tau = 6-8 \text{ минут}$ и $\text{pH } 3,5-3,8$ получать черные покрытия

хорошего качества. Установлено, что наибольшим коэффициентом поглощения солнечного излучения, как и следовало ожидать, обладают электрохимические молибдатные покрытия, примерно 0,885. Химические молибденсодержащие покрытия имеют радужный цвет и коэффициент поглощения солнечного излучения 0,716. В качестве объекта сравнения выбраны покрытия, полученные из зарубежного раствора черного хромирования. Коэффициент поглощения солнечного излучения черных хроматных слоев несколько выше аналогичного показателя у молибденсодержащих слоев и составляет 0,910.

1. Da Silva C., I.C.P. Margarit-Mattos, Mattos O.R. et al. The molybdate–zinc conversion process // Corrosion Science, 2009. Vol. 51. P. 151-158.
2. Григорян Н.С., Абрашов А.А., Кулюшина Н.В., Ваграмян Т.А. Защитные металлические и конверсионные покрытия. Лабораторный практикум: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Менделеева, 2013. 150 с.
3. Трофименко Г.В. Антикоррозионная защита без хромирования // Коррозия Территория «Нефтегаз», 2013. № 3. С. 94-95.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И РЕЖИМОВ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ФОРМИРУЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Арбузова С.С., Большанин А.В., Бутягин П.И.

АО «МАНЭЛ», Томск, Россия

svetlana.arbuzova@manel.ru

Формирование защитных оксидных слоев на поверхности изделий из сплавов алюминия широко применяют в различных областях: приборостроения, авиа- и машиностроения, строительства, транспорта, электроники и др. Одним из перспективных методов формирования таких защитных покрытий является метод микродугового оксидирования (МДО). Известно, что свойства МДО-покрытий на алюминии и его сплавах могут изменяться в значительной степени от состава электролита и условий проведения процесса МДО. К важным характеристикам МДО-покрытий, которые во многих применениях играют определяющую роль, относится комплекс параметров, включающий толщину покрытий, шероховатость поверхности, микротвердость, износо- и коррозионную стойкость, а также декоративные (цвет) свойства покрытия. Однако актуальным остается вопрос установления взаимосвязи между технологическими параметрами МДО процесса и свойствами получаемого покрытия.

В данной работе представлены результаты изучения формирования покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16 методом микродугового оксидирования в анодном режиме из фосфатных электролитов различного состава. Показано влияние концентрации составляющих электролита, pH электролита на структуру и эксплуатационные характеристики (толщину, пористость, твердость, цвет, коррозионная стойкость) формируемых покрытий.

Установлено, что изменение режима формирования оксидно-керамических покрытий приводит к изменению механизма их роста. Присутствие фторида натрия в составе электролита в рассматриваемых режимах формирования оказывает влияние на свойства оксидно-керамических покрытий. Показано, что микродуговое оксидирование в анодном режиме при длительности импульса выше 300 мкс обеспечивает формирование в покрытии высокотемпературной фазы оксида алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) при толщине покрытия 25-30 мкм.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что существуют зависимости между такими технологическими факторами процесса МДО, как его электрические параметры и состав электролита, и коррозионно-защитная способность сформированных покрытий. Знание этих зависимостей и корректное их применение на практике позволит управлять процессом МДО алюминиевых сплавов, получать декоративные покрытия с заданными механическими и физико-химическими свойствами.

ОБРАБОТКА КОЛЬЧУЖНЫХ УКРАШЕНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Артюхова А.И., Румянцева К.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
alena.art.13-23@mail.ru

Кольчуга использовалась с древних времён в качестве доспеха из-за лёгкости, гибкости и дешевизны по сравнению с латыными доспехами. Для создания кольчуги применяли мягкое железо, сплав которого имел очень низкое содержание углерода. К 17 веку из-за развития вооружений кольчуга утратила свою защитную функцию. Сегодня кольчугу используют в виде нагрудников и перчаток в одежде мясников, в форме аквалангистов для защиты от акул, в исторических реконструкциях, в элементах декора и украшениях. Из металлов и сплавов применяется медь, латунь, нихром, сталь, алюминий, так же востребованы металлы с покрытием.

Целесообразно наносить покрытие на уже готовое изделие, чем на отдельные кольца или проволоку, чтобы избежать повреждения покрытия в процессе работы. Перед осаждением покрытия на медное изделие выполняются все стандартные операции подготовки поверхности. Для получения наиболее гладкого и эстетически привлекательного серебряного покрытия предусмотрено блестящее меднение из сернокислого медного электролита с органическими ПАВ, дающими мелкозернистые осадки. Далее на поверхность с хорошей отражательной способностью наносится слой серебра с последующим родированием для защиты поверхности от окисления и декорирования изделия (таблица 1). В результате медное украшение приобретает более благородный вид за счёт электрохимической обработки (рисунок 1).

Таблица 1. Используемые электролиты.

№	Название	Состав электролита		Температура, °С	Плотность тока, А/дм ²
		Компоненты	Содержание, г/л		
1	Блестящее меднение	CuSO ₄ ·5H ₂ O H ₂ SO ₄ BC-1 NaCl	180-220 40-60 3-5 мл/л 0,04-0,06	18-25	2-7
2	Серебрение	AgNO ₃ K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O K ₂ CO ₃ KCNS	25-30 40-60 35-40 80-120	18-20	0,3-1,0
3	Родирование	[Rh(H ₂ O) ₆ J ₂ (SO ₄) ₃] H ₂ SO ₄ NH ₂ SO ₂ OH	5-6 50-60 20-25	18-25	1-2



а)



б)

Рисунок. 1. Медные кольчужные браслеты до (а) и после (б) электроосаждения

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ 5,15-ДИ(4-АМИНОФЕНИЛ)-10,20-
ДИФЕНИЛПОРФИРИНА**

Балдина А.А.¹, Викал Л.К.¹, Тесакова М.В.^{1,2}, Киселев А.Н.^{1,2}, Парфенюк В.И.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия

mvt@isc-ras.ru

Порфирины, представляющие собой макрогетероциклические соединения, имеющие в своем составе электрохимически активные фрагменты, способные к обратимым и необратимым редокс превращениям, привлекают особое внимание исследователей с точки зрения их практического использования в качестве электроактивных соединений для создания новых материалов для хранения энергии, фотосенсоров, органических светодиодов, тонкопленочных органических транзисторов, солнечных элементов и других устройств.

В настоящей работе представлены результаты исследования физико-химических свойств полипорфириновых пленок на основе 5,15-ди(4-аминофенил)-10,20-дифенилпорфирина, полученных методом электрохимической полимеризации. Электрополимеризация проводилась из раствора в дихлорметане и в этаноле методом циклической вольтамперометрии. Для установления характера полимеризации и определения химического состава плёнок нами записаны ИК-спектры и электронные спектры поглощения мономеров порфиринов и полипорфириновых плёнок. Для изучения Red/Ox-процессов в пленках использовали спектроскопический метод. Для этого записывали электронные спектры поглощения пленок, электроосажденных на ИТО-электродах, при пошаговом изменении потенциала. Для изучения морфологии поверхности и определения толщины плёнок использовали метод сканирующей электронной микроскопии.

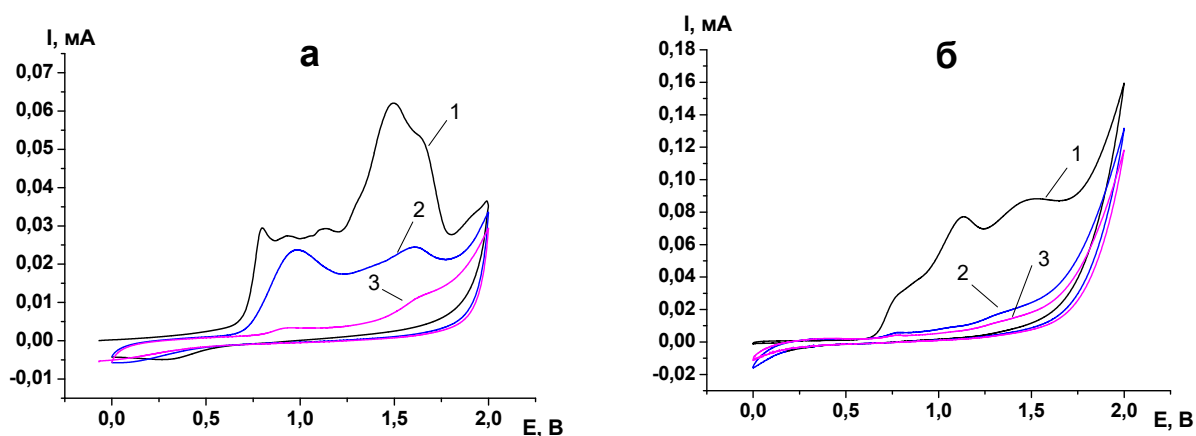


Рис. 1. ЦВА процесса электрополимеризации 5,15-ди(4-аминофенил)-10,20-дифенилпорфирина: а – из раствора в дихлорметане, б – из раствора в этаноле.

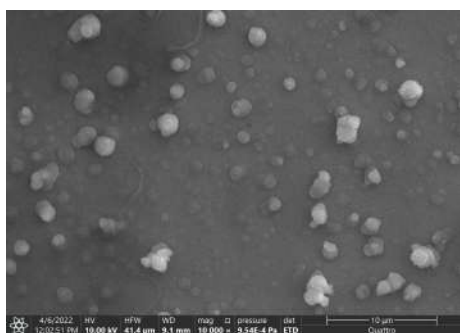


Рис. 2. СЭМ изображение
поверхности полипорфириновой
плёнки.

В области анодных потенциалов в процессе электроокисления исследуемого порфирина образуется плотно сцепленная с поверхностью электрода полипорфириновая плёнка (рис. 1 а, б). На основе спектральных исследований можно предположить, что электрополимеризация происходит с участием амино-групп фенильных заместителей. Поверхность плёнки однородная, на

поверхности наблюдаются отдельные частицы неопределенной формы размером 2-2,5 мкм (рис. 2).

ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ

Балдина А.А.¹, Викал Л.К.¹, Тесакова М.В.^{1,2}, Сырбу С.А.², Парфенюк В.И.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия

mvt@isc-ras.ru

Одним из важных для практического использования свойством порфиринов является электрохромизм, явление, при котором цвет материалов изменяется в результате окисления или восстановления при приложении электрического потенциала. Неорганические материалы обладают превосходными электрохромными свойствами: стабильностью и повторяемостью, но есть недостаток, заключающийся в ограничении цветового диапазона. Напротив, органические соединения часто менее стабильны, однако, возможно кардинальное изменение цвета за счет точной настройки молекулярного дизайна. Большинство порфиринов обладают широким диапазоном спектров поглощения. В настоящем исследовании электрохимическим методом получены полипорфириновые пленки на основе безметалльных порфиринов: 5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина и 5,10,15,20-тетракис(4-пиридил)порфирина. Для полученных полипорфириновых пленок проведено комплексное исследование их свойств, особое внимание уделено исследованию электрохромных свойств полученных материалов. Электрохромные свойства полипорфириновых пленок исследованы с использованием спектроскопического метода. Электронные спектры поглощения записывали в растворе фоновой соли (ТВАР) в дихлорметане при пошаговом изменении потенциала: от 0 до +2 В, от +2 до 0 В, от 0 до -2 В и от -2 до 0 В с шагом 100 мВ.

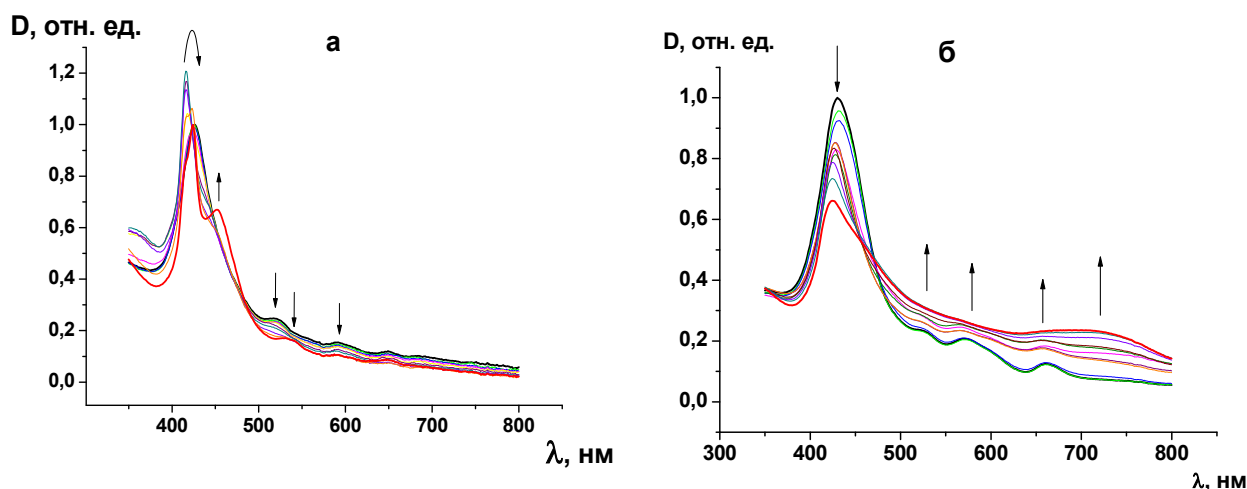


Рис. 1. Электронные спектры поглощения при окислении полипорфириновой плёнки: а – поли- $H_2T(4-Py)P$ от 0 до +2 В, б поли- $H_2T(4-NH_2Ph)P$ от 0 до +2 В

Под действием положительных потенциалов в растворе фоновой электролита проведено дополнительное окисление полипорфирина с включением анионов фоновой электролита в полипорфирин. Под действием отрицательных потенциалов в растворе фоновой электролита проведено восстановление полипорфиринов. С использованием спектроскопического метода определена оптическая ширина запрещенной зоны исходных, электрохимически окисленных и восстановленных пленок. Установлено, что наибольшей проводимостью обладает электрохимически окисленная пленка поли- $H_2T(4-NH_2Ph)P$.

ПРЕДОБРАБОТКА PtM/C КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

С.В.Беленов^{1,2}, А.К.Невельская¹, Е.А.Могучих¹, В.С.Меньщиков¹, А.С.Павлец¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

²ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», г. Ростов-на-Дону, Россия

sbelenov@sfedu.ru

Для создания высокоэффективных низкотемпературных топливных элементов (ТЭ) необходимо повысить удельные характеристики платиносодержащих катализаторов, которые являются важнейшим компонентом ТЭ. Использование би- и триметаллических платиносодержащих наночастиц (НЧ), нанесенных на высокодисперсный углеродный носитель, позволяет понизить содержание благородных металлов в материале при сохранении или повышении активности и стабильности катализатора. Однако такие системы имеют ряд недостатков, например, склонность к растворению неблагородного компонента катализатора во время работы топливного элемента. Одним из способов предобработки катализатора для устранения этого недостатка является термическая обработка в инертной или восстановительной атмосфере [1].

Целью данной работы было изучение влияния термической обработки в инертной атмосфере на структуру и каталитическую активность PtCu/C и PtCo/C материалов.

Известно, что в процессе термической обработки при высоких температурах для биметаллических сплавов может увеличиваться степень сплавления. Установлено, что термообработка при 350 °С в течение 1 часа увеличивает степень сплавления полученных PtCu/C катализаторов различного состава, причем с увеличением содержания меди в образце, содержание меди в твердом растворе, определенное по закону Вегарда, также увеличивается. Последний эффект может быть связан с карботермическим восстановлением меди из рентгеноаморфных оксидов. Кроме того, после термической обработки на рентгенограммах PtCu/C образцов появляются сверхструктурные отражения, которые соответствуют фазе интерметаллида PtCu со структурой (R-3m). Данный факт важен, поскольку в литературе имеются указания о большей стабильности биметаллических материалов со структурой интерметаллида, по сравнению со структурой твердого раствора.

Все исследованные PtCu/C катализаторы проявляют большую масс-активность в РВК по сравнению с коммерческим Pt/C катализатором HiSPEC 4000. Термическая обработка катализаторов приводит к снижению их масс-активности в РВК. В то же время удельная активность (в расчете на единицу площади активной поверхности катализатора) после термической обработки увеличивается. Таким образом, ключевым фактором, обуславливающим снижение масс-активности катализаторов вследствие термообработки, является снижение ЭХАП. Показано, что термообработка увеличивает стабильность биметаллических катализаторов в условиях многократного вольтамперометрического стресс-тестирования, что, вероятно, обусловлено формированием интерметаллида состава PtCu и увеличением среднего размера НЧ в результате термообработки.

Литература:

1. Pryadchenko V.V., Belenov S.V., Shemet D.B., et al. // J. Phys. Chem. C. 2018. vol. 122. pp. 17199

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда
проект № 20-79-10211.*

ПЕРЕРАБОТКА АНОДОВ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Белецкий Е.В.¹, Левин О.В.

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
st803431@spbu.ru

Рост потребления аккумуляторов и повышение требований к ним привело к увеличению выработки природных ресурсов и увеличению количества образующихся металлосодержащих опасных отходов. Так, к 2000-му году производство литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) достигло 500 миллионов ячеек в год и за последующие года увеличилось в 8 раз, что привело к ежегодным отходам общим весом до 500 миллионов тонн, содержащих до 15 % кобальта и 7% лития.

На сегодняшний день разрабатываемые методы переработки достаточно трудоемки и ресурсозатратны (рис. 1). Они включают в себя стадии предварительной сортировки, доразряда аккумуляторов, экстракцию электролита и полимерного связующего, растворения металлов из катодных материалов. Конечный продукт переработки становится сырьем для других производств, в том числе и литий-ионных аккумуляторов.

В работе была реализована идея по разработке методики, включающей плазмoeлектрохимическую обработку, позволяющая в значительной мере сократить затрачиваемые ресурсы на переработку анодов отработанных литий-ионных аккумуляторов. В отличие от предлагаемых в литературе вариантов, продуктом которых является сырье для дальнейшего синтеза электродных материалов, продуктом предлагаемого решения стал анодный графит в форме, готовой для дальнейшего использования в производстве аккумуляторов с характеристиками, превосходящими исходный материал. Исследование продолжительности плазмoeлектрохимической обработки суспензии отработанного графита с характеризацией материалов физико-химическими и электрохимическими методами позволило установить характер изменения природы анодного материала и причины улучшения емкостных и мощностных характеристик, а также стабильности при циклировании, в зависимости от времени плазмoeлектрохимической обработки.

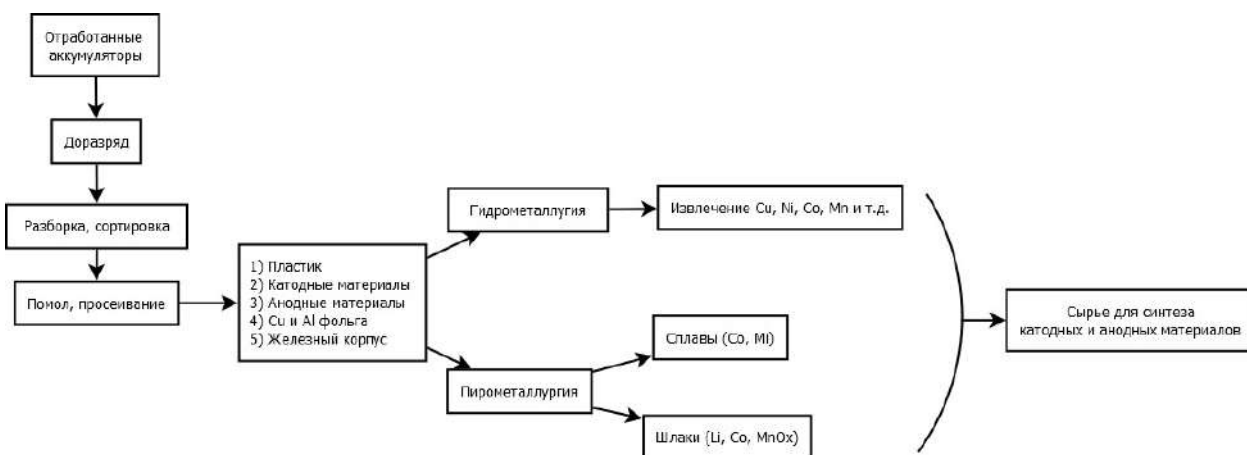


Рис.1. Схема переработки литий-ионных аккумуляторов

Исследование выполнено за счет стипендии Президента Российской Федерации № СП-1045.2022.1.

РЕЗИСТИВНЫЙ ПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ СЛОЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРОТКОГО ЗАМЫКАНИЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Белецкий Е.В.¹, Левин О.В.

¹Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия
st803431@spbu.ru

Короткое замыкание литий-ионных аккумуляторов является одной из распространенных проблем, с которой сталкиваются потребители и которая часто приводит к возгоранию аккумуляторов и разрушению изделий. Несмотря на многочисленные усилия по его предотвращению с помощью систем управления, химическая защита остается наиболее надежным решением. В данной работе описан новый подход к защите от короткого замыкания при помощи электропроводящего полимера.

Полимер $\text{poly}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$ (рис. 1 а) становится проводящим при потенциалах выше 3,0 В, а его сопротивление достигает минимального значения при 3,6 В. Когда потенциал полимера опускается ниже 3,0 В, сопротивление полимера увеличивается более чем в 1000 раз, (рис. 1 б). Этот процесс обратим в нормальных условиях эксплуатации литий-ионных элементов и становится необратимым, когда потенциал электрода с полимером опускается ниже 1,0 В.

В работе была продемонстрирована практическая реализация защиты от короткого замыкания с использованием слоя полимера $\text{poly}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$, помещенного в катод между активным материалом и токосъемником (рис. 1 в, г). Итогом стала большая устойчивость аккумулятора к короткому замыканию.

Демонстрация защиты от короткого замыкания при помощи $\text{poly}[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{OSalen})]$ представлена на рисунке 1 д. Уже в первый момент короткого замыкания полимер начал ограничивать ток, который составил для Al/LFP около 25С, а для Al/poly/LFP – 20С, сохранив эту способность в течении всех 30 мин процесса.

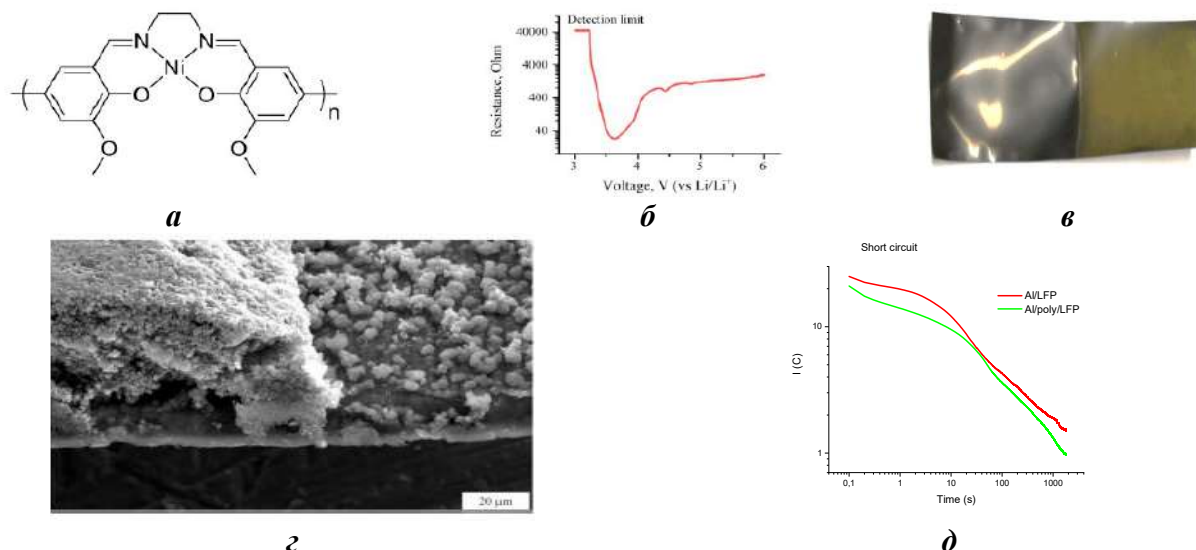


Рис. 1. Структурная формула полимера (а); зависимость сопротивления полимера от потенциала (б); намазка катодной массы LiFePO_4 на токовывод с полимером (в); микрофотография намазки (г); короткое замыкание катодов Al/LFP и Al/poly/LFP (д)

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
(проект № 19-19-00175).*

ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

*Р.Д. Белов, Е.В. Сокова, А.К. Мухина, К.И. Бесчетникова,
Тамбовский И.В., Мухачева Т.Л., Дьяков И.Г., Наумов А.Р., Кусманов С.А.*

Костромской государственный университет, Кострома, Россия

solne4nyjkrug@bk.ru

Данная работа посвящена изучению возможности использования технологии анодного электролитно-плазменного насыщения на примере азотирования для повышения твердости и износостойкости нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Анодному электролитно-плазменному азотированию подвергались цилиндрические образцы из стали 12Х18Н10Т высотой 15 мм и диаметром 10 мм в водном растворе хлорида аммония (5%) и аммиака (5%). Обработка проводилась в интервале температур от 650 до 850°C в течение 5 минут, по окончании процесса все образцы подвергались закалке. Температура электролита поддерживалась равной $20 \pm 2^\circ\text{C}$, а скорость его подачи в рабочую зону 2,5 л/мин.

Температуры азотирования 650–850°C достигаются при напряжении 190–270 В. Нагрев образцов до температур выше 850°C ведет к интенсификации поверхностного окисления, что приводит к снижению скорости диффузии азота в структуру сплава. Вместе с этим высокая скорость окислительного процесса и конкурирующее с ним анодное растворение выравнивают профиль поверхности, позволяя снизить шероховатость по параметрам R_a и R_z в сравнении с необработанным образцом. В ходе изучения распределения микротвердости в поверхностном слое было установлено, что максимальное её значение в 1160 HV достигается после азотирования при температуре 700°C, при этом толщина упрочненного слоя составляет 15 мкм. После азотирования при 850°C микротвердость поверхностного слоя снижается до 800 HV.

Трибологические испытания образцов до и после азотирования показали, что износ материала после азотирования при температуре 650°C составляет $0,14 \pm 0,002$ мг, что в 166 раз ниже, чем у необработанного образца. Минимальный коэффициент трения ($0,251 \pm 0,003$) также достигается при температуре 650°C, что в 1,6 раза ниже по сравнению с необработанный нержавеющей сталью.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что оптимальным является анодное электролитно-плазменное азотирование стали 12Х18Н10Т в водном растворе хлорида аммония и аммиака при 650–700°C в течение 5 минут. Данные условия позволяют повысить микротвердость поверхностного слоя в 3,8 раза, уменьшить шероховатость поверхности в 2 раза, а также в 1,6 раза снизить коэффициент трения и в 166 раз увеличить износостойкость образцов из стали 12Х18Н10Т.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
(проект № 18-79-10094-П) Костромскому государственному университету*

КАТОДНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ НАСЫЩЕНИЕ СТАЛИ УГЛЕРОДОМ И АЗОТОМ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ АНОДНОЙ ПОЛИРОВКИ

Белов Р.Д., Наумов И.М., Пская Е.К., Авакян В.С., Маркина Л.М.,
Тамбовский И.В., Мухачева Т.Л., Носова М.А., Горохов И.С., Кусманов С.А.

Костромской государственный университет, Кострома, Россия

solne4nyjkrug@bk.ru

Целью настоящего исследования является изучение влияния катодной нитроцементации и анодного полирования на эксплуатационные свойства стали 20.

Катодную электролитно-плазменную нитроцементацию (КЭПНЦ) цилиндрических образцов из стали 20 высотой 15 мм и диаметром 11 мм проводили в электролите на основе 5% хлорида аммония и 20% карбамида при 850°C в течение 5–30 минут с закалкой в конце процесса. Температуру электролита поддерживали на уровне 30±2°C, расход электролита составил 2,5 л/мин. Последующее анодное электролитно-плазменное полирование (АЭПП) стальных образцов проводили в водном растворе 5%-го сульфата аммония при 325 В, температуре электролита 70°C в течение 1 и 2 минут и скорости подачи электролита 1,0 л/мин.

КЭПНЦ стали 20 в данных режимах сопровождается увеличением поверхностной шероховатости в 2–3 раза по сравнению с необработанным материалом. АЭПП образцов после КЭПНЦ способствует снижению поверхностной шероховатости в 1,5 раза.

Катодная нитроцементация позволяет до 1020 HV повысить микротвердость стали 20. Данное значение более чем в 6,5 раз превышает микротвердость стали до обработки (рис. 1). Толщина модифицированного слоя зависит от продолжительности насыщения и увеличивается с продолжительностью нитроцементации. Последующее АЭПП образцов приводит к незначительному снижению микротвердости и толщины упрочненного слоя.

Согласно трибологическим испытаниям стальных образцов до и после электролитно-плазменной обработки установлено, что КЭПНЦ стали 20 в течение 30 минут обеспечивает наибольшее снижение коэффициента трения и минимальный массовый износ (рис. 2). АЭПП модифицированных образцов в оптимальных условиях способствует дополнительному снижению коэффициента трения и интенсивности изнашивания.

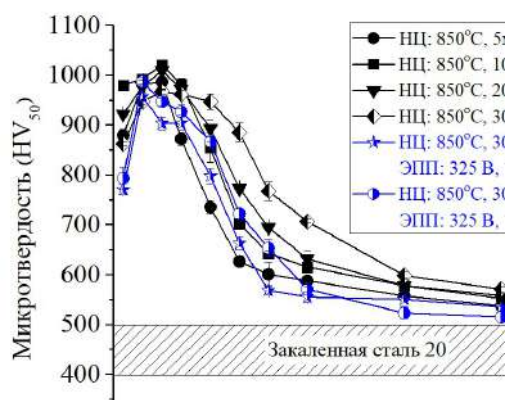


Рис. 1. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 20 после КЭПНЦ и последующего АЭПП

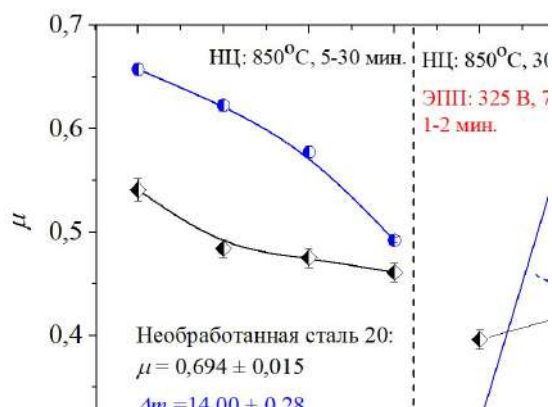


Рис. 2. Коэффициент трения и убыль массы при трении образцов из стали 20 до и после КЭПНЦ и последующего АЭПП

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
(проект № 18-79-10094-П) Костромскому государственному университету.

ВЛИЯНИЕ АНОДНО-КАТОДНОЙ ОБРАБОТКИ НА ИМПЕДАНС ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ

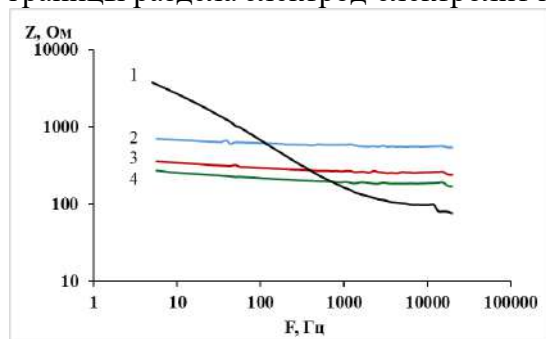
Белова В.С., Балмасов А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

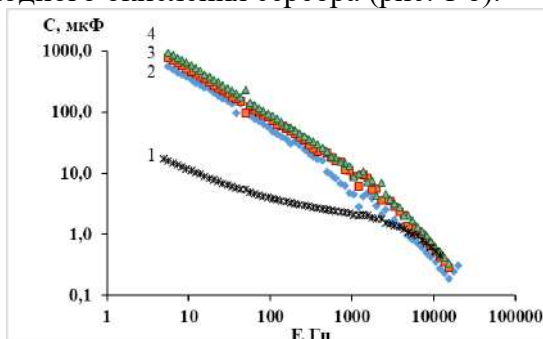
valeria_bel@mail.ru, balmasov@isuct.ru

Уменьшение электродного импеданса имеет важное значение при регистрации биопотенциалов с использованием игольчатых электромиографических электродов, т.к. обеспечивает уменьшение уровня шумов и повышение точности измерений.

При регистрации биопотенциалов с использованием игольчатых электромиографических электродов частота нервных импульсов находится обычно в диапазоне от 10 до 1000 Гц. Проведение циклической обработки в наибольшей степени обеспечивает уменьшение импеданса серебряного электрода именно в области низких частот (рис. 1 а). Основной причиной снижения импеданса является увеличение истинной поверхности электрода, подтверждением этому служит увеличение электрической емкости границы раздела электрод-электролит после анодного окисления серебра (рис. 1 б).



а



б

Рис. 1. Частотные зависимости импеданса (а) и емкости (б) серебряного электрода после механической обработки (1) и после одного, двух и трех циклов анодного окисления в растворе 0,9 % NaCl + 2 г/л таурин (кривые 2–4 соответственно). $T = 25^{\circ}\text{C}$

Формирование в ходе анодно-катодной обработки потенциалопределяющего слоя с развитой поверхностью способствует уменьшению уровня шумов при регистрации биопотенциалов (рис. 2).

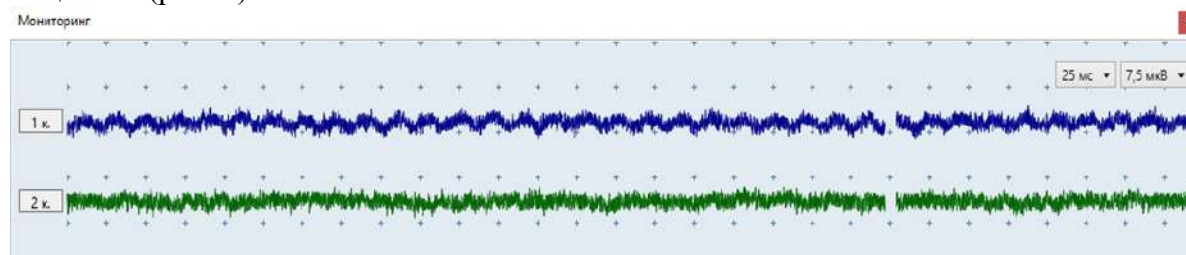


Рис. 2. Напряжение шума игольчатого электромиографического электрода после анодно-катодной обработки

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ
в рамках научного проекта № 20-33-90203.*

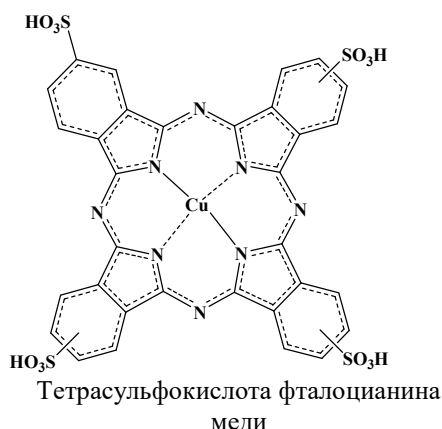
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАСУЛЬФОКИСЛОТУ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

***Боков А.С.¹, Киселёв А.Н.^{1,2} Ларионов А.В.¹,
Майзлиш В.Е.¹, Холодков И.В.¹, Шеханов Р.Ф.¹***

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

e-mail: sashashuya5@gmail.com



В работе [1] на примере тетрасульфокислоты фталоцианина, его кобальтового и никелевого комплексов, а также дисульфокислоты фталоцианина кобальта установлено, что водорастворимые фталоцианины введенные в стандартный сернокислый электролит никелирования обеспечивают снижение шероховатости гальванического покрытия, а лиганд обладает эффектом блескообразования.

Данная работа посвящена исследованию влияния макрогетероциклического соединения тетрасульфокислоты фталоцианина меди на выравнивающие и блескообразующие свойства цинковых покрытий, изучению морфологии поверхности осадков.

В качестве базового электролита цинкования были выбраны щелочные электролиты след. состава: Электролит №1 ZnO – 15 г/л, NaOH – 100 г/л;

Электролит №2 ZnO – 15 г/л, NaOH – 100 г/л, тетрасульфокислота фталоцианина меди – 5 мг/л.

Электролит №3 ZnO – 15 г/л, NaOH – 100 г/л, триэтаноламин – 30 мл/л, N,N-диметиламинобензальдегид – 0,3 г/л, полиэпоксиамин – 2,5 мл/л.

Электролит №4 ZnO – 15 г/л, NaOH – 100 г/л, триэтаноламин – 30 мл/л, N,N-диметиламинобензальдегид – 0,3 г/л, полиэпоксиамин – 2,5 мл/л, тетрасульфокислота фталоцианина меди – 5 мг/л. Режимы электролиза для электролитов №1 - №4, $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $i_k = 2\text{ А/дм}^2$, аноды цинковые.

С помощью профилометра модели 170622 определена шероховатость поверхности покрытий, полученных из стандартных растворов электролитов №1, №3 и электролитов с добавкой тетрасульфокислоты фталоцианина меди №2, №4.

С помощью фотоэлектрического блескомера ФБ-2 определена их светоотражательная способность.

Морфологию поверхности цинковых осадков исследовали методом атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе Solver 47 Pro.

В ходе работы были получены высококачественные осадки цинковых покрытий.

Показано, что введение в стандартный электролит цинкования тетрасульфокислоты фталоцианина меди способствует изменению морфологии поверхности, её выравниванию, уменьшению высоты микронеровностей. Модификация тетрасульфокислотой фталоцианина меди электролита №4, приводит к повышению блескообразующей способности цинкового покрытия с 84% до 95%.

1. О.А. Голубчиков, А.В. Ларионов, В.Е. Майзлиш, А.В. Балмасов // Химия и Химическая технология. 2014. Т. 80. Вып. 12. С.60.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации проект МК-3863.2021.1.3

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

ПРОЦЕСС СОЗДАНИЯ АВТОРСКИХ ЗАПОНОК В ЭКО-СТИЛЕ

Бондаренко Н. А. Ершова Т.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Nady991999@gmail.com

Для изготовления ювелирных украшений чаще всего используют драгоценные металлы, такие как золото и серебро, актуальность которых не угасает с течением модных тенденций.

В последние десятилетия необычным аксессуаром являются запонки. Данное украшение имеет респектабельный вид и всегда добавит необходимый лоск любому образу.

При создании эскизов украшения были рассмотрены различные формы изделия: как классические, так и абстрактные, строение замка и мотив дизайна. Для изготовления выбрана классическая прямоугольная форма украшения с объемным рельефом и размерами, выделяющимися среди украшений, создаваемыми популярными брендами. Дизайн запонок разработан по мотивам слэбов и рисунков годовых колец деревьев в эко-стиле. Данное направление одно из самых молодых и актуальных. Эко-стиль подразумевает причудливую форму и разнообразие текстур материала, которые подчеркивают естественную красоту природы через металл. На ряду с выпускаемыми украшениями, разработанные запонки уникальны и притягательны.

Для изготовления ювелирных украшений наибольшее предпочтение отдается драгоценным металлам, благодаря их долговечности. В качестве материала для создания разработанных запонок использовали серебро 925 пробы. Данный материал обладает хорошими внешними и физико-химическими свойствами. Для изготовления украшения выбрана распространенная в современном производстве технология литья по выплавляемым моделям. Для литья использовали отливки разовых разъемных оболочковых форм из жидкой резины. Пресс-формы изготавливали с помощью пластиковых 3-d моделей.



Перед заливкой расплава серебра пластиковую модель удаляли из формы выплавлением. Для удаления остатков модели и упрочнения формы ее нагревали до высоких температур. Прокалкой формы перед заливкой достигается практически полное исключение ее газотворности, улучшается заполняемость формы расплавом. Когда расплав заливается в форму, материал модели плавится и вытесняется из формы через специально предусмотренное отверстие. Место модели постепенно занимает серебро.

В качестве механической обработки изготовленного изделия выбрана ручная работа бормашинкой: шлифование фрезами и полирование накладками с разной степенью шероховатости, для наиболее точной передачи природных текстур, задуманных мотивами стиля.

Поскольку выбранный драгоценный металл окисляется при взаимодействии с сернистыми соединениями в воздухе, в качестве защитного покрытия нанесли родиевое покрытие толщиной 1 мкм из низкоконтрированного сернокислого электролита, работающего при 15-30°C, плотность тока 0.4-1.2 А/дм².

Оба металла безопасны для человека, популярны в ювелирном производстве, а также легкодоступны. Запонки авторского дизайна — это изысканность и экстравагантность для женщины и подчеркнутые брутальность и статус для мужчины.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЗАРЯДООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ «МЕТАЛЛ-ЭЛЕКТРОЛИТ»

***Волков С.С.¹, Парфенюк В.И.², Степанов С.В.¹, Нечаев А.В.¹,
Микерин А.А.¹, Николин С.В.³***

¹Рязанское гвардейское высшее воздушно-десантное командное училище

¹Институт химии растворов имени Г.А. Крестова РАН, Иваново

³АО «Плазма», Рязань

Целью данной работы являлось моделирование физико-химических и зарядообменных процессов на межфазных границах «металл-электролит» и процессов образования электродвижущих сил гальванической природы. Работа направлена на построение физико-химической модели действия гальванического элемента, в частности с применением в растворах электролитов литиевых соединений. В качестве одной из основ модели выбрано использование электрических потенциалов, совершающих работу по перемещению электрических зарядов на микроуровне и не проявляющихся в электростатической форме на макроразмерном уровне. Для пояснения токопрохождения через межфазные границы использованы физические процессы поверхностной нейтрализации ионов электролита на поверхностях электродов. В работе предполагается, что процесс образования электрического тока в гальванических источниках тока разных типов имеют некоторую единую природу. Постановка такой работы вызвана, прежде всего, резко расширяющейся жизненно важной потребностью в автономных источниках электрической энергии малой и большой мощности и большой энергоемкости для носимых электронных средств связи ориентации и навигации автономно действующих групп длительный период времени в отрыве от базовых средств технического обслуживания, для расширения грузоподъемности и расширения радиуса действия бесшумных малых летательных и подводных аппаратов, для создания сетей космических микроспутниковых систем. Во всех транспортных средствах с электростартерным пуском наибольшее число отказов выпадает на аккумуляторную технику. При этом, не подвергая сомнению выдающиеся достижения в области создания новых и совершенствования имеющихся гальванических систем, устройств, элементов, нельзя не заметить расширение проблем перед электрохимической наукой по обеспечению практического прогресса в области аккумуляторной техники. Основные противоречия сформировались и проявляются на теоретических моделях и дефинициях.

Разрабатываемая физико-химическая модель гальванического элемента направлена на объяснение основных противоречий существующих моделей. Предполагается, что электродные потенциалы имеют природу энергетических потенциалов. При зарядовой нейтральности электродов на межфазной границе «металл-металл», точнее «электрод-электрод» имеется зарядоперемещающая сила микроэлектростатической природы, являющаяся, по сути, электродвижущей силой гальванической пары. Для длительного её действия необходимо убирать образующуюся электростатическую зарядку электродов. Это осуществляется нейтрализацией положительных ионов электролита на отрицательно заряжающемся электроде, а отрицательных ионов электролита на положительно заряжающемся электроде. Из модели следует, что в растворах электролитов со свободными ионами лития токи нейтрализации положительной компоненты ионов (лития) значительно превышает токи в водородосодержащих растворах.

1. Волков С.С., Пузевич Н.Л. Николин С.В. Физические основы образования гальванического электричества. – Рязань : РВВДКУ, 2016. – 366 с.

2. Волков С.С., Аристархова А.А., Гумелев В.Ю., Дмитриевский Ю.Е., Китаева Т.И., Николин С.В., Тимашев М.Ю., Толстогузов А.Б., Трухин В.В. Исследование состава и энергетических процессов на поверхности электродов свинцово-кислотного аккумулятора. // Известия РАН. Сер. физическая. 2010. Т.74. – № 2. С. 385-392.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ АЛЮМИНИЯ В ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАТЕ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И В КОМПОЗИТАХ НА ЕГО ОСНОВЕ

Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М.

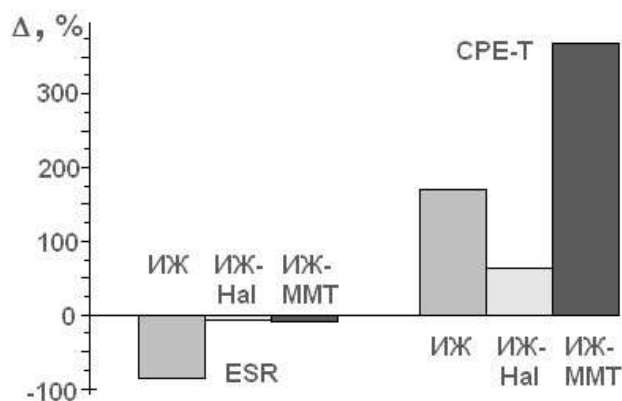
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

epg@isc-ras.ru

Перспектива применения ионных жидкостей (солей, находящихся в расплавленном состоянии при температуре $\leq 100^\circ\text{C}$), а также ион-проводящих композитов на их основе основывается на уникальной совокупности их физико-химических свойств: высокой химической, термической и электрохимической устойчивости, высокой ионной проводимости, пренебрежимо малом давлении паров, широком диапазоне жидкого состояния. Такие материалы представляют интерес для применения в устройствах накопления и хранения электрической энергии, поэтому важно иметь прогноз стабильности работы устройства, в частности, токового коллектора, в контакте с ионными жидкостями (ИЖ) и изучить изменение его рабочих характеристик, обусловленных взаимодействием функциональных материалов с электролитом.

В данной работе представлены результаты изучения коррозионной стойкости алюминия (фольга, марка А99) в ионной жидкости трифторметансульфонате 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImOTf) и гелевых квази-твердых композитах на ее основе. В качестве загущающего компонента использовали галлуазит (Hal) или монтмориллонит K10 (MMT). В композите соотношение (масс. %) ИЖ/глина=55/45. Испытания проводили в симметричной уплотненной коррозионной ячейке при температуре окружающей среды в течение 45 недель в период с марта по декабрь. Метод электрохимической импедансной спектроскопии применяли для мониторинга частотной зависимости импеданса коррозионной ячейки с последующим расчетом эквивалентного последовательного сопротивления (ESR) и элемента постоянной фазы (CPE-T). Ранее было показано [1], что при 20°C ионная проводимость составляет 0.29 , 0.23 и $0.12\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ соответственно для ИЖ и композитов ИЖ-Hal и ИЖ-MMT, при вязкости соответственно 0.09 , 3.67 и $2.46\text{ Pa}\cdot\text{s}$. То есть, в случае применения галлуазита,

повышение вязкости в 40 раз приводит к снижению проводимости на лишь на 20 %.



На рисунке показано относительное изменение параметров ESR и CPE-T по окончании коррозионных испытаний. Как видно, ESR композитов снижается незначительно (на 7-9 %), но во всех случаях происходит возрастание параметра CPE-T (соответствует неидеальной емкости ячейки). Наибольшие изменения происходят в системе с MMT, что, связано со сплошной коррозией алюминия и развитием поверхности контакта

металл-электролит, обусловленной повышенной кислотностью композита. Введение галлуазита в ИЖ, напротив, ингибирует коррозионное воздействие BMImOTf, позволяет не только получить квази-твердый композит с высокой ионной проводимостью, но и резко уменьшить коррозионное воздействие ИЖ на алюминий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-12012 мк

1. Agafonov A.V., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M., Grishina E.P.// Arab. J. Chem. 2020. V. 13. p. 9090.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Донцов, М.Г., Серова Д.Н., Братков И.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

serova019@gmail.com

В настоящее время, в связи с ростом стоимости драгоценных металлов, все более выгодным становится использование вторичного сырья с целью извлечения ценных материалов и их дальнейшим использованием. Так, серебро широко используется в различных отраслях промышленности: авиастроение, приборостроение, ювелирная промышленность, машиностроение, при производстве зеркал и фотопленок и прочее.

На сегодня, разработано множество методов регенерации серебра из жидких и твердых серебряносодержащих отходов. Твердые отходы это, как правило, отработанные катализаторы, электрические контакты, шламы, лома серебряной аппаратуры. Жидкие отходы – отработанные растворы электролитов. Для регенерации серебра из таких отходов разработано множество методов регенерации, как физико-химических, так и химических. Физико-химические методы регенерации, основанные на восстановительной плавке шлама, обладают существенными недостатками, связанные с высокими температурами протекающих процессов, что приводит к повышенной себестоимости переработки.

Менее затратными и более технологичными методами являются химические. Эти методы не требуют дорогого оборудования и высоких затрат на электроэнергию. Технология предполагает перевод серебра в нерастворимые соединения в виде хлоридов или сульфидов серебра. С последующим химическим восстановлением до металлического серебра. В данной работе проведено исследование влияния различных восстановителей на кинетику и полноту восстановления серебра, а также на технологичность процесса.

В качестве восстановителей были использованы электроотрицательные металлы (Al, Zn, Fe) в кислой среде, а также ряд химических восстановителей в щелочной (метол, глюкоза, аскорбиновая кислота, формалин, солянокислые гидразин и гидроксиламин). Установлено, что при использовании электроотрицательных металлов, скорость восстановления серебра увеличивается в ряду Fe, Al, Zn. Меньшая восстановительная способность алюминия, по сравнению с цинком объясняется частичной пассивацией алюминия, при уменьшении pH раствора отмечается увеличение восстановительной способности алюминия. Стоит отметить, что с точки зрения технологичности процесса регенерации использование металлов менее предпочтительно ввиду необходимости дополнительного растворения непрореагировавшего металла и необходимостью дополнительной очистки сточных вод от ионов металлов.

При восстановлении серебра в щелочной среде, восстановительная способность увеличивается в ряду глюкоза, метол, формалин, гидразин, гидроксиламин, аскорбиновая кислота. При использовании глюкозы и метола происходит образование коллоидных частиц серебра, что сильно осложняет процессы фильтрации и увеличивает технологические потери, кроме того отмечается неполное восстановление серебра. По мере увеличения кинетической активности восстановителей отмечается укрупнение зерен восстанавливаемого металла, что снижает трудоемкость дальнейшей промывки и сокращает технологические потери регенерированного серебра.

Таким образом, наиболее предпочтительным восстановителем является аскорбиновая кислота. К ее преимуществам можно отнести высокую скорость восстановления серебра, образование зерен большого размера, отсутствие коллоидных частиц серебра, восстановление происходит преимущественно в объеме раствора, а не на стенках реакционного сосуда, также стоит отметить низкую токсичность, отсутствие раздражающего действия на кожу, органы дыхания и зрения.

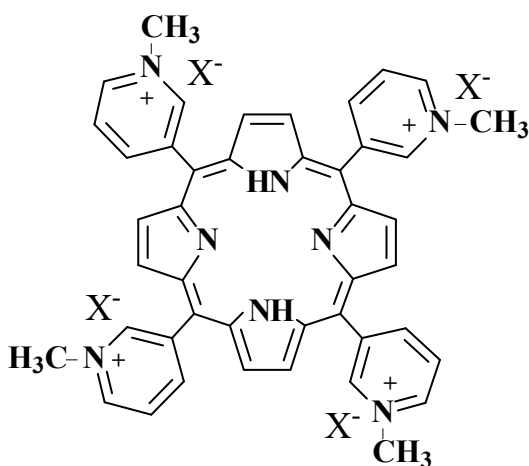
ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ МЕЗО-ТЕТРАКИС(1'-МЕТИЛ-ПИРИД-3- И 4-ИЛ)ПОРФИРИНОВ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Желтова Е.А., Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия, e-mail - sky_berezina@rambler.ru

В настоящее время изучение физико-химических и каталитических свойств макрогетероциклических соединений порфиринового ряда растворимых в воде представляет большой научный и практический интерес. Это обусловлено возможностью применения водорастворимых соединений в качестве лекарств, катализаторов и ингибиторов для окислительно-восстановительных реакций, сенситизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний, в процессах инактивации бактерий и микробов, аналитических реагентов.

Методом циклической вольтамперометрии изучены 5,10,15,20 – тетраakis(1'-метил-пирид-4-ил)порфин тетратозилат (I), 5,10,15,20 – тетраakis(1'-метил-пирид-3-ил)порфин тетратозилат (II), тетра(1'-метил-пиридил-4')порфин тетраиодид (III), тетра(1'-метил-пиридил-3')порфин тетраиодид (IV). Представляло интерес проследить влияние положения гетероатома в пиридильных фрагментах и влияние природы противоиона в молекуле порфирина на характер циклических *I,E*-кривых, значения редокс-потенциалов и электрокаталитическую активность соединений в реакции восстановления молекулярного кислорода (РЭМК).



В атмосфере аргона порфириновые лиганды подвергаются двум электрохимическим превращениям: первый связан с электровосстановлением π -сопряженной системы и образовании анион-радикала, второй соответствует локализации второго электрона в π -электронной

системе макроцикла. Влияние изомерии функциональных заместителей проявляется в смещении редокс-потенциалов электрохимических процессов и обсуждается в докладе.

Сравнительный анализ значений $E_{1/2}(O_2)$ при изучении РЭМК показал, что активность изученных соединений не зависит от изомерии мезо-заместителя порфирина. Так, для соединений I и II $E_{1/2}(O_2) = -0,29$ В и $E_{1/2}(O_2) = -0,30$ В, соответственно, а влияние природы противоиона (Ts^- , Γ) проявляется в росте электрокаталитического эффекта. При этом, все изученные в данной работе водорастворимые лиганды проявляют электрокаталитическое действие в РЭМК, по сравнению с системой без катализатора ($E_{1/2}(O_2) = -0,35$ В).

Для комплексов Co(II)-I и Co(II)-II зафиксированы дополнительные редокс-переходы: один процесс электровосстановления макроцикла в области потенциалов $-0,78 \dots -1,36$ В, и процесс окисления (восстановления) $Co^{3+} \leftrightarrow Co^{2+}$, локализованный на атоме металла при $E_{red/ox} = 0,19$ В. N-замещение Ру-фрагмента в порфиринах приводит к некоторому увеличению их восстановительной способности, по сравнению с незамещенными тетрапиридилпорфиринами $[H_2(Ру-4- и -3)_4P]$.

Сравнительный анализ электрокаталитических свойств МР показал, что природа катиона металла оказывает существенное влияние на активность соединений в РЭМК в водно-щелочном растворе. Активность комплексов Co(1'-метил-Ру-4- и -3)₄P тетратозилатов возрастает по сравнению с $[H_2(1'-метил-Ру-4- и -3)_4P (Ts)_4^-]$ на $\sim 50-90$ мВ, и системой без катализатора на $\sim 140-160$ мВ.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТА НА РЕАКЦИЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ/ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ МАГНИЯ

Захарченко Т.К.^{2,1}, Назаров М.А.², Иноземцева А.И.^{1,2}

¹ФИЦ химической физики РАН им. Н.Н.Семенова, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

t.zakharchenko@chph.ras.ru

В настоящее время металл-кислородные источники тока представляют большой интерес, поскольку они обладают самой высокой теоретической удельной емкостью и плотностью энергии по сравнению с другими источниками тока. Среди различных металл-кислородных систем магний-кислородный (Mg-O_2) источник тока с апротонным электролитом имеет наибольшую теоретическую ЭДС (3.09 В) и емкость ($3832 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{л}^{-1}$), что превышает характеристики литий-кислородных аккумуляторов вследствие большего молярного заряда, переносимого катионом магния [1]. Большой интерес вызывают потенциально перезаряжаемые магний-кислородные аккумуляторы с апротонными электролитами, которые помогают преодолеть проблему коррозии магния и позволяют применять высокие зарядные потенциалы.

Механизм реакции восстановления кислорода в присутствии ионов магния и соответствующий ему состав продуктов разряда магний-кислородной ячейки является предметом дискуссии и изучен лишь в небольшом количестве апротонных электролитов [2,3]. Согласно литературным данным, на поверхности электрода после разряда наблюдается как пероксид, так и оксид магния.

В ходе данной работы были проведены кинетические исследования реакции восстановления кислорода в присутствии ионов магния в электролитах на основе диметилсульфоксида, тетраметилсульфона и ацетонитрила на стеклоуглеродном рабочем электроде, а также исследованы продукты разряда магний-кислородной ячейки с пористым положительным углеродным электродом.

Было установлено, что в электролите на основе диметилсульфоксида на катодном полуцикле наблюдается 2 пика, относящиеся, соответственно, к восстановлению кислорода до надпероксид-аниона, и восстановлению надпероксида магния до пероксида. При этом в ходе циклирования поверхность электрода пассивируется продуктами разряда, что приводит к снижению катодного заряда от цикла к циклу и блокированию реакции восстановления надпероксида магния. В электролитах на основе ацетонитрила и тетраметилсульфона на катодном полуцикле наблюдается один пик, при этом возможно циклирование с полным разложением продуктов разряда без снижения катодного заряда.

Исследование продуктов разряда магний-кислородной ячейки на пористом углеродном электроде методом рентгенофазового анализа в электролите на основе диметилсульфоксида показало, что основной продукт разряда является рентгеноаморфным, при этом по данным ИК-спектроскопии на поверхности электрода после разряда наблюдается пероксид магния. Ячейки на основе ацетонитрила и тетраметилсульфона разрядить не удалось вследствие мгновенного образования пассивирующего слоя на поверхности металлического магния, препятствующего его растворению в ходе разряда.

На основании полученных данных будут выработаны рекомендации по выбору состава электролита для вторичных магний-кислородных химических источников тока.

[1] Rahman M.A. et al. // J Electrochem Soc. 2013. Vol. 160, No 10. P. A1759–A1771.

[2] Schnaidt J. et al. // Electrochim Acta. 2019. Vol. 299. P. 372–377.

[3] Vardar G. et al. // Chem Mater. 2015. Vol. 27, No 22. P. 7564–7568.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №22-23-20089).

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАННО

Иванова А. Г., Шеханов Р. Ф. Донцов М. Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.

4annetta@mail.ru

У современных художников появилось множество новых способов для реализации самых оригинальных творческих идей. Широкие возможности в этом плане открываются при создании современных интерьеров квартир, офисов или помещений. Неслучайно в наши дни огромным спросом среди разных категорий людей пользуются интерьерные панно.

В основе создания объёмного декоративно-металлического панно лежат цветочные мотивы, которые никогда не выходят из моды и дарят пространство для творческой свободы. Изделие представляет металлическую рамку, внутри которой расположена ваза с цветами и широкими листьями. Для фона было использовано стекло молочного цвета.



При создании декоративно металлического панно использовано несколько техник изготовления, а именно: лазерная резка (для листьев), сварка (для рамки) и пайка (для закрепления деталей). Латунные сплавы и сталь обладают уникальными эксплуатационными характеристиками, имеют высокую пластичность, легко обрабатываются механически, по сравнению с другими металлами.

Одна из главных задач при изготовлении изделия состояла в выборе покрытий для придания не только задуманных цветовых характеристик элементов изделия, но и обеспечения коррозионной стойкости разнородных материалов.

В данной работе применено несколько декоративно-защитных покрытий черного и серого оттенка. Основными способами придания изделию черного цвета является черное никелирование, черное хромирование и оксидирование.

Покрытие «черный хром» обладает более насыщенным и глубоким цветом по сравнению с другими покрытиями. Его можно наносить на разные металлы- никель, сталь, нержавеющую сталь, декоративный хром, медь, медные сплавы и др. Однако, недостатком технологии нанесения данного покрытия является агрессивность и токсичность растворов, и сложность при реализации в небольших частных предприятиях. Исходя из этого было выбрано покрытие «черный никель». Электролит менее токсичный и агрессивный, чем электролит «черного хрома», покрытие обладает более высокой твердостью и прочностью по сравнению с оксидными пленками и широко используется для отделки различных изделий. Для стальной рамы использовано химическое оксидирование металла, которое является одним из видов декоративной обработки, защиты от коррозии, повышения износостойкости. Процесс мало токсичен.

Для придания серого оттенка изделию рассматривались покрытия блестящего никелирования и блестящего цинкования с последующей голубой пассивацией.

Лучший результат показала технология цинкования, так как покрытие получалось блестящим, имело презентабельный внешний вид, сравнительно низкую себестоимость процесса, а также предотвращало появление ржавчины на стали.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЭДОТ И ВОДОРАСТВОРИМОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА

Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Некрасов А.А.

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Москва, Россия
kabanovavar@gmail.com

Впервые получен композит поли-3,4-этилендиокситиофена (ПЭДОТ) с водорастворимым фталоцианинатом (окта(3',5'-дикарбоксифенокси) фталоцианинат цинка) методом электрохимического осаждения. Данный фталоцианинат обладает 16-ю ионогенными карбоксилатными группами, способными к диссоциации в водной среде, которые, при электросинтезе ПЭДОТ, могут выступать в качестве противоионов для компенсации положительных зарядов в его цепи.

Электроосаждение осуществляли на оптически прозрачные стеклянные электроды с проводящим слоем FTO, а также электроды с электроосажденным на FTO подслоем ПЭДОТ в трех режимах: циклирования потенциала, потенциостатическом, и гальваностатическом.

В процессе электрохимической полимеризации ЭДОТ проводился *in situ* мониторинг оптических спектров в видимой-ближней ИК областях спектра с одновременным контролем электрохимических параметров синтеза. При сравнении с электросинтезом в низкомолекулярном электролите (при таком же соотношении карбоксилатных групп к мономерным звеньям комплексов) показано, что использование данного фталоцианината приводит к ускорению синтеза ПЭДОТ. Такое ускорение электрополимеризации объясняется матричным эффектом, заключающимся в предварительной ассоциации молекул ЭДОТ с гидрофобным гетероциклическим кольцом фталоцианината и высокой локальной концентрации заряд-компенсирующих карбоксилатных групп.

Методами спектроскопии УФ-видимой-ближней ИК областей и спектроскопии комбинационного рассеяния было показано, что фталоцианин входит в состав электроосажденной композитной пленки ПЭДОТ.

При исследовании полученных пленок методом видимой-ближней ИК спектроскопии обнаружено, что для композитов характерен одностадийный редокс-переход из восстановленного в окисленное состояние, что может быть связано с формированием коротких цепей ПЭДОТ, жестко связанных с матрицей фталоцианина.

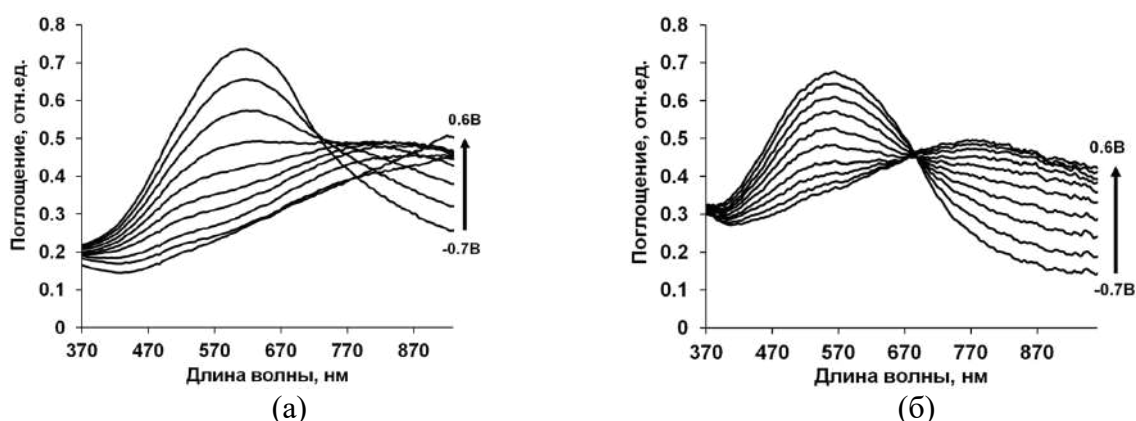


Рис. 1. Спектры пленок композитов ПЭДОТ с COONa (а) и фталоцианинатом (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-29-08048_мк)

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Co_3O_4 И Fe_3O_4 С ПРОВОДЯЩИМ СВЯЗУЮЩИМ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Каменский М.А., Выприцкая А.И., Елисеева С.Н., Кондратьев В.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

kamenskymisha@yandex.ru

Оксиды переходных металлов (такие как CuO , NiO , MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_3O_4) являются перспективными анодными материалами для литий-ионных аккумуляторов. Это объясняется их высокой удельной ёмкостью, которая более чем вдвое превышает ёмкость используемых графитовых анодов (372 мАч/г) [1]. Среди подобных оксидов можно выделить смешанные оксиды кобальта Co_3O_4 и железа Fe_3O_4 , теоретическая ёмкость которых составляет 890 и 922 мАч/г, соответственно. Кроме того, оба оксида рассматриваются как перспективные материалы для натрий-ионных аккумуляторов вследствие возможности протекания аналогичной конверсионной реакции и размеров кристаллографической ячейки, в которую способны интеркалироваться катионы натрия [2]. К недостаткам данных электродных материалов относится весьма низкая электронная проводимость и значительное ($\approx 100\%$) объемное расширение в ходе заряд/разрядных процессов, поэтому анодные материалы обладают недостаточной стабильностью в ходе длительного циклирования и не способны функционировать при высоких плотностях тока.

Для улучшения электронного контакта между частицами оксидов можно применить модификацию поверхности проводящими полимерами, что будет способствовать более полному протеканию электрохимической реакции, а также позволит расширить рабочий диапазон токов заряда.

В данной работе было изучено влияние связующего на основе проводящего полимера поли(3,4-этилендиокситиофена): полистирол сульфоната в сочетании с карбоксиметилцеллюлозой на функциональные свойства анодных материалов на основе Co_3O_4 и Fe_3O_4 в макетах литий-ионных аккумуляторов. Электрохимические исследования проводили в дисковых ячейках CR 2032 против металлического лития в диапазоне потенциалов 0.01 – 3 В методами гальваностатического заряд/разряда в диапазоне токов 0.2 – 2 С (5 циклов) и 0.5 С (100 циклов) и циклической вольтамперометрии при скорости развертки 0.1 мВ·с⁻¹. После регистрации заряд/разрядных кривых были получены спектры электрохимического импеданса ячеек с электродными материалами с разными связующими при разных потенциалах.

По данным гальваностатического заряд/разряда было показано, что для композитных материалов с проводящим связующим наблюдается повышение емкости при высоких токах заряда, а также улучшенная стабильность при токе 0.2 С. Методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса исследованы процессы переноса заряда в композитных электродах, установлены косвенные кинетические параметры (сопротивление переносу заряда, константа Варбурга). Показано, что для материалов со связующим PEDOT:PSS/CMC наблюдается облегченный транспорт заряда по сравнению с электродами со связующим PVDF.

Список литературы:

1. Fang S. et al. // Adv. Energy Mater. 2020. Vol. 10, № 1. P. 1902485.
2. Qi S. et al. // Chem. Eng. J. Elsevier, 2019. Vol. 370, P. 185–207.

Исследования методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии были проведены с использованием оборудования РЦ Научного парка СПбГУ «Рентгеновские методы исследования» и «Нанотехнологии».

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПРОВОДЯЩИМ ПОЛИМЕРОМ

Каменский М.А.¹, Сафронова А.О.², Елисеева С.Н.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

kamenskymisha@yandex.ru

Несмотря на высокие емкостные и мощностные характеристики литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), одним из их существенных недостатков является применение жидких электролитов на основе легко воспламеняющихся органических карбонатов. Полностью твердотельные электролиты обладают низкими значениями ионной проводимости. В этой связи перспективным является использование гель-полимерных электролитов (ГПЭ), сочетающих в себе свойства жидких и твердых электролитов. Среди полимерных матриц для ГПЭ рассматриваются полиэтиленоксид, поливинилиденфторид и ряд биополимеров [1,2]. Среди них особый интерес представляют целлюлоза и ее производные ввиду широкой распространенности в природе, растворимости в воде, термической и механической устойчивости и большого количества донорных атомов, способных промотировать движение катионов Li^+ [3].

Для повышения ионной проводимости мембран можно использовать различные синтетические подходы по разработке насыщенных кислородом полимерных цепей [4]. Более простым технологически способом является добавление к раствору карбоксиметилцеллюлозы проводящего полимера поли(3,4-этилендиокситиофена – PEDOT), обладающего электронно-ионной проводимостью. Целью данного исследования было приготовление мембран на основе карбоксиметилцеллюлозы (СМС) с добавлением PEDOT и их тестирование в качестве ГПЭ.

Для приготовления ГПЭ растворили 400 мг СМС в смеси 20 мл воды и 0.2 мл диметилформамида, после чего добавлялся порошок PEDOT с полистирол сульфонатом (PSS) с различным содержанием – 4, 12 и 32 мг. Мембраны были получены путем нанесения раствора на стеклянную подложку с дальнейшим упариванием растворителя в вакуумном шкафу при 75 °С. Перед использованием в макетах ЛИА мембраны были смочены в коммерческом электролите 1 М LiPF_6 в этиленкарбонате: диметилкарбонате (EC:DMC). Исследования ионной проводимости мембран проводили методом спектроскопии электрохимического импеданса в симметричных ячейках сталь/ГПЭ/сталь в диапазоне температур 20 – 70 °С. Диапазон электрохимической стабильности ГПЭ был определен методом циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов 0.5 – 4.5 В отн. литиевого электрода в ячейках сталь/ГПЭ/Li. Функциональные свойства макетов ЛИА изучались с катодными материалами на основе LiFePO_4 методами гальваностатического заряд/разряда и циклической вольтамперометрии.

Для приготовленных мембран были оценены величины ионной проводимости ($\approx 10^{-5}$ – 10^{-4} См/см). Методом циклической вольтамперометрии установлено, что при величине потенциала $E < 1.5$ В и $E > 4.3$ В происходят побочные процессы, вызванные присутствием следов воды в структуре целлюлозы. Емкости электродных материалов на основе LiFePO_4 с применением ГПЭ сопоставимы с величинами, полученными в жидком электролите.

Список литературы:

1. Long L. et al. // J. Mater. Chem. A. 2016. Vol. 4, № 26. P. 10038–10039.
2. Zhao L. et al. // J. Memb. Sci. 2020. Vol. 593, P. 117428.
3. Sheng J. et al. // Cellulose. 2017. Vol. 24, № 10. P. 4103–4122.
4. Hadad, S et al. // Cellulose. 2022 Vol. 29. № 6 P. 3424–3437.

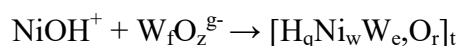
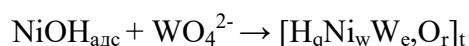
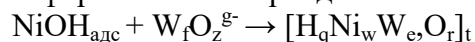
ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ СПЛАВЫ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ – ВОЛЬФРАМ. АНАЛИЗ СОСТАВА И СВОЙСТВ

Касьянов Ф.В.¹, Федораев И.И.¹, Фишгойт Л.А.¹

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

Сплавы системы никель - вольфрам могут послужить альтернативой твердым покрытиям конструкционных изделий на основе хрома, при нанесении которых используются токсичные соединения для человека и окружающей среды. Эти материалы вызывают особый интерес благодаря своим физико - химическим свойствам, таким как износостойкость, сопротивляемость коррозии, поверхностная и термическая устойчивость, пластичность, а также электрокаталитическая активность. Таким образом, нанокристаллические сплавы никель-вольфрам перспективны как для инженерного использования в качестве коррозионностойких покрытий, так и для фундаментальных исследований. Синтез методом электрохимического осаждения имеет ряд преимуществ - меньшую стоимость процесса, универсальность, возможность в широких пределах изменять параметры осаждения синтеза. В настоящей работе были синтезированы сплавы системы Ni-W и проведен сравнительный анализ состава и свойств полученных сплавов. Исследуемые сплавы системы Ni-W были синтезированы методом электрохимического осаждения из растворов, содержащих сульфат никеля и вольфрамат натрия. Осаждение проводилось при постоянной плотности тока, что позволяет избежать ее снижения в результате неравномерного расхода реагентов или в случае пассивации поверхности частиц и, как следствие, снижения их каталитической активности. Концентрация ионов никеля в растворе была постоянной, как и концентрация цитрата аммония, который способствует более эффективному протеканию реакции. Переменными являлись концентрация вольфрамат - ионов и сила тока осаждения.

Рентгеноспектральный анализ состава поверхности проводился по четырем областям и целому участку, включавшему их ввиду различной морфологии поверхности. На основании полученных данных выводилось среднее значение. Показано: с ростом силы тока осаждения и концентрации соли вольфрама количество никеля (ат%) увеличивается. Массовая доля кислорода уменьшается с ростом силы тока осаждения. Рост силы тока соответствует снижению доли меди как по ат%, так и по масс%, что говорит об увеличении толщины покрытия. Доля вольфрама меняется нелинейно. Особенно высокими показателями обладает образец, полученный при наименьшем значении плотности тока. Реализуемая схема механизма электроосаждения сплавов системы никель-молибден следующая: электроосаждение никеля идет через адсорбированные на электроде частицы $\text{NiOH}_{\text{адс}}$, которые образуются из гидроксокомплекса NiOH^+ по одноэлектронной реакции. Естественно ожидать, что при получении сплавов также получается частица $\text{NiOH}_{\text{адс}}$. Убедительным доказательством того, что сплавообразованию предшествует химическое взаимодействие гидроксоформ металлов триады железа и ионов тугоплавких металлов



является совпадение диапазонов значений pH, реализуемых в приэлектродном слое при электролизе и в случае химического осаждения.

Установлена корреляция между химическим и электрохимическим соосаждением молибдена и вольфрама с гидроксоформами металлов триады железа. Определены составы и параметры осаждения сплавов с максимальным содержанием основных элементов и минимальным содержанием продуктов недовосстановления, а также оптимальной толщиной.

МЕХАНИЗМ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ЭЛЕКТРОД

Кочергин В.К.¹, Манжос Р.А.¹, Комарова Н.С.¹, Коткин А.С.¹, Кривенко А.Г.¹, Крушинская И.Н.², Пельменёв А.А.²

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Черноголовка, Россия

kocherginvk@yandex.ru

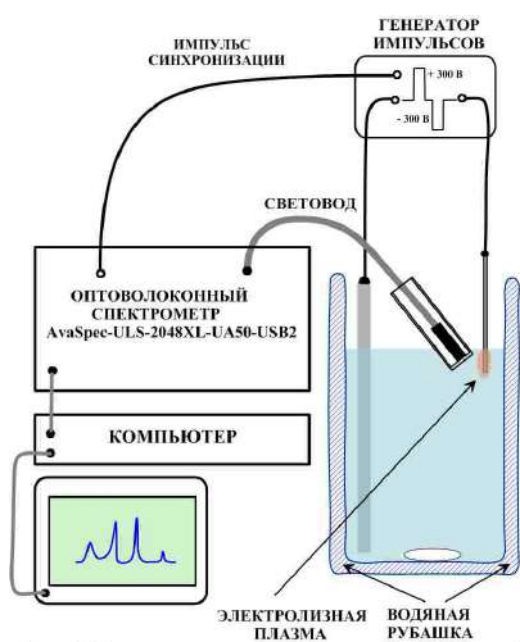


Рис. 1. Схема регистрации спектров электролизной плазмы при расщеплении графита.

На основании анализа спектров оптической и акустической генерации, формы осциллограмм тока и напряжения наряду с данными по характеристике электронной микроскопией, РФЭ- и ИК-спектроскопией синтезированных малослойных графеновых структур (МГС) предложена эмпирическая модель расщепления графита под воздействием импульсной амбиполярной электролизной плазмы.

В рамках предложенной модели сделаны следующие качественные выводы о природе процессов плазмоэлектрохимического расщепления графита.

1. Расщепление графита под действием электролизной плазмы сопровождается модификацией поверхности отщепляемых наноструктур в результате химических и электрохимических реакций высокоактивных радикалов ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{H}$), ион-радикалов ($\bullet\text{O}_2^-$),

возбужденных атомов (Na^*) и ионов (SO_4^{2-}), наличие которых вблизи и на поверхности электрода идентифицировано по характерным линиям, наблюдаемым в спектре плазмы, и количественному составу функциональных групп, декорирующих поверхность МГС, установленному методом РФЭС. Важно отметить, что природа интермедиатов определяется как составом электролита, так и полярностью приложенного напряжения.

2. Высокая скорость нарастания импульсного напряжения (~ 300 В за 0.5 мкс) приводит к двум специфическим последствиям: возникновению гидроудара при взрывном вскипании электролита вблизи поверхности графитового электрода, наличие которого установлено из анализа спектра акустической генерации, и малой толщине отщепляемых от материкового графита наночастиц ($3\text{--}5$ нм), определённой методами СЭМ и ПЭМ высокого разрешения. Оба эти эффекта способствуют эффективному синтезу графеновых структур и характерны только для импульсного воздействия на электрод. Последний эффект обусловлен сочетанием высокой крутизны нарастания напряжения на электроде и пористой природы графитовых электродов, что с неизбежностью приводит к неравнодоступности разных областей внутри электрода для электродной реакции. За время ~ 0.5 мкс электрическое поле не успевает проникнуть в глубину пор графитовых электродов, и ток распределяется крайне неравномерно по толщине электрода. В результате импульсного воздействия локальная плотность тока имеет максимальную величину вблизи поверхности электрода, где облегчена подача компонентов в зону реакции и минимальны омические потери в электролите. Таким образом, вся совокупность физико-химических процессов, приводящих к расщеплению графита, локализована в узком поверхностном слое, что и приводит к синтезу именно МГС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-23-00774).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА КОРРОЗИЮ ВЫСОКОЕМКОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ В КОМПОЗИТАХ ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ / МОНТМОРИЛЛОНИТ K10

Кудрякова Н.О., Раменская Л.М., Гришина Е.П.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

kno@isc-ras.ru

Применение керамических наполнителей, в частности, SiO_2 , является перспективным подходом для получения гелевых электролитов (ионгелей) на основе ионных жидкостей (ИЖ), преимущество которых заключается в эффективном удержании жидкости, что позволяет создавать устройства для накопления и хранения электрической энергии с меньшим риском утечки и с хорошим электрохимическими характеристиками [1]. Механически прочные и термически стабильные ионгели с сохранением высокой ионной проводимости могут быть получены также при использовании в качестве наполнителей соединений, более сложных по составу - природных слоистых алюмосиликатов [2]. Вместе с тем, мало изученным остается коррозионное взаимодействие таких квази-твердых электролитов с металлами, используемыми в конструкции электрохимических устройств.

В данной работе приводятся данные, показывающие влияние природы аниона ИЖ на коррозию электрохимически травленной алюминиевой фольги (толщина 21 μm , чистота алюминия 98 %, $C_{\text{уд.}} = 85 \mu\text{F cm}^{-2}$) в квази-твердых композитах на основе монтмориллонита K10 (ММТ). Для приготовления композитов были использованы ионные жидкости – дицианамид, трифторметансульфонат и бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImDCA, BMImOTf и BMImTFSI соответственно), содержание ИЖ в композитах ~55 масс.%. Испытания проводили в симметричной уплотненной коррозионной ячейке при температуре окружающей среды в течение 45-52 недель. Расчет параметров ячейки (эквивалентное последовательное сопротивление ESR и элемент постоянной фазы CPE-T) проводили, используя данные электрохимической импедансной спектроскопии.

Эксперимент показал, что наиболее агрессивными в отношении исследуемой алюминиевой фольги являются ионные жидкости BMImDCA и BMImOTf, так как при контакте с ними происходят наибольшие относительные изменения величин сопротивления (ΔESR , рис.1) и емкости (ΔCPE , рис.2) ячейки в ходе коррозионных испытаний. Вместе с

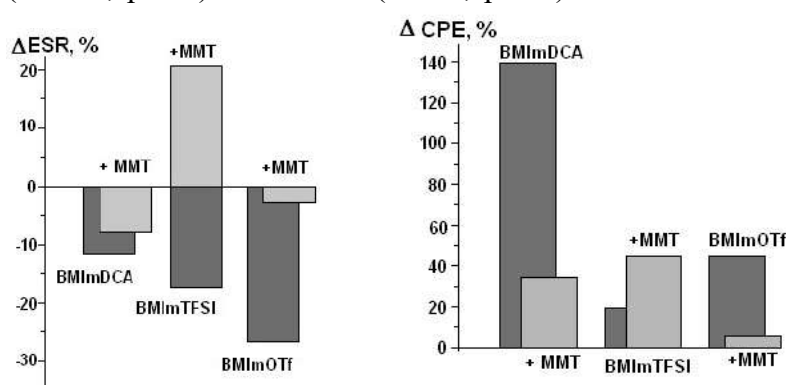


Рис.1

Рис.2

тем, в композитных электролитах на основе этих ИЖ (особенно BMImOTf), отмечается существенное снижение интенсивности коррозионного процесса. Обсуждается динамика и особенности изменения ESR и CPE в ходе длительных коррозионных испытаний, включая влияние изменения температуры окружающей среды.

1. P.F.R.Ortega, J.P.C. Trigueiro, G.G. Silva, R.L. Lavall.// *Electrochim. Acta*. 2016. V. 188. p. 8092.
2. Е.П. Grishina, L.M. Ramenskaya, N.O. Kudryakova, K.V. Vagin, A.S. Kraev, A.V. Agafonov. // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V. 8, no. 5. p. 4387

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-12012 мк

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОПАНТОВ НА ЭЛЕКТРОПАРАМЕТРЫ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ ТИПОНОМИНАЛОМ 16В 1500мкФ НА ОСНОВЕ PEDOT:PSS

Кузнецова А.С., Янпарова Г.В., Жижина М.А., Мехряков А.Я.

АО «Электонд», Сарапул, Россия

kuznetsova.alex.91@gmail.com

Постоянная необходимость в расширении номенклатуры конденсаторов, применяемых при разработке и производстве радиоэлектронной аппаратуры, наряду с ужесточением требований к электропараметрам конденсаторов, их габаритным размерам, а также температурному диапазону работы, приводит к необходимости проведения научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в части создания новых изделий, отвечающих заданным требованиям. Известно, что замена жидких электролитов в электролитических конденсаторах на твердые проводящие полимерные материалы приводит к снижению значения эквивалентного последовательного сопротивления готовых изделий, что, наряду с малой зависимостью параметров полимерных конденсаторов от температурных условий, приводит к увеличению срока службы. При этом стоит отметить тот факт, что на данный момент в России отсутствует производство алюминиевых полимерных конденсаторов.

На данный момент в качестве полимерного материала, применяемого в производстве электролитических конденсаторов, более всего себя зарекомендовал поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), диспергированный в воде при использовании поли(стиренсульфоната) (PSS) в качестве противоиона, благодаря своей коммерческой доступности, термостабильности и электропроводности наряду с высокой механической прочностью [1].

Изготовление опытных образцов алюминиевых полимерных конденсаторов на основе PEDOT:PSS проводили с использованием материалов и технической базы АО «Электонд». На первом этапе проведенных работ установлено, что на электропараметры готовых изделий, в частности эквивалентное последовательное сопротивление и тангенс угла диэлектрических потерь, максимальное влияние оказывает вязкость применяемой водной дисперсии PEDOT:PSS.

На следующем этапе были изучены различные способы увеличения электропроводности проводящих пленок PEDOT:PSS, такие как [2,3]:

1. Добавление органических высококипящих полярных растворителей, таких как этиленгликоль, полиэтиленгликоль, диметилсульфоксид, диметилсульфат, сорбитол, ионные жидкости и т. д. ;
2. Обработка готовой пленки PEDOT:PSS полярными соединениями: спиртами, неорганическими и органическими кислотами и т. д.

На основании проведенных работ подобран оптимальный режим пропитки секций конденсаторов выбранного типономинала 16В 1500мкФ, приводящий к наименьшим значениям эквивалентного последовательного сопротивления изготовленных макетов в температурном диапазоне от минус 40 до 105 °С. Изучено влияние органических допантов на электропараметры макетов алюминиевых полимерных конденсаторов.

1. Lovenich W. // Polymer Science. Ser. C. 2014. Vol. 56, No. 1. P. 135-143.
2. Alemu D., Wei H.-Y., Hod K.-C., Chu C.-W. // Energy Environ. Sci. 2012. Vol. 5. P. 9662-9671.
3. Kong F., Liu C., Xu J., Huang Y., Wang J., Sun Z. // Journal of Electronic Materials. 2012. Vol. 41. No. 9. P. 2431-2438.

ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И РЕАКЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА КОМПОЗИТАХ ГРАФЕН-ФОСФОРЕН

Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кочергин В.К., Кривенко А.Г.

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

rmanzhos@yandex.ru

Фосфорен получают в результате расщепления чёрного фосфора (ЧФ) на моноатомные слои, по своей структуре напоминающие графен, но в отличие от него имеющие неподеленную электронную пару, которая может служить активным центром химических и электрохимических реакций. Указанная особенность делает фосфорен потенциальным кандидатом для использования в качестве одного из компонентов эффективных электрокаталитических материалов. В представленной работе предложен плазмоэлектрохимический синтез нанокompозита графен-фосфореновых структур и исследована их каталитическая активность в реакции выделения водорода (РВВ).

Графен-фосфореновые структуры синтезировали из чёрного фосфора в результате одностадийного процесса, который проводили на установке, позволяющей подавать на графитовые электроды, погруженные в раствор электролита, импульсы напряжения U различной полярности амплитудой до 300 В длительностью 10 мс и временем нарастания ~ 0.5 мкс. Чёрный фосфор получали из красного фосфора сольвотермальным методом [1]. Расщепление ЧФ под действием электролизной плазмы проводили в тefлоновом реакторе, который представлял из себя цилиндр с отверстиями в боковой стенке для проникновения электролита. В реактор помещали 50 мг порошка чёрного фосфора и закрывали плотно прилегающим к внутренним стенкам цилиндра графитовым стержнем с небольшой конусностью на конце для доступа раствора к ЧФ. Процесс проводили в растворе 1 М Na_2SO_4 в режиме катодной плазмы ($U = 300$ В). Режим электролизной плазмы был реализован за счёт существенного различия в размерах графитовых электродов [2]. Полученную водную дисперсию после нескольких этапов декантации и центрифугирования переводили в устойчивую суспензию нанокompозита в воде с концентрацией ~ 2 мг/мл. Состав, размер и форму графеновых и фосфореновых частиц определяли с помощью EDX-анализа, электронной сканирующей микроскопии, лазерной интерферометрии, UV-VIS- и РФЭ-спектроскопии. В результате синтеза был получен нанокompозит представляющий из себя малослойные графеновые структуры (МГС, графеноподобные частицы с характерными латеральными размерами 0.05–1 мкм и толщиной 2–5 нм), декорированные субфосфореновыми частицами в форме крупинок размером 100–200 нм. Была исследована каталитическая активность в РВВ смесей полученного нанокompозита с МГС, синтезированными в режиме анодной плазмы (а-МГС) [3]. Оказалось, что наиболее эффективными в реакции выделения водорода являются составы, содержащие одинаковое массовое количество исходного композита и а-МГС.

Таким образом, графен-фосфореновые структуры были получены в результате электрохимического расщепления чёрного фосфора в режиме катодной плазмы. Показано, что фосфореновые композитные катализаторы с добавлением малослойных графеновых структур обладают заметной каталитической активностью в реакции выделения водорода.

1. Wang Y., He M., Ma S., Yang C., Yu M., Yin G., Zuo P. // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 2708–2716.
2. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Piven N.P., Manzhos A.P. // Instrument. Science Technol. 2019. V. 47. P. 535–544.
3. Vasiliev V.P., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Manzhos R.A., Krivenko A.G. // J. Electroanal. Chem. 2019. V. 851. 113440.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-23-00774) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР И ИХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА-МАРГАНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОДХОДА БИПОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кочергин В.К., Кривенко А.Г.

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

rmanzhos@yandex.ru

В качестве перспективных электрокатализаторов реакции восстановления кислорода (РВК) в настоящее время рассматриваются допированные атомами *p*-элементов (N, S, P, B) углеродные наноматериалы, чаще всего малослойные графеновые структуры (МГС), а для их получения используют разнообразные способы электрохимического расщепления графита, возможности которого могут быть существенно расширены с применением импульсного напряжения. Например, в определённых условиях импульсы высокого напряжения могут приводить к мощному воздействию на поверхность электрода за счёт образования электролизной плазмы в приэлектродном пространстве. В данной работе в рамках подхода биполярной электрохимии была реализована «закрытая» схема и в одностадийном процессе в режиме чередующейся анодно-катодной плазмы по отдельности были синтезированы допированные атомами азота МГС и наноккомпозит (НК), состоящий из аналогичных, но недопированных углеродных наноструктур, декорированных оксидами кобальта и марганца, и исследована каталитическая активность электродных материалов на их основе в РВК.

Синтез катализаторов проводился в различных электролитах: 1 М NaNO₃ + 0.01 меламина (в ячейке I) и 1 М NaNO₃ + 0.01 М CoSO₄ + 0.01 М MnSO₄ (в ячейке II). Генерация анодной и катодной плазмы на графитовых биполярных электродах осуществлялась путём подачи на фидерные электроды импульсов напряжения чередующейся полярности амплитудой 300 В/–280 В. В результате расщепления графита в ячейках I и II были получены суспензии допированных азотом МГС (N-МГС) и НК МГС с оксидами кобальта и марганца (Co_xMn_yO₄/МГС), соответственно. Согласно данным РФЭ-спектроскопии и EDX-анализа добавка меламин к раствору для расщепления графита в ячейке I позволило получить МГС с высокой степенью допирования атомами азота (5.7 ат. %), а выбранные концентрации сульфатов Co и Mn (0.01 М) в ячейке II способствовали образованию большого количества оксидов кобальта и марганца (75 масс. %).

Оценку каталитической активности образцов N-МГС, наноккомпозита Co_xMn_yO₄/МГС и НК Co_xMn_yO₄/N-МГС, полученного в результате смешения суспензий N-МГС и Co_xMn_yO₄/МГС в соотношении 2:5, проводили методом вращающегося дискового электрода в насыщенном кислородом растворе 0.1 М КОН. Установлено, что наноккомпозит Co_xMn_yO₄/МГС обладает незначительной каталитической активностью в РВК с потенциалом полуволны –340 мВ (ср. –350 мВ для стеклоуглерода). При этом потенциал полуволны РВК для N-МГС и смесового композита Co_xMn_yO₄/N-МГС существенно сдвигается в анодную область, достигая величины –185 мВ, а регистрируемый ток заметно выше по сравнению с аналогичной величиной для Co_xMn_yO₄/МГС. Наблюдаемая для N-МГС и Co_xMn_yO₄/N-МГС каталитическая активность в РВК обусловлена, в первую очередь, допированными атомами азота МГС. При этом комбинирование МГС, декорированных оксидами кобальта и марганца, с N-МГС в смесовом электродном материале приводит к увеличению тока РВК вследствие протекания реакции по четырёхэлектронному пути.

Таким образом, «биполярное» расщепление графита в режиме чередующейся анодно-катодной плазмы позволяет получать по отдельности малослойные графеновые структуры, допированные атомами азота, и наноккомпозит МГС с оксидами кобальта-марганца. Показано, что смесовые электродные материалы на их основе обладают высокой каталитической активностью в РВК.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

ВЛИЯНИЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ

Матвиенко Г.И.¹, Киселёв А.Н.^{1,2}, Ларионов А.В.¹, Шеханов Р.Ф.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

e-mail: gdymop@mail.ru

В течение многих лет в гальванической промышленности используются органические добавки, обладающие поверхностно-активными свойствами, которые применяются для выравнивания, улучшения кристаллической структуры и уменьшения внутреннего напряжения покрытий. В зависимости от природы и концентрации этих веществ осадки на катоде получают более или менее мелкозернистыми, плотными, гладкими и блестящими или, наоборот, губчатыми порошкообразными.

Исследования в области органических добавок постоянно развиваются, синтезируются всё более сложные по своей структуре органические вещества, которые дают лучший эффект.

Известно, что порфирины обладают высокой адсорбционной способностью на никеле и серебре [1,2] и проявляют эффект блескообразования гальванических покрытий [3,4].

Данная работа посвящена исследованию влияния добавки 5,10,15,20-(4'-сульфофенил)-21,23-дифталапорфина к электролиту серебрения на выравнивающую и отражательную способность гальванического осадка и его морфологию.

Методом атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности полученных образцов. Установлены различия в структуре между стандартным покрытием и полученным из электролита, содержащего добавку. Показано, что введение добавки в состав синеродисто-роданистого электролита серебрения уменьшает максимальные размеры кристаллитов, структура покрытия становится более однородной, добавка проявляет эффект сглаживания и небольшой блескообразующий эффект.

1. Ларионов А.В., Андреева Н.П., Графов О.Ю., Кузнецов Ю.И. // Российский химический журнал. – 2017. – Т. 61. – №. 4. – С. 81-84.
2. Андреева Н.П., Ларионов А.В., Графов О.Ю., Семейкин А.С., Казанский Л.П., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. – 2019. – №. 3. – С. 16-22.
3. Ларионов А.В., Голубчиков О.А., Балмасов А.В., Семейкин А.С. // Макрогетероциклы. – 2014. – Т. 7. – №. 3. – С. 225-232.
4. Патент №2702511 Российская федерация, МПК C25D (2019.08), Электролит серебрения/ Шеханов Р.Ф., Балмасов А.В., Гридчин С.Н., Ларионов А.В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет».

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации проект МК-3863.2021.1.3

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА НОСИТЕЛЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

Новомлинский И.Н., Матыченко С.А., Ивакина К.О., Луговская О.И.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

novomlinskiy@sfedu.ru

Низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) с полимерной мембраной обладают многочисленными преимуществами, такими как отсутствие загрязняющих выбросов в окружающую среду, малошумность, высокая эффективность преобразования энергии, автономность, что сделало их перспективными для применения в мобильных и стационарных энергоустановках. Несмотря на преимущества НТЭ некоторые экономические и технические барьеры препятствуют их широкомасштабной коммерциализации. Поиск эффективных электрокатализаторов для реакции восстановления кислорода (РВК), сочетающих высокие показатели активности и стабильности, является одним из активно развивающихся направлений исследований в области НТЭ. Наилучшими катализаторами РВК являются платина и ее сплавы с некоторыми d-металлами, нанесенные в виде наночастиц на поверхность углеродных носителей. Углерод, выполняющий роль электропроводящего носителя, подвержен коррозии в процессе работы НТЭ, что приводит к ухудшению адгезии платины к поверхности носителя и потери отдельными наночастицами (НЧ) платины электрического контакта, следствием чего является снижение функциональных характеристик катализатора. В этой связи важной задачей является оптимизация состава или получение новых катализаторов, проявляющих в процессе работы НТЭ высокую стабильность в сочетании с высокой активностью в РВК.

Неуглеродные носители, устойчивые к окислению, все больше привлекают внимание в качестве перспективных материалов-носителей наночастиц платины. В научной литературе содержатся сведения об использовании в качестве носителей оксидов олова, титана, сурьмы, ниобия и др. Однако, оксиды, как правило, проявляют полупроводниковые или диэлектрические свойства, что не позволяет их рассматривать в качестве альтернативы углероду.

В настоящей работе был исследован ряд материалов-носителей: диоксид олова, диоксид титана, нитрид титана и карбид вольфрама. Изучение влияния природы носителя показало, что ни один из них не может быть использован в качестве самостоятельного носителя. Однако использование указанных веществ в смеси с углеродом, выполняющим роль электропроводной, пористой подложки, дало некоторый положительный результат. Так электрокатализаторы на основе двуокиси олова проявляют активность в РВК сопоставимую или даже превосходящую таковую для коммерческого аналога. Использование оксида и нитрида титана, карбида вольфрама не позволило получить материалы с сопоставимыми значениями кинетических токов.

Авторы выражают благодарность проф. Лисневской И.В. и Савинову А.Н. за получение материалов-носителей.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00190,
<https://rscf.ru/project/21-73-00190/>*

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ ЖЕЛЕЗА И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА КАК АКТИВНЫЕ СЛОИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ NO И ЕГО МЕТАБОЛИТОВ

Пелевина А.А., Доровских С.И.

Институт неорганической химии им. Николаева А.В. СО РАН, Новосибирск, Россия

reter16@niic.nsc.ru

Ранняя диагностика заболеваний дыхательных путей является одной из важнейших задач здравоохранения. Конденсат выдыхаемого воздуха является идеальной платформой для диагностики воспалительных процессов в дыхательных путях, на протекание которых указывают биомаркеры – NO и его метаболиты. В мире ведутся поиски «упрощенных» методов обнаружения биомаркеров, с применением сенсорных датчиков, исследования новых материалов для селективного мониторинга концентраций биомаркеров (ниже $0.1 \mu\text{M}$) в слюне. Общим требованием, предъявляемым к материалам сенсоров, является их высокая чувствительность к определяемому аналиту при его очень низких концентрациях и селективность в присутствии факторов окружающей среды. Хотя сенсоры на основе пленок фталоцианинов переходных металлов (МРс) характеризуются хорошей чувствительностью к оксидам азота [1] их последующая модификация является актуальной для анализа малых концентраций NO и его метаболитов. Модификация поверхности МРс наночастицами металлов платиновой группы позволяет генерировать дополнительные адсорбционные центры, что может усилить чувствительность материала сенсора к NO и его метаболитам.

В настоящей работе с применением методов физического и химического осаждения из газовой фазы получены гетероструктуры с наночастицами Au на основе пленок FePc(R) с периферийными заместителями FePcF₄, FePcBu₄. Показана возможность управления концентрацией и размерами наночастиц Au в пределах (от 0.34 до 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) и (от 2 до 120 нм) соответственно. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследовано электрохимическое поведение образцов пленок FePc(R) и Au/FePc(R) в реакциях с участием метаболитов NO. Измерения проводили с использованием ячейки (Э-7СФ, Элинс), AgCl и Pt электродов. Электрохимическое окисление NO на пленках исследовали в РВ буфере, используя NaNO₂ для генерации NO по реакции диспропорционирования ($3\text{HONO} \rightarrow 2\text{NO} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$). Электрохимическое окисление NO₂⁻, полученного из растворов NaNO₂, исследовали на пленках в PBS буфере. Для определения типа лимитирующей стадии электрохимических превращений для каждого образца записывали ЦВА кривые в диапазоне потенциалов от -300 до 1200 мВ при различных концентрациях NO, NO₂⁻ (от 0.25 до 2-2.5 мМ) и при скоростях развертки (v от 100 до 500 мВ/с). Для всех образцов необратимые процессы окисления протекают с участием 2-х электронов в диффузионном режиме. Показано, что введение наночастиц Au способствует смещению пиков окисления в сторону меньших потенциалов. Амперометрические исследования показали возможность образцов FePc и Au/FePc(R) детектировать NO, NO₂⁻ в интервале концентрации 25-250 μM . Пределы детектирования (LOD) для FePc(R) на NO и NO₂⁻ лежат в интервалах 1.2-2.2 и 1.3-2 μM , соответственно. Модификация поверхности образцов наночастицами Au приводит к понижению данных пределов в ~2-3 раза.

1. Klyamer D., Shutilov R., Basova T // Sensors. 2022. V.22., №3., P. 895.

Исследования проведены при поддержке РФФ, проект № 21-73-10142

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ КОБАЛЬТ-МОЛИБДЕН АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА

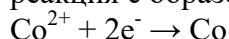
Перковский Е.А., Федораев И.И., Фишгойт Л.А.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

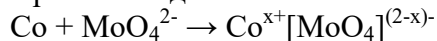
dddyyyaq@gmail.com

Основными факторами при выборе материала электрода являются его каталитическая активность и стойкость к коррозии в используемых растворах. Из литературы известно, что этим требованиям отвечают сплавы переходных металлов, а именно молибденовые и вольфрамовые сплавы металлов подгруппы железа, которые проявляют электрокаталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода как в кислоте, так и в щелочных водных растворах. Использование электрохимического метода нанесения тонких сплавных покрытий позволяет снизить стоимость электродных материалов и, следовательно, стоимость получаемого водорода. Введение в сплав от 5 до 11 мас. % молибдена приводит к получению материалов с хорошими низкокоэрцитивными свойствами. В настоящей работе был проведен синтез сплавов системы Co-Mo путём электрохимического осаждения и сравнительный анализ состава полученных сплавов.

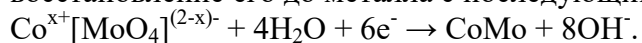
Механизм электроосаждения представлен следующей схемой: на катоде протекает реакция с образованием кобальта:



При взаимодействии кобальта с молибденовым анионом образуется комплекс:



Молибденовый комплекс может присоединять электроны, вследствие чего происходит восстановление его до металла с последующим образованием твердого раствора:



Электрохимическое осаждение из раствора проводилось в гальваностатическом режиме на медную подложку, с использованием трехэлектродной ячейки. Рентгеноспектральный микроанализ позволил выявить точки экстремумов по содержанию основных элементов сплава, а также по «нежелательным» элементам – меди и кислороду, наличие которых свидетельствуют о недостаточной толщине осажденного сплава и наличия в его составе продуктов недовосстановления, соответственно. Определены количественный и качественный составы полученных образцов и рассчитаны их толщины. Анализируя систему по следующим параметрам: содержание Co и Mo, а также меди и кислорода в осажденном сплаве, состав электролита, время и скорость осаждения, состояние поверхности полученного сплава, можно заключить, что оптимальным является образец состава (57,7 масс% - Co и 29,9 масс% - Mo), синтезированный из электролита составом: $\text{CoSO}_4 - 0.1 \text{ M}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - 0.01 \text{ M}$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 - 0.2 \text{ M}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0.5 \text{ M}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 0.2 \text{ M}$, при плотности тока 30 mA/cm^2 в течение 10 минут и значении $\text{pH}=7.9$. Вышеназванный сплав, в состав для осаждения которого, в качестве комплексообразователя, был введен пирофосфат натрия, имеет однородную поверхность и толщиной (40,66 нм).

ЭПОКСИДНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АЭРОГЕЛЕЙ TiO_2 : ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Полевой Л.А., Иванов В.К.

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

xhokantu@gmail.com

Аэрогели – это особый класс материалов, полученных заменой жидкой среды в геле на газообразную. Они характеризуются высокой пористостью, удельной поверхностью, низкой плотностью, в связи с чем являются перспективными носителями для катализаторов, сорбентами и т.д. Традиционно аэрогели получают на основе диоксида кремния, однако аэрогели на основе других оксидов типа TiO_2 , SnO_2 и др. представляют практический интерес в связи с их потенциально высокой каталитической, фотокаталитической активностью. В частности, аэрогели на основе диоксида титана наиболее могут применяться для очистки воды и воздуха путем фотоокисления органических соединений.

Для синтеза аэрогелей на основе TiO_2 наиболее часто применяют алкоксидный метод, но прекурсоры – алкоксиды титана – неудобны в использовании в связи с высокой чувствительностью к влаге. Удачной альтернативой представляется метод синтеза с применением эпоксидов для гидролиза соединений титана (в частности, TiCl_4). В то же время, работы, посвященные синтезу аэрогелей на основе TiO_2 эпоксидным методом, очень малочисленны и фрагментарны. Влияние типа растворителя, испаряющегося на стадии формирования геля, – одного из наиболее важных факторов, определяющих физико-химические свойства золь-гель материалов – остается неисследованным.

Цель настоящей работы заключается в изучении влияния типа растворителя, используемого на стадии золь-гель перехода, на свойства аэрогелей TiO_2 , полученных эпоксидным методом. Гели диоксида титана синтезировали добавлением пропиленоксида к растворам TiCl_4 в изопропанол и диметилформамиде с добавлением воды ($\text{Ti}:\text{H}_2\text{O} = 1:6$). Гели подвергали старению, промывали изопропанолом для удаления воды и сушили в сверхкритическом CO_2 . Полученные таким образом материалы отжигали при различных температурах (300–900°C). Анализ полученных материалов проводили методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения в УФ и видимом диапазоне. Далее оценивали фотокаталитическую активность (ФКА) материалов в реакции фотоокисления кристаллического фиолетового в водной среде.

Контролируемый гидролиз тетрахлорида титана в протонном (изопропанол) и в апротонном (ДМФА) растворителях позволил получить аэрогели TiO_2 . Аэрогель, полученный в среде изопропанола показал существенно более высокую удельную поверхность (500 $\text{m}^2/\text{г}$ и 76 $\text{m}^2/\text{г}$ после отжига при 600°C) по сравнению с полученным в среде ДМФА (250 $\text{m}^2/\text{г}$ и 66 $\text{m}^2/\text{г}$ после отжига при 600°C), а более высокую (на ~100°C) температуру перехода анатаз-рутил при термической обработке аэрогелей и более высокую фотокаталитическую активность. Так, степень превращения кристаллического фиолетового через 3 часа достигла 40% при использовании TiO_2 , полученного в изопропанол и отожженного при 450°C, 45% - отожженного при 600 °C и 60% - отожженного при 750°C. После отжига при тех же температурах TiO_2 , полученный в ДМФА, показал степень превращения кристаллического фиолетового 45%, 35% и 27% соответственно.

Работа выполнена при поддержке РНФ 19-73-20125.

НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА BT1-0 ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Сокова Е.В., Белов Р.Д., Мухина А.К., Бесчетникова К.И., Мухачева Т.Л.,
Тамбовский И.В., Носова М.А., Никифоров Р.В., Кусманов С.А.

Костромской государственной университет, Кострома, Россия

ramstobiliti@gmail.com

Данная работа посвящена изучению возможности повышения твердости и износостойкости технически чистого титана BT1-0 анодной электролитно-плазменной нитроцементацией.

Нитроцементации подвергались цилиндрические образцы из сплава BT1-0 высотой 15 мм и диаметром 11 мм в водном электролите, содержащем 10% хлорида аммония, 5% аммиака и 5% ацетона. Температура нитроцементации варьировалась от 750 до 900°C, температура электролита поддерживалась равной $20 \pm 2^\circ\text{C}$, а скорость его циркуляции в системе 2,5 л/мин. Продолжительность нитроцементации составляла 5 минут, в конце обработки образцы подвергались закалке в электролите путем отключения напряжения.

После нитроцементации при 750°C в результате анодного растворения масса образцов уменьшается на $5,4 \pm 2,7$ мг, а после обработки при 900°C на $2,5 \pm 0,6$ мг, что отражает конкуренцию между анодным растворением и высокотемпературным окислением поверхности. С ростом температуры нагрева возрастает толщина и пористость наружного оксидного слоя, что в свою очередь влияет на основные характеристики и рельеф обрабатываемой поверхности. Например, с увеличением температуры нитроцементации от 750 до 900°C средняя шероховатость поверхности по параметру R_a возрастает от $0,62 \pm 0,15$ до $0,77 \pm 0,25$ мкм. В целом, средняя шероховатость поверхности образцов после нитроцементации до 2 раз ниже, чем исходная шероховатость $1,0 \pm 0,1$ мкм.

Изучение распределения микротвердости в поверхностном слое нитроцементированных образцов из титана показало, что после обработки при 750°C микротвердость в слое возрастает до 426 ± 100 HV на расстоянии 10 мкм от края поверхности и уменьшается в глубину образца, при этом толщина упрочненного слоя не превышает 100 мкм. С увеличением температуры нитроцементации до 900°C наблюдается значительный рост микротвердости и толщины модифицированного слоя. В этом случае максимальная микротвердость 1419 ± 137 HV наблюдается на глубине 5 мкм, а общая толщина упрочненного слоя около 250 мкм.

Трибологические испытания образцов из титана до и после нитроцементации показали, что минимальный коэффициент трения и убыль массы при трении образцов достигаются после обработки при 750°C. В этих условиях коэффициент трения поверхности снижается в 1,5 раза, а убыль массы при трении образцов в 4,4 раза по сравнению с необработанной поверхностью. Вероятно, более плотная структура наружного оксидного слоя и менее развитый рельеф наиболее положительно влияют на трибологические характеристики, при этом оксидный слой может выполнять роль смазки в приработке пар трения.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
(проект № 18-79-10094-П) Костромскому государственному университету.*

КАТОДНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ НАСЫЩЕНИЕ СТАЛИ УГЛЕРОДОМ И БОРОМ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ АНОДНОЙ ПОЛИРОВКИ

Сокова Е.В., Пская Е.К., Наумов И.М., Авакян В.С., Маркина Л.М.,
Тамбовский И.В., Кусманова И.А., Мухачева Т.Л., Кусманов С.А.

Костромской государственной университет, Кострома, Россия

ramstobiliti@gmail.com

Целью данного исследования является изучение влияния анодного электролитно-плазменного полирования на характеристики поверхности и трибологические свойства стали 20 после катодной бороцементации.

Катодную электролитно-плазменную бороцементацию цилиндрических образцов из стали 20 высотой 15 мм и диаметром 11 мм проводили в водном растворе электролита на основе 10%-го хлорида аммония, 8%-го глицерина и 3%-ой борной кислоты при 850°C в течение 5–30 минут с закалкой образцов в конце процесса. Температуру электролита поддерживали на уровне 30±2°C, расход электролита составил 2,5 л/мин. Последующее анодное полирование образцов проводили в водном растворе сульфата аммония при 325 В, температуре электролита 70°C в течение 1 и 2 минут и скорости подачи электролита 1,0 л/мин.

Установлено, что оптимальным временем насыщения углеродом и бором образцов из стали 20 является 30 минут. Катодная бороцементация в данных условиях обеспечивает минимальную шероховатость поверхности (рис. 1) и позволяет сформировать модифицированный слой толщиной более 300 мкм, максимальная микротвердость в котором достигает 950 HV. Согласно трибологическим испытаниям, бороцементация стали 20 при 850°C в течение 30 минут позволяет в 1,2 раза уменьшить коэффициент трения образцов и в 25 раз повысить их устойчивость к износу по сравнению с необработанным материалом. Анодное полирование стали 20, бороцементированной в течение 30 минут, способствует дополнительному снижению коэффициента трения, но приводит к увеличению массового износа (рис. 2). Причиной увеличения потери массы образцов при трении можно считать наличие рыхлого наружного оксидного слоя, его неравномерное удаление с поверхности образца в процессе полирования. Несмотря на это, анодное полирование бороцементированных образцов не приводит к снижению микротвердости.

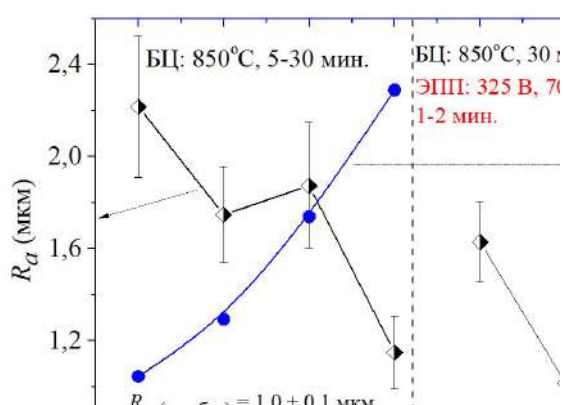


Рис. 1. Шероховатость поверхности и убыль массы образцов из стали 20 после бороцементации и последующего полирования

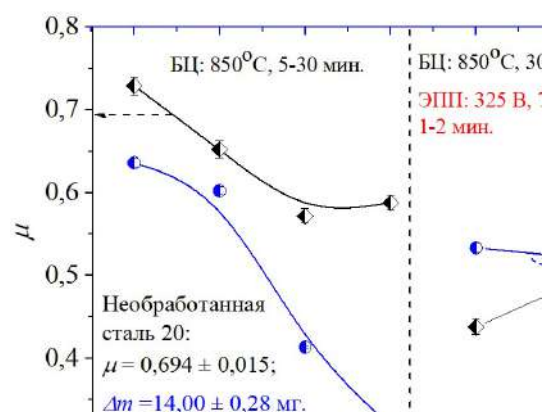


Рис. 2. Коэффициент трения и убыль массы при трении образцов из стали 20 до и после бороцементации и последующего анодного полирования

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
(проект № 18-79-10094-П) Костромскому государственному университету.

ПОДГОТОВКА ТОНКОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ ПРОВОЛОКИ ПЕРЕД ЗОЛОЧЕНИЕМ

Солонин М.Д., Н.А. Аснис¹, Н.С. Григорян¹, Т.А. Ваграмян¹

¹ ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия
soloninmixa@gmail.com

Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» включала в себя разработку и создание космических спутниковых систем с радиоотражающими антенными рефлекторами.

Радиоотражающее полотно, являющееся основным материалом спутниковых антенных рефлекторов, представляет собой сплетение из тонкой металлической проволоки. Материалом проволоки могут послужить такие металлы как молибден и вольфрам, которые предварительно покрывают слоем металла с хорошей электропроводностью, например, золотом. Используемая для плетения проволока должна иметь малый вес и хорошую гибкость, поэтому толщина проволоки не превышает несколько десятков микрон. При этом толщина золотого покрытия на поверхности такой проволоки не превышает 0,2-0,3 мкм, что обеспечивает достаточную поверхностную проводимость в узлах плетения полотна [1]. Вольфрам и молибден в чистом виде обладают очень низким тепловым расширением, из-за чего полученное изделие меньше будет деформироваться при перегреве [2]. Для этого также важно, чтобы золотое покрытие на проволоке обладало хорошей адгезией к основе.

Известно, что для нанесения качественных гальванических покрытий необходимо подготавливать материал основы, чтобы избежать отслоений покрытий. Производство сетеполотен затрачивает тысяч метров исходной золоченой проволоки, что диктует необходимость быстрой и качественной очистки движущейся проволоки и последующего ее золочения.

Соответственно, задача скоростной подготовки перед золочением движущейся тонкой вольфрамовой проволоки была целью данного исследования.

Показано, что скоростная очистка (за несколько секунд) вольфрамовой проволоки проходит эффективнее при использовании переменного или реверсного тока. Наилучшие результаты достигнуты при обработке с наложением переменного тока частотой 50 Гц при температуре раствора 60°C при средней плотности тока 180 А/дм² в течение 3-4 с в растворе, содержащем 180 г/л NaOH. Аналогичное качество очистки достигнуто в том же растворе щелочи и той же температуре раствора, но при использовании реверсного тока со средней плотностью 20 А/дм² в течение 5 с, но с разной продолжительностью катодного и анодного импульсов: 0,2 с для анодного и 0,8 с для катодного.

Установлено, что при указанных условиях предварительной обработки и очистки тонкой вольфрамовой проволоки в щелочи изменения механических свойств проволоки за счет наводороживания минимальны.

Список литературы:

1. Надирадзе А.Б., Шапошников В.В., Смирнов В.А., Максимов И.А., Кочура С.Г. Исследование эрозионного воздействия струй стационарных плазменных двигателей на радиоотражающее сетеполотно крупногабаритных антенн космических аппаратов // Сибирский аэрокосмический журнал. 2008. №4 (21). С. 120-124.
2. Денисова Э.И., Карташов В.В., Рычков В.Н. Прикладное Материаловедение: Металлы и сплавы // Учебное пособие. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. 216 с.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФОСФОРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ Со-ПОРФИРИНОВ

Тесакова М.В.¹, Зайцева С.В.^{1,2}, Зданович С.А.^{1,2}, Киселев А.Н.^{1,2}, Парфенюк В.И.¹

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия,

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,
mvt@isc-ras.ru

Порфирины вызывают все больший интерес у научных и промышленных исследователей в связи с их замечательными структурными, оптическими и электрическими свойствами и важной ролью в биологических процессах. Хорошо известно, что физико-химические свойства порфиринов и их комплексов могут быть резко изменены путем введения периферийных заместителей с различными электронными и стерическими свойствами. Относительно недавно появился интерес к получению фосфорсодержащих порфиринов в качестве структурных блоков различных материалов, в связи с этим был достигнут значительный прогресс в области синтеза порфиринов замещенных в одном или двух положениях макроцикла фосфиноксидными группами.

В представленном сообщении будут показаны результаты исследования окислительно-восстановительных свойств фосфорил-замещенных порфиринов электрохимическим методом. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) определены потенциалы редокс процессов производных порфирина с одним или двумя фосфорильными заместителями: ([2-(ди-н-бутоксифосфорил)]-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато)кобальт (III) ди-н-бутоксифосфита и (5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато)кобальт (III) ди-н-бутоксифосфита. Редокс-потенциалы являются прямой мерой окислительно-восстановительной способности соединений и позволяют оценивать влияние заместителей.

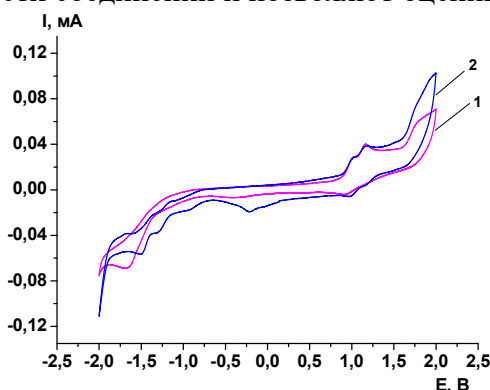


Рис. 1. ЦВА растворов порфиринов в ДХМ: 1 - ([2-(ди-н-бутоксифосфорил)]-5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато)кобальт (III) ди-н-бутоксифосфита, 2 - (5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато)кобальт (III) ди-н-бутоксифосфита.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с помощью потенциостата SP-150, фирмы (Bio-Logic Science Instruments, France). В качестве рабочего электрода использовали стержень из стеклоуглерода (Siggradur, Germany). Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Исследования электрохимических свойств порфиринов проводили в свежеприготовленных растворах порфиринов в дихлорметане с добавлением 0.02 М тетрабутиламмония перхлората. Концентрация исследуемого порфирина составляла 10^{-3} моль/л. Все эксперименты были выполнены при комнатной температуре. Потенциалы измерены относительно насыщенного каломельного электрода. Окислительно-восстановительные потенциалы процессов рассчитывали как полу-сумму потенциалов катодного и анодного максимумов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации проект МК-3863.2021.1.3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

Тесакова М.В.¹, Парфенюк В.И.¹

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

mvt@isc-ras.ru

Порфирины и их производные представляют собой π -сопряженные макроциклические соединения с уникальными физическими, химическими и оптическими характеристиками [1]. Для оптимизации свойств порфиринов проводят функционализацию периферии макрогетероцикла различными заместителями, т.к. известно, что наличие заместителей в четыре мезо- или в восьми β -положениях, или наличие центральных ионов металлов в порфириновом макроцикле позволяет изменять спектроскопические и электрохимические свойства порфиринов [2]. Настройка свойств порфиринов необходима для использования их в различных областях, таких как тонкопленочные солнечные элементы [3], сенсibilизированные красителем солнечные элементы [4], накопители энергии [5], светоизлучающие диоды [6], органические тонкопленочные транзисторы [7], газовые сенсоры [8] и другие устройства.

В обычном состоянии порфирины-лиганды и их металлокомплексы представляют собой твердые сыпучие вещества. В таком виде их сложно нанести на подложку, создать надежные электроконтакты с электродом, получить стабильные и прочные слои на поверхности проводящих материалов. Для практического использования более пригодны полипорфириновые пленки, в которых с одной стороны сохраняются уникальные свойства порфиринов-мономеров, а с другой — обеспечивается прочный контакт с электропроводящей подложкой.

В представленной работе электрохимическим методом получены проводящие полипорфириновые пленки на основе замещенных тетрафенилпорфиринов. Полипорфирины осаждали из раствора соответствующего мономера электрохимической полимеризацией в области анодных потенциалов. Выбор растворителя для получения пленок определялся, в первую очередь, растворимостью порфиринов.

На основе результатов анализа полученных пленок спектральными методами нами определены новые связи между макрогетероциклами, за счет которых образуются полипорфирины. Образование полимеров происходит через электроактивные заместители в фенильных фрагментах замещенных тетрафенилпорфиринов. Для изучения морфологии поверхности и толщины пленок использовали методы атомно-силовой микроскопии и электронной сканирующей микроскопии. Спектроэлектрохимическим методом исследованы электрохромные свойства пленок. Электроосажденные полипорфириновые пленки проявляют каталитическую активность в реакциях электровосстановления кислорода и углекислого газа.

Литература:

1. Kalyanasundaram K., Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes. Academic Press, San Diego, 1992.
2. Zhang X., Wasson M.C., Shayan M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 429. P. 213615 (1).
3. Hasobe T., Imahori H., Fukuzumi S. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2515.
4. Boschloo G.K., Goossens A. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, 50. P. 19489.
5. Yun T.G., Park M., Kim D.-H., et al. // ACS Nano. 2019. V. 13. N. 3. P. 3141–3150.
6. Hou L., Huang F., Peng J., et al. // Thin Solid Films. 2006. V. 515. P. 2632-2634.
7. Chae S.H., Kim H., Kim J.Y., et al. // Synthetic Metals. C. 2016. V. 220. P. 20.
8. Di Natale C., Buchholt K., Martinelli E., et al. // Sensors and Actuators B: Chemical.. 2009. V. 135. N. 2. P. 560.

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ

¹*Федотикова М.В.*, ^{1,2}*Крит Б.Л.*, ¹*Петелин Н.А.*, ^{2,3}*Морозова Н.В.*, ⁴*R. Wu*

¹Московский Авиационный Институт (Национальный Исследовательский Университет),
Россия, 125993, Москва, Волоколамское шоссе, д. 4;

²Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», Россия, 127055,
Москва, Вадковский переулок, д. 3а;

³Российская медицинская академия непрерывного профессионального образования, Россия,
123993, Москва, ул. Баррикадная, д. 2/1, стр. 1;

⁴Harbin Engineering University, Harbin 150001, P.R. China

marie.rommy@yandex.ru

Электрофорезом называется движение заряженных коллоидных частиц в постоянном электрическом поле к противоположно заряженному электроду.

Наибольшее распространение данный метод получил в области молекулярной биохимии, однако в результате выполненного теоретического анализа и практических экспериментов была установлена возможность его применения области создания новых материалов (новых покрытий материалов).

Физический принцип электрофоретического метода (электрофореза) следующий. Частицы (микро или нано), находящиеся в растворе, обладают некоторым электрическим зарядом. Если этот раствор заключить в канал из изолирующего материала, а затем пропустить через него ток, то сформируется электрическое поле. Под действием поля частицы в соответствии со своим суммарным зарядом мигрируют в направлении катода или анода. Ограничивающим фактором скорости миграции молекул являются их форма, размер и величина заряда (рисунок 1) [1].

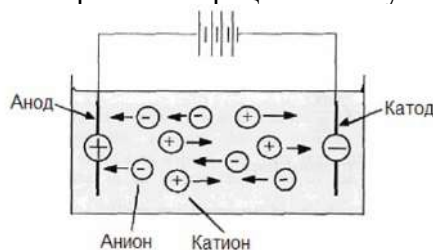


Рисунок 1 – Движение ионов в электрическом окружении

Был проведён эксперимент, в котором были использованы коллоидный раствор серебра и полупроводник (кремний). В связи с тем, что мицеллированные наночастицы серебра приобретают положительный заряд, полупроводник выполнял роль отрицательного электрода. В качестве ограничительного канала использовалась специальная конструкция из оргстекла. Эмиссия анионов приводила к образованию «дырок» в поверхностном слое фотоэлектрических преобразователей, которые заполнялись катионами. При этом наночастицы серебра теряли заряд, осаждались и адсорбируясь на поверхности кремниевой пластины.

Результатом проведённого эксперимента стали кремниевые пластины с покрытием, состоящим из наночастиц серебра. В работе исследовано изменение параметров фотоэлектрических преобразователей, достигнутое в результате модифицирования.

1. Спиридович Е.В., Гончарова Л.В., Власова А.Б., Смолич И.И. // Электрокинетические явления: теория и методы [Электронный ресурс]: учеб.-метод. пособие. – Минск : БГУ, 2011. Режим доступа: <http://hbc.bas-net.by/hbcinfo/books/Spiridovich2011-1.pdf?ysclid=l1t4bqqrkx>

*Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда
(проект № 21-79-30058) с использованием оборудования Центра коллективного пользования
МГТУ «СТАНКИН»*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ* ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ МЕТОКСИФЕНОЛА

Федотова А.Е., Березина Н.М., Майзлиш В.Е., Базанов М.И.

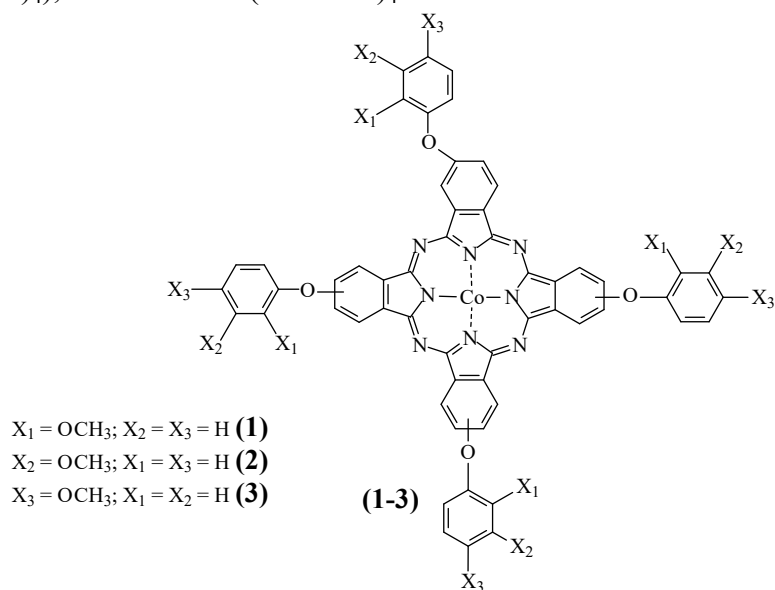
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия,

e-mail: nastyna_25.05@mail.ru

Интенсивные исследования и поиск новых типов и форм катализаторов показали наличие каталитической активности у соединений фталоцианинового ряда [0, 2]. Значительно число опубликованных работ по каталитической активности фталоцианинов посвящено сульфо- и карбокси-металлофталоцианинам, растворимым в водно-щелочных средах. Ранее было показано, что в реакциях электровосстановления молекулярного кислорода наиболее активны комплексы кобальта. В связи с этим, методом циклической вольтамперометрии изучено влияние природы заместителя на электрохимические свойства и сравнительный анализ электрокаталитической активности *тетразамещенных* фталоцианинов кобальта, содержащих фрагменты метоксифенола (схема) в водно-щелочном электролите.

Установлено, что соединения **1-3** имеют схожее электрохимическое поведение. Для них зафиксированы один процесс окисления иона кобальта, а также две стадии электровосстановления фталоцианина. Значения потенциалов этих зафиксированных электрохимических процессов очень слабо зависят от изомерии функционального заместителя металлофталоцианинов.

Электрокаталитическая активность изученных соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода возрастает в ряду: тетра-4-(3-метокси)феноксифталоцианин кобальта (**2**), $E_{1/2}(O_2) = -0.29$ В < тетра-4-(2-метокси)феноксифталоцианин кобальта (**1**), $E_{1/2}(O_2) = -0.26$ В < тетра-4-(4-метокси)феноксифталоцианин кобальта (**3**), $E_{1/2}(O_2) = -0.25$ В. По электрокаталитической активности соединения **1-3** несколько уступают, ранее изученным *тетразамещенным* фталоцианинам кобальта, содержащих фрагменты бензойных кислот ($CoPc(4-O-C_6H_4COOH)_4$ и $CoPc(4-S-C_6H_4COOH)_4$), а также $CoPc(4-COOH)_4$.



1. Phthalocyanines: Properties and Applications. /Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. New York: VCH Publishers. 1989, V.1, 436p.; 1993, V.2, 436 p.; 1993, V.3, 303p.; 1996, V. 4, 524p.

2. Шапошников Г.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Г.П. Шапошников, В.П. Кулинич, В.Е. Майзлиш / под ред. О. И. Койфмана. М.: Красанд, 2012. – 480 с.

ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЁНОК

Филимонова Ю.А., Кашина В.В., Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

smk@isc-ras.ru

Благодаря сопряженной системе π -электронов порфирины обладают электронными и оптическими свойствами, привлекательными для создания электрохромных материалов, устройств преобразования энергии и др. В настоящей работе пленки *поли-5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфирина* (*поли- $H_2T(3-OHPh)P$*) и *поли-5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфирина* (*поли- $H_2T(4-OHPh)P$*) получены электрохимической полимеризацией при активации процесса синтезируемым электрохимически супероксид анион-радикалом на прозрачных ИТО электродах. Изменение спектральных характеристик материалов при варьировании потенциала выполнено в кварцевой кювете, заполненной ацетонитрилом, содержащим 0.02 М тетрабутиламмония перхлората в качестве иммерсионной среды.

УФ–видимые спектры полученных полимеров содержат полосу Соре (рис. 1 а,б, линия В), которая указывает на сохранение порфиринового макроцикла в полученных материалах. При варьировании потенциала электрода, покрытого полипорфирином, интенсивность полосы Соре изменяется, появляются новые линии, цвет пленки изменяется.

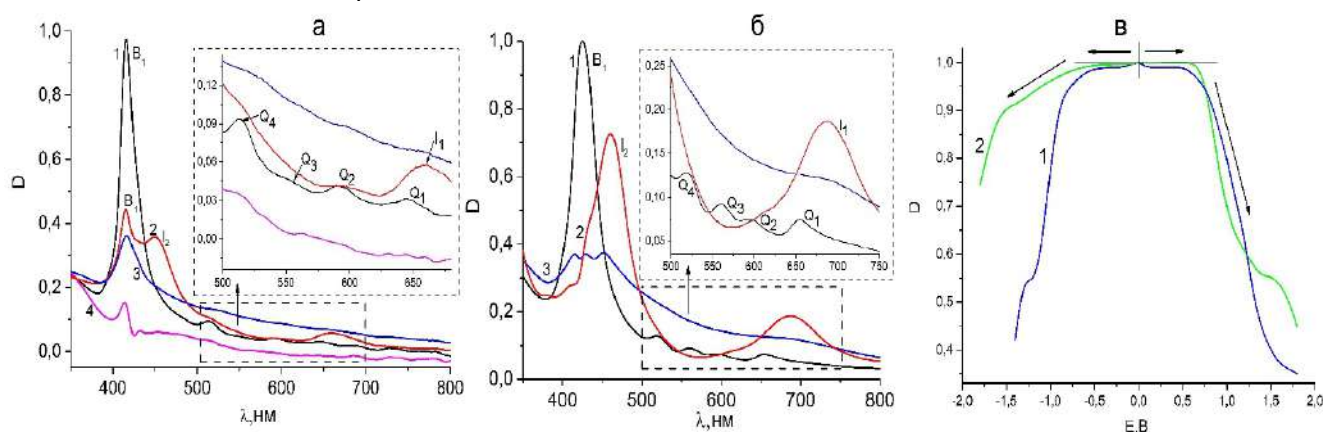


Рис.1. Спектры *поли- $H_2T(3-OHPh)P$* (а) и *поли- $H_2T(4-OHPh)P$* (б) пленок: начальное состояние (1), восстановленная форма (2), окисленная форма (3), разрушенная форма (4); изменение интенсивности полосы Соре при варьировании потенциала (в) для *поли- $H_2T(3-OHPh)P$* (1) и *поли- $H_2T(4-OHPh)P$* (2) пленок.

Наблюдаемые спектральные изменения типичны в случае протонирования и депротонирования порфиринового макроцикла. При этом избыточный отрицательный или положительный заряд локализуется на макроцикле. Было предложено [1], что электроокисление и электровосстановление полипорфириновых материалов приводит к похожей локализации избыточного заряда на макроцикле. Присутствие на макроцикле избыточного положительного заряда приводит к исчезновению Q-полос, уменьшению и смещению в длинноволновую область пика Соре и возникновению достаточно интенсивных полос в области 450–490 и 650–800 нм. Спектральные изменения *поли- $H_2T(4-OHPh)P$* плёнки при варьировании потенциала обратимы, что позволяет рекомендовать их в качестве перспективного электрохромного покрытия.

Литература

1. Kuzmin S.M., Filimonova Y.A., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. // Materials Chemistry and Physics. 2022. T. 275. 125214.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ОБРАЗЦАХ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ

Фрякин А.А., Румянцева К.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
fralex47@gmail.com

Селективное лазерное спекание (Selective Laser Sintering (SLS)) является одним из методов аддитивного производства, при котором происходит спекание мелкодисперсных порошковых сред под воздействием направленного вынужденного (индуцированного) светового излучения. Метод позволяет получать достаточно точные изделия и их элементы наиболее сложных форм без предварительных затрат на подготовку оснастки по 3D-моделям из однородных по химическому составу материалов и их смесей, которые под воздействием лазера могут давать механические смеси, твёрдые растворы и химические соединения. Селективное лазерное спекание наиболее востребовано в машиностроении, авиастроении, космонавтике, а также в искусстве и дизайне, где реализуются довольно сложные формы.

Однако метод SLS обладает рядом недостатков, касающихся внутренней структуры и внешней поверхности. К примеру, распределение концентраторов остаточных напряжений зависит во многом от стратегии сканирования. Из-за системных ошибок возникает локальная неравномерность механических свойств, влияющих на процессы последующей химического или электрохимического полирования. Распределение теплоотвода и геометрические ошибки влияют на расположение несплавленных частиц порошков и завышенной волнистости, что ведет к формированию негативных параметров технологической наследственности, от которых во многом зависит подбор метода полирования, его адаптации и включения дополнительных операций.

Особенности электрохимических процессов для изделий, полученных SLS-методом, заключаются в сложности их поверхности, наличии многочисленных микротрещин, пористости, эффекта сфероидизации, множественных внутренних напряжений, величина которых зависит от геометрии изделия, скорости нагрева и охлаждения, коэффициента термического расширения, фазовых и структурных изменений в металле. Решить проблемы с микрорельефом частично возможно электрохимическим полированием (ЭХП), но негативная технологическая наследственность удаляется сравнительно медленно и пропорционально толщине удалённого слоя: снижение волнистости достигается при достаточно объёмном съёме материала, что является наиболее затратным. К достоинствам ЭХП относится более короткая по времени продолжительность процесса, простота применения по сравнению с механическими способами. К недостаткам относится низкая локализация процесса, зависимость качества поверхности от микроструктуры изделия.

Для эффективного устранения волнистости и снижения уровней шероховатости предлагается использовать электрохимическое или химическое полирование в различных комбинациях с ультразвуковой обработкой и абразивно-электролитными пастами в качестве рабочей среды для ЭХП, а также повышения агрессивности растворов и электролитов и поиском новых, более эффективных поверхностно-активных веществ.

Для снижения потерь металла при ЭХП и ХП можно использовать промежуточные покрытия. Наиболее эффективным видом коррозионной защиты для образцов, полученных SLS-методом и дающих плотные оксидные плёнки, является оксидирование.

МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ЮВЕЛИРНОЕ УКРАШЕНИЕ

Чайка М.С., Ершова Т.В., Серова Д.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.

Для изготовления изделия использована комбинация материалов – металла и керамики. Выбор такого сочетания обусловлен тенденциями в ювелирных украшениях на поиск сочетаний новых фактур, материалов, цветов. Сочетание двух разных фактур: гладкой и шероховатой подчеркивает особенности каждого из материалов.

В основу художественного решения легли принципы конструктивизма – чистые формы, геометрический минимализм, где каждый из элементов является связующим звеном композиции. Одновременно, изделие лаконично и не перегружено – отвечает современным установкам в дизайне ювелирных украшений на простоту и минимализм.

Металлические части изделия изготовлены из латуни методом литья по выплавляемым моделям. Для изготовления мастер-модели предложено использовать 3D моделирование в программе Rhinoceros и печать на 3D принтере. По мастер-модели изготавливается резиновая пресс-форма, которую используют для получения восковой модели. Восковки собирают на стержень и заливают гипсом. В полученные гипсовые формы после термообработки осуществляется заливка металла.

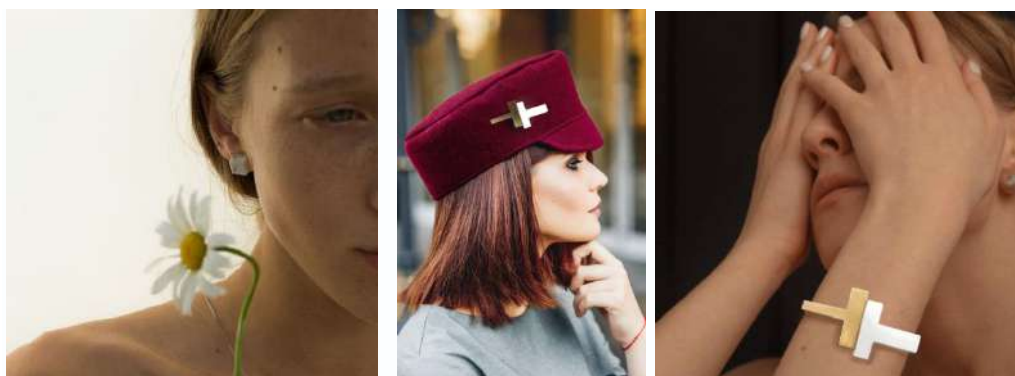
Керамическая вставка выполнена из неглазурованного фарфора литьем в гипсовые формы.

Для придания органичных с керамической вставкой декоративно-защитных свойств на металлические детали нанесено золотое покрытие электрохимическим способом по подслою блестящего никеля.

В качестве подготовки поверхности металлической отливки перед нанесением декоративного покрытия была выбрана галтовка в барабане со стальными шариками. Галтовка являлась также и заключительной операцией после нанесения покрытия.

Для соединения металлической и керамической частей изделия применяли двухкомпонентный эпоксидный клей MISTO A+B, который обеспечивает склеивание разных по природе материалов.

Предлагается несколько вариантов использования изделия: в качестве подвески или браслета, благодаря петлям с обратной стороны, через которые можно продеть цепочку. Еще один вариант – с помощью булавки прикрепить к одежде в виде броши.



Изделие гармонично встраивается как в повседневный, так и вечерний образ разных возрастных групп.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ИОННОЙ МИГРАЦИИ В СИСТЕМЕ ГЕКСАФТОРАРСЕНАТ ЛИТИЯ – ДИПОЛЯРНЫЙ АПРОТОННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

Чекунова М.Д.¹, Тюнина Е.Ю.²

¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»,
Иваново, Россия

²ФГБУН Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия

marchekunova@mail.ru

Развитие количественной теории концентрированных растворов возможно в том случае, если проведен достаточно полный анализ концентрационных и температурных изменений электропроводности, известна природа и концентрация носителей заряда, определен механизм переноса тока через раствор [1]. В данной работе проведен анализ экспериментальных данных по удельной электропроводности растворов LiAsF_6 в диполярных апротонных растворителях, таких как пропиленкарбонат, γ -бутиролактон, N-метил-2-пирролидон, ацетонитрил, N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид. Удельная электропроводность исследуемых растворов была определена в области концентраций от 0,1 до 1,8 моль/кг в интервале температур 253.15-333.15 К, на установке, включающей автоматический цифровой мост переменного тока Р-5083 [2].

Перенос электричества в исследуемых системах рассмотрен с применением теории Эйринга абсолютных скоростей реакций [3], согласно которой перенос ионов из одного положение в другое под действием электрического поля требует энергии активации. Для всех исследуемых систем энергия активации линейно зависит от концентрации ионофора в растворе согласно уравнению [4]:

$$E^\ddagger = E^{\ddagger 0} + x_2 \cdot E^{\ddagger \text{el}},$$

где $E^{\ddagger 0}$ - вклад растворителя в энергию активации процесса переноса заряда, $E^{\ddagger \text{el}}$ – вклад ионофора в энергию активации процесса переноса заряда, x_2 - мольная доля растворенного вещества.

Для нахождения параметров уравнения была построена линейная зависимость $E^\ddagger = f(x_2)$, тангенс угла наклона которой равен $E^{\ddagger \text{el}}$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат равен $E^{\ddagger 0}$. Для всех исследуемых растворов значения удельной электропроводности и энергии активации связаны обратно пропорционально.

В работе выявлены связи между вкладом растворителя в энергию активации процесса переноса заряда ($E^{\ddagger 0}$) и вязкостью растворителя ($R=0.952$), между вкладом ионофора в энергию активации процесса переноса заряда ($E^{\ddagger \text{el}}$) и дипольным моментом растворителя ($R=0.82$), а также между вкладом ионофора в энергию процесса переноса заряда ($E^{\ddagger \text{el}}$) и постоянной Трутона ($R=0.72$). В связи с этим, можно рассматривать перемещение частиц растворенного вещества в исследуемых системах, которые характеризуются высокими значениями диэлектрической проницаемости и высокой степенью ионизации ионофора, как заряженных «шаров» в вязкой среде. На движение ионов оказывает влияние не только вязкость растворителя, но и процесс образования сольватов, который в значительной степени определяется ион-дипольным взаимодействием между ионами электролита и молекулами растворителя, а также нарушением притяжения между молекулярными диполями растворителя и ослаблением ван-дер-ваальсовых взаимодействий в объеме растворителя. Таким образом, это может свидетельствовать о том, что в изученных системах реализуется ион-миграционный механизм переноса заряда.

1. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
2. Тюнина Е.Ю., Чекунова М.Д. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 3. С. 152.
3. Глестон С., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948. 583 с.
4. Chagnes A., Carre B., Willman P., Lemordant D. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. P. 1783.

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ10 ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

Черетаева А.О., Денисова А.Г., Шафеев М.Р., Боргардт Е.Д.,
Полунин А.В., Криштал М.М.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия
a.cheretaeva@tltsu.ru

Распространенность магния в земной коре в сочетании с хорошей удельной прочностью и демпфирующей способностью сделали магниевые сплавы (МС) одними из наиболее перспективных конструкционных материалов для авиационной, аэрокосмической и автомобилестроительной отраслей. Однако высокая электрохимическая активность магния, склонность к воспламенению и недостаточная коррозионная стойкость ограничивают широкое применение МС без дополнительной поверхностной обработки [1].

Перспективным методом поверхностного модифицирования МС является плазменно-электролитическое (микродуговое) оксидирование (ПЭО или МДО), позволяющее формировать керамические оксидные слои с высокими защитными свойствами [2]. Электротехнические режимы ПЭО и разнообразные составы электролитов позволяют варьировать свойства получаемых оксидных слоев в очень широком диапазоне [3].

Цель данной работы – оценить влияние компонентного состава электролита и частоты формовочных импульсов при ПЭО на коррозионную стойкость и адгезионную прочность оксидных слоев, полученных на литейном магниевом сплаве МЛ10.

ПЭО проводили в щелочно-фосфатно-фторидном электролите с добавлением алюмината натрия (NaAlO_2) или метасиликата натрия (Na_2SiO_3) в течение 600 с при плотности тока $10,0 \pm 0,5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ и частотах формовочных импульсов 50, 250, 500, 750 и 1000 Гц. Исследовали структуру, элементный и фазовый состав, а также защитные свойства оксидных слоев. Коррозионную стойкость образцов оценивали методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии в 3,5 масс.% NaCl при $295 \pm 2 \text{ К}$. Адгезионную прочность оксидных слоев оценивали по рекомендациям ASTM C1624-05, определяя удельную критическую нагрузку разрушения слоя ($L_{c \text{ red}}$, $\text{Н} \cdot \text{мкм}^{-1}$) при полном обнажении подложки.

Выявлено, что доминирующей фазой всех полученных оксидных слоев является оксид магния, доля которого увеличивается с повышением частоты с ≈ 40 до 60–75 масс.% для алюминатного электролита и с ≈ 25 до 90–95 масс.% для силикатного электролита. Вторую фазу в оксидных слоях определяет главный компонент электролита: в алюминатном формируется алюминат магния MgAl_2O_4 , а в силикатном – силикат магния Mg_2SiO_4 (форстерит).

Установлено, что наилучшими адгезионно-когезионными характеристиками обладают оксидные слои, полученные в алюминатном электролите, у которых с увеличением частоты формовочных импульсов повышается среднее значение $L_{c \text{ red}}$ с $0,35 \text{ Н} \cdot \text{мкм}^{-1}$ для промышленной частоты (50 Гц) до $0,55\text{--}0,70 \text{ Н} \cdot \text{мкм}^{-1}$ для 500–1000 Гц. Для оксидных слоев, сформированных в силикатном электролите, наблюдаются более низкие средние значения удельной нагрузки продира, но тенденция повышения $L_{c \text{ red}}$ с ростом частоты импульсов формовочного тока сохраняется – с $0,30\text{--}0,45 \text{ Н} \cdot \text{мкм}^{-1}$ для 50–750 Гц до $\approx 0,60 \text{ Н} \cdot \text{мкм}^{-1}$ для 1000 Гц.

Плотность тока коррозии сплава МЛ10 составляет $\approx 21,5 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, сопротивление переносу заряда через естественную оксидную пленку – $1,5 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$. ПЭО при промышленной частоте на порядок снижает скорость коррозии сплава МЛ10 ($i_{\text{corr}} \approx 2,3$ и $3,4 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ для алюминатного и силикатного электролитов соответственно). Увеличение частоты формовочных импульсов приводит к повышению антикоррозионных свойств оксидных слоев: i_{corr} снижается на 2–3 порядка, до $5\text{--}20 \text{ нА} \cdot \text{см}^{-2}$; резко уменьшается сквозная

пористость слоев – с $\approx 25\%$ до $\approx 0,1\%$; более чем на два порядка увеличивается модуль импеданса на границе раздела сплав/коррозионная среда. Потенциалы коррозии E_{corr} образцов, полученных в алюминатном электролите, на 70–100 мВ положительнее E_{corr} неоксидированного сплава. Наилучшими антикоррозионными свойствами обладают оксидные слои, полученные при высоких частотах формовочных импульсов при ПЭО (750 и 1000 Гц) в алюминатном электролите: сопротивление переносу заряда через внутренний барьерный слой достигает 2,8–3,0 МОм·см² (рис. 1).

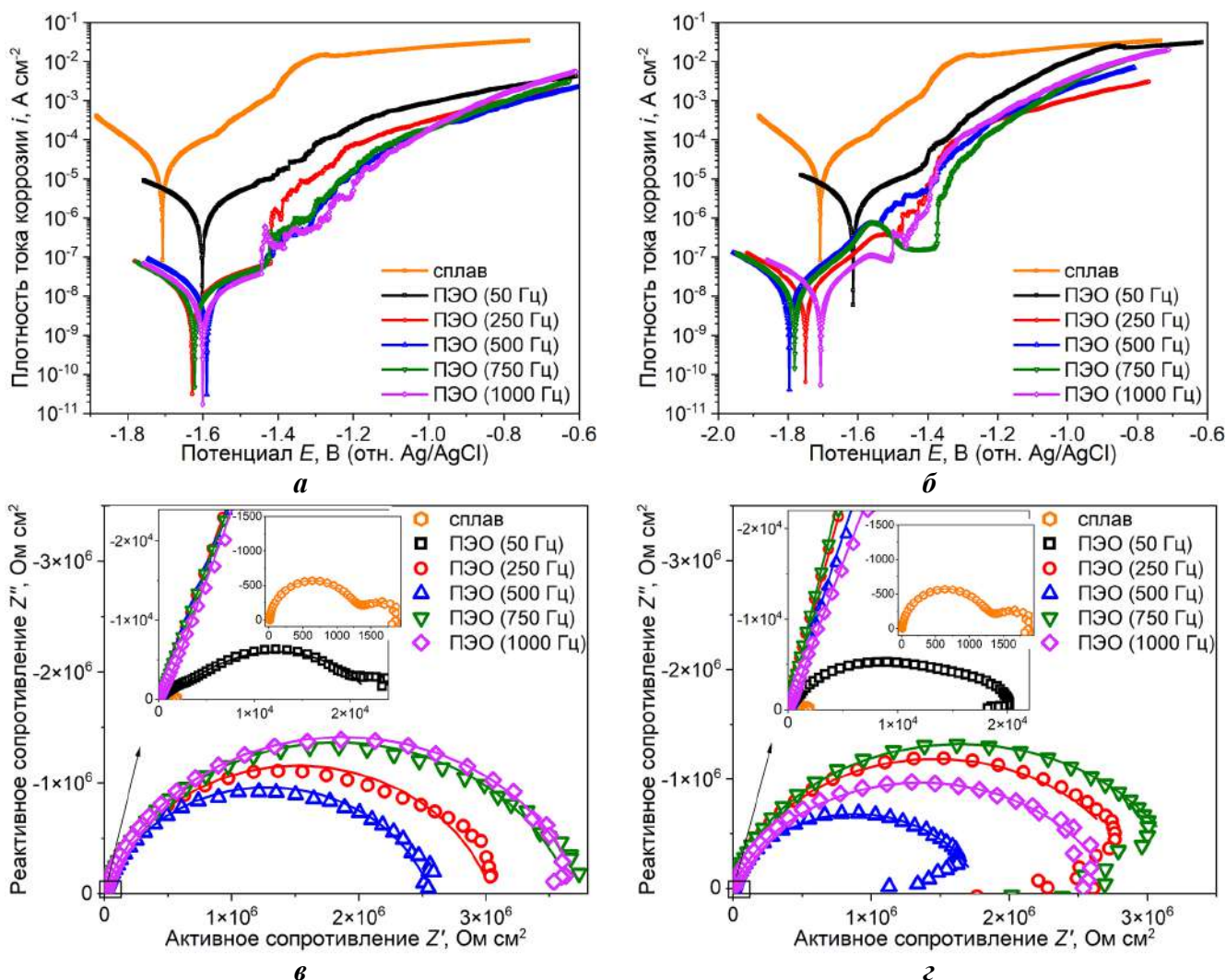


Рис. 1. Кривые Тафеля (а, б) и Найквиста (в, г) исходного сплава МЛ10 и после ПЭО в алюминатном (а, в) и силикатном (б, г) электролитах при различных частотах импульсов тока.

Таким образом, для достижения наилучшей адгезионной прочности и антикоррозионных свойств оксидных слоев, формируемых плазменно-электролитическим оксидированием на сплаве МЛ10, предпочтительно применение алюминатных электролитов и высоких частот импульсов формовочного тока (750–1000 Гц).

1. Волкова Е.Ф., Барботько С.Л., Обрезков О.И., Вершок Б.А. // Техн. легких спл. 2010. № 1. С. 151.
2. Sikdar S., Menezes P.V., Maccione R., Jacob T., Menezes P.L. // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 6. Р. 1375.
3. Козлов И.А., Заварзин С.В., Фомина М.А., Куршев Е.В., Лавров Н.С. // Труды ВИАМ. 2022. № 4 (110). С. 84.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного фонда, проект № 20-79-10262.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ БЛЕСКООБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА СОСТАВ И КАТОДНЫЙ ВЫХОД ПО ТОКУ СПЛАВА

*Шелухин М.А., Орлова К.А., Подшибнев М.А., Григорян Н.С.,
Ваграмян Т.А., Жирухин Д.А.*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
ksyusha-orlova-98@mail.ru

Наибольшее распространение для защиты стальных изделий и конструкций от коррозионных разрушений в различных областях промышленности получили цинковые покрытия [1]. Однако, обладая высокой защитной способностью по отношению к стали, данные покрытия являются сравнительно некоррозионностойкими. Одним из способов повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий является их легирование металлами подгруппы железа, в частности никелем, за счет смещения их потенциала в положительную область [2].

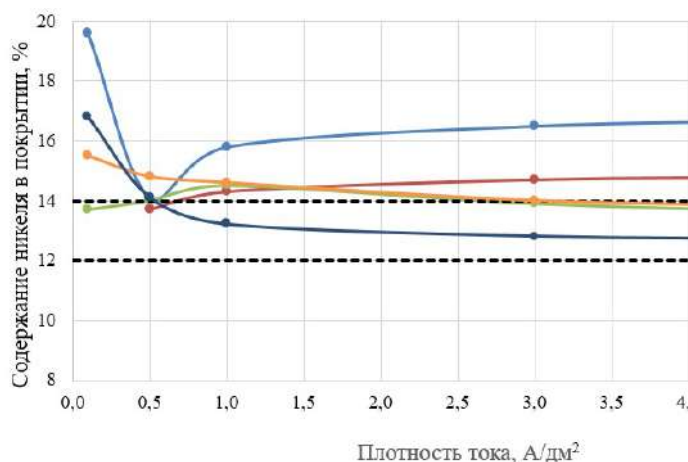
Был исследован щелочной электролит для осаждения беспористых защитно-декоративных полублестящих покрытий сплавом цинк-никель на поверхность стальных изделий следующего состава (моль/л): Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,14; $NaOH$ 2,8; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,06; ПА-15 (алифатический аминокислотосодержащий лиганд с молекулярной массой, не превышающей 1500 единиц) 0,6; блескообразующая добавка ЦКН-01 (смесь четвертичных аминных оснований) 10-50 мл/л.

Было выявлено, что при температуре раствора 20-25 °С и концентрации ЦКН-01 в электролите 15 мл/л в диапазоне катодных плотностей тока от 0,2 до 5 А/дм² формируются полублестящие покрытия сплавом Zn-Ni, пригодные к последующей пассивации, с оптимальным содержанием никеля 12-14 %, которое обеспечивает максимальную коррозионную стойкость покрытия при сохранении электрохимического характера защиты стальной основы.

Из данных, представленных на рисунке 1, видно, что при введении в электролит блескообразующей добавки (ЦКН-01) содержание никеля в покрытии снижается на 2 - 4 % в зависимости от концентрации блескообразователя. Как и ожидалось, при введении ЦКН-01 в электролит внешний вид покрытия улучшается. Степень блеска покрытия, полученного из электролита без ЦКН-01, составляет 85 единиц Gloss Unit (GU), в то время как сформированного из электролита с добавкой ЦКН-01 – 193 GU (60°). Таким образом,

введение в электролит добавки на основе смеси четвертичных аминных оснований повышает степень блеска формирующихся покрытий более чем в два раза.

Катодный выход по току сплава, полученного из электролита без ЦКН-01, составляет 44-96 % в зависимости от плотности тока. При введении в электролит блескообразующей добавки выход по току сплава снижается на 16-18 %. Рассеивающая способность электролита составляет 27 % (ячейка Молера).



1. ПА-15; 2. ПА-15 + ЦКН-01 (10 мл/л); 3. ПА-15 + ЦКН-01 (15 мл/л).

Список литературы

1. M.P. Mordechay Schlesinger, Modern Electroplating, Pennington, NJ: Electro-chemical Society. 2010.
2. С.М. PraveenKumar, T.V. Venkatesha, K. Vathsala, K.O. Nayana, Electrodeposition and corrosion behavior of Zn-Ni and Zn-Ni-Fe₂O₃ // J. Coat. Technol. Res. 2012.Vol. 9. Is. 1.P. 71-77.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ БЛЕСКООБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА СОДЕРЖАНИЕ НИКЕЛЯ В ПОКРЫТИИ

Шелухин М.А., Орлова К.А., Подшибнев М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ksyusha-orlova-98@mail.ru

Покрyтия стальных изделий цинком часто применяются в промышленности для защиты от коррозии [1]. Однако, цинковые покрyтия обладают малой коррозионной стойкостью и требуют последующей пассивации [2]. Для повышения коррозионной стойкости цинк легируют металлами подгруппы железа (никель, кобальт, железо). Кроме того, покрyтия сплавом цинк-никель в силу меньшей токсичности и сопоставимой коррозионной стойкости являются возможной альтернативой кадмиевым покрyтиям.

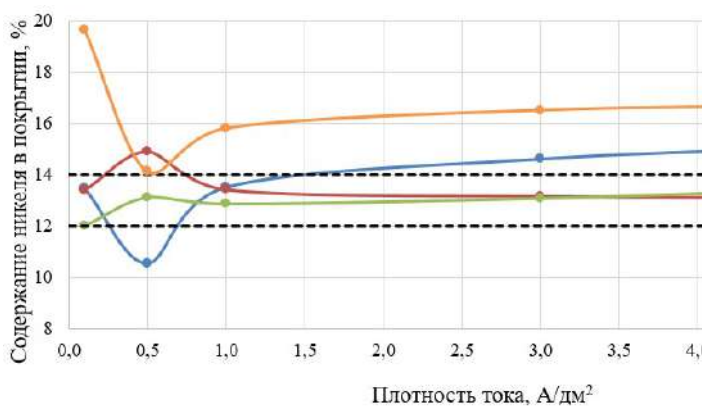
Был исследован щелочной электролит для осаждения гальванических защитно-декоративных покрyтий сплавом цинк-никель на стальную поверхность следующего состава (моль/л): Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,14; $NaOH$ 2,8; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,06; ПА-15 (алифатический аминоксодержащий лиганд с молекулярной массой, не превышающей 1500 единиц) 0,6; блескообразующая добавка РДА-БЦ (смесь гетероциклических ненасыщенных ароматических соединений, растворенных в инертном полярном растворителе) 2-8 мл/л.

Было выявлено, что при температуре раствора 20-25 °С и концентрации РДА-БЦ в электролите 8 мл/л в диапазоне катодных плотностей тока от 0,2 до 5 А/дм² формируются блестящие покрyтия сплавом Zn-Ni, которые пригодны к последующему нанесению конверсионных плёнок, с оптимальным содержанием никеля 12-14 %, которое обеспечивает как механическую, так и электрохимическую защиту стали.

Установлено, что при введении в электролит блескообразующей добавки (РДА-БЦ) содержание никеля в покрyтии снижается на 2 - 4 % в зависимости от концентрации блескообразователя. Как и ожидалось, при введении РДА-БЦ в электролит внешний вид покрyтия улучшается. Степень блеска покрyтия, полученного из электролита без РДА-БЦ, составляет 85 единиц Gloss Unit (GU), в то время как сформированного из электролита с добавкой РДА-БЦ – 354 GU (60⁰). Таким образом, при введении в электролит добавки на

основе гетероциклических ненасыщенных ароматических соединений степень блеска формирующихся покрyтий увеличивается в 4 раза.

Из данных, представленных на рисунке 1, можно заметить, что из щелочных электролитов с концентрацией РДА-БЦ в диапазоне от 5 до 8 мл/л осаждаются цинк-никелевые сплавы, состав которых незначительно изменяется с повышением катодной плотности тока. Это является благоприятным технологическим фактором и позволяет



1. ПА-15; 2. ПА-15 + РДА-БЦ (2 мл/л);

получать равномерные однородные покрyтия на деталях со сложным профилем поверхности.

Список литературы

- Кузнецов Я. Г. и др. Осаждение и исследование покрyтий сплавом цинк-никель // Химическая технология и техника: материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов. Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. С. 199-202.
- Проскуркин Е. В., Попович В. А., Мороз А. Т. Цинкование. М.: Металлургия, 1988. 528 с.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА И СПЛАВОВ ЦИНК-ЖЕЛЕЗО ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Бондаренко Н.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

ruslanfelix@yandex.ru

Повышение коррозионной стойкости покрытий на основе цинка с одновременным сохранением его электроотрицательности по отношению к стали может быть достигнуто легированием цинка на катоде металлами подгруппы железа. Исследовали кинетические закономерности электроосаждения цинка, железа и сплавов цинк-железо из оксалатно-аммонийных электролитов. Установлено, что при электроосаждении цинка из оксалатно-аммонийного электролита на поляризационных кривых присутствуют площадки предельного тока, имеющего диффузионную природу. Подтверждением диффузионного характера ограничений процесса катодного осаждения цинка служат величины эффективной энергии активации, определенные температурно-кинетическим методом, которые составляют 13-15 кДж/моль. С ростом температуры предельная плотность тока диффузионного процесса возрастает с 1 до 1.5 А/дм², а поляризация уменьшается. Электроосаждение железа из оксалатно-аммонийных электролитов происходит без диффузионных ограничений. Повышение температуры от 25 до 70°C приводит к смещению потенциала осаждения железа в область более положительных значений. Поляризационные кривые, характеризующие совместное электроосаждение цинка и железа, занимают промежуточное положение между поляризационными кривыми для индивидуальных металлов. Уменьшение концентрации цинка в оксалатно-аммонийном электролите приводит к незначительному снижению катодной поляризации при осаждении сплавов.

Результаты, полученные методом циклической вольтамперометрии, свидетельствуют о том, что покрытия, осажденные за время катодной поляризации, достаточно легко растворяются во время анодного полуцикла. На анодных ветвях кривых наблюдаются два максимума тока, высота которых снижается при уменьшении содержания ионов цинка в растворе. В случае электролита, содержащего максимальное количество железа, анодный пик в области потенциалов от -950 до -900 мВ отсутствует. Это связано с тем, что по мере увеличения концентрации ионов железа в растворе возрастает его содержание в покрытии, вследствие чего усиливается склонность сплава к пассивации. Установлено, что при увеличении концентрации сульфата железа в электролите с 10 до 20 г/л его содержание в покрытии возрастает от 1,2 до 9,7 ат. %.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения оксалатно-аммонийных электролитов для электроосаждения сплавов цинк-железо. Легирование цинка железом облегчает пассивацию покрытий.

Исследование выполнено в рамках государственного задания на выполнение НИР.

Тема № FZZW-2020-0010.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

LONG-TERM EIS CORROSION OF OXIDE LAYERS FORMED BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION ON Mg-2.2Nd-0.6Zr-0.4Zn ALLOY

Cheretaeva A.O.

Togliatti State University, Togliatti, Russian Federation
a.cheretaeva@tltsu.ru

The low corrosion resistance of magnesium alloys is the main factor hindering their distribution as structural materials. Plasma-electrolytic oxidation (PEO) is a technology of the surface modification of valve metals and alloys, which makes it possible to form ceramic oxide layers with high anti-corrosion properties. However, the tendency of the barrier properties, estimated to the charge transfer resistance through the oxide layer, at the initial moment of immersion and after a long exposure can differ sharply.

This work is aimed to study the anticorrosion properties of oxide layers formed by PEO on magnesium alloy Mg-2.2Nd-0.6Zr-0.4Zn and to evaluate their degradation in the corrosive medium after prolonged exposure.

PEO of the magnesium alloy is carried out in an alkaline electrolyte based on KOH, Na₂HPO₄·12H₂O, NaF and NaAlO₂ for 600 s at the current density of 10.0±0.5 A dm⁻² and AC frequencies 50, 250 and 1000 Hz. The anticorrosion properties of oxide layers were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using 3.5 wt.% NaCl solution under different time of immersion at open circuit potential with AC amplitude of 10 mV RMS sinusoidal perturbations over the frequency range from 300 kHz to 0.01 Hz.

After 1 hour of immersion two well-defined time constants are detected in all Bode plots at low and high frequencies. The time constant at high frequency (10⁴ Hz) relates to the outer layer, while the time constant at lower frequencies (10 Hz) can be assigned to the response of the intact inner (barrier) layer. After 7 and 14 days, the outer layer is fully penetrated by solution and the corrosive Cl⁻ ions filling the defects, such as open pores, cracks and discharge channels. From that moment, the outer layer contributes nearly nothing to the high frequency impedance. PEO coatings formed at the highest frequency (1000 Hz) have the maximum charge transfer resistance through the barrier layer at the initial moment of immersion (~ 2.8 MΩ cm²), but this samples demonstrate a faster degradation rate in the next 7 and 14 days compared to 250 Hz PEO coatings (table 1).

Table 1. Results of EIS tests for oxide layers up to 14 days of immersion in corrosive medium

f , Hz	R_{out} , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	CPE_{out}		R_{in} , $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$	CPE_{in}	
		Q_{out} , $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_{out}		Q_{in} , $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$	n_{in}
<i>1 hour</i>						
50	3.44 ± 1.47	$(9.2 \pm 4.1) \cdot 10^{-7}$	0.69 ± 0.04	12.1 ± 7.0	$(2.0 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$	0.75 ± 0.07
250	2.62 ± 1.86	$(1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	0.84 ± 0.02	2240 ± 290	$(7.6 \pm 3.3) \cdot 10^{-8}$	0.89 ± 0.07
1000	5.17 ± 3.66	$(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-7}$	0.97 ± 0.03	2780 ± 980	$(8.7 \pm 3.7) \cdot 10^{-8}$	0.79 ± 0.04
<i>7 days</i>						
50	0.23 ± 0.06	$(2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$	0.68 ± 0.01	7.4 ± 1.1	$(11 \pm 2.2) \cdot 10^{-6}$	0.71 ± 0.01
250	1.21 ± 0.11	$(9.3 \pm 2.5) \cdot 10^{-7}$	0.73 ± 0.02	390 ± 214	$(5.9 \pm 1.2) \cdot 10^{-7}$	0.92 ± 0.01
1000	0.28 ± 0.04	$(2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-6}$	0.69 ± 0.04	95.3 ± 53.2	$(3.1 \pm 0.7) \cdot 10^{-6}$	0.91 ± 0.01
<i>14 days</i>						
50	0.73 ± 0.27	$(3.6 \pm 1.4) \cdot 10^{-5}$	0.44 ± 0.04	13.2 ± 4.1	$(4.5 \pm 2.9) \cdot 10^{-6}$	0.80 ± 0.05
250	1.11 ± 0.47	$(1.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	0.67 ± 0.03	172 ± 191	$(2.9 \pm 2.4) \cdot 10^{-6}$	0.77 ± 0.12
1000	0.55 ± 0.15	$(1.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	0.50 ± 0.01	23.4 ± 10.2	$(3.2 \pm 1.1) \cdot 10^{-6}$	0.86 ± 0.04

The work was supported by Russian Science Foundation, grant N 20-79-10262.

MECHANISM OF OXYGEN ELECTRO REDUCTION ON POLY-AMINOPHENYLPORPHIRIN FILMS

Vikol L.K., Filimonova Yu.A., Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I.

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
smk@isc-ras.ru

The oxygen reduction reaction are very important in wildlife, as well as in promising electrochemical technologies, including fuel cells and metal-air batteries, electrochemical synthesis of various compounds and their safe disposal. The high cost of commercial catalysts based on noble metals leads to attempts to create alternative catalytic systems that combine high selectivity (two-electron or four-electron process mechanism) and process efficiency with relatively low cost and environmental safety of the catalyst. The materials based on the macroheterocyclic compounds are attractive for the solving of this problem [1].

In this work, the film materials based on aminophenylporphyrins were formed by superoxide-assisted electrochemical deposition [2] on glassy carbon electrodes under potentiodynamic conditions. The electro catalytic properties of the obtained polyporphyrin film catalysts were carried out using a rotating disk electrode in an oxygen-saturated aqueous solution of potassium hydroxide. The values of the effective electron transfer number (n_{eff}) and the kinetic current density were calculated from the Kautetsky-Levich equation (1):

$$J^{-1} = J_k^{-1} + J_{\text{lev}}^{-1} \quad (1),$$

where J is the current density; J_k - kinetic current density; J_{lev} - the Levich current density (2).

$$J_{\text{lev}} = 0.62nFC_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} = B\omega^{1/2} \quad (2),$$

where n is the effective electron transfer number; F is the Faraday constant; C_{O_2} is the concentration of dissolved oxygen; D_{O_2} is the oxygen diffusion coefficient; ω is the angular rotation rate of the electrode (rad/s); ν is the kinematic viscosity of water solution.

The obtained n_{eff} values were shown a two-electron oxygen reduction mechanism both for glassy carbon and for aminophenyl porphyrin films. At the high overpotentials, the value of n_{eff} increases, which indicates an insignificant contribution of the four-electron mechanism to the total current of the oxygen electroreduction reaction under these conditions. The catalytic activity of polyaminoporphyrin films is confirmed with a shift in the oxygen electro reduction wave (compared to glassy carbon), a decrease in the Tafel slope, and an increase in the kinetic current density.

References:

1. Li X., Lei H., Xie L. et al. // Acc. Chem. Res. 2022. V. 55. P. 878.
2. Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. // Electrochim. Acta. 2018. V. 292. P. 256.

The work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-23-00868.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА МАССЫ И ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ САЛЕНОВОГО ТИПА.

Алексеева Е.В.¹, Ершов В.А.¹, Новоселова Ю.В.¹, Левин О.В.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет
alekseeva_ev@yahoo.com

В настоящее время аккумуляторы являются одними из основных источников тока для портативной электроники и электромобилей. Современные аккумуляторы стабильны как при комнатной температуре, так и при температурах до +60° С. Однако, при отрицательных температурах все типы коммерчески доступных аккумуляторов резко теряют как энергию, так и мощность. В настоящее время для создания низкотемпературных аккумуляторов, в основном, используют электролиты с низкой температурой замерзания и пористые наноструктурированные активные материалы, что позволяет добиться ускорения кинетики транспорта заряда. Альтернативным решением данной задачи может замена неорганических катодных материалов на органические.

Для новых перспективных материалов такого типа лимитирующая стадия процесса переноса массы и заряда при низких температурах до сих пор не определена. В данной работе были изучены полимер-модифицированные электроды низкотемпературных аккумуляторов на основе тонких плёнок комплексов никеля с лигандом саленового типа в безводных электролитах. Был изучен перенос массы перенос массы и заряда в модифицированных электродах при температурах до -40°С в электролитах различного состава. По результатам полученных экспериментальных данных была определена лимитирующая стадия переноса заряда при отрицательных температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект #[20-03-00746](#) и с использованием оборудования ресурсных центров "Междисциплинарный ресурсный центр по направлению Нанотехнологии" и "Физические методы исследования поверхности" Научного Парка Санкт-Петербургского Государственного Университета.

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ag-Pd В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Бочарникова М.Ю., Белянская И.А., Грушевская С.Н., Козадеров О.А., Введенский А.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

nesterovamarija18@gmail.com

Оксидные пленки находят практическое применение в современных полупроводниковых технологиях, в катализе и электрокатализе, а также в процессах фотоэлектрохимического разложения воды. Область применения оксидов определяется набором их структурно-зависимых свойств, которые обусловлены способом и условиями их получения. Цель работы – с привлечением фотоэлектрохимических методов определить свойства оксида Ag(I), анодно образованного на сплавах системы Ag-Pd в щелочной среде.

Анодное образование оксида Ag(I) осуществлялось в деаэрированном 0,1 М КОН при потенциалах E (таблица) с синхронной регистрацией тока поляризации и фототока. Для генерации фототока образец освещали в импульсном режиме сверхярким светодиодом с длиной волны $\lambda = 470$ нм при интенсивности облучения $\Phi_0 = 2,17 \cdot 10^{14}$ фотон/с·см².

E , В	Сплав	i_{ph}^{max} , мкА/см ²	$\alpha \cdot 10^{-5}$, см ⁻¹	W , нм	$N_D \cdot 10^{-16}$, см ⁻³	L_D , нм
0,60	Ag5Pd	0,80	13,98	16,47	96,93	3,59
0,65	Ag10Pd	1,13	13,50	17,06	107,13	3,42
0,68	Ag15Pd	1,11	1,11	207,93	0,79	39,84
0,72	Ag20Pd	0,79	1,38	167,46	1,35	30,40
0,76	Ag30Pd	0,53	2,17	106,06	3,72	18,34

Таблица.
Свойства оксида
Ag(I), анодно
сформированного
на сплавах системы
Ag-Pd

Практически сразу после включения анодной поляризации Ag,Pd-сплавов генерируется анодный фототок, свидетельствующий о появлении на поверхности электродов полупроводниковой оксидной фазы с n-типом проводимости. Такой тип проводимости обусловлен преобладанием донорных дефектов структуры, связанных с избыточными атомами серебра и недостатком атомов кислорода в кристаллической решетке оксида. Амплитуда фототока увеличивается во времени, стремясь к достижению некоторого стационарного уровня, что характерно для тонких полупроводниковых пленок, толщина которых не превышает область пространственного заряда [1]. Обработка зависимости фототока от толщины оксидной пленки по соответствующей математической модели позволяет оценить некоторые структурные и оптические свойства оксида Ag(I) (таблица).

Для сплавов с относительно малым содержанием палладия (до 10 ат.%) свойственно образование полупроводниковых оксидных пленок с высокими значениями коэффициента поглощения света α и концентрации донорных дефектов N_D . Соответственно, ширина области пространственного заряда W и дебаевская длина экранирования L_D для этих сплавов невысоки. На сплавах с относительно высоким содержанием палладия (от 15 до 30 ат.%) образуются оксидные пленки с относительно низкой концентрацией донорных дефектов, и как следствие, меньшими значениями коэффициента оптического поглощения. Максимальные значения фототока, способные характеризовать оксид как эффективный фотокатализатор в реакции разложения воды, регистрируются на сплавах, содержащих 10 и 15 ат.% Pd. Учитывая требования к уровню дефектов структуры материала фотокатализатора, можно предположить, что более высокая каталитическая эффективность характерна для оксида, анодно сформированного на сплаве Ag15Pd.

Литература:

1. Введенский А.В., Грушевская С.Н., Кудряшов Д.А., Ганжа С.В. Тонкие оксидные пленки на металлах и сплавах. Воронеж: Научная книга, 2016. 296 с.

РЕАКЦИЯ ТИОЛ-ДИСУЛЬФИДНОГО ОБМЕНА В СИНТЕЗЕ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИСУЛЬФИДОВ В ПРИСУТСТВИИ РЕДОКС-ПАРЫ IMQ/IMQH₂

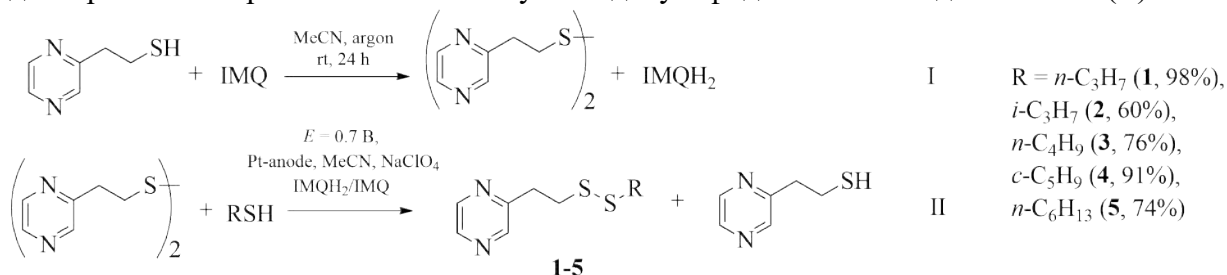
Бурмистрова Д.А., Галустян А., И.В. Смолянинов, Н.Т. Берберова

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

burmistrova.da@gmail.com

Возрастающий интерес к новым селективным методам синтеза несимметричных дисульфидов обусловлен способностью данных соединений к проявлению уникальных фармакологических и физико-химических свойств [1]. Ранее нами было предложено применение одноэлектронных окислителей – замещенных *o*-(имино-)бензохинонов в качестве органокатализаторов окисления тиолов [2,3], а также редокс-активация трисульфидов для генерирования S-S фрагмента [4] в синтезе несимметричных дисульфидов.

В настоящей работе изучено сочетание двух подходов к активации тиолов в присутствии редокс-пары 2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2,6-ди-*изо*-пропилфенилимино)хинон/2,4-ди-*трет*-бутил-6-(2,6-ди-*изо*-пропилфениламино)фенол (IMQ/IMQH₂): прямой – химической и косвенной – электрохимической для получения несимметричных дисульфидов **1–5** с пиазинэтильным (PyrEt) и алифатическим заместителями при атоме серы. На первой стадии окисление PyrEtSH *o*-иминохиноном IMQ в MeCN приводит к образованию гомодимера (PyrEtS)₂ с выходом 49% (I). На второй – образующаяся восстановленная форма окислителя IMQH₂ выступает в роли медиатора окисления ($E = 0.7$ В, Pt-анод, 4 ч), вводимого в реакционную среду алифатического тиола (RSH), и промотирует реакцию тиол-дисульфидного обмена с генерированным на первом этапе дисульфидом. В ходе медиаторного электросинтеза были получены дисульфиды **1–5** с выходом 60-98% (II).



Максимальный выход несимметричного дисульфида был достигнут в реакции с пропантиолом-1 (98%). В случае бутантиола-1 и гексантиола-1 с увеличением длины алифатической цепи фиксируется снижение выхода целевого продукта до 74-76%. В реакции с пропантиолом-2 выход несимметричного дисульфида составил 60%. Предложенный комбинированный подход позволил получить с высокой селективностью (95-98%) целевые продукты в присутствии редокс-медиатора за счёт участия в образовании несимметричных дисульфидов гомодимера (PyrEtS)₂.

1. J. Guo, J. Zha, T. Zhang, C.-H. Ding, Q. Tan, B. Xu // Org. Lett. 2022. V. 23. P. 3167.
2. Бурмистрова Д.А., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2020. №5. С. 990.
3. Burmistrova D.A., Galustyan A., Smolyaninov I.V., Berberova N.T. // J. Electrochem. Soc. 2021. V. 168. P. 055501.
4. Бурмистрова Д.А., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. // Электрохимия. 2020. Т. 56. № 4. С. 356.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ (МК-2488.2022.1.3).

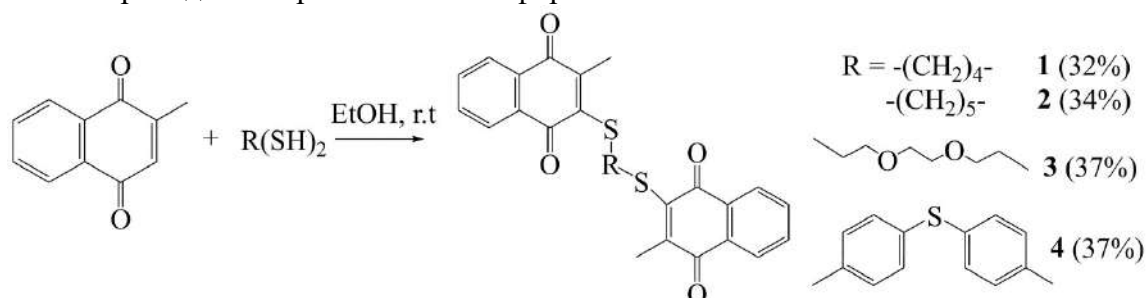
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИС-НАФТОХИНОН ТИОЭФИРОВ

Бурмистрова Д.А., И.В. Смолянинов, Н.Т. Берберова

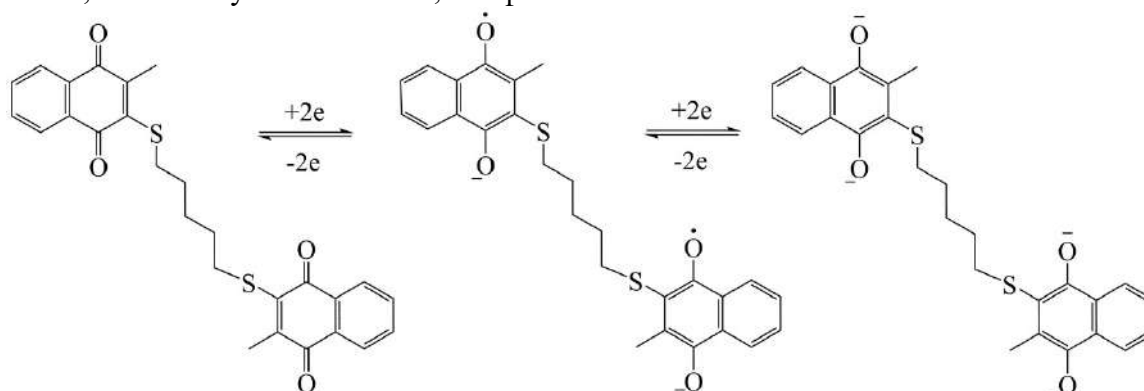
Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

burmistrova.da@gmail.com

Тиоэфиры на основе нафтохинонов привлекают внимание исследователей ввиду проявления широкого спектра биологической активности, включающей антибактериальную и противоопухолевую. Наряду с выраженными фармакологическими свойствами производные нафтохинона применяются для разработки систем хранения и передачи электрохимической энергии, а также при создании органических электродных материалов. Взаимодействие 2-метил-1,4-нафтохинона с дитиолами в этаноле при соотношении реагентов 1:1 приводит к образованию тиоэфиров **1-4**.



Синтезированные соединения содержат несколько редокс-активных фрагментов и, соответственно, проявляют различную электрохимическую активность. Электрохимическое восстановление соединений **1-3** протекает в две последовательные обратимые стадии окисления, как и в случае 2-метил-1,4-нафтохинона.



Для соединений **1** и **2** введение атома серы в нафтохиноновый фрагмент благоприятствует незначительному смещению значений $E_{1/2}^{red1}$ в анодную область по сравнению с исходным нафтохиноном – 1,4-NQ. Наличие тиоэфирного линкера в **1-3** приводит появлению электрохимической активности в анодной области: на ЦВА наблюдается один многоэлектронный необратимый пик окисления, характеризующий окисление тиоэфирной группы. В случае соединения **4** изменение строения линкера приводит к расщеплению каждой двухэлектронной стадии восстановления на два одноэлектронных процесса. Для соединения **4** в анодной области наблюдается квазиобратимый одноэлектронный пик окисления (1.50 В), предполагающий образование нестабильного сероцентрированного катион-радикала.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00118).

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА АНОДНО-МОДИФИЦИРОВАННОМ СПЛАВЕ Cu15Pd

Вдовенков Ф.А., Бедова Е.В., Козадеров О.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

ok@chem.vsu.ru

Электрохимические системы преобразования и хранения энергии, такие как аккумуляторы, топливные элементы, суперконденсаторы находят широкое применение на практике. Эффективность работы топливного элемента сильно зависит от применяемых в нём катализаторов. Метод селективного растворения (СР) сплавов является перспективным способом получения высокопористых металлических материалов для электродов химических источников тока. Избирательная коррозия сплавов позволяет контролировать морфологию поверхности, химический состав и электрокаталитическую активность сплава, варьируя режимы модификации.

Цель работы заключалась в установлении влияния предварительного селективного растворения медно-палладиевого сплава на его электрокаталитическую активность в отношении анодного окисления муравьиной кислоты.

Методом поляризационных кривых проведена оценка значения критического потенциала развития поверхности сплава Cu15Pd при его селективном растворении в подкисленном сульфатном водном растворе (0,05 М Na₂SO₄ + 0,005 М CuSO₄ + 0,0005 М H₂SO₄), который составил $E_{cr} = 575 \pm 10$ мВ (ст.в.э.).

Для определения механизма процесса фазообразования палладия, возможного только при закритических условиях анодной поляризации, использовали данные хроноамперометрических исследований, полученные при потенциалах $E > E_{cr}$. Разделением потоков селективного растворения меди в диффузионном режиме и фазовой перегруппировки палладия в режиме гетерогенной нуклеации найдена скорость парциальных процессов ионизации меди и фазового превращения палладия. Подтверждён твердофазно-диффузионный характер процесса СР меди. Установлено, что формирование новой фазы палладия протекает в режиме мгновенной активации центров нуклеации в условиях диффузионно-контролируемого роста 3D-зародыша.

Электрохимическое окисление муравьиной кислоты проводили в потенциостатических условиях в растворе 1 М НСООН + 0,05 Н₂SO₄ на сплаве Cu15Pd, подвергнутом предварительной анодной модификации (селективному растворению меди) при разных электродных потенциалах и различных значениях пропущенного при растворении электрического заряда. Независимо от режима модификации начальные участки кривых спада тока электроокисления линейризуются в координатах $i-t^{1/2}$. Это свидетельствует о смешанно-кинетическом контроле со стороны объемной диффузии и некоторой предшествующей химической стадии (например, диссоциативной хемосорбции молекулы муравьиной кислоты с образованием адсорбированного водорода).

По значениям кинетических токов $i(0)$, найденных для разных анодных потенциалов электроокисления экстраполяцией линейных участков $i, t^{1/2}$ -хроноамперограмм на $t = 0$, построены полулогарифмические $E, \lg i(0)$ -зависимости, характеризующиеся отклонением от линейности при больших потенциалах электроокисления, вероятно, из-за выхода на предельное значение тока химической реакции. Исправленные на предельный ток тафелевы зависимости линейны с наклоном 120 мВ как для палладия, так и для анодно-модифицированного медно-палладиевого сплава. Найдено, что скорость электроокисления НСООН на анодно-модифицированном сплаве возрастает с потенциалом и зарядом СР и принимает значения в несколько раз выше, чем на палладии, причем даже с поправкой на развитие электродной поверхности в ходе СР сплава.

СОДОПИРОВАНИЕ ПЕРОВСКИТА LaScO_3 : СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Галишева А.О.^{1,2}, Белова К.Г.^{1,2}, Егорова А.В.^{1,2}, Тарасова Н.А.^{1,2}, Анимца И.Е.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

a.o.galisheva@urfu.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой электрохимические устройства, преобразующие химическую энергию реакции между топливом и окислителем непосредственно в электричество и тепло. Использование H_2 в качестве энергоносителя в ТОТЭ является более эффективным и экологически безопасным способом, чем традиционное сжигание углеродосодержащего топлива. Твердооксидные топливные элементы также могут работать в качестве электролизера для расщепления воды и производства водорода с помощью электроэнергии. Именно благодаря своей способности использовать и производить водород ТОТЭ будут играть важную роль в переходе к водородной энергетике.

Для улучшения рабочих параметров ТОТЭ и снижения их рабочей температуры интенсивно развиваются материаловедческие исследования; тем не менее соединения со структурой перовскита или родственной перовскиту остаются наиболее широко изучаемыми объектами. Эти соединения могут проявлять высокую ионную (O^{2-} или H^+) проводимость, поскольку они могут адаптироваться к дефициту кислорода $\text{ABO}_{3-\delta}$.

Модифицированный перовскит LaScO_3 обладает высокой кислородно-ионной и протонной проводимостями. В сухой атмосфере акцепторнодопированный скандат представляет собой смешанный кислородно-ионный и дырочный проводник. В атмосфере с высоким давлением водяного пара общая проводимость увеличивается с ростом парциального давления воды за счет появления протонного вклада. Протонные дефекты возникают в результате включения молекул воды в кислородные вакансии и образования ОН-групп. Дальнейшая модификация этой фазы путем содопирования в обе катионные подрешетки может открыть путь к созданию спектра новых проводников.

В представленной работе проведены исследования кристаллической структуры, проводимости и поглощении воды для ряда новых твердых растворов на основе скандата лантана. В настоящей работе проведено гетеро-и изовалентное содопирование катионных подрешеток LaScO_3 ионами. Исследована возможность их синтеза по стандартной керамической технологии, описана структура полученных сложных оксидов. Методами ТГ-ДСК-МС исследованы процессы гидратации, методом электрохимического импеданса в широком диапазоне частот и температур – электрические свойства. Выявлено влияние допирования на транспортные свойства, определены наиболее перспективные пути содопирования.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА Nd-ДОПИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОСКИТОВ НА ОСНОВЕ BaLaInO₄

Галишева А.О.^{1,2}, Черемисина П.В.², Абакумова Е.В.², Федорова И.С.², Давлетбаев К.Г.²,
Тарасова Н.А.^{1,2}, Анимица И.Е.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

a.o.galisheva@urfu.ru

Развитие такой актуальной и высокотехнологичной отрасли, как водородная энергетика, включает в себя, в том числе, разработку и создание различных электрохимических устройств. Среди них особое место занимают топливные элементы, для работы которых необходимо создание новых материалов, характеризующихся комплексом функциональных свойств. Сложные оксиды, обладающие высокими значениями ионной (O²⁻, H⁺) проводимости, могут быть использованы в качестве материала электролита твердооксидных топливных элементов. При этом использование протонпроводящих сложных оксидов имеет ряд преимуществ, таких как понижение рабочих температур (до 300–500 °С) и увеличение эффективности.

Широко известные протонпроводящие сложные оксиды характеризуются структурой перовскита или производной от нее. В качестве представителя нового класса протонных проводников недавно была описана фаза BaLaInO₄ со структурой Раддлесдена-Поппера. Было показано, что акцепторное и донорное допирование катионных подрешеток приводит к росту кислородно-ионной и протонной проводимости вплоть до ~ 1.5 порядка величины. Однако, эти типы допирования сопровождаются изменением как геометрических размеров элементарных ячеек, так и концентрации кислородных дефектов. Соответственно, выявить эффекты влияния двух различных факторов (геометрического и концентрации дефектов) не представляется возможным. Исходя из этого, проведение изовалентного замещения катионной подрешетки BaLaInO₄ представляет научный интерес с целью более детального изучения протонного переноса в блочно-слоевых структурах.

В настоящей работе проведено изовалентное допирование La-подрешетки BaLaInO₄ ионами Nd³⁺. Исследована структура полученных сложных оксидов, процессы гидратации и протонный транспорт, обсуждено влияние допирования на транспортные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 22-79-10003)

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ

Денисова А.Г., Данилов В.А.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

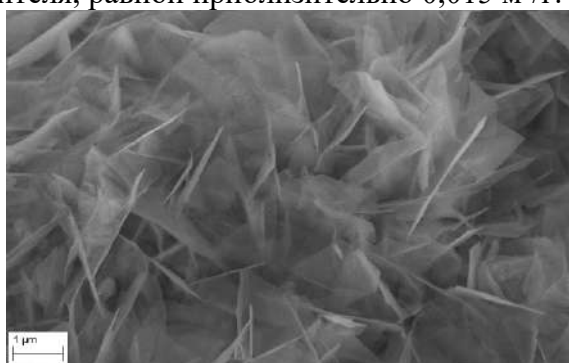
aliona.denisova.tlt@gmail.com

Ряд эксплуатационных характеристик изделий определяется свойствами их поверхности. При этом для решения материаловедческих задач, например, для повышения сопротивления детали к истиранию, требуется, чтобы на поверхности было меньше «неровностей», тогда как для области химии, в частности при каталитических процессах, наоборот, необходимо, чтобы поверхность была развита, а сам катализатор имел высокую удельную площадь поверхности. Среди нанесённых катализаторов интерес представляют целнометаллические, в которых в качестве носителя используется металлическая сетка. Однако металлическая сетка имеет малую удельную поверхность, поэтому требуется нанесение такого каталитически активного покрытия, которое имело бы достаточно развитую поверхность.

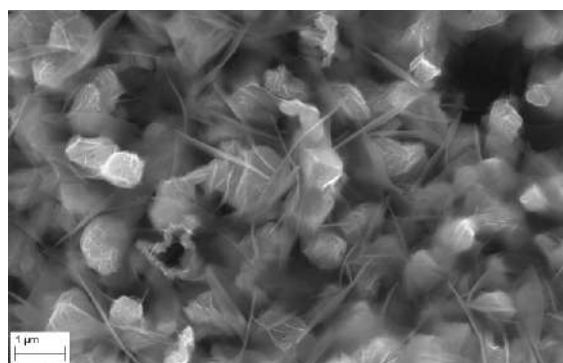
Данная работа посвящена получению электролитических цинковых покрытий, обладающих развитой поверхностью и наноразмерной структурой.

Электроосаждение цинковых покрытий на металлический носитель проводили в двух типах водных электролитов, содержащих $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (электролит №1) и $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (электролит №2), при гальваностатическом режиме в течение 10 – 20 минут при комнатной температуре с использованием потенциостата-гальваностата Elins P-150J. Измерение удельной площади поверхности проводили методом низкотемпературной газовой адсорбции на приборе Thermo Scientific Surfer с расчетами по методу БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера).

Поверхность всех полученных образцов представляет собой равномерное покрытие толщиной около 8 – 12 мкм, состоящее из нанопластинок цинка толщиной 20 – 50 нм (Рис.). Существенным отличием в морфологии покрытий, можно выделить наличие шарообразных частиц размером 200 – 500 нм на образцах, полученных из электролита №2, тогда как поверхность покрытий, полученных из электролита №1, представлена только в виде наноразмерных пластинок. Удельная площадь поверхности полученных покрытий составила 17 – 23 м²/г, что на 3 порядка выше удельной площади поверхности исходного металлического носителя, равной приблизительно 0,015 м²/г.



а



б

Рис. Морфология поверхности цинковых электролитических покрытий, полученных из растворов электролитов №1 (а) и №2 (б)

Можно предположить, что именно наличие наноразмерных пластинок на поверхности полученных покрытий позволило достичь высоких значений (в случае металлических покрытий) удельной площади поверхности, что является одним из необходимых условий для осуществления каталитических процессов.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТ КОМПОЗИЦИИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ НА СТРУКТУРУ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СЛОЕВ, ФОРМИРУЕМЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ НА СИЛУМИНЕ АК12

Денисова А.Г., Чертаева А.О., Шафеев М.Р., Полунин А.В., Криштал М.М.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

aliona.denisova.tlt@gmail.com

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) является современным методом обработки, который позволяет получать многофункциональные оксидные слои на поверхности вентиляльных металлов и их сплавов. Состав электролита, используемого при ПЭО, является одним из определяющих факторов, от которого напрямую зависят качество и свойства сформированного оксидного слоя. В последние годы широко исследуется возможность введения в электролит различных нерастворимых частиц в нано- и микроразмерном диапазоне, что способствует изменению ряда характеристик оксидных слоёв, таких как толщина, пористость, а также износостойкость и коррозионная стойкость. Для регулирования и обеспечения требуемого комплекса свойств получаемых оксидных слоёв интерес представляет модификация электролита путем добавления не только одного типа наночастиц (НЧ), а композиции из двух (или более) различных типов НЧ.

Данная работа посвящена исследованию влияния добавки в электролит композиции двух порошков кремнийсодержащих НЧ (SiO_2 и Si_3N_4) на структуру и антикоррозионные свойства оксидных слоёв, формируемых ПЭО на сплаве АК12оч.

Оксидные слои на силумине получали в щелочно-фосфатно-алюминатном электролите (базовый электролит), в который дополнительно вводили композицию (смесь) НЧ диоксида кремния (SiO_2 , средний размер частиц 101 нм) и нитрида кремния (Si_3N_4 , средний размер частиц 94 нм) при различном их долевом соотношении в смеси $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$: 0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20 и 100/0 масс.% при постоянной суммарной концентрации 1,0 г/л. ПЭО проводили при плотности тока (27 ± 1) А/дм², частоте импульсов 200 Гц, соотношении катодного и анодного действующих токов полупериодов равном 1,0 в течение 120 минут. Исследовали структуру, толщину, элементный и фазовый состав оксидных слоёв. Коррозионную стойкость оценивали методами потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии в 3,5 масс.% NaCl при комнатной температуре.

Установлено, что оксидный слой, полученный в базовом электролите, обладает удовлетворительной сплошностью и средней толщиной около 60 мкм. Введение в электролит 1 г/л порошка НЧ Si_3N_4 приводит к ухудшению структуры слоя – возрастают пористость, размер пор, а также появляется сильное расслоение внешней и внутренней зоны оксидного слоя. Однако введение в электролит смеси НЧ, где 20 масс.% составляет SiO_2 , приводит к значительному уменьшению пористости и трещиноватости слоя. Дальнейшее увеличение доли НЧ SiO_2 в смеси, добавляемой в электролит, также снижает пористость и улучшает сплошность слоя. Добавка 1 г/л композиции НЧ $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ в электролит приводит к увеличению толщины оксидных слоёв на 10 – 20 мкм относительно базового слоя (Рис. 1).

С увеличением доли НЧ SiO_2 в смеси, добавляемой в электролит, повышается содержание кремния в оксидном слое с 5,2 масс.% (базовый слой) до 17,0 масс.% (добавка 1 г/л НЧ SiO_2), в то время как добавка 1 г/л НЧ Si_3N_4 повышает содержание кремния в слое всего до 6,3 масс.%. Основными фазами оксидных слоёв, полученных без и с добавлением НЧ, являются $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (муллит), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для оксидных слоёв, сформированных в электролите с добавкой НЧ Si_3N_4 , характерно наличие фазы Si_3N_4 (ньерит).

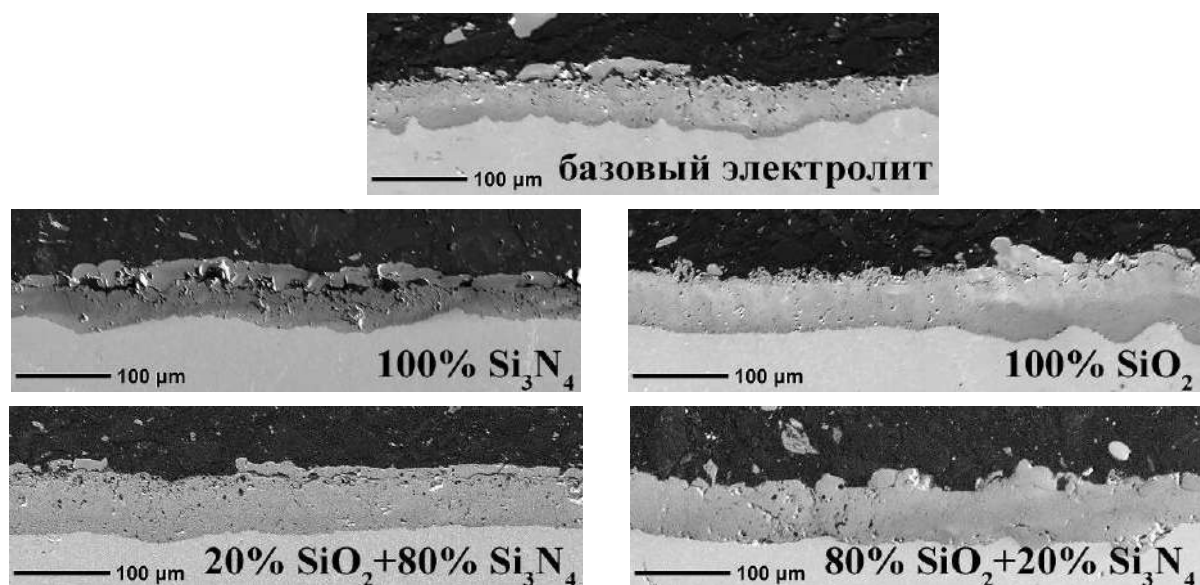


Рис. 1 Структуры оксидных слоёв, полученных при ПЭО из базового электролита (без наночастиц) и при различных массовых долях наночастиц SiO_2 и Si_3N_4 (масс.%) в смеси

Добавка в электролит композиции НЧ $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ при их суммарной концентрации 1 г/л способствует улучшению антикоррозионных свойств полученных оксидных слоёв. Плотность тока коррозии (i_{corr}) базового оксидного слоя (полученного без добавления НЧ в электролит) снижается относительно исходного сплава на 2 порядка, с 510 до 1,60 нА/см². Добавка в электролит композиции $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ с 60, 80 и 100 масс.% НЧ Si_3N_4 приводит к уменьшению i_{corr} исследуемых образцов ещё в 2,8 – 4,4 раза (до 0,36 – 0,58 нА/см²). Потенциалы коррозии (E_{corr}) образцов, полученных в электролите с добавлением композиции НЧ, на 50 – 200 мВ положительнее E_{corr} для образцов из базового электролита (Рис. 2).

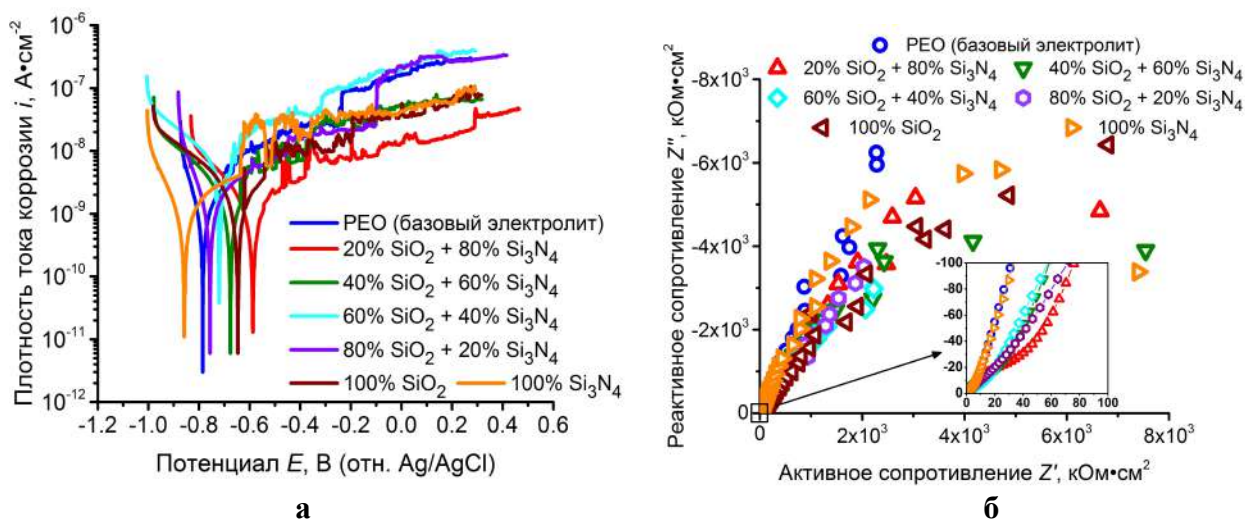


Рис. 2 Кривые Тафеля (а) и Найквиста (б) оксидных слоёв, полученных при ПЭО из электролита без добавления наночастиц и с композициями наночастиц SiO_2 и Si_3N_4

Высокие значения модуля импеданса также характерны для образцов, полученных при доле Si_3N_4 в смеси 60, 80 и 100 масс.%, и составляют, в среднем, 9,31, 7,71 и 7,87 МОм·см² соответственно. При этом уменьшается сопротивление внешней зоны оксидного слоя (R_{out}), но увеличивается сопротивление переноса заряда через внутренний барьерный слой (R_{in}).

Работа выполнена при поддержке Российского Научного фонда,
проект № 21-19-00656.

ИОННЫЙ СОСТАВ АММИАЧНО-ГЛИЦИНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ

Дюмина В.С., Тинаева А.Е., Козадеров О.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

ok@chem.vsu.ru

Гальванические покрытия сплавами системы цинк-никель применяются для защиты металлических конструкций от коррозии. Актуальной задачей при получении покрытий с заданным составом и свойствами является установление характера распределения компонентов электролита осаждения в зависимости от pH и наличия комплексообразующих добавок. Цель работы - рассчитать относительное содержание ионных форм цинка и никеля в аммиачно-хлоридных растворах с добавлением глицина разной концентрации.

Определение равновесных концентраций компонентов проводили в компьютерной программе HySS2009 [1] в интервале изменения pH от 2,0 до 12,0. Составы исследуемых растворов: 0,04 М $\text{ZnCl}_2 + x$ М Gly (Gly = $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$); 0,08 М $\text{NiCl}_2 + x$ М Gly; 0,04 М $\text{ZnCl}_2 + 2,00$ М $\text{NH}_4\text{Cl} + x$ М Gly; 0,08 М $\text{NiCl}_2 + 2,00$ М $\text{NH}_4\text{Cl} + x$ М Gly; 0,04 М $\text{ZnCl}_2 + 0,08$ М $\text{NiCl}_2 + x$ М Gly; 0,04 М $\text{ZnCl}_2 + 0,08$ М $\text{NiCl}_2 + 2,00$ М $\text{NH}_4\text{Cl} + x$ М Gly ($x = 0,01 - 0,3$ М).

Общий анализ ионного состава аммиачно-хлоридных растворов осаждения никеля и цинка в присутствии глицина показал, что стабильность комплексов возрастает в ряду «хлоридные комплексы < аммиакатные комплексы < гидроксидные комплексы < глицинатные комплексы».

В кислой среде при $\text{pH} < 3$ состав не зависит от наличия глицина в растворе, основной формой являются простые ионы цинка или никеля. С увеличением концентрации глицина заметно растет доля глицинатных комплексов металлов, и уменьшается доля гидроксокомплексов до их почти полного исчезновения. Особенностью индивидуальных растворов NiCl_2 является присутствие хлоридных комплексов в заметных количествах даже при относительно больших концентрациях глицина.

С ростом pH доля глицинатных комплексов увеличивается, причем чем более щелочной является среда, тем больше глицина входит в состав комплекса. Это можно объяснить тем, что с ростом числа лигандов константа устойчивости глицинатных комплексов увеличивается.

Для систем, характеризующихся совместным присутствием ионов никеля и цинка, при $\text{pH} > 9$ и концентрации глицина менее 0,08 М в системе преобладают гидроксокомплексы. По сравнению с индивидуальными растворами хлоридов металлов доли глицинатных комплексов никеля и цинка увеличиваются в щелочной области, что может свидетельствовать о взаимном влиянии ионов цинка и никеля, которое растёт по мере увеличения концентрации глицина.

При введении хлорида аммония вид диаграмм распределения существенно меняется, что проявляется в полном отсутствии малоустойчивых хлоридных, а также гидроксокомплексов. В растворе с ионами никеля хлоридные комплексы также не обнаруживаются, а состав аммиакатных комплексов является более разнообразным: в заметном количестве присутствуют четырех-, пяти- и шестилигандные комплексы ионов никеля с аммиаком.

При совместном присутствии ионов обоих металлов в растворе с добавлением хлорида аммония ионный состав раствора в кислой и нейтральной области pH практически не изменяется: цинк и никель представлены аммиакатными комплексами. В щелочной области также в достаточном количестве появляется устойчивый $\text{Ni}(\text{Gly})_3^-$. В отличие от индивидуального раствора ZnCl_2 , его глицинатные комплексы в присутствии никеля не образуются в заметном количестве даже в сильнощелочной среде.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДГОТОВКИ АБС-ПЛАСТИКОВ ПЕРЕД СЕРЕБРЕНИЕМ

Ершова Т.В., Зараева К.И.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
tanya.ersh@yandex.ru*

Металлизированные пластмассы, сочетая в себе особенности металла и пластика, приобретают уникальные свойства, которые обеспечивают их широкое применение в различных отраслях промышленности, медицине, быту. Замена металлов металлизированными пластмассами позволяет снизить стоимость материалов, уменьшить вес изделия, создать форму любой сложности, увеличить коррозионную стойкость.

Процессом, который, пожалуй, наиболее часто применяется при металлизации диэлектриков, является серебрение. Серебро можно наносить на пластики, как с декоративными, так и со специальными целями - для придания заданных функциональных свойств. В частности, для изготовления электродов для электроэнцефалографов вместо рабочей детали, полностью изготовленной из серебра, было предложено использовать АБС-пластики, на рабочие части которых нанесено серебряное покрытие.

Предлагаемые и рекламируемые в настоящее время в интернете технологии серебрения пластмасс методами натирания и напыления не обеспечивают надежного сцепления металла с основой и позволяют получать только тонкие, легко стирающиеся пленки.

Работа посвящена выбору технологической схемы подготовки поверхности АБС-пластика перед металлизацией, обеспечивающей получение доброкачественных по внешнему виду и сцеплению с основой серебряных покрытий. Исследованы следующие методы предварительной обработки поверхности пластика: 1) классический способ с использованием операций обезжиривания, травления, сенсibilизации, активирования; 2) схема, предусматривающая дополнительную стадию нанесения электропроводного слоя с помощью спрея на основе наноразмерных частиц графита.

Установлено, что оба способа подготовки поверхности обеспечивают получение доброкачественных по внешнему виду и сцеплению с пластиком серебряных покрытий.

Образцы АБС-пластиков после каждого способа подготовки исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа в ЦКП ИГХТУ. При этом учитывали вероятность обнаружения как элементов, из которых состоит сам пластик, так и различных элементов, которые могут попасть на поверхность из всех используемых растворов. Было установлено, что образцы, подготовленные по классической технологии, содержат меньше серебра на поверхности (0,24%) (рис.1а), чем образцы, обработанные по схеме, включающей стадию графитирования (35,28%) (рис.1б). Последние приобретают также более развитую поверхность с большим количеством центров кристаллизации частиц серебра.

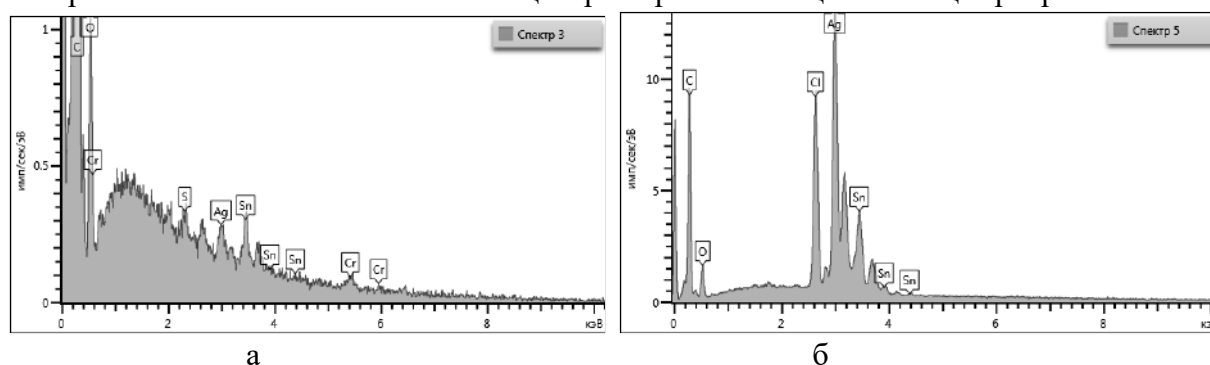


Рис.1 Результаты элементного анализа образцов: а – классическая схема подготовки поверхности; б - схема подготовки поверхности, с использованием графитирования

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ, НАНЕСЁННЫХ НА N-УГЛЕРОДНУЮ ОСНОВУ

Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Бейсенбекова М.Е., Мухамеджанова А.К.

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда, Казахстан

E-mail: esoboleva-kz@mail.ru

Углеродные материалы, допированные азотом, привлекают много внимания, благодаря улучшенным каталитическим и электрокаталитическим свойствам нанесённых на них наночастиц металлов, взаимодействующих с азотсодержащими функциональными группами на поверхности углеродной основы. В качестве источников азота часто используют различные органические соединения, включая и полимеры.

В данной работе в качестве углеродной основы, допированной азотом, была использована сажа, полученная карбонизацией меламинаформальдегидного полимера (МФП) при 500°C. В её присутствии было осуществлено совместное восстановление катионов двух металлов: $M_1 + M_2$, среди которых M_1 – кобальт, M_2 – медь или серебро. Восстановление проводили в водно-этанольной среде с применением гидразингидрата. Соотношение МФ-сажа/ сумма металлов (по весу) составляло 1:1 и 2:1, соотношение металлов – 1:1.

Полученные биметаллоуглеродные композиты были исследованы на проявление электрокаталитической активности в электрогидрировании ацетофенона (АФ) (на композитах Co+Cu/N-C) и *n*-нитроанилина (*n*-НА) (на композитах Co+Ag/N-C). Эксперименты выполнены в диафрагменной электрохимической ячейке при силе тока 1,5 А и температуре 30°C в водно-спиртowo-щелочной среде католита. Катод – горизонтально расположенная медная пластина (площадью 0,05 дм²), плотно прилегающая к дну электролизёра, анод – Pt-сетка.

Согласно проведенным рентгенофазовым анализам (РФА), в составе всех синтезированных композитов присутствуют кристаллические фазы обоих восстановленных металлов с преобладанием меди или серебра. На рентгенограммах композитов помимо пиков восстановленного кобальта невысокой интенсивности имеются пики, соответствующие гидроксиду кобальта (β -Co(OH)₂). Возможно также формирование биметаллических гетеро-структурных образований. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено присутствие в композитах гексагональных пластинок, состоящих из гидроксида кобальта, округлых частиц серебра, соединенных в небольшие цепочки, и рыхлых бесформенных образований из меди или из меди и кобальта.

Выполненными экспериментами показано, что активация медного катода синтезированными биметаллическими N-углеродными композитами заметно интенсифицирует процессы электрогидрирования АФ и *n*-НА. Электрокаталитическое гидрирование АФ на композитах Co+Cu/N-C проходит со скоростью 6,8-8,0 мл Н₂/мин, что почти в 3,5-4 раза выше, чем в электрохимическом восстановлении АФ в аналогичных условиях. Степень конверсии АФ достигает 99% с практически полным отсутствием побочных димерных продуктов и селективным образованием 1-фенилэтанола, выходы которого составляют 97-98%, согласно хроматографическим анализам.

Электрокаталитическое гидрирование *n*-НА на композитах Co+Ag/N-C также осуществляется с более высокими скоростями процесса и выходами основного продукта – *n*-фенилендиамина, чем в электрохимическом восстановлении *n*-НА на Cu катоде. Выходы *n*-ФДА оказались даже немного выше, чем в электрокаталитическом гидрировании *n*-НА на биметаллических частицах Co+Ag без углеродной основы, полученных в аналогичных условиях.

ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМг6

Кабанова Т.А., Парфёнова В.Д., Абрашов А.А., Петрушина А.А., Аснис Н.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им Д.И. Менделеева), Москва, Россия
e-mail: grigorian.n.s@muctr.ru

Развитие современных отраслей промышленности невозможно без внедрения инновационных технологий и новых материалов. Одним из видов таких материалов с уникальными свойствами являются супергидрофобные материалы и покрытия. Супергидрофобными принято называть поверхности, на которых краевой угол смачивания водой превышает 150° , а угол скатывания составляет не более 10° . Известным недостатком супергидрофобных покрытий является их низкая износостойкость. В настоящей работе исследована возможность повышения износостойкости СГП за счет предварительного нанесения адгезионного покрытия из двух различных растворов. Первый раствор содержит в своем составе 1,2 г/л H_2TiF_6 , 1,2 г/л H_2ZrF_6 ; 1 г/л $Ce(NO_3)_3$. Второй - 2 г/л $Ce(NO_3)_3$, 20 мл/л H_2O_2 . Установлено, что покрытия с наилучшими физико-химическими характеристиками в обоих случаях формировались при комнатной температуре за 2 минуты процесса.

Установлено, что предварительное осаждение адгезионных Се- и Ti,Zr,Ce-содержащих покрытий приводит к улучшению защитных характеристик финишного супергидрофобного покрытия. Защитная способность СГП увеличивается с 46 до 96 с. Краевой угол смачивания при этом не уменьшается и составляет $155-161^\circ$.

Стойкость к истиранию разрабатываемых покрытий изучалась на модернизированном ротационном абразиметре Taber Elcometer 5135. Подтверждением полного съема покрытия служила нулевая защитная способность, определенная методом капли.

Было исследовано изменение краевого угла смачивания поверхности гидрофобизированных образцов в зависимости от количества циклов истирания (рис. 1), где один цикл соответствовал одному обороту войлочного диска.

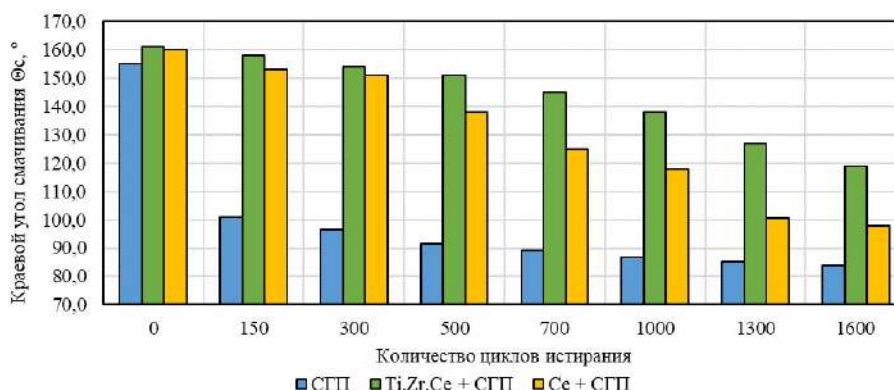


Рис.1. Изменение краевого угла смачивания поверхности исследуемых покрытий по мере их истирания

Установлено, что наилучшей стойкостью к истиранию обладают супергидрофобные покрытия с Ti,Zr,Ce-содержащим подслоем. Финишное покрытие теряет свою супергидрофобность лишь через 700 циклов истирания, в то время как без него уже через 150 циклов истирания краевой угол смачивания снижается со 152° до 102° .

Коррозионные испытания образцов алюминиевого сплава АМг6 с гидрофобным покрытием в камере соляного тумана показали, что обычное покрытие выдерживает 140 ч в условиях соляного тумана (5% NaCl) до появления первых очагов коррозии основы. Наилучшими защитными характеристиками обладают СГП с адгезионным Ti,Zr,Ce-содержащим подслоем: 650 часов до появления первых продуктов коррозии и СГП с адгезионным церийсодержащим подслоем: 360 часов до появления первых продуктов коррозии.

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СПИРО[ФУРО[3,2-С]ПИРАН-2,5'-ПИРИМИДИНОВ]

Калашникова В.М.^{1,2}, Рыжкова Ю.Е.², Элинсон М.Н.²

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт органической химии Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

p.varvara2001@gmail.com

Производные 4-гидрокси-2*H*-пиран-2-онов проявляют ингибирующие свойства в отношении ВИЧ-протеаз и отмечены как противоопухолевые агенты широкого спектра действия. Среди природных соединений, содержащих 2*H*-пиран-2-оновый фрагмент, буфалин является кардиотоническим стероидом и обладает противораковой активностью в отношении гепатоцеллюлярной карциномы и карциномы легких.

Спироциклические соединения широко используются в поиске лекарственных средств. Они одновременно обладают конформационной жесткостью и гибкостью, что увеличивает шансы нахождения биоактивных соединений. Так, спиробарбитураты представляют собой класс химических соединений, являющихся ингибиторами ферментов MMP-13 и DHO дегидрогеназы. 1-Фенил-5,7-дiazаспиро[2,5]октан-4,6,8-трион является веществом, воздействующим на фактор некроза опухоли-альфа (TNF-α) и ингибитором матриксной металлопротеиназы, поэтому он может быть использован при лечении различных воспалительных, инфекционных, иммунологических заболеваний.

Таким образом, соединения, включающие в себя фрагменты 2*H*-пиран-2-она и спиробарбитурата, представляют особый интерес для фармацевтической химии и являются перспективными в отношении биологических реакций.

В настоящей работе была проведена мультикомпонентная электрокаталитическая трансформация ариальдегидов **1a-i**, *N,N'*-диметилбарбитуровой кислоты и 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-она в несимметричные 3-арил-2',3*H*,4*H*-спиро[фуоро[3,2-с]пиран-2,5'-пиримидин]-2',4,4',6'(1'*H*,3'*H*)-тетраоны **2a-i** в метаноле в бездиафрагменном электролизере в присутствии йодида натрия в качестве медиатора при пропускания 3.0 F/моль электричества (Схема 1).

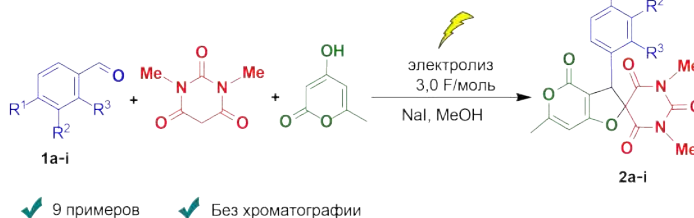


Схема 1. Электрокаталитический мультикомпонентный синтез спиро[фуоро[3,2-с]пиран-2,5'-пиримидинов] **2a-i**.

Установлено, что предложенный процесс приводит к образованию замещенных целевых соединений **2a-i** с выходами 73-82%. Этот простой и эффективный электрокаталитический метод перспективен для использования в промышленности для получения биологически-активных структур, так как он является экологичным, а также предполагает использование доступного оборудования и медиатора - йодида натрия, а выделение целевых веществ представляет собой простую фильтрацию.

Была выполнена автоматизированная процедура молекулярного докинга для оценки биологической активности соединений **2a-i**. Как следует из результатов, все синтезированные соединения могут быть потенциально использованы для лечения нейродегенеративных заболеваний, рака молочной железы, а также проблем, связанных с мочевыводящими путями и сердечно-сосудистой системой.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-29-08013.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ТРИГЕКСИЛТЕТРАДЕЦИЛФОСФОНИЙ БРОМИДА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Карпуничкина И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

г. Москва, Россия

shcherb@muctr.ru

В интервале температур 20 – 85 °С измерена удельная электропроводность разбавленных растворов тригексилтетрадецилфосфоний бромида в диметилформамиде (ДМФА). Перед приготовлением растворов ионная жидкость (ИЖ) высушивалась в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60 °С в течение трех часов. Электрическое сопротивление R растворов ИЖ измерялось с использованием автоматического цифрового моста переменного тока Е 7-20 в интервале частот 0,5 – 20 кГц. С целью устранения влияния поляризационных процессов на электродах искомое сопротивление растворов определялось экстраполяцией его измеренного значения R к бесконечной частоте в координатах $R - 1/F$ [4]. Точность термостатирования растворов в кондуктометрической ячейке составляла $\pm 0,02$ °С. Погрешность измерения удельной электропроводности (ЭП) растворов не превышала 0,5 %.

На основании результатов кондуктометрических измерений с использованием уравнения Ли-Уитена в исследованном интервале температур рассчитаны молярная электропроводность при бесконечном разведении Λ_0 и константа ионной ассоциации K_a . При повышении температуры от 20 до 85 °С величина Λ_0 возрастает от 73,3 до 139,3 См·см²/моль. Константа ассоциации также увеличивается с ростом температуры от 38,4 (20 °С) до 52,4 (20 °С). На основе температурной зависимости констант ассоциации была проведена оценка энтальпии и энтропии ассоциации: $\Delta H^\circ = 4,2$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = 37,7$ Дж/(моль·К).

При повышении температуры удельная электропроводность к разбавленным растворам исследуемой ИЖ увеличивается прямо пропорционально предельной высокочастотной ЭП κ_∞ ($\kappa_\infty = \epsilon_s \epsilon_0 / \tau$) ДМФА, рис. При этом на единую прямолинейную зависимость $\kappa = K \kappa_\infty$ укладываются экспериментальные значения удельной ЭП в интервале температур 20 – 85 °С.

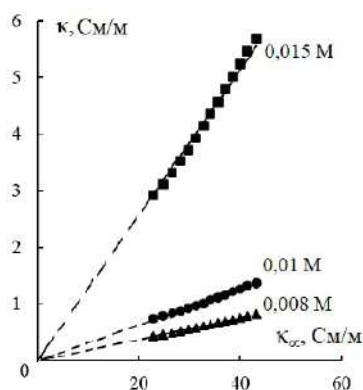


Рис. Зависимость удельной электропроводности растворов ИЖ в ДМФА от предельной высокочастотной проводимости растворителя

Как следует из приведенных на рисунке зависимостей, при повышении температуры удельная ЭП к растворов исследуемой ИЖ возрастает прямо пропорционально отношению диэлектрической проницаемости ϵ_s к времени дипольной диэлектрической релаксации τ . Таким образом, повышение с ростом температуры удельной ЭП раствора ИЖ обусловлено влиянием температуры на диэлектрические свойства самого растворителя.

ПРОИЗВОДНЫЕ СОЛЕЙ АКРИДИНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

Клочнева М.А.¹, Климаева Л.А.¹, Долганов А.В.¹

¹Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия
e-mail: klochnevamilenamur@gmail.com

Одним из важнейших вопросов современной энергетики является замена токсичного топлива на более экологически безопасную, доступную и возобновляемую энергию. Большинство энергвозобновляемых ресурсов (солнечная энергия, гидроэнергия, энергия ветра) являются непостоянными и ограниченными рядом условий. Решением этой проблемы является водородное топливо, являющееся удобным и экологичным. В связи с этим разрабатываются различные методы получения чистого водорода. Одним из таких методов является электрохимическое разложение воды [1].

Одна из главных проблем электролиза воды – высокая стоимость катализаторов – платиновых и металлов платиновой группы. Таким образом, частичная или полная замена таких катализаторов приведет к снижению стоимости водорода, следовательно и водородного топлива.

Исследования, проводимые в последние несколько лет, позволяют предположить, что синтетические катализаторы на основе органических соединений, которые не уступают в эффективности металлическим катализаторам, способны сократить издержки при производстве молекулярного водорода [2,3].

Целью работы, было, изучение электрохимических свойств одного из представителей класса поликонденсированных гетероциклических систем – замещенных солей акридина. В докладе будут представлены данные по электрохимическому и электрокаталитическому поведению акридиновых солей в процессе получения молекулярного водорода из кислот. Проанализированные экспериментальные данные позволили выявить основные кинетические и термодинамические параметры электрокаталитического процесса получения молекулярного водорода в присутствии широкого набора кислот

1. Turner J.A. // Science. 2004. vol. 305. p. 972.
2. Dolganov A.V., Chernyaeva O.Y., Kostyukov S.G., Balandina A.V., Solovyova E.O., Yudina, A.D., Akhmatova A.A., Lyukshina Y.I. // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. vol. 45. № 1. p. 501-507.
3. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Yurova V.Y., Chernyaeva O.Y., Okina E.V., Balandina A.V., Portnova E.A., Kozlov A.S., Solovyova E.O., Yudina A.D., Akhmatova A.A., Lyukshina Y.I. // Int. J. of Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44. P. 21495-21505.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 121111000064-5) в рамках государственного задания Мордовского национального исследовательского университета им Н.П. Огарева (создание новых молодежных лабораторий).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА Pt/TiO₂-С ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРАХ

Кубанова М.С., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
kubanova_mc@mail.ru

Низкотемпературные топливные элементы (НТЭ), использующие в качестве топлива водород сегодня интенсивно развиваются. Ввиду простоты использования газообразного водорода из-за быстрой кинетики реакции его электроокисления. Параллельно ведутся исследования возможности применения простых органических молекул в качестве топлива для НТЭ. Применение метанола, который уже широко изучен сталкивается с рядом проблем: высокая токсичность, переход через мембрану, отравление катода и др. Перспективным органическим топливом для НТЭ может являться диметиловый эфир (ДМЭ) из-за его высокой плотности энергии, низкой токсичности, низкого дипольного момента, который уменьшает переход через мембрану, а также легкости хранения в качестве сжиженного газа. Катализаторы на основе Pt являются наиболее эффективными для ТЭ. Однако их стоимость заставляет разрабатывать такие каталитические системы, чтобы минимизировать количества драгоценных металлов в составе, но в то же время увеличивать активность катализаторов в реакциях электроокисления.

В настоящей работе было исследовано электрохимическое поведение ДМЭ на Pt/TiO₂-С катализаторах с загрузкой TiO₂ 10%, 30%, 60% и содержанием Pt 25% во всех образцах [1], полученные методом электрохимического диспергирования, проявляют высокую активность в реакции окисления ДМЭ.

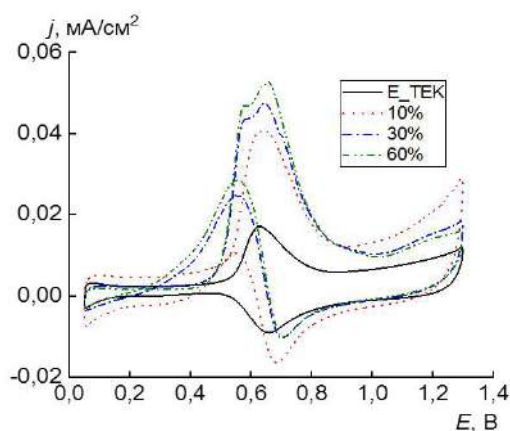


Рис.1 Циклические вольтамперограммы электроокисления ДМЭ на Pt/TiO₂-С катализаторах в сравнении с коммерческим Е-ТЕК 20%.

Электроокисление ДМЭ на полученных катализаторах начинается при менее положительных значениях потенциала, чем на коммерческом Е-ТЕК с той же загрузкой платины (рис 1). По-видимому присутствие в составе катализатора гибридного носителя гидрофильных частиц TiO₂ обеспечивает более высокую скорость реакции электроокисления ДМЭ за счет большого количества кислородных соединений. Ранее было показано, что присутствие кислорода на переходных металлах в форме оксидов металлов играет ключевую роль в активации связи С–Н [2]. Таким образом, Pt/TiO₂-С катализаторы можно рассматривать в качестве анода в ТЭ с прямым окислением ДМЭ.

Список литературы:

1. Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Alexandrin A.S., Maslova O.A., Rakhmatullina A.I., Smirnova N.V. // *Mendeleev Commun.* 2017. no. 27. p. 67.
2. Dong, A., et al.// *Progress in Natural Science: Materials International.* 2019. 29(3).p. 367-369.

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА ВОЛЬФРАМ-РЕНИЙ В РАСТВОРАХ КАРБОНАТА АММОНИЯ

Кузнецова О.Г., Левин А.М.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской Академии Наук, Москва, Ленинский пр-т 49,
olyakolya@mail.ru

Отходы сплавов вольфрам-рений представляют собой ценное вторичное сырье, пригодное для извлечения из него стратегически важных металлов – рения и вольфрама [1]. Известны электрохимические методы переработки указанных сплавов [2, 3], однако они характеризуются многостадийностью извлечения рения из электролита. Применение в качестве последних растворов карбоната аммония позволит быстро и эффективно получать как перренат, так и паравольфрамат аммония.

Было исследовано анодное поведение сплава ВР-5 (масс.‰: 95 W, 5 Re) и его компонентов в растворах карбоната аммония концентрацией 0,5 ÷ 1,0 М (рис.). Скорость развертки потенциала составляла 1 мВ/с, использовали Pt противоэлектрод и Ag/AgCl электрод сравнения. Видно, что поляризационные кривые сплава ВР-5 и рения проходят через максимум, отвечающий величине потенциала ~ 0,25 В (рис. а, б, кривые 1) и ~ 0,40 В (рис. а, б, кривые 2) соответственно. Увеличение концентрации карбоната аммония с 0,5 до 1,0 М вызывает рост максимальной анодной плотности тока сплава с 75 до 230 мА/см² и рения - с 55 до 100 мА/см².

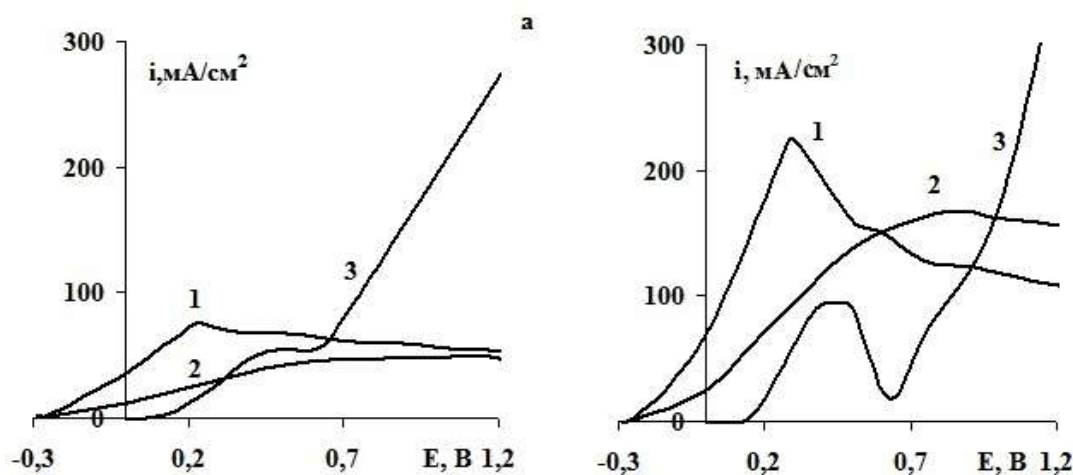


Рисунок. Анодные поляризационные кривые сплава ВР-5 и его компонентов в растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ концентрацией 0,5 М (а) и 1,0 М (б): 1 - сплав ВР-5, 2 - вольфрам, 3 - рений.

По данным [4] сплав ВР-5 состоит из двух фаз (WRe_3 и Re), что может обуславливать сходство анодного поведения сплава ВР-5 и рения. Следует отметить, что для рения характерно увеличение анодной плотности тока с ростом потенциала электрода от 0,6 до 2,0 В, в то время как для сплава ВР-5 и его основного компонента - вольфрама наблюдается наличие "плато" в указанной области потенциалов.

Полученные данные демонстрируют возможность применения растворов карбоната аммония для электрохимической переработки отходов сплавов вольфрам-рений

Список литературы.

1. Shen L., Tesfaye F. // Minerals Engineering. 2021. vol.161. 106719
2. Kuznetsova O.G., Levin A.M. // Russian Metallurgy. 2020. №1, P.71–76.
3. Kuznetsova O.G., Levin A.M. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. 1134, 012032.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. 2000.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00715-22-00.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

Кутепов С.Н., Чуканов А.Н., Терёшин В.А., Цой Е.В.

ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого», г. Тула, Россия *alexchukanov@yandex.ru*

Цель работы. Моделировали процесс коррозионного растрескивания подземного трубопровода, из стали X100 с использованием программного продукта COMSOL Multiphysics 5.6: Corrosion Module, с расчетными интерфейсами – Solid Mechanics (механика твердого тела) и Secondary Current Distribution (вторичное распределение тока). Тип исследования – стационарное.

Методика моделирования. Моделировали распределение напряжений, коррозионный потенциал, а также плотность анодного и катодного тока в зависимости от размера коррозионной трещины и продольной деформации растяжения, вызванной движением почвы. Моделирование упругопластических напряжений проводили с использованием модели пластичности при малых деформациях и критерия течения фон Мизеса [1]. Для моделирования использовали интерфейс Solid Mechanics и заданную пользователем модель изотропного упрочнения [2].

Результаты моделирования. Моделирование осуществляли в три этапа: на первом этапе выбирали тип физического решателя (механика твердого тела и вторичное распределение тока) и тип расчета (стационарный). На втором этапе строили геометрическую модель подземного трубопровода с эллиптической трещиной с учётом изотропного упрочнения. Задавали параметры процесса электрохимической коррозии, механические свойства материала трубопровода, величину продольной деформации трубопровода и др. На третьем этапе строили сетки конечных элементов, рассчитывали распределение напряжений по фон Мизесу, а также распределение коррозионного потенциала, плотности анодного и катодного токов по длине коррозионной трещины в зависимости от степени продольной деформации.

Выводы. 1. При малых значениях продольной деформации (1,75 и 2,75 мм) наблюдали равномерное распределение напряжений, коррозионного потенциала, плотности анодного и катодного тока по всей длине трещины. 2. При возрастании степени деформации порядка 3,75 и 4 мм, распределение напряжений, коррозионного потенциала, плотности анодного и катодного тока носило неравномерный характер: в вершине коррозионной трещины достигались максимальные значения указанных величин, а по ее краям характерно их более равномерное распределение. 3. Воздействие на коррозионную трещину локальной упругой деформации, не способствовало усилению механико-электрохимического взаимодействия, способствующего повышению коррозионной активности. 4. Увеличение степени продольной деформации, увеличивало вероятность возникновения локальных очагов пластической деформации и, как следствие, возрастание локальной коррозионной активности. Полученные результаты могут быть использованы при создании ресурсосберегающих процессов обработки материалов [3,4].

Список литературы

1. Xu L.Y., Cheng Y.F. // Corrosion Science. 2013. Vol. 73. P. 150- 160.
2. COMSOL Multiphysics: Structural mechanics module. User's Guide. 2019. 1406 p.
3. Sergeev N.N., Kutepov S.N., Sergeev A.N., A.G. Kolmakov V.V., Izvol'skii, A.E. Gvozdev // Russian Metallurgy (Metally). 2020. № 4. P.434-440.
4. Чуканов А.Н., Терешин В.А., Гвоздев А.Е., Шатульский А.А., Навоев А.П., А.Н. Сергеев, А.А. Яковенко, С.Н. Кутепов, Е.В. Цой // Заготовительные производства в машиностроении. – 2020. – Т. 18. – № 3. – С. 130-136.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ЧЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ

Допухова Е.В., Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
lopooхова18@gmail.com

В настоящее время основным способом получения черных покрытий на стали является термическое оксидирование (воронение). Наличие явных недостатков данного метода является основанием для разработки процесса низкотемпературного чернения, который по своим характеристикам не будет уступать зарубежным аналогам. Основными компонентами традиционного раствора для холодного чернения являются соли меди и селенистая кислота. Данный процесс прост в реализации и не требует больших затрат энергии, но при этом покрытие не всегда получается качественным [1].

Целью данной работы является разработка раствора для осаждения покрытия, которое бы отличалось глубиной черного цвета и достаточно хорошей защитной способностью.

Было исследовано влияние концентрации селенита натрия и ионов меди в растворе на защитную способность и коэффициент поглощения солнечного излучения α покрытий, выявлена область с оптимальными характеристиками слоев – 4-8 г/л Na_2SeO_3 и 2-3 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, коэффициент поглощения α таких покрытий близок к 0,97, что соответствует глубокому черному цвету. Проведенные исследования показали, что при добавлении фосфатов металлов прочность, износостойкость и защитная способность значительно возрастают.

Наличие в растворе фосфата цинка, при явном уменьшении коэффициента поглощения солнечного излучения, значительно увеличивает защитную способность. Добавление смеси одно- и двухзамещенных фосфатов натрия благоприятно сказывается на защитной способности покрытия без потери глубины черного цвета. Пропитка селенидно-фосфатного покрытия в веретенном масле И-20А существенно увеличивает защитную способность, делая его более стойким к коррозии по сравнению с уже запатентованными аналогами.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что полученное нами покрытие при пропитке в веретенном масле не уступает зарубежному аналогу от компании Atotech и отечественному ЦКН-51 в защитных характеристиках, при этом оно имеет наиболее глубокий черный цвет (рис.1). Сравнение цвета покрытий проводили при помощи спектрофотометра X-Rite Ci6x методом CIELAB.



Рис. 1. Результаты коррозионных испытаний

1. Yufeng Zhang, Xi Zhang, Minrui Li et. al. Study of Film Layer Structure and Resistance on High Strength Room Temperature Blackening. Applied Mechanics and Materials. 2014. V. 687-691. p. 4183-4186.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ИЗАТИНОВ, КОЙЕВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОИЗВОДНЫХ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Маслов О.И.¹, Рыжкова Ю.Е.², Элинсон М.Н.²

¹РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт органической химии РАН им. Н. Д. Зелинского, Москва, Россия
mo100@yandex.ru

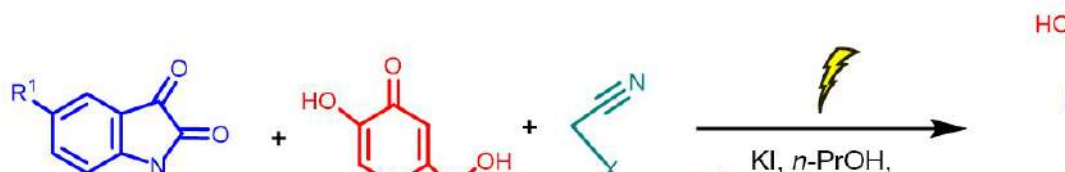
Электросинтез в последние десятилетия стал новым полезным синтетическим методом органической химии с важными преимуществами [1].

Одними из наиболее распространённых электрохимических способов синтеза являются различные типы электрокаталитических превращений [2], с выходами по току выше 100% [3]. Кроме того, мультикомпонентные реакции дают возможность сократить число стадий и количество используемых реагентов [4]. Таким образом, объединение обоих методов позволяет сделать синтез новых соединений более экологичным и упростить его.

Изатин и его производные проявляют различные биомедицинские свойства [5]. Он также широко используется в качестве исходного соединения для получения спироциклических структур с перспективой использования в качестве новых лекарств [6].

В свою очередь, койевая кислота обладает антиоксидантной активностью и способна ингибировать тирозиназу [7]. Кроме того, производные койевой кислоты проявляют антибактериальную [8], противовоспалительную, противосудорожную [9] и анти-ВИЧ активность [10].

В ходе нашей работы было обнаружено новое электрокатализируемое превращение изатинов, койевой кислоты и производных малоновой кислоты в 2'-амино-6'-(гидроксиметил)-2,8'-диоксо-1,2-дигидро-8'*H*-спиро[индол-3,4'-пирано[3,2-*b*]пираны] в растворе *n*-PrOH и в присутствии KI в качестве медиатора с выходами 88-98%.



Методом молекулярного докинга было установлено, что синтезированные соединения потенциально могут связываться с регуляторным белком глюкокиназы и поли(АДФ-рибоза)-полимеразой 15.

Список литературы:

1. Hammerich O., Speiser B. (ed.). *Org. Electrochem.*. Boca Raton, FL : CRC press, 2016. С. 150-154.
2. Elinson M., Vereshchagin A., Ryzkov F. // *Current Org. Chem.* 2017. Т. 21. №. 15. С. 1427-1439.
3. Feroci M. et al. // *Green Chemistry.* 2007. Т. 9. №. 4. С. 323-325.
4. Gaich T., Baran P. S. // *The Journal of organic chemistry.* 2010. Т. 75. №. 14. С. 4657-4673.
5. Yu B. et al. // *European Journal of Medicinal Chemistry.* 2015. Т. 95. С. 35-40.
6. Zhou L. M., Qu R. Y., Yang G. F. // *Expert Opinion on Drug Discov.* 2020. Т. 15. №. 5. С. 603-625.
7. Lee Y. S. et al. // *Arch. der Pharm.: An Inter. Journ. Pharm. and Med. Chem.* 2006. Т. 339. №. 3. С. 111-114.
8. Reddy B. V. S. et al. // *Bioorganic & medicinal chemistry letters.* 2010. Т. 20. №. 24. С. 7507-7511.
9. Aytemir M. D., Özçelik B. // *Europ. Journ. of med. chemistry.* 2010. Т. 45. №. 9. С. 4089-4095.
10. Tanaka R. et al // *Bioorganic & medicinal chemistry.* 2009. Т. 17. №. 14. С. 5238-5246.

*Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований
номер гранта 19-29-08013.*

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ МОЛИБДАТ И ТИОСУЛЬФАТ ИОНОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

Меджидзаде В.А., Джафарова С.Ф., Джавадова С.П., Алиев А.Ш.

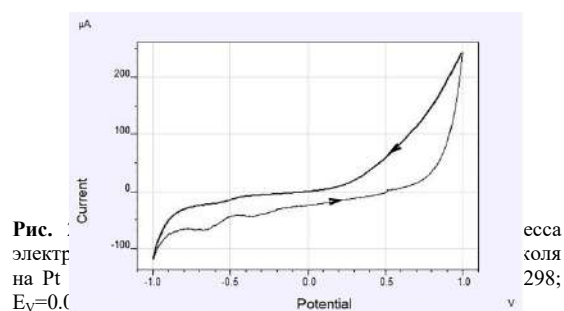
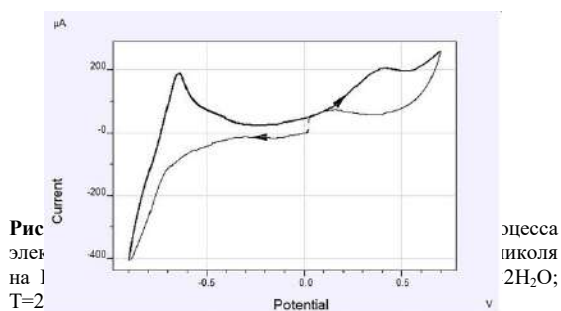
Институт Катализа и Неорганической Химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана

vuska_80@mail.ru, akifaliyev55@mail.ru

Дисульфид молибдена (MoS_2) считается одним из перспективных материалов для электроники, он может заменить кремний в транзисторах, стать основой [прозрачных и гибких](#) микросхем или [фотодетекторов](#).

Для изучения процесса электровосстановления молибдат и тиосульфат ионов приготовлены растворы молибдата натрия и тиосульфата натрия в этиленгликоле. Исследование проводилось снятием циклических поляризационных кривых в потенциодинамическом режиме.

На рисунке 1, показано электрохимическое восстановление молибдат ионов из электролита этиленгликоля. Как видно из рисунка, начиная с стационарного потенциала 0.02 В на катоде происходит восстановление MoO_4^{2-} ионов до -0.3 В (по х.с.э) по следующей реакции: $\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{MoO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



После -0.3 В потенциала до -0.7 В происходит восстановление до Mo^{3+} по реакции $\text{MoO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e} = \text{Mo}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$. Далее начиная с -0.7 В протекает следующая реакция $\text{Mo}^{3+} + 3\text{e} = \text{Mo}$. Это также видно, с увеличением тока израсходованный на процесс. На обратном ходе циклической кривой сначала осуществляется окисление Mo до Mo^{3+} при -0.35 В. Далее образуется MoO_2 до 0.6 В и при потенциалах 0.2-0.0 В окисление до MoO_4^{2-} ионов.

На рисунке 2, показано электрохимическое восстановление тиосульфат ионов из раствора этиленгликоля. Как видно из рисунка 2, начиная с стационарного потенциала 0.51 В с перенапряжением происходит электровосстановление тиосульфат ионов до элементарной серы по реакции: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$

Этот процесс продолжается до -0.5 В. После показанного потенциала происходит глубокое электровосстановление элементарной серы до сульфид ионов по данной реакции: $\text{S} + 2\text{e} = \text{S}^{2-}$

После изучения механизмов электровосстановления обоих ионов, температурно-кинетическим методом исследована кинетика процессов по отдельности. Изучением влияния некоторых факторов на процесс электровосстановления молибдат и тиосульфат ионов предложен оптимальный состав электролита и режим электролиза для дальнейшего их совместного осаждения.

СИНТЕЗ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА $c/rh\text{-In}_2\text{O}_3$ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Молодцова Т.А., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И.Платова, Новочеркасск, Россия
molodtsovatat@yandex.ru

Кубический/ромбоэдрический фазовый переход оксидов индия ($c/rh\text{-In}_2\text{O}_3$) синтезирован в условиях нестационарного электролиза под действием переменного импульсного тока. Использованы различные электролиты для синтеза (2М LiCl, 2М NaCl, 2М KCl и 1М Na_2SO_4), которые критично влияли на фазовый состав и, соответственно, фотоэлектрокаталитическую (ФЭХ) активность полученных порошков. Данные рентгенофазового анализа и параметров уточнения Ритвельдом представлены в Таблице.

Таблица. Параметры уточнения Ритвельда обработанных рентгенограмм для синтезированных образцов

Образец	Фаза	D_{av} , нм	Параметры ячейки		Концентрация фазы, %
			a, Å	c, Å	
$c/rh\text{-In}_2\text{O}_3\text{-LiCl}$	$Ia\bar{3}$	31.1 ± 5.1	10.1210		42.3
	$R\bar{3}c$	17.6 ± 3.0	5.4868	14.5171	57.7
$c/rh\text{-In}_2\text{O}_3\text{-NaCl}$	$Ia\bar{3}$	14.1 ± 0.4	10.1190		72.1
	$R\bar{3}c$	1.4 ± 0.4	5.4471	15.0375	27.9
$c/rh\text{-In}_2\text{O}_3\text{-KCl}$	$Ia\bar{3}$	17.2 ± 0.7	10.1217		84.7
	$R\bar{3}c$	3.7 ± 0.3	5.5011	14.4854	15.3
$c\text{-In}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$	$Ia\bar{3}$	7.3 ± 1.7	10.1210		100
	$R\bar{3}c$				0

Кроме того, были проведены исследования фотоэлектрокаталитической активности полученных образцов с помощью электрохимических измерений по действием солнечного излучения. Данные измерений показали повышенную ФЭХ активность образца, синтезированного в NaCl, фототоки которого достигают $0,35 \text{ мА/см}^2$ вследствие наименьшего сопротивления, определенного методом электрохимического импеданса, и большего переноса фотогенерированных зарядов.

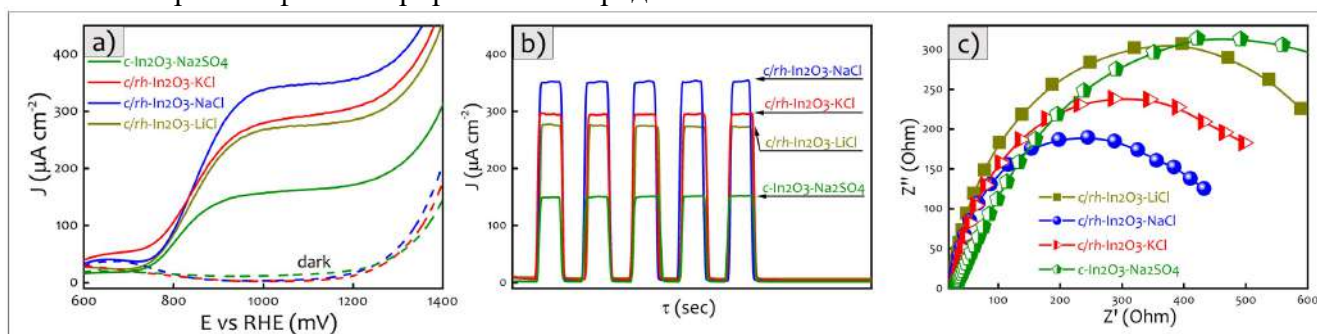


Рис. 1. ФЭХ характеристики полученных образцов: а) Кривые ЛВА, снятые в темном режиме и под действием солнечного излучения (мощность 100 мВ см^{-2}); б) Транзиенты фототоков; и с) данные электрохимического импеданса

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-79-10063).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЛАВОВ Ni-P и WC В КАЧЕСТВЕ ПОКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА

*Мяжкова И.Н.¹, Евсеев А.К.², Поляков Н.А.³, Горончаровская И.В.²,
Шабанов А.К.², Саприн А.А.², Каниболоцкий А.А.², Дровосеков А.Б.³*

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Научно-исследовательский институт скорой помощи им Н.В. Склифосовского, Москва, Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
evseevak@sklif.mos.ru

В области малоинвазивной хирургии весьма актуальной остается задача разработки функциональных покрытий, улучшающих эксплуатационные характеристики стандартных электрохирургических инструментов из стали. Проблема стальных инструментов связана с образованием нагара и налипанием ткани в процессе эксплуатации, что приводит к снижению эффективности и необходимости частой очистки с применением абразивных материалов. Нанесение различных износостойких покрытий может иметь положительное влияние на работоспособность инструмента.

В работе исследовали эффективность электрохирургических ножей с покрытиями сплавами Ni-P и WC по сравнению с инструментом из нержавеющей стали без покрытия. Модельные эксперименты проводились на электрохирургическом аппарате ARC 350 (BOWA, Германия) в монополярном режиме «Резание» (100 В). Гистологические срезы образцов ткани исследовали в проходящем свете на инвертированном микроскопе Eclipse TS100 (Nikon, Япония).

В ходе эксперимента было отмечено, что инструмент с покрытием Ni-P обладает меньшей склонностью к образованию нагара и налипанию тканей по сравнению со стандартным инструментом, что позволяет более длительное время сохранять работоспособность без необходимости очистки поверхности электрода. В то же время, инструмент с покрытием WC уступал стандартному стальному из-за более быстрого налипания ткани и необходимости прикладывания дополнительного усилия при резке. Низкая эффективность покрытия WC может быть связана с меньшей электропроводностью покрытия, как следствие, повышением температуры в зоне реза.

При анализе гистологических срезов было показано, что сложность при резке электродами с покрытием WC отразилась и на глубине воздействия электрохирургического инструмента на ткань, которая практически в два раза превышала глубину воздействия инструмента с покрытием Ni-P, совпадающего по глубине воздействия со стандартным инструментом.

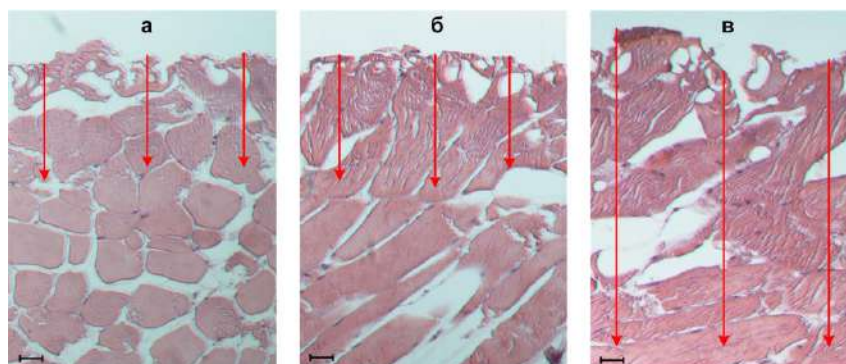


Рис. 1. Гистологические срезы образцов ткани после воздействия электрохирургического инструмента: а – без покрытия, б – покрытие Ni-P, в – покрытие WC. Увеличение $\times 100$.

Таким образом, из полученных данных можно сделать вывод о перспективности дальнейших исследований покрытий электрохирургического инструмента сплавом Ni-P.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ФЛОКУЛЯНТА НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СМЕСИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И ЦИНКА

Ньейн Чан Мое.¹, Аунг Пяе.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9
chanmoe12693@gmail.com

Сточные воды, попадающие в окружающую среду содержат различные виды токсичных веществ, которые влияют на здоровье человека и других живых существ. По данным исследования в окружающую среду выбрасывается до 1 км³ токсичных гальванических стоков, содержащих 50 тыс тяжелых металлов, 100 тыс кислот и щелочей, 25 – 30 % этих стоков попадает в водные бассейны ежегодно. Около 70% рек и озер в России утратили свое качество в качестве источников питьевого водоснабжения, около 30% месторождений подземных вод имеют природное или антропогенное загрязнение. Промышленное производство особенно вредно для водоемов. Следует выделить гальваническую отрасль, в ее сточных водах содержится большое количество токсичных веществ как органической, так и неорганической природы [1,2]. В сточные воды при обработке поверхности металлов могут так же попадать компоненты, использующиеся для предварительной подготовки поверхности металлов [3].

Методы электрофлотации представляет собой электрохимический метод, используемый для очистки сточных вод с помощью электрической энергии. Метод электрофлотации использует электрический ток для генерации пузырьков водорода и кислорода, которые пропускают загрязняющие вещества в верхнюю часть блока очистки. На практике электрофлотационный метод часто применяют для очистки сточных вод гальванических производств [4].

В данной работе были показаны результаты по электрофлотационному извлечению смеси гидроксидов тяжелых металлов (Zn^{2+} , Cu^{2+}) из модельных сточных вод и исследовано влияние флокулянтов и поверхностно-активных веществ различной природы (катионной) на эффективность степени извлечения электрофлотационного процесса из сульфатных систем в присутствии сульфат натрия.

Основным параметром, определяющим эффективность ЭФП, является степень извлечения дисперсной фазы α :

$$\alpha_{ЭФ} = [(C_{исх} - C_{кон}) / C_{исх}] * 100\%,$$

где $C_{исх}$, $C_{кон}$ - соответственно исходная и остаточная концентрация дисперсной фазы в водной среде, г/м³ (мг/л).

Дополнительную фильтрацию раствора с помощью обеззоленных фильтров «Синяя лента» ТУ 2642-001-13927158-2003 (диаметр пор ~ 1 мкм).

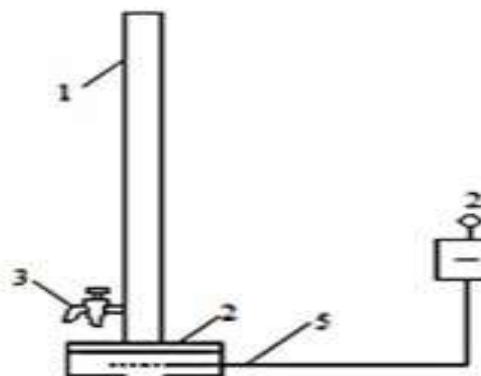


Рисунок 1. Схема лабораторной установки по исследованию процессов электрофлотации
1 – колонна электрофлотатора; 2 – электродный блок; 3 – вентиль; 4 – анод (ОРТА); 5 – катод (нерж. ст.); 6 – резиновая прокладка; 7 – источник постоянного тока

Исследование влияние природы ПАВ и флокулянтов на электрофлотационное извлечение гидроксидов цветных металлов многокомпонентного раствора проводилось при ранее определенном оптимальном значении pH=9 и 10.

Таблица 1. Экспериментальные данные в зависимости степени pH на электрофлотационное извлечение в присутствии флокулянтов и ПАВ в составе двух компонентной системы.

Время, мин	$\alpha\%$			
	pH=9		pH=10	
	Cu	Zn	Cu	Zn
Без добавки				
5	67	90	87	88
10	66	94	94	92
20	66	95	90	92
С ПАВ (СептаПАВ)				
5	92	95	42	19
10	97	98	62	60
20	97	99	94	96
С Флокулянт (Zetag-8160)				
5	57	92	91	95
10	59	94	92	96
20	62	98	94	98

Условия эксперимента: $c(\text{Cu}^{2+}) = 50\text{мг/л}$, $c(\text{Zn}^{2+}) = 50\text{мг/л}$, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1\text{г/л}$, $c(\text{Орг.}) = 5\text{мг/л}$, $J_v = 0.4\text{ А/л}$

Отмечено, что степень извлечения Cu-Zn достаточно невысока при pH = 9 и 10 без добавления ПАВ и флокулянта. При добавлении флокулянта Zetag-8160 в систему Cu-Zn степень извлечения спустя 20 минут на диапазоне pH=10 составила до 94 -98%, а при pH 9 с добавлением СептаПАВ электрофлотационное извлечение системы Cu-Zn достигает до 97-99%.

Таким образом, при извлечении Cu методом электрофлотации за 20 минут при pH = 9 (с добавлением флокулянта) процесс эффективен, степень извлечения от 92% до 98%. При извлечении Zn методом электрофлотации при pH=9 за 20 минут (с добавлением СептаПАВ) процесс протекает эффективно, степень извлечения от 97% до 99%.

Список литературы

1. Колесников В.А., Губин А.Ф., Колесникова О.Ю., Перфильева А.В. Повышение эффективности электрофлотационной очистки сточных вод производства печатных плат от ионов меди в присутствии комплексообразователей поверхностно-активных веществ и флокулянтов. // Журнал прикладной химии. 2017. Т.90. № 5. С.5 98-603.
2. Хейн Т.А., Колесников В.А. Влияние природы ПАВ и флокулянта на электрофлотационный процесс извлечения смеси гидроксидов цветных металлов из сточных вод гальванохимических производств. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 16. № 4. С. 51.
3. Аунг Пьяе, Хейн Тху Аунг, Колесников А.В., Колесников В.А. Повышение эффективности электрофлотационного процесса совместного извлечения ионов Cu и Zn в составе многокомпонентных систем. // Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии. 2017г. Т. 31. № 6. С. 49-51.
4. Виноградов. С.С. «Экологически безопасное гальваническое производство». Под редакцией проф. В.Н.Кудрявцева. – М.: производственно – издательское предприятие «Глобус», 1998. С. 352.

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРРОЛИДИНА С ФЕНОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ – ЛОВУШКИ СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛА

Осипова А.Д.¹, Осипова В.П.¹, Кудрявцев К.В.²

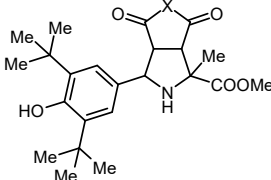
¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр ЮНЦ РАН, г. Ростов-на-Дону, Россия

²Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И.

Пирогова, Москва, Россия

osipova_vp@mail.ru

В работе методом циклической вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке в CH_3CN на платиновом электроде с помощью потенциостата IPC-Pro исследована антирадикальная активность производных (3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пирролидин-2-карбоновой кислоты (**I-IV**) в отношении электрохимически генерированного супероксид анион-радикала ($\text{O}_2^{\cdot-}$). В апротонном растворителе электрохимически генерированный $\text{O}_2^{\cdot-}$ остаётся стабильным интермедиатом, не диспропорционирует с образованием побочных продуктов, поэтому метод удобен для оценки антирадикальных свойств потенциальных антиоксидантов [1].

	PhN (I)	4-MeOPhN (II)	(нафталин-1-ил)N (III)	2-NO ₂ PhN (IV)	ВНТ
X=					
k, л×моль ⁻¹ ×с ⁻¹	424 ± 5	262 ± 4	58 ± 1	92 ± 2	8 ± 1

Ранее нами были изучены редокс-свойства производных **I-IV** и установлено, что окисление протекает в две одноэлектронные стадии необратимо при потенциалах $1.36 \div 1.50$ и $1.70 \div 1.78$ В с генерированием на первой стадии катион-радикала, фрагментирующегося далее до феноксильного радикала, образование которого подтверждено дополнительно методом ЭПР [2]. Исследование возможности взаимодействия соединений **I-IV** с электрохимически генерированным $\text{O}_2^{\cdot-}$ показывает увеличение катодного пика восстановления и уменьшение анодного пика окисления O_2 , на вторичной ветви появляется новый пик в анодной области ($E_{\text{па}} = 0.041 \div 0.095$ В), объясняемый образованием соответствующих фенолят-ионов. Спад анодного пика окисления $\text{O}_2^{\cdot-}$ свидетельствует о необратимой реакции производных **I-IV** с данной активной формой кислорода. На основании полученных значений относительного увеличения токов восстановления кислорода в присутствии исследуемых соединений рассчитаны константы скорости (k) их взаимодействия с $\text{O}_2^{\cdot-}$, представленные в таблице. Значения констант варьируются от 58 до $424 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \times \text{с}^{-1}$, что значительно выше аналогичного показателя для ионола (ВНТ). Таким образом, производные (3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пирролидин-2-карбоновой кислоты (**I-IV**) в реакции с $\text{O}_2^{\cdot-}$ выступают в качестве доноров протонов (т.е. кислот Бренстеда), что согласуется с литературными данными, а наибольшая супероксид анион-радикал перехватывающая активность характерна для соединения **I**. Полученные результаты свидетельствуют о потенциально высокой эффективности антиоксидантного действия производных пирролидина, содержащих фенольный фрагмент, что позволяет рассматривать их для практического применения.

1. Зиятдинова Г.К., Захарова С.П., Будников Г.К.// Ученые записки Казанского университета. 2015. Т. 157. Кн.2. С.129.

2. Осипова В.П., Антонова Н.А., Берберова Н.Т., Поддельский А.И., Кудрявцев К.В.// Электрохимия. 2011. Т. 47. № 10. С. 1200.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-16-00095

ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ

Оськин К.И., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Степанова К.В.

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия,

e-mail: lady.cristin4ik@yandex.ru

Одним из направлений современного материаловедения является получение нанокompозитных покрытий (НКП) с прогнозируемыми свойствами. Актуальна разработка методов формирования НКП на основе пористых анодных оксидов алюминия (АОА), модифицированных осажденными в поры наночастицами металлов (Fe, Cu, Ni, Au, Ag и др.) или оксидов (SiO_2 , TiO_2 и др.). Работа посвящена применению метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) и метода электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) для контроля электрофизических свойств и строения на разных стадиях получения НКП на Al. Объектами исследования являлись НКП с металлооксидными матрицами, полученными на поверхности Al (A99) анодированием предварительно химически очищенных образцов в водном растворе 15% H_2SO_4 в гальваностатическом режиме при плотности тока $j_a=20 \text{ mA/cm}^2$, $t_a=40$ мин, и модифицированные наночастицами Ag, MnO_2 , MnO_2 (1 стадия) + Ag (2 стадия). Модификация MnO_2 выполнялась термическим разложением KMnO_4 [1], а частицами серебра – фотохимическим методом. Морфология поверхности до, после анодирования и модификации изучалась методом АСМ в полуконтактном режиме.

Полученные АСМ-изображения анодированных образцов свидетельствуют о неоднородном рельефе поверхности высотой порядка 120 нм. Причем, присутствуют как гладкие участки с линейным размером от 0.1 до 0.5 мкм с регулярно пористым рельефом ($d_p \sim 10\text{-}20$ нм), так и неравномерно расположенные углубления (~ 100 нм). Показано [1], что такой развитый рельеф обеспечивает более эффективное осаждение частиц MnO_2 на поверхность АОА по сравнению с гладкой поверхностью обычной фольги. На АСМ-изображениях поверхности анодированного образца после модификации MnO_2 рельеф становится более однородным, как и после модификации Ag. Для гибридных НКП, подвергнутых последовательной модификации MnO_2+Ag , также характерен более однородный рельеф поверхности, на которой наблюдаются плотно расположенные друг к другу округлые образования, большинство из которых имеют линейные размеры в диапазоне от 20 до 50 нм, однако присутствуют и более крупные локальные объекты размером порядка 150 нм. Результаты энергодисперсионного анализа (ЭДСА) композиции Al/ Al_2O_3 / MnO_2 /Ag выявлено наличие Mn, Ag, причем, содержание серебра как в композициях Al/ Al_2O_3 /Ag, так и в Al/ Al_2O_3 / MnO_2 /Ag практически одинаково. Методом ЭИС показано, что после модификации MnO_2 имеет место заметное уменьшение ёмкости, что свидетельствует об осаждении MnO_2 на дно и стенки пор, что подтверждается также и результатами моделирования эквивалентных электрических схем. Интерпретация результатов ЭИС и ЭДСА для гибридных НКП, позволяет предположить, что на первой стадии происходит осаждение наночастиц MnO_2 в поры и на поверхность матрицы, а на второй стадии – осаждение частиц Ag на поверхность. Таким образом, использованные методики модификации алюмооксидных матриц с неоднородным рельефом поверхности позволяют создать композитные покрытия, на поверхности которых присутствуют MnO_2 (Al/ Al_2O_3 / MnO_2), Ag (Al/ Al_2O_3 /Ag), а также одновременно MnO_2 и Ag (Al/ Al_2O_3 / MnO_2 / Ag).

1. Кокатев А.Н., Лукиянчук И.В., Яковлева Н.М., Руднев В.С., Чупахина Е.А., Яковлев А.Н., Степанова К.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т.52. № 5. С. 517-524.

Исследования проведены в рамках реализации Программы поддержки НИОКР студентов и аспирантов ПетрГУ, финансируемой Правительством Республики Карелия (соглашение КГРК-21/H2-05 от 30.03.2022 г.).

ИНГИБИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГОРЯЧЕОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Петрушина А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Кабанова Т.А

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им Д.И. Менделеева), Москва, Россия
e-mail: petruschina.ana@yandex.ru

В настоящее время в России для хромирования цинковых покрытий применяются преимущественно растворы на основе соединений шестивалентного хрома. Растворы хромирования обладают рядом ценных свойств: они достаточно универсальны и применяются для пассивации цинковых, кадмиевых и алюминиевых поверхностей.

В то же время известно, что соединения шестивалентного хрома весьма токсичны и являются канцерогенами.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов бесхроматной пассивации горячеоцинкованной стали в растворах на основе соединений редкоземельных металлов с добавлением ионов меди и марганца.

С учетом литературных данных в качестве объекта исследования был выбран раствор, содержащий в своем составе ионы редкоземельных металлов (РЗМ), которые вводились в виде их азотнокислых солей: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, катионы меди или марганца, которые вводились в виде их сернокислой соли: $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, перекись водорода (H_2O_2) в качестве окислителя и борную кислоту (H_3BO_3).

Исследовано влияние концентраций ионов марганца и меди на защитную способность получаемых покрытий при температуре раствора 40-45°C, pH=2,5-3 и продолжительности процесса 2 минуты. Определены оптимальные диапазоны концентраций компонентов в рабочем растворе, в которых формируются покрытия хорошего качества с максимальной защитной способностью (ЗС):

Ce^{3+} 6-7 г/л; La^{3+} 3-4 г/л; H_2O_2 10 мл/л; Mn^{2+} 0,5-3 г/л

Ce^{3+} 6-7 г/л; La^{3+} 3-4 г/л; H_2O_2 10 мл/л; Cu^{2+} 0,1-1 г/л

Установлено, что для формирования конверсионных покрытий с максимальной ЗС необходимо придерживаться оптимального диапазона pH, который для растворов, содержащих ионы РЗМ и H_2O_2 , составил 2,5-3,0. Подщелачивание данных растворов не рекомендуется, так как выпадает осадок нерастворимых гидроксидов церия и лантана.

Проведенные коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что разработанные пассивирующие Ce,La,Mn-содержащие покрытия на горячеоцинкованных стальных деталях по коррозионной стойкости и защитной способности практически не уступают хроматным покрытиям (время до появления первых очагов белой коррозии на данных покрытиях составляет 68 часов). Следует обратить внимание, что время до появления первых очагов белой коррозии на хроматных покрытиях составляет 72 часа, а на Ce,La,Cu-содержащих покрытиях всего 18 часов).

Также были проведены коррозионные испытания в камере соляного тумана оцинкованных образцов с разрабатываемыми адгезионными покрытиями, окрашенных полиэфирной порошковой краской марки Ecocolor ПЭ RAL 9016/Р. Испытания показали, что разработанные Ce,La,Mn-содержащие покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний по международному стандарту ISO 9227.

АКТИВНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ В ОТНОШЕНИИ СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛА

Половинкина М.А.¹, Осипова В.П.¹, Берберова Н.Т.²

¹ФГБУН «Федеральный исследовательский центр ЮНЦ РАН», г. Ростов-на-Дону, Россия

²ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
m.hahaleva@astu.org

В работе исследована активность ароматических тиолов (**1-4**) в отношении супероксид анион-радикала ($O_2^{\cdot-}$), генерированного электрохимически, в ферментативной системе ксантин/ксантиноксидаза при восстановлении нитросинего тетразолия до формазана (НСТ-тест), при неферментативном хиноидном окислении адреналина в щелочной среде, а также оценено их влияние на супероксиддисмутазную (СОД) активность биопрепарата (цитозольная фракция гомогената печени русского осетра).

соединения	k , $л \times \text{моль}^{-1} \times \text{с}^{-1}$	НСТ, % ингиб.	$O_2^{\cdot-}$ (аутоокисление адреналина), % ингиб.	СОД, % нгиб.
2-аминотиофенол (1)	111.13 ± 0.04	50.91 ± 0.04	70.01 ± 0.02	48.65 ± 0.02
4-аминотиофенол (2)	116.33 ± 0.02	41.80 ± 0.05	64.37 ± 0.03	16.88 ± 0.03
4-меркаптофенол (3)	83.38 ± 0.01	56.62 ± 0.03	20.53 ± 0.03	-50.35 ± 0.04
2,6-ди- <i>трет</i> -бутил- 4-меркаптофенол (4)	9.00 ± 0.01	45.71 ± 0.07	43.10 ± 0.06	68.30 ± 0.04
ионол (ВНТ)	8.01 ± 0.02	11.01 ± 0.03	10.11 ± 0.1	-11.0 ± 0.2

Методом циклической вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке в CH_3CN на Pt электроде с помощью потенциостата IPC-Pro установлено взаимодействие тиолов с электрохимически генерированным $O_2^{\cdot-}$. Снижение анодного пика окисления $O_2^{\cdot-}$ свидетельствует о необратимости реакции, а появление нового пика в анодной области – об образовании соответствующих анионов, окисляющихся при потенциалах $E_{па} = -0.053 \div -0.32$ В. Константы скорости (k) взаимодействия соединений с $O_2^{\cdot-}$ рассчитаны по ранее описанной методике [1]. Установлено, что аминотиофенолы **1** и **2** имеют близкие значения констант скоростей ввиду значительного сходства молекулярных структур. Скорость взаимодействия 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенола **4**, как и широко применяемого антиоксиданта 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (ионол, **ВНТ**), с $O_2^{\cdot-}$ на порядок ниже, что, видимо, связано со стерическим эффектом *трет*-бутильных групп, препятствующих реакции по *НО*- и/или *HS*-группам. В НСТ-тесте все соединения проявляют одинаковую активность, ингибируя образование формазана на $41.80 \div 56.62\%$. В неферментативной системе хиноидного окисления адреналина в щелочном бикарбонатном буфере тиолы **1** и **2** также показывают схожую высокую активность в отношении $O_2^{\cdot-}$ (64.37 – 70.01% ингибирования). Интересно отметить, что в присутствии биопрепарата характер проявления антирадикальной активности соединений значительно отличается, меркаптофенол **3** проявляет прооксидантную активность, увеличивая на 50.35% окисление адреналина, а пространственно-затруднённый тиофенол **4** наоборот демонстрирует наибольшую СОД-протекторную активность (68.3% ингибирования). Таким образом, установлена способность ароматических тиолов выступать ловушками $O_2^{\cdot-}$, наиболее выраженную антирадикальную активность проявляют изомерные аминотиофенолы, что, предположительно, объясняется наличием активных систем переноса атомов водорода и электронов (*HS*- и *NH₂*-группы).

1. Зиятдинова Г.К., Захарова С.П., Будников Г.К.// Ученые записки Казанского университета. 2015. Т. 157. Кн.2. С.129.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-13-00084

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ НАНО МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ РЕНИЙ МОЛИБДЕН

Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Калантарова П.Э., Ханкишиева Н.Н.,
Гусейнова Р.Э., Ализаде Й.Э.

Институт катализа и неорганической химии им.М.Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан
e-mail: elza_salahova@mail.ru

Рений - прочный, пластичный, тугоплавкий металл с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической структурой. Он имеет вторую по величине температуру плавления среди всех металлов (после W), 3157–3181°С. Молибден, в свою очередь, является очень универсальным тугоплавким металлом, который легко поддается механической обработке, имеет высокую температуру плавления, высокую термостойкость. Молибден может придавать различные свойства получаемому покрытию. Молибден и рений в чистом виде на катоде могут быть получены только с малым выходом по току. Рений обладает уникальным влиянием на снижение температуры перехода вольфрама и молибдена в хрупкое состояние. Механизм действия рения на эти металлы до сих пор полностью не выяснен. Для рения характерна весьма высокая растворимость в переходных металлах. Большой практический интерес представляют сплавы рения с молибденом и вольфрамом, так как рений оказывает исключительное влияние на их деформируемость и механические свойства.

Цель данной работы заключается в электрохимическом синтезе новых наноматериалов на основе сплавов рений молибден. В качестве рабочего электрода были использованы электроды из платины и никеля с видимой поверхностью 0.07 см². Трех электродная ячейка содержала исследуемый электрод, вспомогательный платиновый электрод площадью 4 см² и хлорсеребряный электрод сравнения. Рабочая температура при электроосаждении 75°С, время осаждения от 30 до 60 мин. Кинетика процессов контролировалась при помощи измерений методом циклической вольтамперметрии на приборе IVIUMSTAT.

Как известно из литературы в сульфатных электролитах рений находится в виде ReO_4^- и восстановление его возможно состоит из несколько отдельных процессов. Разряд ионов ReO_4^- протекает стадийно и каждая из стадий образования промежуточных продуктов, несомненно, характеризуется определенным электродным потенциалом, который становится более отрицательным в процессе восстановления, что может, также, способствовать сближению потенциалов осаждения рения и молибдена. Таким образом восстановление рения в сильно кислых электролитах идет по стадиям, через образование промежуточной пленки оксидов, о чем свидетельствует наличие, в получаемой пленке, красных и синих осадков. Нами были сняты поляризационные кривые рения, молибдена и сплава рений молибден. Установлено, что поляризационные кривые образования сплава отличаются от поляризационных кривых отдельных компонентов, т.к. на этих кривых сплава наблюдаются два участка предельных токов, тогда как на поляризационных кривых рения имеется одна волна. Возможно, что при совместном электроосаждении, восстановление рения и молибдена ускоряется, как бы рений катализирует восстановление молибдена. Это ещё раз указывает на то, что потенциалы рения и молибдена сближаются. При таком расположении поляризационных кривых происходит сближение потенциалов выделения компонентов и деполяризация обеих компонентов при выделении их в сплав за счет теплоты образования соединения или твердого раствора. Действительно, как показал анализ катодных осадков при плотностях тока 10 – 35 мА/см², нам удалось получить осадки с составом близкими к соответствующим составам твердых растворов или соединений Re-Mo.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ ТЕЛЛУРА ИЗ ХЛОРИДНО-СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

*Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Ибрагимова К.Ф., Гулузаде Л.М., Гейбатова А.Ф.,
Магеррамова А.Д., Джаббарова И.И.*

Институт катализа и неорганической химии им.М.Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан

e-mail: elza_salahova@mail.ru

Теллур в основном используется в полупроводниковой технике, в приборостроении, в химической и металлургической промышленности. В отличие от других полупроводников теллур легко плавится и испаряется, поэтому из него без особых затруднений можно получать полупроводниковые пленки, необходимые в современной микроэлектронике. Следует отметить, что чистый теллур как полупроводник применяется мало, более распространены теллуриды металлов. Теллур применяется в производстве сплавов свинца с повышенной пластичностью и прочностью (применяемых, например, при производстве кабелей). При введении 0,05 % теллура потери свинца при растворении под воздействием серной кислоты снижаются в 10 раз, и это используется при производстве свинцово-кислотных аккумуляторов. Теллуриды висмута Bi_2Te_3 и сурьмы Sb_2Te_3 – основные материалы для термоэлектрических генераторов. Теллурид кадмия CdTe употребляется для изготовления солнечных батарей, лазеров, фотосопротивлений счетчиков радиоактивных излучений. Добавки теллура существенно улучшают качество стали, чугуна, олова и др. В резиновой промышленности теллур, как и селен, используется при вулканизации каучука, а также в стекольной и керамической промышленности. Поэтому, в данном случае, при изучении кинетики и механизма осаждения теллура основное внимание уделялось тем факторам, которые способствуют не только получению качественных осадков, но и значительно смещают потенциал более благородного металла в отрицательную сторону (или же осаждение более благородного металла сопровождается высокой поляризацией). С этой целью были проведены исследование катодных процессов при восстановлении $\text{Te}(\text{IV})$ в хлоридно-сульфатном электролите на Pt и Te электродах. Настоящая работа проводилась с целью выяснения возможности получения электрохимическим способом тонких покрытий теллура при электролизе из хлоридно-сульфатного электролита. Исследована возможность получения электрохимическим способом тонких покрытий теллура из хлоридно-сульфатного электролита. Исследования проводились в растворах состава (моль/л): $0,01 - 0,08 \text{ TeO}_2 + 1,5\text{H}_2\text{SO}_4 + 1,5\text{HCl} + 0,01 - 0,08 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + желатин. Установлено, что с повышением концентрации HCl в электролите от 0,5 моль/л до 4 моль/л катодное осаждение теллура ускоряется, поляризационные кривые смещаются в положительную сторону. Опыты, проведенные в растворах, содержащих хлоридно-сульфатные ионы, показывают, что в начальных стадиях катодного процесса основную роль играют затруднения химического характера, а при отрицательных потенциалах процесса лимитируются диффузионной поляризацией. При катодных потенциалах до 0,2В, процесс электроосаждения теллура из хлоридно-сульфатного электролита сопровождается, в основном, химической поляризацией и эффективная энергия активации при этих потенциалах достигает 40 кДж/моль, а при потенциале 0,30–0,25 В, процесс контролируется смешанной кинетикой. Таким образом, в данном случае, логично предполагать, что с повышением концентрации HCl в растворе происходит растворение частично гидролизованых ионов теллура и при 2–3 моль/л HCl образуются TeCl_4 , хорошо диссоциирующая на ионы, что вызывает смещение поляризационных кривых в положительную сторону. Таким образом, опыты, проведенные в растворах, содержащих хлоридно-сульфатные ионы, показывают, что в начальных стадиях катодного процесса, основную роль играют затруднения химического характера, а при отрицательных потенциалах процесса лимитируются диффузионной поляризацией.

ОЦЕНКА КОРРОЗИОННЫХ ПОРАЖЕНИЙ СТАЛЕЙ 10 КП, 10 ХСНД, 15 ХСНД В МОДЕЛЬНЫХ СРЕДАХ ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Санина М.Ю., Масякин Д.С.

Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия,
smaria@mail.ru

Исследована стойкость к коррозии широко используемых в промышленности конструкционных сталей: нелегированной малоуглеродистой качественной 10 кп и легированных хромокремненикелевых с медью 10 ХСНД и 15 ХСНД [1] химическим методом, применяемым для определения склонности к питтинговой коррозии нержавеющей сталей [2]. Образцы выдерживали в растворе хлорида железа (10 % FeCl₃) и растворе, имитирующем анионный состав грунтовых вод (с концентрациями HCO₃⁻, Cl⁻ и SO₄²⁻ 350, 70 и 170 мг/л соответственно), в условиях естественной аэрации. Время экспозиции варьировали от 72 часов для образцов из легированной стали до 92 часов для образца стали марки 10 кп (для получения наглядного эффекта коррозионного поражения). Состояние поверхности сталей после экспозиции в коррозионной среде контролировали с помощью металлографического микроскопа БиОптик при десятикратном увеличении, рекомендованном в [2].

В растворе хлорида железа образцы из нержавеющей стали после извлечения через 72 часа были покрыты несколькими слоями коррозионных продуктов разного цвета и степени адгезии, после механического удаления которых, на поверхности сталей не обнаружилось локальных поражений в виде язв или питтингов. Напротив, на стали 10 кп после 92 часовой экспозиции на фоне интенсивного равномерного разрушения металла, образовались многочисленные точечные дефекты. Данные об изменении массы образцов после коррозионных испытаний свидетельствуют о значительных коррозионных потерях сталей, обусловленных высокой агрессивностью коррозионной среды (табл. 1).

Таблица 1. Интенсивность коррозионных поражений и вид поверхности сталей после испытаний.

Марка стали	10 кп	10 ХСНД	15 ХСНД	10 кп
Состав раствора	10 % FeCl ₃			(350 мг/л HCO ₃ ⁻ ; 70 мг/л Cl ⁻ ; 170 мг/л SO ₄ ²⁻)
Коррозионные потери	1,17 г/м ² ·ч (1,31 мм/год)	10,57 г/м ² ·ч (11,80 мм/год)	9,51 г/м ² ·ч (10,61 мм/год)	0,06 г/м ² ·ч (0,07 мм/год).
Вид состояния поверхности без увеличения и при (×10)				

Коррозионные испытания стали 10 кп в растворе, имитирующем анионный состав грунтовых вод, показали, что и в этом растворе после 92 часовой выдержки поверхность образца была покрыта легко отделяющимися продуктами коррозии, под которыми наблюдались рассредоточенные по всей поверхности питтинги (табл. 1). При этом прогнозируемые коррозионные потери стали 10 кп могут составлять до 0,06 г/м²·ч (0,07 мм/год). Поскольку из стали 10 кп производят разнообразные детали, которые должны отвечать требованиям высокой пластичности [1] и могут функционировать в контакте с грунтовыми водами, учет склонности к питтингообразованию необходим для их безопасной эксплуатации.

1. splav-kharkov.com: Марочник стали и сплавов: сайт. – Харьков, 2003. – URL: <http://www.splav-kharkov.com/main.php> (дата обращения 24.04. 2022).

2. Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов: ГОСТ 9.912-89. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/gost-9-912-89-eszks> (дата обращения 24.04.2022).

НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА В СОПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Саргисян С.А.^{1*}, Саркисян А.С.², Хизанцян К.М.¹, Агаджанян И.Г.¹,
Саргсян Т.С.², Маргарян К.С.²

¹Национальный политехнический университет Армении,
0009, Армения, Ереван, Теряна 105

²Ереванский государственный медицинский университет имени Мхитара Гераци,
0025, Ереван, Корюна 2

*e-mail: artsar86@mail.ru

Электрохимический синтез и структура нанокomпозитов являются очень важными для современной науки о материалах. Свойства полученных соединений зависят от природы мономерных звеньев и размеров кластеров.

При электрохимической полимеризации системы 1-винил-1,2,4-триазол с метакриловой кислотой (ВТ-МК) и их смесей в присутствии AgNO_3 и инициатора 4-трет-бутилперокси-4-оксобутановой кислоты при потенциалах $E=0,6-1,2$ В формируются нанокomпозиты и их пленки в которых количество серебра колеблется от 1 до 10 масс. %.

В электронных спектрах нанокomпозитов с серебром, по сравнению с водными растворами первоначальных сополимеров и AgNO_3 , видны полосы предельной плазмонной абсорбции в области нанокomпозитных покрытий, содержащих серебро. Полосы поглощения с пределом возникают в области 417-421 нм. Это свойственно системам с изолированными наночастицами металлического серебра.

ИК спектр показывает, что в сополимерах ВТ-МК появляются полосы поглощения, своеобразные колебания триазольного кольца: 1506 (C=N), 1435 (C-N), 1277, 1004 (C-H), 660 cm^{-1} (C-N), 1275 cm^{-1} (N-N), 3112 (C-H), и полоса при 1714 cm^{-1} валентных колебаниях –COOH.

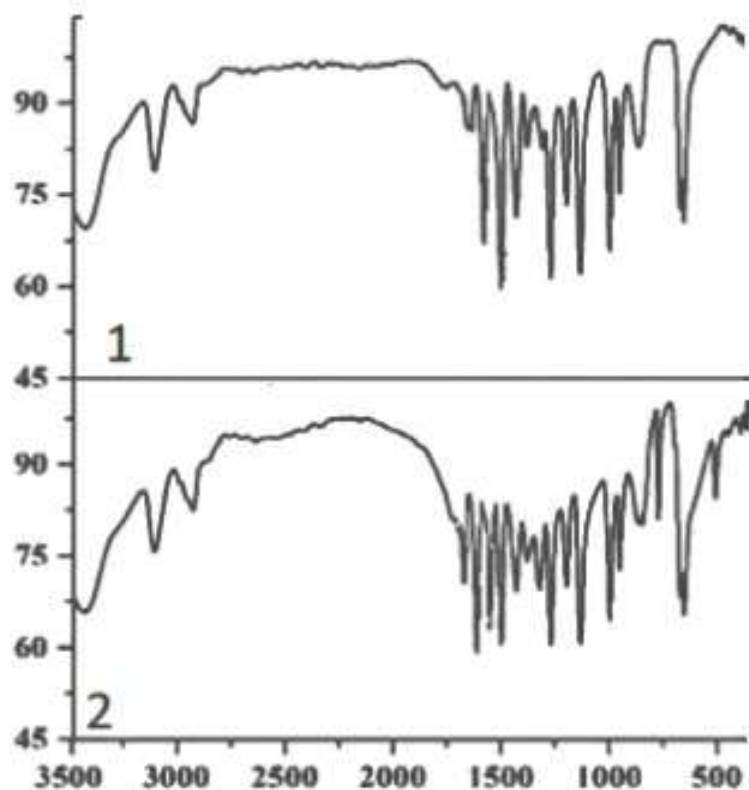
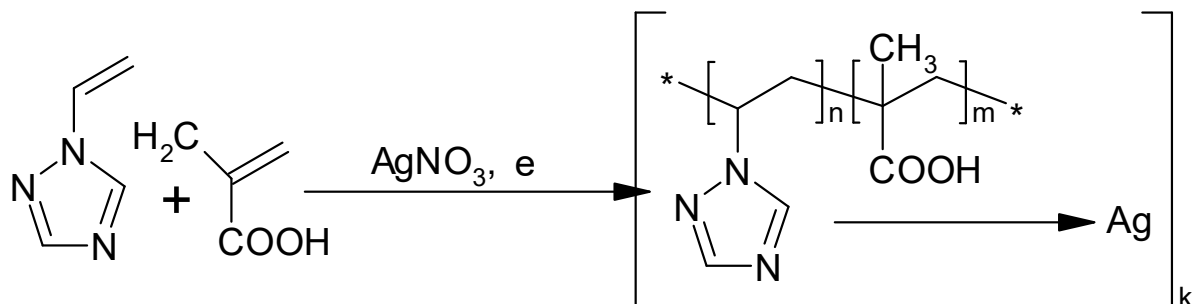


Рис. ИК спектры сополимера ВТ-МК (1) и нанокomпозита (2).

При образовании нанокомпозита структура полимера не изменяется. Это показывает, что структура сополимера ВТ-МК при электросинтезе не изменяются и сохраняют оригинальные свойства полимерной матрицы.

По данным элементного анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии, содержание серебра, в нанокомпозитных пленках составляет 1-10 %. По сравнению с первоначальными сополимерами вязкость, полимерных нанокомпозитов в среднем повышается на 10-20 %. Это выражается тем, что происходит многочисленное взаимодействие полимерных макромолекул с металлическими наночастицами

Полученные результаты подтверждают структурой сополимера:



Сополимерные клубки – это небольшое расположение макромолекул полимерного нанокомпозита, которые по сравнению с начальным сополимером, появляются из-за фрагментальной сшивки наноразмерных частиц.

При содержании серебра выше 10 % вначале фрагментальная, а потом и абсолютная потеря растворимости. Это вызвано увеличением межмолекулярной сольватации из-за сшивки полимерных макромолекул наночастицами металла под влиянием плюральных кооперативных сил.

При проверке термической устойчивости полимерных нанокомпозитов было выявлено, что в интервале температур от 320 °С до 400 °С происходит постепенная потеря массы чего до 40 % и наблюдается первая стадия деструкции полимерной матрицы, т.к. в этот период отщепляются и окисляются метильные и карбоксильные группы.

ОСОБЕННОСТИ СМЕШАННОЙ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ ФОРМЫ КОМПЛЕКСА N,N'-БИС(3-МЕТОКСИСАЛИЦИЛИДЕН)ЭТИЛЕНДИАМИНОНИКЕЛЬ (II)

Смирнова Е.А., Чепурная И.А.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
esmirnova@mail.ioffe.ru

Электрохимически активный проводящий полимер poly-[NiCH₃OSalen], получаемый путем окислительной электрополимеризации комплекса N,N'-бис(3-метоксисалицилиден)этилендиаминоникель(II), является смешанным электронно-ионным проводником и рассматривается в качестве функционального материала для энергонакопительных и электронных устройств. В данной работе полимерные пленки poly-[NiCH₃OSalen] были исследованы с помощью методов *in situ* измерения проводимости и электрохимической кварцевой микрогравиметрии (ЭКМГ) в комбинации с методом циклической вольтамперометрии, что позволило расширить представления об электро- и массопереносе в полимере в процессе электрохимического *p*-допирования.

Электрическую проводимость полимера *G* измеряли на платиновом гребенчатом электроде (MicroX Technologies) с расстоянием между микроэлектродами 5 μm в диапазоне потенциалов от -0.3 В до E_a при последовательном увеличении значений E_a от 0.1 до 1.3 В с шагом 50 мВ. Изменение массы полимерной пленки при *p*-допировании и молярные массы *M* электролитных частиц, участвующих в поддержании ее электронейтральности, рассчитывали по данным ЭКМГ исследования полимера на поверхности покрытого платиной пьезокристалла в диапазоне от -0.3 В до 1.3 В.

Полученные результаты (рис. 1 а-в) свидетельствуют о взаимосвязи параметров электро- и массопереноса в пленке poly-[NiCH₃OSalen] и их зависимости от уровня допирования полимера. При значениях E_a , не превышающих потенциала основного максимума проводимости при окислении (до 0.4 В), наблюдается стабильность зависимостей *G*-*E*, их прямой и обратный ход практически совпадают (рис. 1 а); редокс-процессы в пленке в данном диапазоне потенциалов сопровождаются разнонаправленным движением потоков анионов и растворителя ($M < M(\text{BF}_4^-)$ – рис. 1 в). При дальнейшем увеличении E_a на кривых *G*-*E* наблюдаются локальные максимумы и гистерезис прямого и обратного хода (рис. 1 б), при этом стабильность кривых и значения максимумов проводимости уменьшаются, наиболее значительно – при потенциалах $E_a > 0.65$ В, обеспечивающих протекание в пленке редокс-процессов, характеризующихся сонаправленным с заряд-компенсирующими анионами транспортом молекул растворителя ($M \gg M(\text{BF}_4^-)$ – рис. 1 в).

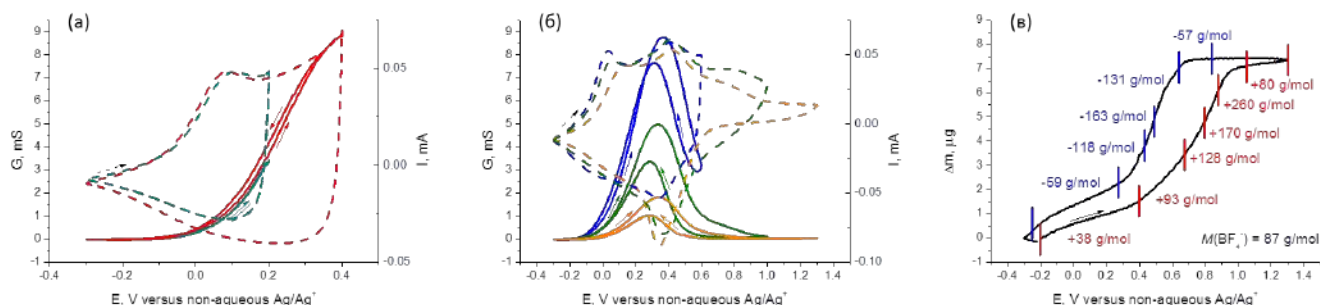


Рис. 1. (а, б) Репрезентативные *I*-*E* (штриховые линии) и *G*-*E* (сплошные линии) кривые полимера poly-[NiCH₃OSalen] при *in situ* измерении проводимости с разницей потенциалов между гребенками 10 мВ; (в) изменение массы полимера в ЭКМ эксперименте и молярные массы частиц, входящих в пленку при окислении (показаны красным) и выходящих из нее при восстановлении (показаны синим). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с; электролит 0.1 М Et₄NBF₄/MeCN.

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОССТАНОВЛЕННОГО ФЕРРИТА СЕРЕБРА

Соболева Е.А., Иванова Н.М., Висурханова Я.А., Мухамеджанова А.К.

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, Караганда, Казахстан

E-mail: esoboleva-kz@mail.ru

В данной работе представлены результаты исследований фазовых составов композитов, полученных на основе феррита серебра (AgFeO_2), и их электрокаталитических свойств. Ag-Fe-композиты были синтезированы методом со-осаждения из водных растворов нитратов серебра (I) и железа (III) гидроксидом натрия без и в присутствии поливинилового спирта (ПВС) или поливинилпирролидона (ПВП), как полимерных стабилизаторов наночастиц, с последующей двухчасовой термической обработкой (ТО) при 500, 700 и 900°C и электрохимическим восстановлением в диафрагменной ячейке в водно-щелочной среде католита при силе тока 2,5 А и температуре 30°C и нанесении термически обработанных образцов (1 г) на горизонтальную поверхность медного катода (площадью 0,126 дм²), анод – Pt-сетка. Затем полученные биметаллические Ag-Fe композиты были исследованы на проявление электрокаталитической активности в процессе электрогидрирования *n*-нитрофенола (*n*-НФ), продуктом гидрирования которого является *n*-аминофенол (*n*-АФ), широко используемый в синтезе лекарственных препаратов в современной фарминдустрии. Концентрация *n*-НФ в католите составляла 0,04 моль/л.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что в ходе со-осаждения и высушивания осадка при 80°C сразу формируются кристаллические фазы феррита серебра, AgFeO_2 . Проведение со-осаждения из раствора, содержащего полимерную добавку ПВП, также сопровождается образованием кристаллических фаз AgFeO_2 с расширенными пиками на его рентгенограмме и возможным малым присутствием металлического серебра. В присутствии ПВС-полимера образуется осадок, состоящий из кристаллических фаз серебра, восстановленного под действием полимерного спирта, и рентгеноаморфного гидроксида железа (III). В составах образцов феррита серебра, синтезированных без и с добавлением полимера и обработанных при 500°C, присутствуют кристаллические фазы AgFeO_2 с чёткими пиками на рентгенограмме (для образца без полимера), серебра и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (с ПВП), образующихся при разложении феррита серебра, и серебра и Fe_3O_4 (с ПВС). Фазовые составы образцов (с полимерами), обработанных при 700 и 900°C, существенно не изменяются, а в образце (без полимера) также появляются кристаллические фазы Ag^0 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При этом только композиты $\text{Ag}^0 + \text{Fe}_3\text{O}_4$, формирующиеся в среде с ПВС до и после ТО, обладают магнитными свойствами.

Насыщение термически обработанных образцов водородом в электрохимической ячейке сопровождается восстановлением ионов серебра и железа из AgFeO_2 в образцах с его содержанием, или дополнительным восстановлением ионов серебра и в малой степени ионов железа из его оксидов.

Активация медного катода сформированными после насыщения водородом Ag-Fe-композитами, как показали выполненные эксперименты, приводит к интенсификации процесса электрогидрирования *n*-НФ и селективному образованию *n*-АФ. Средняя скорость гидрирования *n*-НФ повышается в 2-2,5 раза по сравнению с его электрохимическим восстановлением и составляет ~12-15,5 мл H_2 /мин, конверсия *n*-НФ достигает максимальных значений. При этом скорость гидрирования *n*-НФ на композитах, образующихся из AgFeO_2 и $\text{AgFeO}_2 + \text{ПВП}$, снижается с повышением температуры их термической обработки, а на композитах, полученных из образца с добавками ПВС, наоборот, возрастает, что определяется составом образующихся Ag-Fe-композитов.

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУР γ -Nb₂O₅ АНОДИРОВАНИЕМ КОМПАКТНОГО НИОБИЯ

Степанова К.В., Шульга А.М., Чубиева Е.С., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н.

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия,

e-mail: lady.cristin4ik@yandex.ru

Работа посвящена комплексному изучению особенностей формирования и структуры кристаллических микроконусных оксидных покрытий, полученных электрохимическим анодированием поликристаллических и монокристаллических образцов Nb в водном фторсодержащем электролите. Исследовано влияние предварительного насыщения подложек кислородом на рост и строение покрытий. Объектами являлись оксидные пленки, полученные анодированием: 1) образцов монокристаллов с ориентировкой (001) и (111), далее именуемых МК (001) и МК (111); 2) образцов поликристаллической ниобиевой фольги (99.88% Nb), далее ПК. Анодирование осуществлялось в вольтстатическом (ВСП) и гальваностатическом режиме (ГСП) с регистрацией кинетических зависимостей роста оксида $j_a(t)$ и $U_a(t)$ электронным самописцем ЭРБИЙ-7115, сопряженным с компьютером. Предварительно химически очищенные и электрополированные образцы МК и ПК подвергались оксидированию в барьерообразующем электролите 0.06% H₃PO₄ или 10% H₂SO₄ ($j_a=1$ мА/см² до $U_a=80$ В, $t_a=40-60$ мин). Затем отжигались в вакууме (до 10⁻⁴ мм.рт.ст.) при 450°C в течение 30 минут. На заключительной третьей стадии выполняли анодирование в 10% H₂SO₄ + 1% HF при $U_a=70$ В (подъем до 70 В со скоростью 100 мВ/с) в течение 2 ч. Подробно методика анодирования и предобработки описана в работе [1]. Морфология поверхности до и после анодирования изучалась методом атомной силовой микроскопии (АСМ) на СЗМ Солвер Некст (ЗАО «НТ МДТ», Россия) в полуконтактном режиме.

По полученным АСМ-изображениям поверхности МК (001) после третьей стадии можно сделать вывод, что при анодировании на первой стадии МК (001) как в 10% H₂SO₄, так и в 0.06% H₃PO₄ и последующей аналогичной обработкой приводит к формированию схожей по виду и размерным параметрам структуре анодно-оксидных покрытий (АОП): наряду с наличием открытых пор/трубок с внутренним диаметром от 10 до 30 нм, присутствуют неравномерно расположенные «цветочноподобные» образования размером в диапазоне от 1 до 2 мкм. Поверхность АОП на МК (111) неоднородна, наблюдается присутствие неупорядоченно расположенных нанотрубок с внутренним диаметром порядка 20 нм и внешним – ~ 100 нм. Кроме того, обнаруживаются множественные выпуклые образования микронных размеров с трещинами. На основе данных [1], целесообразно предположить, что ниже поверхностного нанотрубчатого слоя располагается совокупность микрокристаллитов γ -Nb₂O₅ (так называемых микроконусов, для выявления которых, скорее всего, необходимо увеличить время анодирования в 10% H₂SO₄ + 1% HF. Для ПК присутствуют как участки с большим числом зародышей микроконусов диаметр оснований $d=140-350$ нм, высотой $h=150-300$ нм, так и области с уже сформированными микроконусами $d=1.2-2.5$ мкм ($h=550-900$ нм), между которыми наблюдается нанопористый рельеф ($d_p=50-70$ нм). Таким образом, в данной работе впервые были получены данные об особенностях роста и морфологии оксидных пленок, сформированных во фторсодержащем электролите на моно- и поликристаллах Nb с предварительно насыщенной кислородом поверхностью. Показано, что предложенные условия обработки монокристаллов Nb, позволяют получить анодно-оксидные пленки с иерархической микро/наноструктурой.

1. Яковлева Н.М., Шульга А.М., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22(1). С. 124–134.

Исследования проведены в рамках реализации Программы поддержки НИОКР студентов и аспирантов ПетрГУ, финансируемой Правительством Республики Карелия (соглашение КГРК-21/Н2-05 от 30.03.2022 г.).

ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сундукова А.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева" (РХТУ им Д.И. Менделеева), Москва, Россия
e-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

В настоящее время в большинстве развитых стран приняты законы, ограничивающие или полностью запрещающие присутствие соединений Cr VI в конверсионных покрытиях, наносимых на детали автомобилей (европейская Директива 2000/53/ЕС; СанПиН 2.1.5.980-00 и др.).

Другим существенным недостатком процессов хромирования является низкая термостойкость формирующихся покрытий: при нагревании (до температур 160°C и выше) их защитная способность резко снижается, что недопустимо для деталей, работающих, например, в подкапотном пространстве или других «горячих точках» автомобиля.

Соли редкоземельных металлов являются эффективными ингибиторами коррозии для некоторых алюминиевых сплавов и цинковых покрытий.

Настоящая работа посвящена разработке технологий нанесения конверсионных покрытий из растворов, содержащих ионы редкоземельных металлов (La^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+}), на оцинкованные поверхности с целью замены токсичных процессов хромирования в различных отраслях промышленности.

В процессе выполнения работы была проведена оптимизация составов растворов, исследованы физико-химические и механические свойства покрытий для поиска достойной альтернативы хроматным покрытиям.

Установлено, что добавление третьего компонента редкоземельного металла (РЗМ), а также лимонной кислоты к рабочим растворам приводит к увеличению защитной способности формирующихся покрытий, равномерности их нанесения, стойкости к истиранию, морозо- и термостойкости.

Формирующиеся конверсионные покрытия по цвету аналогичны бесцветным хроматным покрытиям, а по защитной способности приближаются к радужным.

Выявлено, что исследуемые покрытия, полученные из растворов на основе соединений редкоземельных металлов и лимонной кислоты, способны выдерживать воздействия как высоких (до 300°C), так и низких (до – 50°C) температур без ухудшения защитных характеристик.

Установлено, что толщина La,Ce,Y-содержащих покрытий, полученных из раствора с лимонной кислотой, составляет 191 нм, LaCe,Nd-содержащих 232 нм, La,Y,Nd-содержащих 181 нм. Следует отметить, что толщина хроматных слоев значительно выше и находится в диапазоне 200-1000 нм.

Методом отрыва с помощью цифрового адгезиметра определена адгезия лакокрасочных покрытий с адгезионными подслоями. Выявлено, что прочность сцепления у образцов бесхроматными покрытиями больше, чем у образца с хроматным покрытием. Снижение адгезии после 240 часов коррозионных испытаний в камере соляного тумана у данных покрытий не превышает 16 %.

Коррозионные испытания окрашенных полиэфирной порошковой краской цинковых образцов с нанесенными конверсионными покрытиями показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний. В то время как в отсутствие адгезионного слоя коррозия проникает на 6 мм.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЗОЛОТОМ НАНОСТРУКТУРАХ ДИОКСИДА ТИТАНА

Тембо В.Д., Щитовская Е.В.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

valentina22.01.2000@mail.ru, schitovskaya.ev@dvfu.ru

В последние годы гетерогенный фотокатализ широко изучается в исследовательской области для деградации токсичных загрязняющих веществ. Благодаря своей нетоксичности, химической стабильности и высокой фотокаталитической активности нанотрубки (НТ) TiO_2 интенсивно используются для разложения многих органических загрязнителей. Однако быстрая рекомбинация активных электронов и дырок ограничивает фотокаталитическую эффективность TiO_2 . Предотвращение рекомбинации активных электронов и дырок, до сих пор остается важной проблемой, требующей решения во многих исследовательских работах [1]. Модификация НТ TiO_2 металлическими наночастицами (НЧ) Pt, Au, Ag, считается эффективным способом повышения их фотокаталитических характеристик. Модифицированные НТ Au/TiO_2 имеют выдающиеся фотокаталитические свойства благодаря хорошей способности Au задерживать электроны и предотвращать рекомбинацию электрон-дырка [2].

В настоящей работе использован метод электрохимического окисления титана в водном F^- -содержащем электролите. Модификацию поверхности образцов Au проводили путем пропитки в растворе золотохлористоводородной кислоты с последующим восстановлением Au НЧ боргидридным методом. Для оценки фотокаталитической активности полученных фотокатализаторов регистрировали фототоки, генерируемые образцами при УФ-облучении, а также степень фотодegradации метилового оранжевого (МО).

Показано, что существенное влияние на фотокаталитическую активность оказывают различные этапы модификации и термообработки, изменяя значения фототоков и степень degradation МО (рис. 1).

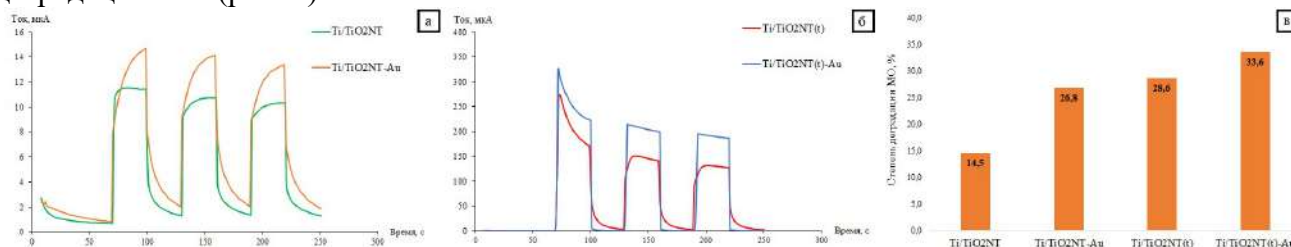


Рисунок 1 – Фототоки, генерируемые образцами при УФ-облучении (а, б) и степень degradation метилового оранжевого (в).

Установлено, что при УФ облучении на всех образцах мгновенно возникают фототоки, которые падают до нуля сразу после выключения УФ-облучения. Этап термообработки НТ увеличивает значение фототоков более чем в 10 раз, тогда как этап модификации НТ увеличивает значение фототоков незначительно. Степень очистки воды в течение 3 часов от МО при использовании модифицированных НТ Au/TiO_2 была улучшена в 2 раза по сравнению с чистыми НТ TiO_2 . Использование термообработанных НТ $\text{TiO}_2(t)$ увеличивает степень degradation в 1,8 раза по сравнению с чистыми нанотрубками TiO_2 . Наивысшая степень degradation – 33,6 %, наблюдается у термообработанного образца, пройденного этап модификации AuНЧ. Установлена корреляция генерируемых фототоков и степени разложения метилового оранжевого при УФ-облучении для всех образцов.

1. Gao Y., Fan X., Zhang W. // Materials Letters. 2014. № 140. P. 1-4.

2. Zerjav G., Roskaric M., Zavasnik J. // Applied Surface Science. 2022. №579. P. 152-196.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ ПАКЕТНОГО ДАТЧИКА СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ В БЕТОНЕ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ткаченко К.А., Козадеров О.А., Шевцов Д.С., Зарцын И.Д.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
ok@chem.vsu.ru

Проблема оценки и контроля качества несущих конструкций различных сооружений является весьма актуальной. Учитывая, что наиболее распространенным и эффективным строительным материалом является железобетон, разработка моделей коррозии арматуры в бетоне позволяет в долгосрочной перспективе проводить как их своевременную замену и реставрацию, так и поиск новых материалов, а также способов ингибирования нежелательных процессов деградации.

Цель работы: построить модель пакетного датчика скорости коррозии стали в бетоне.

Математическая модель, репрезентативно описывающая процесс гальванической коррозии при контакте двух разнородных металлов с непрерывной коррозионной средой, характеризующейся заданным электрическим сопротивлением, реализована в компьютерном пакете Comsol Multiphysics.

На первом этапе работы для проверки адекватности численного расчета построена модельная двухэлектродная система, поведение которой описывается системой уравнений, основу которой составляет уравнение Лапласа, описывающее пространственное распределение электрического потенциала. На границах, где отсутствуют электрохимические процессы, производная потенциала по нормали к поверхности равна нулю. На электродной поверхности она описывается дифференциальной формой закона Ома. Полагали, что плотность тока на анодных и катодных участках контролируется активационной поляризацией и подчиняется уравнению Батлера-Фольмера.

Найденное в Comsol Multiphysics распределение потенциала в электродном пространстве оказалось весьма близким к литературным данным, полученным ранее для аналогичной системы в работе [1]. Данный факт свидетельствует о возможности применения данного подхода и для более сложных систем. Поэтому на следующем этапе была построена модель пакетного датчика, описываемая аналогичной системой уравнений, но уже с учетом геометрии датчика [2] и с использованием известных из литературы усредненных электрохимических параметров коррозии стали в бетоне [3].

Используя найденное распределение потенциала в рассматриваемой системе, по дифференциальному закону Ома рассчитали плотность анодного тока в зависимости от удельного сопротивления. Найдено, что с ростом удельного сопротивления среды скорость коррозии падает. При этом в области относительно небольших сопротивлений наблюдается существенное расхождение опытных и расчетных данных, в то время как при уменьшении электропроводности бетона модельные и экспериментальные значения скорости коррозии по порядку величины коррелируют между собой.

1. Turner M., Gutierrez-Miravete E. // Proceedings of the 2013 COMSOL Conference in Boston (USA). 2013. P. 1.
2. Зарцын И.Д., Шевцов Д.С. // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 2. С. 31.
3. B. Yu [et al.] // Construction and Building Materials. 2014. Vol. 54. P. 385.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-01144,
<https://rscf.ru/project/22-23-01144/>*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВОЙ ИНГИБИТОРНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ПРОЦЕССА СНЯТИЯ АЗОТНОКИСЛЫМ РАСТВОРОМ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОЛОВА И ЕГО СПЛАВОВ СО СВИНЦОМ С МЕДНОЙ ПОДЛОЖКИ

Тураев Д.Ю.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел:
8-905-519-74-77, membr_electr@mail.ru.

В производстве электронной техники медные проводники покрываются оловом либо сплавом олово-свинец для их защиты от действия раствора травления меди. После удаления слоя меди с ненужных участков покрытие из олова или сплава олово-свинец удаляется. Это делается по различным технологическим причинам, в том числе, для уменьшения расхода дефицитного олова и снижения содержания токсичного свинца в компонентах электронной техники. Для удаления оловянного покрытия можно использовать кислую среду и окислитель, например, пероксид водорода. Покрытия из сплава олово-свинец сужают выбор кислот, т.к. хлорид свинца малорастворим, а сульфат свинца нерастворим в воде. В связи с этим можно использовать тетрафторобористоводородную кислоту, но она токсична либо метансульфоновую кислоту, но она дефицитна.

Хорошим химическим растворителем для олова и его сплавов со свинцом является азотная кислота, которая в достаточно концентрированных растворах проявляет еще и окислительные свойства. Для растворения покрытий из олова и его сплавов со свинцом с высокой скоростью концентрация азотной кислоты получается достаточно высокой, что приводит к растворению медной подложки, что недопустимо. С этим пытаются бороться, ограничивая концентрацию азотной кислоты и вводя другие компоненты, что приводит к получению достаточно сложных составов растворов травления, например, известен азотнокислый раствор удаления олова и сплава олово-свинец с поверхности меди состава: HNO_3 (68%-ный раствор) 200-250 мл/л + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 130-170 г/л + NaCl 2-3 г/л + бензотриазол 0,5-1 г/л + спирт этиловый 5-6 мл/л [1]. В данном растворе в качестве окислителя в кислой среде преимущественно выступают ионы $\text{Fe}(\text{III})$ совместно с кислородом воздуха, активатором поверхности - хлорид-ионы, а пассиватором поверхности меди - бензотриазол. Используя другой механизм работы азотнокислого раствора, был предложен и апробирован, рис. 1, новый азотнокислый раствор снятия покрытий из олова и его сплавов со свинцом с медной подложки, содержащий 4 М азотной кислоты и ингибирующую добавку.



Рис. 1. Снятие покрытия из сплава олова со свинцом азотнокислым раствором без (левая часть фотографий) и с новой ингибиторной добавкой (правая часть фотографий).

Образец покрытия из сплава олова со свинцом на медной подложке был разрезан пополам и части образца были погружены в раствор HNO_3 концентрацией 4 М без и с новой ингибиторной добавкой, рис.1. В отсутствие добавки весь образец полностью растворился за небольшое время.

Выводы

1. Предложена и апробирована новая ингибиторная добавка для удаления металлических покрытий из олова и его сплавов со свинцом с медной подложки раствором азотной кислоты.

Литература

1. Фроленков К.Ю., Кирсанова О.В., Винокуров А.Ю., Крамаренко И.Б. Селективный травитель для снятия оловянно-свинцовых покрытий с медной основы. Патент RU 2470093 С1 Россия. Заявлено 16.06.2011. Опубликовано 20.12.2012 Бюл. №35.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИНТЕЗА ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ НА АНОДЕ PbO_2/Ti ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА ГИДРОСУЛЬФАТА АММОНИЯ МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Тураев Д.Ю.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел:
8-905-519-74-77, membr_electr@mail.ru.

Производство персульфатов осуществляют, в основном, для их последующего гидролитического разложения с целью получения раствора H_2O_2 . Синтез $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ проводят на Pt аноде в присутствии специальных добавок при пониженной температуре из кислых сульфатных растворов при $i_{\text{ан}}$ до 5 кА/м^2 либо из растворов H_2SO_4 при $i_{\text{ан}}$ до 10 кА/м^2 . Электрохимический метод позволяет получить растворы H_2O_2 без примеси органических веществ, однако, процесс получения является относительно дорогим из-за использования большого количества платины, несмотря на применение платинированных анодов. Заменить платину можно только электрохимически стойким анодным материалом, обладающим высоким перенапряжением выделения кислорода. PbO_2 является перспективным материалом для этих целей, т.к. согласно литературным данным, он обладает достаточной эффективностью при электрохимическом синтезе сильных окислителей - кислород содержащих соединений хлора [1]. Кроме того, аноды PbO_2 либо PbO_2/Ti специальной конструкции обладают высокой электрохимической стойкостью в растворах, содержащих смесь концентрированных HNO_3 и HF [2].

Для получения раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ из растворов NH_4HSO_4 , использовали образец PbO_2/Ti с рабочей поверхностью 6 см^2 изготовленный согласно [3] и двухкамерный мембранный электролизер с сульфокатионитовой перфторированной мембраной с номинальным объемом анодной камеры 0,7 л и водяным охлаждением.

При $C \text{ NH}_4\text{HSO}_4 = 6,3 \text{ М}$ + $C \text{ NH}_4\text{CNS} = 1 \text{ г/л}$, $i_{\text{ан}} = 10 \text{ А/дм}^2$ и $t = 32^\circ\text{C}$ $\text{BT}_{\text{ан}}$. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 3,6\%$ при достигнутой $C \text{ S}_2\text{O}_8^{2-} = 0,005 \text{ М}$. Для проверки возможности увеличения концентрации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ за меньшее время электролиза увеличили $i_{\text{ан}}$ и использовали насыщенный раствор NH_4HSO_4 без добавки NH_4CNS . При $i_{\text{ан}} = 50 \text{ А/дм}^2$ было отмечено выделение озона, а при $i_{\text{ан}} = 100 \text{ А/дм}^2$ и $t = 25^\circ\text{C}$ получили $C \text{ S}_2\text{O}_8^{2-} = 0,02 \text{ М}$. Дальнейшее увеличение $i_{\text{ан}}$ до 250 А/дм^2 привело к резкому увеличению выделения озона, однако, достигнутая $C \text{ S}_2\text{O}_8^{2-}$ составила около $0,015 \text{ М}$ при $t = 30^\circ\text{C}$. Причины низкой концентрации $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ - отсутствие добавки NH_4CNS и сложность предотвращения роста температуры раствора при увеличении объемной плотности тока из-за недостаточной электропроводности используемого раствора. Отмечена высокая электрохимическая стойкость PbO_2/Ti анода и отсутствие каких-либо повреждений покрытия из PbO_2 при эксплуатации данного анода при столь экстремальных анодных плотностях тока.

Выводы

1. Несмотря на низкую концентрацию синтезированных персульфат-ионов подтверждена высокая электрохимическая стойкость и отсутствие каких-либо повреждений покрытия из PbO_2 анода PbO_2/Ti при его эксплуатации при крайне высоких анодных плотностях тока.

Литература

1. Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. Л., Химия, 1981, 212 с.
2. Тураев Д.Ю. Исследование устойчивости нового нерастворимого анодного материала на основе титана и диоксида свинца в растворе, содержащем азотную и плавиковую кислоту // Успехи в химии и в химической технологии: сб. науч. тр. междунар. конф. по хим. и хим. технол. - М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. Т.23. №10. С. 60-64.
3. Пат. 2318080 Российская Федерация МПК C25B 11/16. Способ изготовления электрода из диоксида свинца / Д.Ю. Тураев; заявитель и патентообладатель Д.Ю. Тураев - №2006116168; заявл. 12.05.2006; опубл. 27.02.2008, Бюл. №6. - 4 с.

ОЧИСТКА СБРОСНЫХ РАСТВОРОВ ОТ КАДМИЯ И НИКЕЛЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ МАСС

Чернышова О.В., Цыганкова М.В., Уваров Б.В.

МИРЭА - Российский технологический университет

(Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова) Москва, Россия

bionicle-09@mail.ru

Разработка эффективной технологии переработки отходов производства и отработавших свой срок щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов является актуальным направлением исследований не только с точки зрения решения ряда экологических проблем, но и с целью возврата основных компонентов в цикл производства.

Так, для переработки электродной массы отрицательных электродов никель-кадмий-железных щелочных аккумуляторов был предложен способ, включающий выщелачивание кадмия и никеля из измельченной массы раствором сульфаминовой кислоты с последующим выделением кадмия из полученного раствора путем гидролитического осаждения [1]. В результате реализации такого способа образуются маточные растворы, содержащие около 170 мг/л кадмия и 7500 мг/л никеля. Содержание металлов превышает ПДК, поэтому целью данной работы является разработка способа электрохимической очистки этих растворов.

Электрохимическое извлечение проводили с использованием электрохимического технологического комплекса ЭХК-1012 (разработан ООО ИП «Тетран»), использующим некомпенсационный способ измерения потенциала [2].

Особенностью процессов электрохимического выделения никеля и кадмия из водных растворов является их совместное выделение с водородом. Из-за соотношения величин перенапряжений выделения водорода, кадмия и никеля вначале идет реакция восстановления водорода, затем при достижении определенных значений потенциала электрода начинаются реакции катодного восстановления кадмия и никеля. На величину перенапряжения оказывают влияние многие факторы: pH раствора, температура, состав электролита, а также плотность тока.

В ходе работы были определены оптимальные условия проведения процесса очистки от никеля и кадмия – плотность тока, перемешивание, длительность процесса, материал катода. Показано, что увеличение плотности тока более 0,7 А/см² практически не влияет на степень извлечения кадмия и никеля, которая составляет 98,8-99,3% и 97,6-97,8%, соответственно. Выявлено, что интенсивное перемешивание электролита в процессе электролиза положительно влияет на степень извлечения кадмия и никеля, однако не позволяет достичь остаточных концентраций этих металлов ниже уровня их ПДК.

Установлено, что для снижения содержания металлов ниже ПДК необходимо осуществление процесса электролиза с титановым катодом в течение 14 часов. Использование графитовых материалов с развитой поверхностью или трехмерных электродов, таких как графитированный войлок «ГФА – 10» и углеродная ткани марки «ТПП – 50Р», сокращает время очистки от никеля и кадмия в 2 раза до концентраций ниже уровня ПДК: остаточное содержание кадмия и никеля в растворе после электролиза составляет 0,003 мг/л и 0,008-0,009 мг/л, соответственно.

1. Пат. 2604080 Российская Федерация. МПК7, C22B 7/00, C22B 17/00. Способ переработки электродной массы отрицательных электродов никель-кадмий-железных щелочных аккумуляторов/ Дробот Д.В., Львовский А.И., Цыганкова М.В., Чернышова О.В., Букарева Т.А. и др.; заявл. 22.01.2015, опубл. 10.12.2016, Бюл. № 34 – 5 с.

2. Пат. 2106620 Российская Федерация. МПК7, G01N 27/26, G01N 27/416. Способ измерения потенциала рабочего электрода электрохимической ячейки под током / Гайдаренко О.В., Чернышов В.И., Чернышов Ю.И.; заявл. 26.04.1996, опубл. 10.03.1998, Бюл. № 18 – 9 с.

ЭВОЛЮЦИИ МИКРОНЕСПЛОШНОСТЕЙ В НАПРЯЖЁННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СРЕДАХ РАЗЛИЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Чуканов А.Н., Терешин В.А., Цой Е.В.

ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого», г. Тула, Россия alexchukanov@yandex.ru

Введение. Количество и сходство морфологии несплошностей, образующихся при водородной стресс-коррозии и послойном лазерном синтезе, ориентация их ансамблей в объёме изделий позволяют распространить аппарат описания эволюции пор при водородном воздействии на поры в изделиях аддитивных технологий (SLM-технологии из металлопорошковых композиций [1]. **Цель работы** - совершенствование разработанного в работах [2,3] алгоритма для ансамблей пор различной морфологии и различного производства. **Материал и методики.** Объекты - ансамбли пор, в объёмах изделий слиткового производства (арматурные стали) и селективного лазерного синтеза (типа 316L и Inconel 718) [1]. Разработанный алгоритм описания напряжённо-деформированного состояния (НДС) в металлических средах, подвергаемых водородной стресс-коррозии [2-4] авторы распространили на область микрообъёмов, окружающих поры в изделиях послойного лазерного синтеза [1]. Был выполнен расчёт компонент тензора напряжений и описана эволюция зон пластичности у формирующихся пор различной морфологии: цилиндрических, сферических и эллипсоидных [4].

Выводы. Разработанный ранее математический аппарат описания эволюции электролитических стресс-коррозионных пор распространили на поры изделий селективного лазерного синтеза из металлопорошковых композиций.

Выполнили расчёт компонент тензора напряжений и сравнительное описание зон пластичности у пор, формирующихся в стальных изделиях слитковых и аддитивных технологий. Провели расчёт для пор различной морфологии: цилиндрических, сферических и эллипсоидных пор. Совершенствование алгоритма расчёта позволило обобщить формализацию эволюции зон пластичности у разнотипных несплошностей [3,4]. Подтвердили вывод о невозможности обобщенного описания компонент тензора напряжений у пор различной морфологии в изделиях различных видов производства. Разрыв непрерывности в точках кромки пор (в частности, поры-линзы) требовал отдельного рассмотрения нескольких областей около неё.

Установили, что характер исходного внешнего технологического и эксплуатационного воздействия, определяющий морфологию несплошностей на этапе её формирования, влияет на последующее развитие указанных дефектов структуры.

Список литературы

1. Чуканов А.Н., Терешин В.А., Цой Е.В. // XIII-я МНТК «Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ-2021)», (20.11.2021 г.), Сб. статей., Курск: Юго-Зап. гос. ун-т, 2021. С. 341-346.
2. Чуканов А.Н., Терешин В.А., Цой Е.В. // [Чебышёвский сборник](#). - 2020. - Т. 21. - Вып. 4 (76). - С. 376 - 389.
3. Чуканов А.Н., Терешин В.А., Цой Е.В. // «Алгебра, теория чисел и дискретная геометрия: современные проблемы, приложения и проблемы истории». - Матер. XIX МК посвящ. 200-летию акад. П.Л. Чебышева, Тула, 18-22.05.2021 г.- Тула: Тул. гос. пед. ун-т им. Л.Н. Толстого. - 442 с.- С.395-399.
4. Чуканов А.Н., Терешин В.А., Цой Е.В. // Современные материалы, техника и технологии. 2021.-т.6 (39) -. С. 65 -70.

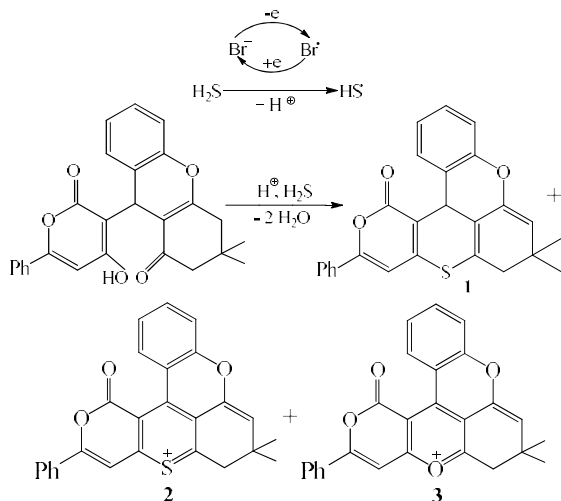
МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 1H-КСАНТЕН-1-ОНОВ С УЧАСТИЕМ СЕРОВОДОРОДА

Е. В. Шинкарь¹, А. Ю. Кострицкий², О. В. Федотова², Н. Т. Берберова¹

¹ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
elenshin@rambler.ru

²ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия

Современный подход к органическому синтезу подразумевает создание новых методов, направленных на сокращение материальных, энерго- и временных затрат при получении соединений. Инициирование реакций с применением электрического тока относят к экспресс-процессам, что обуславливает высокое энергосбережение данной технологии, особенно за счет использования медиаторов переноса электронов [1]. Электросинтез позволяет реализовать одnoreакторный, одностадийный, атом-экономичный вариант проведения реакций, отвечающий принципу *Pot-Atom-Step-Economic*, в мягких условиях [2]. Производные 1H-ксантенов проявляют антисклеротическую активность [3], а для большинства из них подтверждено противомикробное, антипролиферативное, антиоксидантное и антибактериальное действие [4].



соответственно. Установлено, что выход продукта S-циклизации в присутствии редокс-пары $\text{Br}^\cdot/\text{Br}^-$ выше, чем в случае анодного инициирования превращений с участием H_2S ввиду цикличности процесса (рис.). Таким образом, медиаторный электросинтез 9-(4-гидрокси-6-фенил-2-оксо-5,6-дигидро-2H-тиопиран-3-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-ксантен-1-она в присутствии $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ реализуется при 25°C и снижении анодного перенапряжения на 1,0 В по сравнению с прямой активацией H_2S .

1. M. C. Leech, A. D. Garcia, A. Petti, A. P. Dobbs and K. Lam React. Chem. Eng., 2020. 5. 977-990.
2. Trost B. M. // Acc. Chem. Res., 2002. V. 35. I. 9. P. 695-705.
3. Tung C.-H., Han M.S., Qi J. // PLoS One, 2017. V. 12. N 6. e0179158.

4. Klesiewicz K., Karczewska E., Budak A. et al. // J. of Antibiotics, 2016. V. 69. P. 825-834.

В работе предложено для снижения анодного перенапряжения при проведении электросинтеза с участием 9-(4-гидрокси-6-фенил-2-оксо-5,6-дигидро-2H-пиран-3-ил)-3,3-диметил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-ксантен-1-она использовать $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ в качестве медиатора окисления H_2S в CH_2Cl_2 . Окисление бромид-аниона (Pt) на первой стадии (0,80 В) ведет к генерированию нестабильного катион-радикала $\text{H}_2\text{S}^\cdot$, который фрагментируется с отрывом протона и генерированием $\text{HS}^\cdot$. В ходе электролиза продукт S-циклизации 1H-ксантен-1-она (1) окисляется активной формой редокс-пары $\text{Br}^\cdot/\text{Br}^-$ в две одноэлектронные стадии по механизму *ECE* до солей тиопирилия (2) и пирилия (3) с выходом 5,6; 12,0%,

Выход продуктов
реакции, %

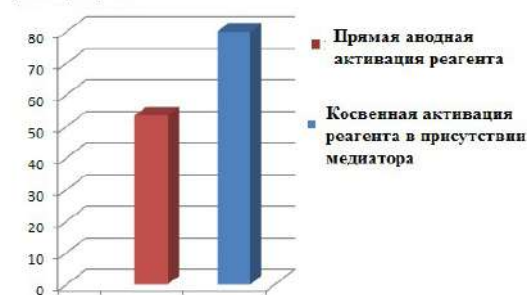


Рисунок – Диаграмма выхода продукта S-циклизации замещенного 1H-ксантен-1-она, полученного при активации H_2S или $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ ($\tau=90$ мин)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 20-03-00446а)

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ 1*H*-КСАНТЕН-1-ОНОВ С ОКИСЛЕННОЙ ФОРМОЙ СЕРОВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

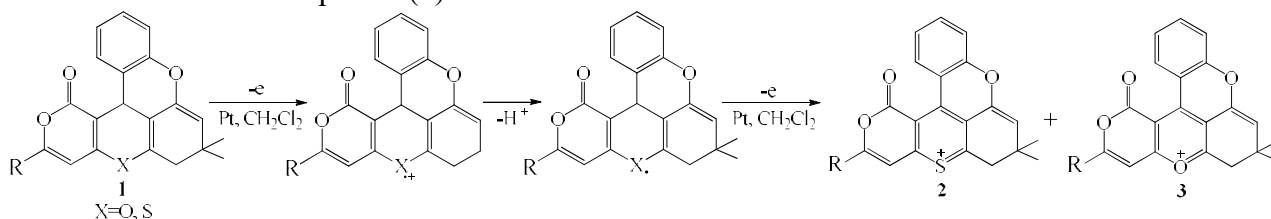
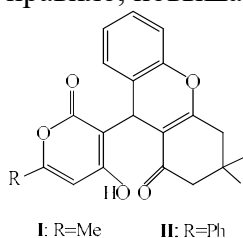
Е. В. Шинкарь¹, А. Ю. Кострицкий², О. В. Федотова², Н. Т. Берберова¹

¹ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
elenshin@rambler.ru

²ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия

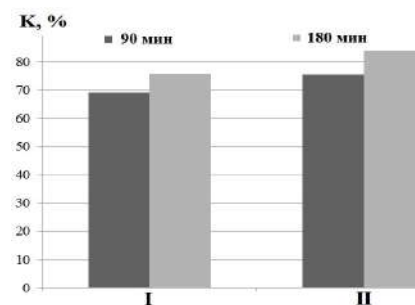
Одним из современных и наиболее перспективных инструментов для проведения экологически безопасных реакций в отсутствие реагентов, выполняющих функцию окислителей/восстановителей, является электросинтез. Данный «зеленый» метод получения органических соединений позволяет экономить ресурсы и снижать количество нежелательных отходов [1, 2]. Производные 1*H*-ксантена привлекают большое внимание ввиду широкого спектра фармакологического действия: антикоагулянтное, анти-ВИЧ, противовоспалительное, противовирусное, противогрибковое, антибактериальное и противоопухолевое [3, 4]. Введение атома серы в структуру органического соединения, как правило, повышает их потенциальную биологическую активность.

Электрoхимическая активация H₂S в CH₃CN (путем одноэлектронного окисления на Pt) способствует генерированию нестабильного катион-радикала, фрагментирующегося с отрывом протона, что исключает использование каталитических количеств сильных кислот для циклизации замещенных 1*H*-ксантен-2-онов **I**, **II** на серу при 25°C. Предложенный подход позволяет получить, наряду с продуктами S-циклизации (**1**) соединений **I**, **II**, соли тиопирилия (**2**) и пирилия (**3**):



Зависимость выхода продуктов реакции соединений **I**, **II** с H₂S и конверсии (K) субстратов от продолжительности электролиза (E_{эл}=1,9 В; CH₃CN, Pt-анод, *n*-Bu₄NClO₄, Ag/AgCl, τ=90/180 мин)

Соединение	Выход продуктов реакции, %		
	1	2	3
I	50,2/55,7	24,5/30,2	8,8/11,0
II	53,5/44,5	35,2/44,6	5,1/10,5



Таким образом, электросинтез серосодержащих полифункциональных соединений с ксантеновым фрагментом в присутствии анодно-активируемого H₂S протекает в мягких условиях постадийно – за счет переноса электронов и химических превращений.

- Будникова Ю.Г. Современный органический электросинтез. Принципы, методы исследования и практические приложения. Монограф., М.: ИНФРА-М, 2016. 440 с.
- Tanaka H., Kuroboshi M., Mitsudo K. // *Electrochem.* 2009. V. 77. P. 1002.
- [Maia M. A.](#), [Resende D. I.](#), [Durães F.](#) et al. // *European J. of Med. Chem.* 2021. V. 210. N 4: 113085.
- Nisar M., Ali I., Shah M.R., Badshah A., Qayum M., Khan H. et al. // *RSC Adv.* 2013. V.3. P. 21753.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 20-03-00446а)

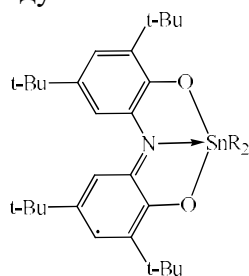
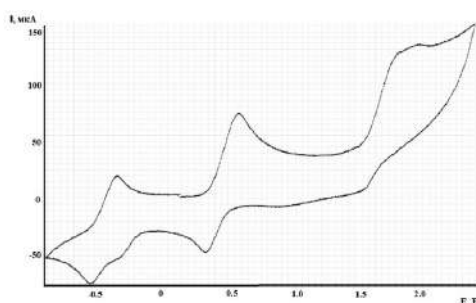
ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ В КАЧЕСТВЕ МЕДИАТОРОВ В ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ ДИСУЛЬФИДОВ

Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
elenshin@rambler.ru

В последнее время интенсивно развивается непрямой электросинтез с использованием медиаторных систем, способствующих значительному снижению энергозатрат, повышению реакционной способности веществ и селективности их превращений. Для реализации ряда синтетических целей в качестве медиаторов (Med) удобны и эффективны комплексы металлов [1,2]. Ранее изученные комплексы Sb(V), Sn(IV) с редокс-активными лигандами подтвердили возможность их применения при 25°C в медиаторном электросинтезе дисульфидов (R_2S_2) на основе тиолов (RSH): гексан-, циклогексантиолов и 4-метокситиофенола [3,4].

В работе исследованы реакции окисления n -C₄H₉SH (t -C₄H₉SH) в присутствии Med: **1** – [Et₂Sn(Cat-N-SQ)], **2** – [Ph₂Sn(Cat-N-SQ)]. Тридентатный O,N,O-донорный лиганд находится в состоянии окисления (Cat-N-SQ), что отвечает дважды восстановленной парамагнитной форме. Комплексы **1**, **2** окисляют RSH до нестабильных катион-радикалов, фрагментация которых ведет к образованию алкилтиильных радикалов и димеризации. Для изученных комплексов характерна обратимая стадия окисления (0,6 В), способствующая генерированию активной формы Med (рис.). При данном значении потенциала целесообразно проводить синтез R_2S_2 . Взаимодействие комплексов **1**, **2** с тиолами без активации Med не ведет к получению продуктов



R = Et (**1**); Ph (**2**)

Рисунок – ЦВА окисления комплекса **2** в присутствии t -C₄H₉SH (C(**2**) = 0,005 M, C(RSH) = 0,01 M, CH₂Cl₂, Pt-анод, Ag/AgCl, C((n -Bu)₄NClO₄) = 0,01 M, ν = 0,2 В·с⁻¹)

их окисления в CH₂Cl₂. Комплексы достаточно хорошо регенерируются на Pt-электроде. На склонность к реокислению влияет природа заместителей в структуре соединений **1**, **2** (табл.). Применение Med позволяет снизить анодное перенапряжение реакции окисления RSH (1,75-1,80 В) на 1,0 В по сравнению с затратами на прямой электросинтез R_2S_2 .

Таблица 1 – Выход R_2S_2 , конверсия n -C₄H₉SH (t -C₄H₉SH) в реакции окисления до R_2S_2 в присутствии комплексов Sn(IV) ($E_{эл}$ = 0,8 В, 90 мин, CH₂Cl₂, Pt-анод, Ag/AgCl, C((n -Bu)₄NClO₄) = 0,01 M, ν = 0,2 В·с⁻¹)

Комплекс	Выход R_2S_2 , %		Конверсия RSH, %		Степень регенерации Med, %
	(n -C ₄ H ₉) ₂ S ₂	(t -C ₄ H ₉) ₂ S ₂	n -C ₄ H ₉ SH	t -C ₄ H ₉ SH	
1	49,3	46,8	68,3	66,7	88,2
2	45,2	44,5	64,2	61,1	91,6

Таким образом, эффективность применения данного экологически безопасного метода синтеза дисульфидов на основе изомерных бутантиолов зависит от строения субстратов и комплексов олова(IV) с тридентатным O,N,O-донорным лигандом.

1. Tanaka H., Kuroboshi M., Mitsudo K. // *Electrochem.* 2009. V. 77. P. 1002.
2. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В. и др. // *Коорд. химия.* 2017. Т. 43. № 7. С. 1.
3. Лаврентьев В.А., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В. и др. // *Коорд. химия.* 2021. Т. 47. № 5. С. 300.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-29-08003 мк

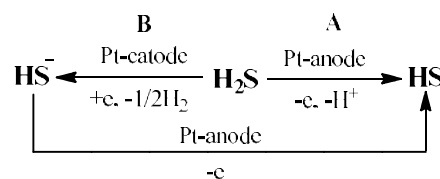
РЕДОКС-АКТИВАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА В РЕАКЦИИ ТИОЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОДЕКАНА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Шинкарь Е.В., Трушина А.С., Берберова Н.Т.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия
elenshin@rambler.ru

Редокс-активация молекул обеспечивается электрохимическим переносом электронов, способствующим значительному увеличению реакционной способности инертных соединений. Данный подход отличается мягкими условиями электросинтеза, экологической безопасностью процесса ввиду «чистоты» реагента (электрона), высокой селективностью и энергоэффективностью [1-3].

В работе для редокс-активации H_2S на Pt в CH_2Cl_2 использовали два прямых электрохимических способа (окисление, восстановление), приводящих к генерированию тиольного радикала при комнатной температуре и атмосферном давлении:



В случае анодной активации H_2S (1,9 В) на первой стадии электродного процесса образуется нестабильный катион-радикал, фрагментирующий с отрывом протона и формированием тиольного радикала (А). При катодной активации H_2S (-1,8 В) генерируется нестабильный анион-радикал, который при отщеплении протона превращается в тиолат-анион с последующим окислением на противэлектроде в ячейке с неразделенным анодно-катодным пространством до тиольного радикала (В). В результате редокс-инициирования реакции тиолирования циклодекана при варьировании способа активации H_2S и мольного соотношения субстрат/реагент (1:2; 1:6) получены циклодекантиол (RSH), симметричные моно- (R_2S) и дисульфид (R_2S_2) (табл. 1,2).

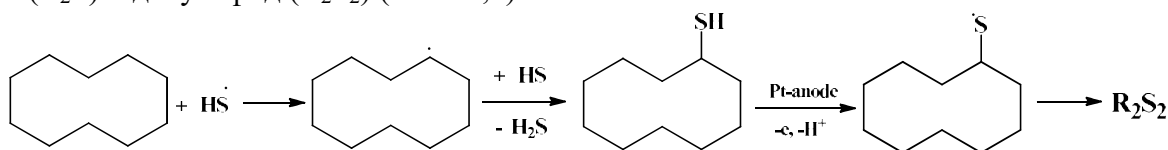


Таблица 1 – Зависимость выхода продуктов реакции от продолжительности электролиза и мольного соотношения субстрат/реагент ($E_{эл}=1,9$ В; CH_2Cl_2 , Pt-анод, $n-Bu_4NClO_4$, Ag/AgCl)

τ, мин	Выход продуктов реакции, %		
	RSH	R_2S_2	R_2S
90	6,4/4,2	10,1/3,9	7,2/4,8
180	5,8	14,3	9,5

Примечание: выход продуктов реакции представлен для использования мольных соотношений субстрат:реагент – 1:6/1:2

Таблица 2 – Зависимость выхода продуктов реакции от продолжительности электролиза при мольном соотношении субстрат/реагент = 1:6 ($E_{эл}= -1,8$ В; CH_3CN , Pt-катод, $n-Bu_4NClO_4$, Ag/AgCl)

τ, мин	Выход продуктов реакции, %		
	RSH	R_2S_2	R_2S
90	3,7	6,7	6,3
180	3,1	7,4	7,6

Выход полученных соединений возрастает с повышением концентрации H_2S в реакционной смеси и увеличением времени реакции. Анодная активация H_2S в реакции с циклодеканом оказалась более эффективной по сравнению с катодной. Вторичные превращения тиолов в моно- и дисульфиды обусловлены их окислением/восстановлением на Pt в ходе электросинтеза.

- Wiebe, A.; Gieshoff, T.; Möhle, S.; Rodrigo, E. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V.57. P. 5594.
- Lund H. // J. Electrochem. Soc. 2002. V.149. P. S21.
- Yan M., Kawamata Y., Baran P.S. // Chem. Rev. 2017. V. 117. N. 21. P. 13230.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант №20-13-00084)

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АНОДНО-ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКАХ НИОБИЯ И ТИТАНА

Яковлева Н.М., Шульга А.М., Степанова К.В., Чубиева Е.С., Кокатев А.Н.

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия,

e-mail: nmyakov@petsu.ru

В докладе обобщаются результаты исследования формирования оксидных покрытий электрохимическим анодированием спеченных порошков (СП) ниобия и титана во фторсодержащих электролитах. Анализируется влияние условий процесса на закономерности роста, структуру и свойства анодно-оксидных покрытий (АОП). Предложены оптимальные условия получения как регулярно пористых/трубчатых аморфных оксидов ниобия и титана, так и АОП, содержащих наноструктурированные оксидные кристаллиты микронных размеров.

Объектами исследования являлись две группы образцов: (1) - образцы из СП Nb. Спекание прессованного порошка ниобия выполнялось при $T=1850^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч, в результате получали цилиндрические образцы с удельной поверхностью $S_{\text{уд}}=800 \text{ см}^2/\text{г}$; (2) – пористые порошковые материалы из губчатого порошка технически чистого титана (ППМ ГТ). Анодирование СП Nb выполнялось в $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1\text{мас.}\% \text{ HF}$, а образцов ППМ ГТ - в $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.15 \text{ мас.}\% \text{ HF}$. Для исследования атомной структуры и морфологии поверхности образцов использовались методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгенографии. Параллельно СЭМ определялся элементный состав методом энергодисперсионного рентгеновского анализа электронов (ЭДСА). Кинетические зависимости роста оксида регистрировались электронным самописцем ЭРБИЙ-7115, сопряженным с компьютером. Подробно методика анодирования и предобработки описана в работе [1-3].

Установлено, что с помощью разработанных оптимальных методик анодирования СП Nb может быть получен новый тип оксидных кристаллических микроструктур $\gamma - \text{Nb}_2\text{O}_5$, называемых микроконусами. Изучение роста и морфологии микроконусных АОП на поверхности СП Nb показало, что происходит формирование гетерогенной оксидной пленки в виде совокупности барьерного и регулярного пористого слоев и верхнего кристаллического микроконусного слоя $\gamma - \text{Nb}_2\text{O}_5$ [1].

В результате изучения особенностей роста и структуры АОП, формируемой на поверхности ППМ ГТ, показано, что при значении тока $j_m = 200 \text{ мА/г}$ происходит образование самоорганизованной аморфной TiO_2 , характеризующейся наличием регулярно расположенных пор/трубок нанометрового диаметра, а при $j_m > 200 \text{ мА/г}$ в составе аморфной АОП появляются наноструктурированные микроконусы анатаза, неравномерно располагающихся на поверхности [2,3]. Таким образом, установлено, что предложенные условия обработки спеченных порошков Nb и губчатого Ti позволяют сформировать АОП с иерархической микро/наноструктурой с широким спектром потенциальных применений.

1. Яковлева Н.М., Шульга А.М., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22(1). С. 124–134.

2. Кокатев А.Н., Степанова К.В., Яковлева Н.М., Толстик В.Е., Шелухина А.И., Шульга А.М. // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. Вып. 9. С. 1377 – 1383

3. Яковлева Н. М., Шульга А. М., Лукиянчук И. В., Степанова К. В., Кокатев А. Н. // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы: сб. докл. 12-го Междунар. симп. (Минск, 7–9 апр. 2021 г.). Ч. 2 / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] ; редкол.: А. Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2021. С. 421–429.

Исследования проведены в рамках реализации Программы поддержки НИОКР студентов и аспирантов ПетрГУ, финансируемой Правительством Республики Карелия (соглашение КГРК-21/H2-05 от 30.03.2022 г.).

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ	
Антипов Е. В. МЕТАЛЛ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ	5
Базанов М.И. ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ В ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА ЦВА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	6
Волков С.С. ФИЗИКА И ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТИ И МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИ	7
Кривенко А.Г. ФОСФОРЕН - НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР? PRO ET CONTRA	8
УСТНАЯ СЕССИЯ	
Абрашов А.А., Григорян Н.С., Колесникова А.А., Ваграмян Т.А. ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ	9
Алешина В.Х., Григорян Н.С., Смолякова В.И. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ	10
Алешина В.Х., Шлома О.А., Абрашов А.А. ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩИЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ	11
Арбузова С.С., Большанин А.В., Бутягин П.И. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И РЕЖИМОВ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ФОРМИРУЕМЫХ ПОКРЫТИЙ	12
Артюхова А.И., Румянцева К.Е. ОБРАБОТКА КОЛЬЧУЖНЫХ УКРАШЕНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	13
Балдина А.А., Викола Л.К., Тесакова М.В., Киселев А.Н., Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ 5,15-ДИ(4-АМИНОФЕНИЛ)-10,20-ДИФЕНИЛПОРФИРИНА	14
Балдина А.А., Викола Л.К., Тесакова М.В., Сырбу С.А., Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ	15
Беленов С.В., Невельская А.К., Могучих Е.А., Меньшиков В.С., Павлец А.С. ПРЕДОБРАБОТКА Pt/MC КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК	16
Белецкий Е.В., Левин О.В. ПЕРЕРАБОТКА АНОДОВ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	17
Белецкий Е.В., Левин О.В. РЕЗИСТИВНЫЙ ПРОВОДЯЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ СЛОЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРОТКОГО ЗАМЫКАНИЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	18

Белов Р.Д., Сокова Е.В., Мухина А.К., Бесчетникова К.И., Тамбовский И.В., Мухачева Т.Л., Дьяков И.Г., Наумов А.Р., Кусманов С.А. ЭФФЕКТИВНОСТЬ АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ	19
Белов Р.Д., Наумов И.М., Пская Е.К., Авакян В.С., Маркина Л.М., Тамбовский И.В., Мухачева Т.Л., Носова М.А., Горохов И.С., Кусманов С.А. КАТОДНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ НАСЫЩЕНИЕ СТАЛИ УГЛЕРОДОМ И АЗОТОМ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ АНОДНОЙ ПОЛИРОВКИ	20
Белова В.С., Балмасов А.В. ВЛИЯНИЕ АНОДНО-КАТОДНОЙ ОБРАБОТКИ НА ИМПЕДАНС ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ	21
Боков А.С., Киселёв А.Н., Ларионов А.В., Майзлиш В.Е., Холодков И.В., Шеханов Р.Ф. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАСУЛЬФОКИСЛОТУ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ	22
Бондаренко Н. А. Ершова Т.В. ПРОЦЕСС СОЗДАНИЯ АВТОРСКИХ ЗАПОНОК В ЭКО-СТИЛЕ	23
Волков С.С., Парфенюк В.И., Степанов С.В., Нечаев А.В., Микерин А.А., Николин С.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЗАРЯДООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ «МЕТАЛЛ-ЭЛЕКТРОЛИТ»	24
Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ АЛЮМИНИЯ В ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАТЕ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И В КОМПОЗИТАХ НА ЕГО ОСНОВЕ	25
Донцов М.Г., Серова Д.Н., Братков И.В. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРЕБРА ИЗ СЕРЕБРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ	26
Желтова Е.А., Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С. ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ МЕЗО-ТЕТРАКИС(1'-МЕТИЛ-ПИРИД-3- И 4-ИЛ)ПОРФИРИНОВ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ	27
Захарченко Т.К., Назаров М.А., Иноземцева А.И. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТА НА РЕАКЦИЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ/ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ МАГНИЯ	28
Иванова А. Г., Шеханов Р.Ф. Донцов М.Г. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАННО	29
Кабанова В.А., Грибкова О.Л., Некрасов А.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЭДОТ И ВОДОРАСТВОРИМОГО ФТАЛОЦИАНИНАТА	30
Каменский М.А., Выприцкая А.И., Елисеева С.Н., Кондратьев В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Co_3O_4 И Fe_3O_4 С ПРОВОДЯЩИМ СВЯЗУЮЩИМ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	31
Каменский М.А., Сафронова А.О., Елисеева С.Н. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПРОВОДЯЩИМ ПОЛИМЕРОМ	32
Касьянов Ф.В., Федораев И.И., Фишгойт Л.А. ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ СПЛАВЫ СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ – ВОЛЬФРАМ.	33

АНАЛИЗ СОСТАВА И СВОЙСТВ	
Кочергин В.К., Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кривенко А.Г., Крушинская И.Н., Пельменёв А.А. МЕХАНИЗМ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ЭЛЕКТРОД	34
Кудрякова Н.О., Раменская Л.М., Гришина Е.П. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА КОРРОЗИЮ ВЫСОКОЕМКОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ В КОМПОЗИТАХ ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ / МОНТМОРИЛЛОНИТ K10	35
Кузнецова А.С., Яппарова Г.В., Жижина М.А., Мехряков А.Я. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОПАНТОВ НА ЭЛЕКТРОПАРАМЕТРЫ АЛЮМИНИЕВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ ТИПОНОМИНАЛОМ 16В 1500мкФ НА ОСНОВЕ PEDOT:PSS	36
Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кочергин В.К., Кривенко А.Г. ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И РЕАКЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА КОМПОЗИТАХ ГРАФЕН-ФОСФОРЕН	37
Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кочергин В.К., Кривенко А.Г. ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР И ИХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА-МАРГАНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОДХОДА БИПОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ	38
Матвиенко Г.И., Киселёв А.Н., Ларионов А.В., Шеханов Р.Ф. ВЛИЯНИЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ	39
Новомлинский И.Н., Матыченко С.А., Ивакина К.О., Луговская О.И. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА НОСИТЕЛЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ	40
Пелевина А.А., Доровских С.И. ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ ЖЕЛЕЗА И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА КАК АКТИВНЫЕ СЛОИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ NO И ЕГО МЕТАБОЛИТОВ	41
Перковский Е.А., Федораев И.И., Фишгойт Л.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ КОБАЛЬТ-МОЛИБДЕН АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА	42
Полевой Л.А., Иванов В.К. ЭПОКСИДНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АЭРОГЕЛЕЙ TiO ₂ : ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	43
Сокова Е.В., Белов Р.Д., Мухина А.К., Бесчетникова К.И., Мухачева Т.Л., Тамбовский И.В., Носова М.А., Никифоров Р.В., Кусманов С.А. НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА BT1-0 ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ	44
Сокова Е.В., Пская Е.К., Наумов И.М., Авакян В.С., Маркина Л.М., Тамбовский И.В., Кусманова И.А., Мухачева Т.Л., Кусманов С.А. КАТОДНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ НАСЫЩЕНИЕ СТАЛИ УГЛЕРОДОМ И БОРОМ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ АНОДНОЙ ПОЛИРОВКИ	45
Солонин М.Д., Аснис Н.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. ПОДГОТОВКА ТОНКОЙ ВОЛЬФРАМОВОЙ ПРОВОЛОКИ ПЕРЕД ЗОЛОЧЕНИЕМ	46

Тесакова М.В., Зайцева С.В., Зданович С.А., Киселев А.Н., Парфенюк В.И. ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФОСФОРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ Со-ПОРФИРИНОВ	47
Тесакова М.В., Парфенюк В.И. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНOK НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ	48
Федотикова М.В., Крит Б.Л., Петелин Н.А., Морозова Н.В., R. Wu ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ	49
Федотова А.Е., Березина Н.М., Майзлиш В.Е., Базанов М.И. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ МЕТОКСИФЕНОЛА	50
Филимонова Ю.А., Кашина В.В., Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЁНОК	51
Фрякин А.А., Румянцева К.Е. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ОБРАЗЦАХ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ	52
Чайка М.С., Ершова Т.В., Серова Д.Н. МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ЮВЕЛИРНОЕ УКРАШЕНИЕ	53
Чекунова М.Д., Тюнина Е.Ю. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ИОННОЙ МИГРАЦИИ В СИСТЕМЕ ГЕКСАФТОРАРСЕНАТ ЛИТИЯ – ДИПОЛЯРНЫЙ АПРОТОННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ	54
Черетаева А.О., Денисова А.Г., Шафеев М.Р., Боргардт Е.Д., Полунин А.В., Криштал М.М. ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ10 ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ	55
Шелухин М.А., Орлова К.А., Подшибнев М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Жирухин Д.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ БЛЕСКООБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА СОСТАВ И КАТОДНЫЙ ВЫХОД ПО ТОКУ СПЛАВА	57
Шелухин М.А., Орлова К.А., Подшибнев М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ БЛЕСКООБРАЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА СОДЕРЖАНИЕ НИКЕЛЯ В ПОКРЫТИИ	58
Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Бондаренко Н.А. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА И СПЛАВОВ ЦИНК-ЖЕЛЕЗО ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	59
Cheretaeva A.O. LONG-TERM EIS CORROSION OF OXIDE LAYERS FORMED BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION ON Mg-2.2Nd-0.6Zr-0.4Zn ALLOY	60
Vikol L.K., Filimonova Yu.A., Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. MECHANISM OF OXYGEN ELECTRO REDUCTION ON POLY-AMINOPHENYLPORPHIRIN FILMS	61

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ	
Алексеева Е.В., Еришов В.А., Новоселова Ю.В., Левин О.В. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА МАССЫ И ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ САЛЕНОВОГО ТИПА.	62
Бочарникова М.Ю., Белянская И.А., Грушевская С.Н., Козадеров О.А., Введенский А.В. ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ag-Pd В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ	63
Бурмистрова Д.А, Галустян А., Смолянинов И.В. ,Берберова Н.Т. РЕАКЦИЯ ТИОЛ-ДИСУЛЬФИДНОГО ОБМЕНА В СИНТЕЗЕ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ДИСУЛЬФИДОВ В ПРИСУТСТВИИ РЕДОКС-ПАРЫ $IMQ/IMQH_2$	64
Бурмистрова Д.А,Смолянинов И.В. , Берберова Н.Т. СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БИС-НАФТОХИНОН ТИОЭФИРОВ	65
Вдовенков Ф.А., Бедова Е.В., Козадеров О.А. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА АНОДНО-МОДИФИЦИРОВАННОМ СПЛАВЕ $Cu_{15}Pd$	66
Галишева А.О., Белова К.Г. , Егорова А.В. , Тарасова Н.А., Анимица И.Е. СОДОПИРОВАНИЕ ПЕРОВСКИТА $LaScO_3$: СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	67
Галишева А.О., Черемисина П.В., Абакумова Е.В., Федорова И.С., Давлетбаев К.Г.,Тарасова Н.А., Анимица И.Е. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА Nd-ДОПИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОСКИТОВ НА ОСНОВЕ $BaLaInO_4$	68
Денисова А.Г., Данилов В.А. ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ	69
Денисова А.Г., Черетаева А.О., Шафеев М.Р., Полунин А.В., Криштал М.М. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОЛИТ КОМПОЗИЦИИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ НА СТРУКТУРУ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СЛОЕВ, ФОРМИРУЕМЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ НА СИЛУМИНЕ $AK12$	70
Дюмина В.С., Тинаева А.Е., Козадеров О.А. ИОННЫЙ СОСТАВ АММИАЧНО-ГЛИЦИНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ	72
Ершова Т.В., Зараева К.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДГОТОВКИ АБС-ПЛАСТИКОВ ПЕРЕД СЕРЕБРЕНИЕМ	73
Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Бейсенбекова М.Е., Мухамеджанова А.К. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ, НАНЕСЁННЫХ НА N-УГЛЕРОДНУЮ ОСНОВУ	74
Кабанова Т.А., Парфёнова В.Д., Абрашов А.А., Петрушина А.А., Аснис Н.А. ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ $AM_{\Gamma 6}$	75
Калашишникова В.М., Рыжкова Ю.Е., Элинсон М.Н. МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ	76

СПИРО[ФУРО[3,2-С]ПИРАН-2,5'-ПИРИМИДИНОВ]	
Карпунчикина И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ТРИГЕКСИЛТЕТРАДЕЦИЛФОСФОНИЙ БРОМИДА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ	77
Клочнева М.А., Климаева Л.А., Долганов А.В. ПРОИЗВОДНЫЕ СОЛЕЙ АКРИДИНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА	78
Кубанова М.С., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА Pt/TiO ₂ -С ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРАХ	79
Кузнецова О.Г., Левин А.М. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА ВОЛЬФРАМ-РЕНИЙ В РАСТВОРАХ КАРБОНАТА АММОНИЯ	80
Кутепов С.Н., Чуканов А.Н., Терёшин В.А., Цой Е.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ	81
Лопухова Е.В., Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ЧЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ	82
Маслов О.И., Рыжкова Ю.Е., Элинсон М.Н. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ИЗАТИНОВ, КОЙЕВОЙ КИСЛОТЫ И ПРОИЗВОДНЫХ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ	83
Меджидзаде В.А., Джафарова С.Ф., Джавадова С.П., Алиев А.Ш. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ МОЛИБДАТ И ТИОСУЛЬФАТ ИОНОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ	84
Молодцова Т.А., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В. СИНТЕЗ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА c/rh-In ₂ O ₃ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ	85
Мягкова И.Н., Евсеев А.К., Поляков Н.А., Горончаровская И.В., Шабанов А.К., Саприн А.А., Каниболоцкий А.А., Дровосеков А.Б. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЛАВОВ Ni-P и WC В КАЧЕСТВЕ ПОКРЫТИЯ ЭЛЕКТРОХИРУРГИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА	86
Ньейн Чан Мое., Аунг Пяе. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ФЛОКУЛЯНТА НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СМЕСИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И ЦИНКА	87
Осипова А.Д., Осипова В.П., Кудрявцев К.В. ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРРОЛИДИНА С ФЕНОЛЬНЫМ ФРАГМЕНТОМ – ЛОВУШКИ СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛА	89
Оськин К.И., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Степанова К.В. ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ	90
Петрушина А.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Кабанова Т.А ИНГИБИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ГОРЯЧЕОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	91
Половинкина М.А., Осипова В.П., Берберова Н.Т. АКТИВНОСТЬ АРОМАТИЧЕСКИХ ТИОЛОВ В ОТНОШЕНИИ СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛА	92
Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Калантарова П.Э., Ханкишиева Н.Н., Гусейнова Р.Э., Ализаде Й.Э.	93

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ НАНО МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ РЕНИЙ МОЛИБДЕН	
<i>Салахова Э.А., Тагиев Д.Б., Ибрагимова К.Ф., Гулузаде Л.М., Гейбатова А.Ф., Магеррамова А.Д., Джаббарова И.И.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ ТЕЛЛУРА ИЗ ХЛОРИДНО-СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	94
<i>Санина М.Ю., Масякин Д.С.</i> ОЦЕНКА КОРРОЗИОННЫХ ПОРАЖЕНИЙ СТАЛЕЙ 10 КП, 10 ХСНД, 15 ХСНД В МОДЕЛЬНЫХ СРЕДАХ ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	95
<i>Саргисян С.А., Саркисян А.С., Хизанцян К.М., Агаджанян И.Г., Саргсян Т.С., Маргарян К.С.</i> НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА В СОПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ	96
<i>Смирнова Е.А., Чепурная И.А.</i> ОСОБЕННОСТИ СМЕШАННОЙ ЭЛЕКТРОННО-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ ФОРМЫ КОМПЛЕКСА N,N'-БИС(3-МЕТОКСИСАЛИЦИЛИДЕН)ЭТИЛЕНДИАМИНОНИКЕЛЬ (II)	98
<i>Соболева Е.А., Иванова Н.М., Висурханова Я.А., Мухамеджанова А.К.</i> СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОССТАНОВЛЕННОГО ФЕРРИТА СЕРЕБРА	99
<i>Степанова К.В., Шульга А.М., Чубиева Е.С., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н.</i> ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУР $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ АНОДИРОВАНИЕМ КОМПАКТНОГО НИОБИЯ	100
<i>Сундукова А.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А.</i> ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	101
<i>Тембо В.Д., Щитовская Е.В.</i> ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЗОЛОТОМ НАНОСТРУКТУРАХ ДИОКСИДА ТИТАНА	102
<i>Ткаченко К.А., Козадеров О.А., Шевцов Д.С., Зарцын И.Д.</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ ПАКЕТНОГО ДАТЧИКА СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ В БЕТОНЕ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	103
<i>Тураев Д.Ю.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НОВОЙ ИНГИБИТОРНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ПРОЦЕССА СНЯТИЯ АЗОТНОКИСЛЫМ РАСТВОРОМ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОЛОВА И ЕГО СПЛАВОВ СО СВИНЦОМ С МЕДНОЙ ПОДЛОЖКИ	104
<i>Тураев Д.Ю.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СИНТЕЗА ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ НА АНОДЕ PbO_2/Ti ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА ГИДРОСУЛЬФАТА АММОНИЯ МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА	105
<i>Чернышова О.В., Цыганкова М.В., Уваров Б.В.</i> ОЧИСТКА СБРОСНЫХ РАСТВОРОВ ОТ КАДМИЯ И НИКЕЛЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРНЫХ МАСС	106
<i>Чуканов А.Н., Терешин В.А., Цой Е.В.</i> ЭВОЛЮЦИИ МИКРОНЕСПЛОШНОСТЕЙ В НАПРЯЖЁННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СРЕДАХ РАЗЛИЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА	107
<i>Шинкарёв Е. В., Кострицкий А. Ю., Федотова О. В., Берберова Н. Т.</i> МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ	108

ПРОИЗВОДНЫХ 1Н-КСАНТЕН-1-ОНОВ С УЧАСТИЕМ СЕРОВОДОРОДА <i>Шинкарь Е. В., Кострицкий А. Ю., Федотова О. В., Берберова Н. Т.</i> РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ 1Н-КСАНТЕН-1-ОНОВ С ОКИСЛЕННОЙ ФОРМОЙ СЕРОВОДОРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ	109
<i>Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О.</i> ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ С РЕДОКС-АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ В КАЧЕСТВЕ МЕДИАТОРОВ В ЭЛЕКТРОСИНТЕЗЕ ДИСУЛЬФИДОВ	110
<i>Шинкарь Е.В., Трушина А.С., Берберова Н.Т.</i> РЕДОКС-АКТИВАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА В РЕАКЦИИ ТИОЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОДЕКАНА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ	111
<i>Яковлева Н.М., Шульга А.М., Степанова К.В., Чубиева Е.С., Кокатев А.Н.</i> НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ АНОДНО-ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКАХ НИОБИЯ И ТИТАНА	112

Спонсоры конференции:



ООО "АКА-ЛОДЖИК"

143405, Московская обл., г. Красногорск, ш. Ильинское,
д. 1А

тел. +7-969-077-7272

e-mail: akalodgic.ru@gmail.com

www.ilpa-tech.ru



ОАО «Электонд»

427968, Удмуртская Республика,

г. Сарапул, ул. Калинина, д.3,

тел./факс (34147) 4-27-53, 4-32-48

e-mail: elecond@elcudm.ru

Сайт: www.elecond.ru



АО "Научно-производственное
предприятие "Исток"
имени А.И. Шокина

АО "Научно-производственное предприятие "Исток"

имени А.И. Шокина

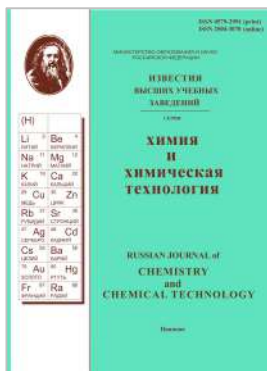
141190, г. Фрязино, Московская область, Вокзальная
ул., д.2а, корпус 1, комната 65, этаж 2

Наш телефон +7 (495) 465-86-80

E-mail: info@istokmw.ru

http://www.istokmw.ru/

Информационные партнеры:





Предприятие разрабатывает и производит конденсаторы, которые применяются в авиационной и космической технике, средствах связи и радиолокации, преобразователях, медицинской аппаратуре, приборостроении, транспорте, системах обеспечения качества электроснабжения, бытовой электронике и других областях.





Разработка и производство конденсаторов

оксидно-электролитические алюминиевые конденсаторы

K50-15, K50-17, K50-27, K50-37, K50-68, K50-77, K50-80, K50-81, K50-83, K50-84, K50-85, K50-86, K50-87, K50-88, K50-89, K50-90, K50-91, K50-92, K50-93, K50-94, K50-95(чип), K50-96, K50-97(чип), K50-98, K50-99, K50-100, K50-101(чип), K50-102, K50-103, K50-104

объемно-пористые танталовые конденсаторы

K52-1, K52-1M, K52-1БМ, K52-1Б, K52-9, K52-11, K52-17, K52-18, K52-19, K52-20, K52-21, K52-24, K52-26(чип), K52-27(чип), K52-28, K52-29, K52-30

оксидно-полупроводниковые танталовые конденсаторы

K53-1А, K53-7, K53-65(чип), K53-66, K53-68(чип), K53-69(чип), K53-71(чип), K53-72(чип), K53-74(чип), K53-77(чип), K53-78(чип), K53-82

суперконденсаторы (ионисторы)

K58-26, K58-27, K58-28, K58-29, K58-30, K58-31, K58-32, K58-33

накопители электрической энергии на основе модульной сборки суперконденсаторов НЭЭ, МИК, МИЧ, ИТИ

Система менеджмента качества сертифицирована на соответствие требованиям ISO 9001

Россия, 427968, Удмуртская Республика, г. Сарапул, ул. Калинина, 3
Тел.: (34147) 2-99-53, 2-99-89, 2-99-77, факс: (34147) 4-32-48, 4-27-53
e-mail: elecond-market@elcudm.ru, <http://www.elecond.ru>





**АО "Научно-производственное
предприятие "Исток"
имени А.И. Шокина**

Научно-производственное предприятие "Исток" основано в 1943 г. как базовое предприятие по разработке и выпуску электронных приборов сверхвысоких частот (СВЧ) для всех видов связи и радиолокации.

В дальнейшем "Исток" стал не только центром отечественной сверхчастотной электроники, но и родоначальником ряда крупных предприятий в городах: Москва, Саратов, Ростов-на-Дону, Полтава, Киев и др.

"Истоку" принадлежит мировой приоритет в открытии лавинно-пролетного эффекта в полупроводниках, создании новых классов электровакуумных приборов - многолучевых клистронов, малошумящих электростатических усилителей и ламп обратной волны миллиметрового диапазона.

В настоящее время "НПП "Исток" обладает замкнутыми технологическими циклами разработки и производства СВЧ-транзисторов, монолитных интегральных схем и модулей любой функциональной сложности. На их основе создаются электровакуумные СВЧ-приборы и комплексированные устройства для малогабаритной радиолокационной аппаратуры.

Электронные приборы "Истока" полностью перекрывают см- и мм- диапазоны длин волн, вплоть до субмиллиметровых, с мощностями от единиц милливатт до мегаватт.

Приборы и аппаратура предприятия используются во многих отраслях науки и техники: радиолокации, средств радиоэлектронной борьбы, наземной и космической связи, ускорителях заряженных частиц, спектроскопии, медицине, металлургии и других.

В настоящее время, "Исток", продолжая исследовать новые области применения электроники, непрерывно наращивает объемы производства.

Контактная информация

Наш адрес:

141190, г. Фрязино, Московская область, Вокзальная ул., д.2а, корпус 1, комната 65, этаж 2

Наш телефон+7 (495) 465-86-80

E-mail: info@istokmw.ru

<http://www.istokmw.ru/>

**«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ
В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ
ЭЛЕКТРОХИМИИ»**

ХІІІ ПЛЕССКАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ISBN 978-5-905364-19-8

ISBN 978-1-56581-231-4

