

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ РАН
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
АКАДЕМИЯ ИНЖЕНЕРНЫХ НАУК ИМ. А.М. ПРОХОРОВА

II Международная научно-техническая конференция

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ



ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**21 - 25 июня 2010 г.
ПЛЕС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ**

**Состав оргкомитета
II Международной научной конференции**

**«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ»**

Председатель:

Парфенюк В.И. - проф., зав. лаб. ИХР РАН (Иваново)

Сопредседатель:

Балмасов А.В. - проф., зав. каф. ИГХТУ (Иваново)

Ученый секретарь:

Чуловская С.А. - н.с., ИХР РАН (Иваново)

Организационный комитет

Базанов М.И. - проф., зав. каф. ИГХТУ (Иваново)

Белкин П.Н. – проф., зав. каф. КГУ им. Н.А. Некрасова (Кострома)

Давыдов А.Д. - проф., зав. лаб. ИФХ и ЭХ РАН им. А.Н. Фрумкина (Москва)

Дикусар А.И. - проф., зав. лаб. ИПФ АН Республики Молдова (Кишинев)

Захаров А.Г. - проф., директор ИХР РАН (Иваново)

Койфман О.И. - чл.-корр. РАН, ректор ИГХТУ (Иваново)

Колесников В.А. - проф., ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева

Кривцов А.К. - проф., ИГХТУ (Иваново)

Кришталлик Л.И. - проф., ИФХ и ЭХ РАН им. А.Н. Фрумкина (Москва)

Фомичев В.Т. – проф., зав. каф. ВГАСУ (Волгоград)

Шарнин В.А. - проф., первый проректор ИГХТУ (Иваново)

Юдина Т.Ф. – проф. кафедры ТЭП ИГХТУ (Иваново)

Локальный комитет

Ефремова Л.С. - РИС ИХР РАН (Иваново)

Рябова В.В. – НОО ИХР РАН (Иваново)

Кузьмин С.М. – н.с. ИХР РАН (Иваново)

Носков А.В. – с.н.с. ИХР РАН (Иваново)

Тесакова М.В. – м.н.с. ИХР РАН (Иваново)

**II Международная научно-техническая конференция
Современные методы в теоретической и экспериментальной
электрохимии**

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРФИРИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ

**Базанов М.И., Филимонов Д.А., Березина Н.М., Турчанинова И.В., Семейкин А.С.,
Глазунов А.В., Ефимова С.В.**

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, bazanov@isuct.ru

Интенсивное изучение электрохимических свойств порфириновых соединений имеет большое научное и практическое значение. Это обусловлено участием представителей этого класса соединений в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в окружающем нас живом мире. Понимание физиологического, ферментативного, биологического и других функциональных действий порфиринов и родственных им соединений невозможно без всестороннего изучения возможных изменений окислительно-восстановительного состояния как самих молекул порфирина, так и молекул, вступающих с ними в активное взаимодействие.

Оценивая соотношение работ у нас в стране и за рубежом по синтезу различных производных порфирина и родственных соединений с одной стороны, и исследованию их физико-химических и электрохимических свойств с другой [1-3], следует отметить, что в изучении фундаментальных и прикладных свойств этих классов соединений наблюдается значительное отставание.

В настоящее время такие важные физико-химические характеристики, как редокс-потенциалы процессов, протекающих с участием комплексов порфиринов и их аналогов, являются важными для электрохимических, термодинамических и квантово-химических расчетов. Для многих соединений, особенно синтезированных за последние 5-10 лет, эти параметры не определены.

В докладе собраны и проанализированы данные по электрохимическим исследованиям окислительно-восстановительного поведения различных производных порфирина. Указаны методы и условия проведения электрохимических измерений. На примере более 40 соединений и комплексов показаны основные закономерности по влиянию природы центрального иона металла, строения порфиринового лиганда и его возможных модификаций на окислительно-восстановительные свойства молекул. Особое внимание уделено результатам исследований электрохимических и электрокаталитических свойств порфиринов, синтезированных в Ивановском государственном химико-технологическом университете и институте химии растворов РАН. Показаны преимущества и возможные проблемы при изучении порфириновых соединений и их комплексов в водных растворах и в твердой фазе.

Показаны новые перспективные направления в исследовании электрохимических, электрокаталитических, коррозионных и других свойств этого уникального класса соединений.

1. Под ред. Голубчикова О.А. Успехи химии порфиринов. - С.-Петербург: Изд. НИИ ХИМИИ СПбГУ, 1997, 1999, 2001, 2004, 2007. Т. 1-5.
2. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. 2008. Vol. 12. № 3-6.
3. Abstract book of 38th International conference on coordination chemistry. Israel. 2008. P. 599.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).

АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ТИТАНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Балмасов А.В., Инасаридзе Л.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, balmasov@isuct.ru

В настоящее время внимание многих исследователей привлечено к изучению оксидов, полученных окислением металлов и обладающих упорядоченной пористой структурой. Это обусловлено возможностью практического применения анодных оксидов в качестве фильтрующих элементов, покрытий катализаторов, а также в качестве темплатов для синтеза нанонитей и нанотрубок.

Интерес к пористым пленкам оксида титана связан с их необычными физическими и химическими свойствами, такими как уникальная смачиваемость, сенсорные и оптические свойства, биологическая совместимость, каталитическая активность. В настоящее время для получения таких пленок используются самые различные методы: нанесение из растворов, электрофорез, распыление. Однако наиболее интересной микроструктурой обладают пленки оксида титана, полученные путем анодного окисления металлического титана. Такие пленки состоят из нанотрубок оксида титана, ориентированных перпендикулярно металлической подложке, диаметр которых можно варьировать в пределах нескольких десятков нанометров в зависимости от параметров окисления. Их несомненным достоинством является открытая пористость и достаточно узкое распределение пор по размерам. Сегодня уже существует четыре поколения нанотрубок TiO_2 , полученных электрохимическим методом. Максимальная длина нанотрубок, полученных к сегодняшнему дню, составляет 134 мкм, среднее значение диаметра трубок – около 110 нм.

Для образования пористых пленок оксида титана необходимо подобрать такой электролит, в котором происходило бы частичное растворение оксида. Такими свойствами обладают электролиты, содержащие фторид-ионы, а также растворы хлорной кислоты. В противном случае на поверхности титана образуются барьерные пленки. Основным пассивирующим агентом в водных растворах являются молекулы воды, поэтому для наращивания толстых оксидных пленок на титане представляется целесообразным использование неводных растворов.

В настоящей работе оксидный слой был синтезирован методом анодного окисления металлического титана при напряжении 30 В в 0.5% растворе NH_4F в глицерине и триэтанолаmine. Полученные образцы были исследованы методами атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа, также были проведены импедансные и фотоэлектрополяризационные измерения. По данным рентгенофазового анализа выяснено, что полученные пленки анодного оксида титана являются аморфными, и только в процессе отжига при температуре 250-270° С аморфный оксид титана начинает кристаллизоваться в фазу анатаза. По данным атомно-силовой микроскопии показано, что на поверхности титана образуются упорядоченные нанотрубки оксида титана, среднее значение диаметра которых составляет 80 нм.

Оксидные пленки, сформированные на титане, обладают полупроводниковыми свойствами. Согласно данным фотоэлектрополяризационных измерений, для них характерен n-тип проводимости. При увеличении продолжительности обработки фото-ЭДС титанового электрода, покрытого оксидным слоем, сначала возрастает, а затем выходит на постоянное значение.

Полученные системы могут быть использованы в качестве чувствительных элементов фотосенсоров и других изделий электронной техники.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АНОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТНОМ НАГРЕВЕ

Белкин П.Н.

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,
Россия, Кострома, 156961, ул. 1 Мая, 14, belkinp@yandex.ru

Принципиальной особенностью анодного электролитного нагрева является перенос анионов электролита через парогазовую оболочку, отделяющую анод от электролита. Именно эти анионы ответственны за электрохимические процессы на поверхности раздела оболочка – анод: анодное растворение, окисление материала анода и диффузия в него легких элементов (азота, углерода, бора) из оболочки. Анионный механизм проводимости оболочки доказывается зависимостью анодного растворения деталей от состава электролита и концентрации его компонентов.

Повышение напряжения и, следовательно, температуры нагрева, ведет к снижению массы анода, при этом растет содержание продуктов анодного растворения в электролите. Масса железа в электролите превышает убыль массы стального анода, их разность соответствует массе кислорода, поступившего в поверхностный оксидный слой. При нагревании титановых образцов эта разность незначительна, вероятно, из-за недостаточно развитого оксидного слоя. Аналогично растворяются хром, медь, платина.

Повышение температуры нагрева способствует увеличению доли высокотемпературного окисления и ускорению электрохимического растворения железа. Этот вывод подтверждается данными ядерного обратного рассеяния протонов, согласно которым содержание кислорода в поверхностном слое значительно возрастает по мере увеличения температуры насыщения.

В процессе эксплуатации рабочих электролитов уменьшается концентрации ионов аммония из-за их испарения в оболочку. Концентрация ионов хлора убывает гораздо медленнее, чем ионов аммония, и практически независимо от природы углеродсодержащего компонента рабочего электролита. Предполагается, что хлор совершает замкнутый цикл электрохимических превращений. Скорость убыли углеродсодержащих компонентов за счет испарения связана со значениями их температур кипения: 56° С у ацетона, 197° С у этиленгликоля и 290° С у глицерина. Коррекция состава проводится через 10 часов эксплуатации электролита добавлением воды и требуемых компонентов, а также фильтрованием раствора.

Обнаружено, что рост концентрации хлорида аммония, не содержащего углерод, увеличивает толщину цементованного слоя, что объясняется усилением анодного растворения, которое уменьшает толщину оксидного слоя, тормозящего диффузию углерода. Этот факт косвенно подтверждается тем, что увеличение концентрации хлорида аммония сопровождается ростом силы тока, по-видимому, за счет повышения электропроводности раствора и оболочки.

Влияние концентраций углеродсодержащих компонентов носит более сложный характер и может быть объяснено конкуренцией двух процессов. При повышении этих концентраций от малых величин до 2% доминирует рост насыщающей способности среды, связанной с увеличением потока соединений углерода из электролита в парогазовую оболочку. Дальнейшее уменьшение толщины мартенситного слоя, по-видимому, происходит из-за ослабления растворения, то есть из-за увеличения толщины слоя тормозящих оксидов железа. Этот факт косвенно подтверждается экспериментально обнаруженным снижением плотности тока по мере роста концентрации углеродсодержащих компонентов.

МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ СОСТАВОВ РАСТВОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ И МУЛЬТИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Винокуров Е.Г.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, Москва, 125047, Миусская пл., 9, vin@muctr.ru

Методология – это учение об организации деятельности или система определенных способов и приемов, применяемых в той или иной сфере деятельности (в науке, политике и т. п.). В частности методологию можно рассматривать как упорядоченную совокупность различных моделей, процедур принятия решений и порядок применения этих моделей, что позволяет получить научно-обоснованный результат. Логическая схема разработки составов растворов комплексных соединений для электроосаждения сплавов А-В или мультивалентных металлов может быть представлена несколькими этапами.

1. Сбор необходимой для построения модели выбора лигандов исходной информации о различных физико-химических характеристиках, входящих в модель.

2. Построение и решение задачи вероятностно-термодинамической модели для выделения предпочтительной области (Ω) значений удельных логарифмов констант

устойчивости комплексных соединений ионов металлов А и В ($\frac{\lg \beta_A^0}{n_A}, \frac{\lg \beta_B^0}{n_B}$).

3. Сравнение экспериментально установленных пар значений удельных логарифмов констант устойчивости комплексных соединений ионов металлов А и В с прогнозируемой вероятностно-термодинамической моделью предпочтительной областью (Ω) значений этих величин. Если лиганд(ы) образуют с ионами металлов А и В комплексные соединения, для которых пары значений принадлежат области Ω , то на основе этих комплексных соединений может быть приготовлен раствор для электроосаждения сплава А-В. При наличии нескольких подходящих лигандов выбор лучшего или наиболее приемлемого осуществляется на основе дополнительной информации (о сырьевой базе, токсичности и т. д.).

В ситуации, когда не удаётся удовлетворить требования по всем неравенствам модели, необходимо выработать компромиссное решение: рассмотреть в качестве приемлемых те комплексные соединения, для которых требования нарушаются по минимальному числу неравенств модели и др.

4. Для выбранных ранее комплексных соединений строят модель определения допустимой области общих концентраций ионов металлов А и В в растворах для электроосаждения сплавов и выделяют область допустимых концентраций C_B, C_A . Для последующей экспериментальной проверки выбирают из указанной области точечное решение модели и затем такую концентрацию лиганда, чтобы образующиеся в растворе комплексные соединения соответствовали прогнозируемому на этапе 3 составу.

5. Экспериментальная проверка выводов моделей: проводят анализ катодных осадков, полученных электролизом (при разных плотностях тока) раствора, состав которого определён на этапах 3 и 4.

6. Выделение показателей качества и проведение оптимизации состава раствора (на множестве решений, полученных на четвёртом этапе) известными методами.

Применение описанной выше методологии разработки рецептов растворов для электроосаждения сплавов и мультивалентных металлов проиллюстрировано на конкретных примерах: электроосаждение сплавов Cu-Zn, Sn-Co и мультивалентных металлов Cu, Cr.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ: ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Дикусар А.И.

Институт прикладной физики АН Молдовы,
Республика Молдова, Кишинев, MD-2028, ул. Академией, 5, dikusar@phys.asm.md

В докладе представлены результаты исследования методов управления скоростью электроосаждения при получении ансамбля нанопроводов (на примерах электроосаждения серебра, меди и висмута) в поры мембран из изолятора (оксида алюминия), на одну из сторон которых нанесена металлическая подложка (т. н. электрохимический темплатный синтез). Использованы мембраны с размером пор от 20 до 200 нм при отношении высоты слоя мембран к диаметру пор до 10^3 и более.

Показано, что при определенных условиях осаждения его скорость в гальваностатических условиях соответствует фарадеевской. Установлено, что вследствие эффекта разряда псевдоемкости на фарадеевский процесс скорость осаждения в импульсных условиях может превышать фарадеевскую (на примере электроосаждения серебра). Показаны возможности управления скоростью гальваностатического осаждения при переменном диаметре пор.

Показано, что повышение скорости осаждения приводит к возможности возникновения концентрационных ограничений, обусловленных замедленностью молекулярной диффузии в порах мембран.

На примере электроосаждения меди из пиррофосфатного раствора и висмута из нитратного показаны возможности импульсно-гальваностатического электроосаждения в герцовом диапазоне частот импульсного тока.

Молекулярная диффузия в период паузы обеспечивает дополнительный подвод вещества к поверхности электроосаждения, что и обеспечивает повышение скорости. Однако такой прием имеет ограничения, обусловленные коррозией материала в этот период времени.

Исследования скоростей осаждения различных металлов (Bi и Cu) показали, что это явление имеет достаточно общий характер. На примере электроосаждения меди из пиррофосфатного раствора показано, что: 1) это коррозия с кислородной деполяризацией; 2) наблюдается размерный эффект скорости коррозии (скорость коррозии возрастает с уменьшением размеров пор темплата).

Удаление растворенного кислорода в этих случаях обеспечивает повышение скорости осаждения, которая становится близкой к фарадеевской.

Финансирование работы осуществлялось в рамках Государственных Программ Республики Молдова «Электрофизико-химические поверхностные процессы микро- и нанометрического масштаба» и «Многослойные наноструктурированные материалы, получаемые электрохимически: изучение трибологических, коррозионных и магнитных свойств».

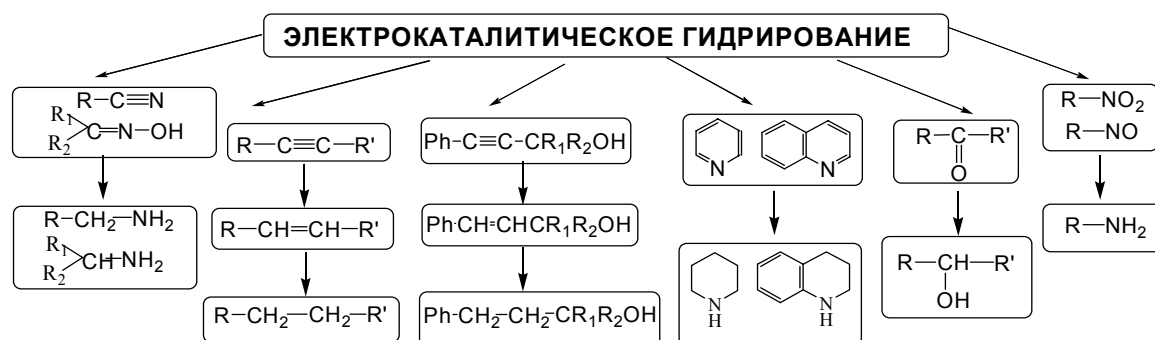
ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Кириллос И.В., Кулакова Е.В., Иванова Н.М.

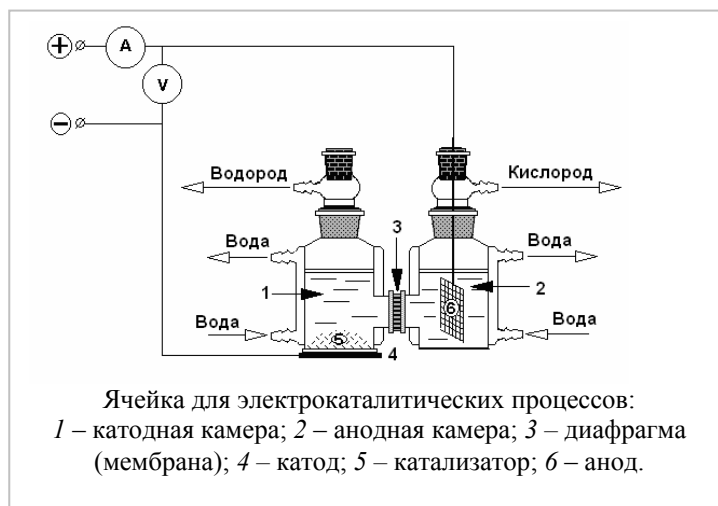
Институт органического синтеза и углехимии РК,
Казахстан, Караганда, ул. Алиханова, 1, *kulakova_ew@mail.ru*

Гидрирование органических соединений — один из распространенных процессов при синтезе новых соединений. Чаще всего в промышленности и лабораторной практике применяется каталитическое или электрохимическое восстановление, но существует и такое пограничное направление, как электрокаталитическое гидрирование. Этот метод позволяет использовать для гидрирования ненасыщенных связей атомарный водород, выделяющийся в процессе электролиза (как в электрохимии), и в то же время — применять для активации катода катализаторы (как в катализе). К тому же, конструкции электрокаталитических ячеек и установок позволяют проводить процессы при атмосферном давлении, невысоких температурах 20-50° С, использовании катализаторов на основе металлов с низким перенапряжением по водороду.

К настоящему времени в электролизерах разной конструкции выполнены исследования по электрокаталитическому восстановлению свыше 100 органических соединений с ненасыщенными связями:



В лабораторной практике предварительное восстановление проводится в диафрагменной электролитической ячейке, разделенной на анодную и катодную части (объемом по 100 мл) мембранной диафрагмой МА-40. В качестве анода используют платиновую сетку, катода — медную пластину (подложку) с видимой поверхностью 5·10⁻⁴ м², плотно прилегающую ко дну электролизера. Для активации катода используют скелетные катализаторы (Ni, Co, Cu, Fe, Zn). Силу тока в ячейке можно варьировать до 5 А, необходимую температуру поддерживать с помощью ультратермостата, можно применять перемешивание. В качестве анолита можно использовать растворы кислот, солей, щелочей, католита — растворы солей и щелочей (NaOH, KOH), для улучшения растворимости исходных веществ и продуктов их восстановления можно вводить органические растворители (предельные спирты, диоксан). Полученные данные позволяют подбирать оптимальные и селективные условия восстановления органических соединений в электрокаталитической системе.



ПЕРСПЕКТИВА ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА В ГИДРИДНОЙ ФОРМЕ НА ТВЕРДЫХ НАКОПИТЕЛЯХ

Литвинов Ю.В.¹, Парфенюк В.И.², Шалимов Ю.Н.¹

¹ФГУП НКTB «Феррит»,

Россия, Воронеж, 364066, ул. Московский проспект, 179/4, shalimov_yn@mail.ru

²Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,

Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1

Проблема хранения и транспорта водорода является одной из главных сдерживающих факторов в развитии водородной энергетики. Применяемые в настоящее время способы хранения водорода в газообразном или сжиженном состоянии требуют дорогостоящей и сложной аппаратуры и весьма энергозатратны. Появившийся в последнее время микрокапсульный метод накопления водорода также малоэффективен вследствие малого соотношения m_{H_2}/m_k (m_{H_2} - вес водорода в капсуле хранения, m_k – вес капсулы). При этом следует указать, что количество тепловой энергии, затрачиваемое на раскрытие капсулы довольно значительно, а процесс закачки и экстракции водорода нельзя отнести к высокотехнологичным.

Что же касается гидридного способа хранения водорода, то, несмотря на целый ряд его достоинств (безопасность, технологичность и возможность редукиции водорода) вместе с тем при его внедрении возникает ряд вопросов технического и технологического характера.

Во-первых, наиболее емкие по водороду металлы (Pt, Pd) – ограничены по запасам и имеют высокую стоимость. Кроме того, их большой удельный вес резко увеличивает массу водородного накопителя.

Поэтому в настоящее время большинство исследователей проявляют интерес к использованию в качестве материала для хранения типичные «водородники» (элементы III - В и IV - В подгрупп, 4-го, 5- го и 6-го периодов).

Принятая ранее классификация по способности водорода к взаимодействию с металлами с образованием гидридов, не может считаться универсальной, так как она учитывает лишь непосредственное взаимодействие свободный атом металла – атом водорода.

В более ранних работах нами было установлено, что в электролитических металлах и сплавах водород с металлом образует связи по дефектам структуры. Было установлено также, что в процессе термической обработки (низкотемпературный отжиг). Повышения температуры отжига уменьшает число дефектов структуры электролитического покрытия, что было подтверждено результатами исследований вторичного наводороживания хромовых покрытий.

Исследованием влияния легирующих добавок на поведение металлов по отношению к водороду, было установлено аномальное действие концентрации и природы легирующих компонентов. Так, например, при легировании электролитического хрома никелем установлено снижение водородопоглощения при увеличении концентрации никеля в сплаве, а при увеличении концентрации бора в сплаве никель-бор склонность к наводороживанию сплава значительно повышается.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ СИСТЕМ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Парфенюк В.И.^{1,2}

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, *vip@isc-ras.ru*

Интерес к исследованию границы раздела двух фаз (*interface*) обусловлен тем, что в ней свойства веществ обладают многими интересными и важными особенностями, существенно отличающимися от свойств в прилегающих объемных фазах. Граничная фаза, обозначающая область на границе двух объемных фаз, в которой возникает градиент свойств, возникает при контакте двух фаз с разными термодинамическими и физико-химическими свойствами и характеризуется нескомпенсированным действием молекулярных и электрических сил. В результате свойства тонкого слоя на границе раздела фаз отличаются от свойств газа и жидкости в их объеме.

Важность исследований поверхностных свойств жидких систем обусловлена возможностью создания физической картины структуры межфазного слоя, что необходимо для понимания природы межфазных явлений на границе раздела фаз.

Поля молекулярных, электрических и других сил определяют величину поверхностного натяжения, строение двойного электрического слоя и величину плотности заряда и χ - и ζ -потенциалов, способность ионов и растворенных в жидкости веществ к положительной или отрицательной сорбции. По мере приближения к границе раздела фаз меняются концентрация, диэлектрическая проницаемость и структура водных растворов, что, в итоге, сказывается на величине электропроводности поверхности раздела фаз, которая отличается от электропроводности раствора в объеме электролита.

Фундаментальным свойством границы жидкость-газ является поверхностное натяжение (хотя более точен термин «межфазное натяжение»). При нормальной температуре величина поверхностного натяжения чистых жидкостей, находящихся в равновесии с собственным паром, при переходе от органических растворителей к воде и, далее, ко ртути, заключена в диапазоне 10-484 мН/м. Межфазное натяжение между углеводородами и водой имеет значения, находящиеся между величинами, характерными для чистых жидкостей. Однако, если органическая фаза содержит полярные группы, которые могут взаимодействовать с водой, то значения межфазного натяжения могут быть ниже каждого из значений поверхностных натяжений чистых компонентов.

Важной характеристикой состояния поверхности является межфазная вязкость. Однако это свойство поверхности в научной литературе рассмотрено довольно скромно.

Основными характеристиками электрических свойств жидких систем являются межфазные потенциалы: внутренний потенциал фазы (потенциал Гальвани), внешний фазовый потенциал (Вольта потенциал) и поверхностный потенциал (χ -потенциал). Прямому экспериментальному определению подвержен только Вольта-потенциал, который дает возможность определения поверхностных потенциалов растворителей на границе раздела фаз. Для электрохимиков интерес имеют значения поверхностных потенциалов, поскольку все электрохимические процессы происходят на границе раздела фаз.

Рассмотренные выше характеристики жидких систем играют весьма важную роль, поскольку большинство физических и химических процессов, с которыми сталкивается человек, происходят на границе раздела фаз. Кинетика и механизм электродных процессов, катализ и электрокатализ, биологические мембраны, флотация, экология – вот далеко не полный перечень научно-производственных сфер приложения рассмотренных свойств жидких систем.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Щербаков В.В., Артемкина Ю.М.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, Москва, 125047, Миусская пл., 9, shcherb@muctr.ru

В результате проведенных исследований концентрационной и температурной зависимостей удельной электропроводности (ЭП) κ водных растворов сильных электролитов, рис. 1 а, было установлено, что максимальная при данной температуре удельная ЭП растворов κ_{\max} и отвечающая ей концентрация C_{\max} являются параметрами, позволяющими обобщить экспериментальные величины ЭП, полученные в широком интервале концентраций и температур. В качестве обобщающих параметров предлагается использовать значения приведенной ЭП (отношение ЭП к максимальному её значению при данной температуре) и приведенной концентрации (отношение концентрации раствора C к концентрации, отвечающей максимуму удельной ЭП при данной температуре C_{\max}). Показано, что величины приведенной ЭП κ/κ_{\max} водных растворов сильных электролитов укладываются на единую кривую, рис. 1 б, если в качестве аргумента использовать приведенную концентрацию C/C_{\max} .

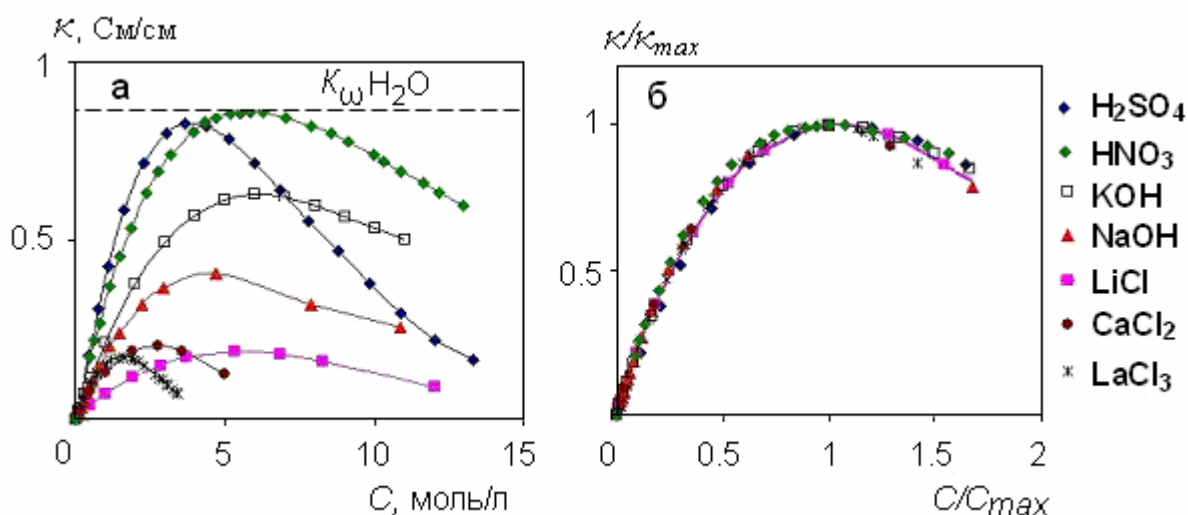


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП (а) и приведенной ЭП (б) водных растворов электролитов от концентрации (а) и приведенной концентрации (б) при 18° С.

Полученная зависимость приведенной ЭП κ/κ_{\max} от отношения C/C_{\max} описывается уравнением:

$$\kappa/\kappa_{\max} = A C/C_{\max} - B (C/C_{\max})^2 + D (C/C_{\max})^3,$$

где коэффициенты A , B и D соответственно равны 2.38 ± 0.02 ; 1.76 ± 0.02 и 0.37 ± 0.02 .

Таким образом, максимальная удельная ЭП κ_{\max} и соответствующая ей концентрация C_{\max} являются важными характеристиками, которые определяют температурную и концентрационную зависимость удельной ЭП водных растворов сильных электролитов.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДВИГАТЕЛЕМ

Янилкин В.В.

Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,
Россия, Казань, 420088, ул. Арбузова, 8, yanilkin@iopc.ru

Супрамолекулярные системы на основе макроциклических соединений, имеющие в своем составе электрохимически активные строительные блоки, способные к обратимым редокс-переходам в близкой области потенциалов, привлекают особое внимание исследователей с точки зрения создания наноразмерных молекулярных устройств и машин, наноразмерных систем с электропереключаемыми (редокс-переключаемыми) свойствами, в частности, цвета и люминесценции [1]. Под молекулярными машинами понимают ансамбль дискретного числа молекулярных компонентов, выполняющих движения, подобные механическим, в результате соответствующих внешних воздействий [2]. К настоящему времени таких машин известно достаточно много. Внешнее воздействие может быть термическое, изменение рН, электронный перенос. Электронный перенос, в свою очередь, может быть фотоиндуцированным, в результате химической редокс-реакции и электрохимическим. В данном сообщении речь будет идти в основном о молекулярных машинах и устройствах с электрохимическим двигателем, т.е. о супрамолекулярных системах, в которых движение компонентов системы относительно друг друга происходит в результате электрохимического электронного переноса.

Особый интерес с точки зрения создания систем с электропереключаемыми свойствами представляют наноразмерные каликсарены в конформации конус, несущие функциональные группы на верхнем и/или нижнем ободе. Нами начаты исследования с водорастворимыми каликс[4]аренами, содержащими четыре сульфонатные группы на верхнем ободе (CAS). Их уникальная отличительная особенность заключается в том, что они способны связывать катионные частицы как по верхнему (сульфонатные группы), так и нижнему ободу (фенолятные группы), причем как по-отдельности, так и совместно. Свободная энергия связывания по обоим ободам снижается с уменьшением заряда катиона. Зарядоконтролируемая координация комплексных ионов по верхнему и свободных ионов металлов по нижнему ободу *n*-сульфонатокаликсаренов приводят к выводу о возможности создания на базе CAS различных электропереключаемых систем. В данном сообщении представлены некоторые полученные результаты по разработке на основе *n*-сульфонатокаликсаренов и ионов и комплексов металлов супрамолекулярных систем с электрохимическим двигателем, направленных на создание молекулярного устройства типа “подъемный кран”, на создание систем с электропереключаемым цветом и люминесценцией.

1. Янилкин В.В. Электрохимия макроциклических соединений. / Глава к коллективной монографии «Электрохимия органических соединений в начале XXI века». / Под ред. Гулятья В.П., Кривенко А.Г., Томилова А.П. - М.: Компания Спутник, 2008. С. 378-429.
2. Balzani V., Gomez-Lopez M., Stoddart J.F. // *Acc. Chem. Res.* 1998. V. 31. P. 405-414.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00207).

II Международная научно-техническая конференция
Современные методы в теоретической и экспериментальной
электрохимии

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Алексеева О.В., Багровская Н.А., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1, vip@isc-rac.ru

Одним из перспективных направлений в науке о материаловедении является создание композитов с использованием наноразмерных частиц металлов и изучение их свойств. Целью настоящей работы является получение ультрадисперсных медьсодержащих порошков, иммобилизация их в матрицу биополимера на основе целлюлозы, исследование физико-химических и структурных свойств полученных композитов. В качестве полимерной матрицы использовали гидрооксиэтилцеллюлозу (ГОЭЦ) марки «Hercules» США с молекулярной массой ~ 300000.

Электрохимическим методом из водно-этанольных растворов электролитов синтезированы наноразмерные порошки меди и ее соединений. Для установления оптимальных параметров проведения синтеза медьсодержащих порошков проведены поляризационные исследования. Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что основную долю (~85% масс.) в образцах составляют частицы с размерами 20-100 нм и примерно 15 % мас. приходится на более крупные образования. Методом механического диспергирования проведена иммобилизация порошков с размером частиц от 20-100 нм в полимерную матрицу гидрооксиэтилцеллюлозы для получения композиционных пленок.

Характер распределения медьсодержащих частиц в полимерной матрице несколько иной. Наблюдается увеличение содержания частиц с размерами 40 – 60 нм по сравнению с исходным порошком и уменьшение количества частиц с размерами 80 – 100 нм, что, возможно, обусловлено интенсивным перемешиванием порошка при получении композита.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что введение наноразмерных медьсодержащих частиц в аморфную пленку ГОЭЦ приводит к изменению ее структуры с образованием кристаллических областей меди в объеме целлюлозной матрицы.

На основании данных ИК-спектроскопии сделано предположение о характере взаимодействия медьсодержащих наночастиц с гидрооксиэтилцеллюлозой.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНОЙ МОДИФИКАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БИОПОЛИМЕРА

Багровская Н.А.¹, Никифорова Т.Е.²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1, *sal@isc-ras.ru*

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7

Применение экологически безопасных адсорбентов на основе отходов переработки древесины для очистки сточных вод электрохимических производств от ионов тяжелых металлов является перспективным решением проблемы охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. Однако непосредственное использование в качестве сорбентов таких материалов, как древесные опилки, имеет определенные трудности из-за сравнительно невысокой сорбционной емкости целлюлозы. Улучшение сорбционных свойств природного полимера возможно его обработкой в растворах электролитов, активируемых плазмой газового разряда при атмосферном давлении. При обработке полимеров в плазменно-растворной системе происходят изменения в химическом составе и структуре поверхностного слоя полимера. Это способствует улучшению смачиваемости полимера, повышению его адгезионной и сорбционной активности. Количественной оценкой изменения свойств поверхности материала вследствие модификации могут служить его адсорбционные характеристики.

В связи с этим целью данной работы было исследование влияния плазменно-растворной модификации целлюлозосодержащего материала на сорбционные характеристики биополимера.

В качестве объекта исследования использовали измельченные древесные сосновые опилки размером 0,63...2мм. Обработка природного материала была проведена с использованием тлеющего и диафрагменного разрядов атмосферного давления с жидким электролитным электродом. В качестве электролита использовали раствор щелочи с концентрацией NaOH 0,5-1 г/дм³. Соотношение масс полимерного материала и раствора составляло 80. Обработку опилок осуществляли при постоянных параметрах тока разряда – 15-100 мА, при напряжении около 1 В. Продолжительность плазменно-растворного воздействия составляла от 0,5 до 30 мин. Сорбцию ионов меди цинка из водных растворов их сульфатов проводили в статических условиях при перемешивании и термостатировании при 293 К.

Определена константа скорости обратимого процесса сорбции и характер лимитирующей стадии как внутридиффузионная кинетика. Получены сорбционно-кинетические характеристики модифицированных опилок по отношению к ионам металлов. Установлено, что эффективность сорбции ионов металлов на модифицированных сорбентах возрастает в 1,5-2 раза при сокращении времени сорбции в 15-30 раз по сравнению с аналогичными характеристиками для немодифицированных образцов. Обнаружено влияние типа разряда на сорбционно-кинетические характеристики модифицированных опилок. Методом ИК-спектроскопии выявлены структурно-химические изменения в модифицированном природном материале. Установлено, что в результате плазменно-растворной модификации происходит аморфизация биополимера, накопление ОН-групп и снижение концентрации карбонильных групп.

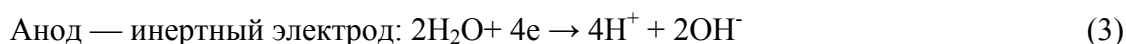
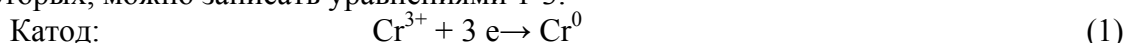
ИМПЕДАНС ЭЛЕКТРОДНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ХРОМА

Белякова Н.В.¹, Шалимов Ю.Н.²

¹Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, 394026, Московский пр., 14

²ФГУП НКTB «Феррит», Россия, Воронеж, 364066, Московский пр., 179/4,
shalimov_yn@mail.ru

При исследовании процессов хромирования из низковалентных электролитов, кроме основного процесса восстановления хрома Cr (III) на катоде протекает процесс восстановления водорода. Иными словами, протекают сопряженные процессы общий вид которых, можно записать уравнениями 1-3.



В более ранних работах[1] нами было установлено, что выход по току хрома с увеличением продолжительности электролиза снижается. Одной из причин снижения выхода хрома по току является повышение температуры в приэлектродном слое, приводящее к переходу «измененного» сульфата хрома в зеленую модификацию. Выход хрома по току в таком составе значительно ниже, однако в дальнейшем было показано [2], что восстановление хрома на катоде после некоторого критического отрезка времени практически не происходит. Можно считать, что активная составляющая импеданса реакции восстановления хрома стремится к нулю. В тоже время, на поверхности электрода наиболее вероятным становится процесс взаимодействия металлического хрома с водородом по реакции:



По всей вероятности поверхность электрода представляет собой систему зародышеобразования на которой атомов металлического хрома не возможно. И тогда процесс восстановления хрома прекращается, а на электродах наблюдается фактически реакции разложения воды. Таким образом импеданс электродной системы в этом случае будет установившемся, сопротивление R_a и R_k будут соответствовать реакциям окисления (R_a) и восстановления (R_k). Значение критического времени на отрезке оси времени можно определить аналитически, используя уравнение:

$$\tau_1 = \frac{2 \cdot \text{tg} \alpha \cdot \tau_2 \pm \sqrt{(\text{tg} \alpha \cdot \tau_2)^2 - 4 \cdot \text{tg} \alpha \cdot \tau_2^2}}{2 \cdot \text{tg} \alpha}, \quad (5)$$

где α -угол наклона аппроксимирующей прямой к оси времени.

1. Фаличева А.И. Исследование процессов хромирования из электролитов, содержащих соединения хрома (III) и хрома (VI): Дис. ... докт. хим. наук. - Свердловск: УПИ, 1970. - 392 с.
2. Шалимов Ю.Н. Влияние тепловых и электрических полей на электрохимические процессы при импульсном электролизе: Дис. ... докт. техн. наук. - Иваново: ИГХТУ, 2007. – 354 с.

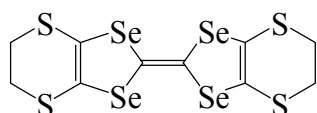
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНОМЕРКУРАТОВ BETS

Богданова О.А., Жилыева Е.И., Любовский Р.Б., Любовская Р.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН,
Россия, Черноголовка, 142432, пр. ак. Семенова, 1, *adria@icp.ac.ru*

Органические проводники на основе органических электронодонорных соединений класса тетратиафульвалена представляют актуальные объекты для исследования в физике твердого тела и материаловедении. Они проявляют квазидвумерную металлическую проводимость, фазовые переходы металл-сверхпроводник и металл-изолятор, сосуществование сверхпроводимости и ферромагнетизма. Для надежного воспроизведения результатов физических исследований очень важно получение монокристаллов высокого качества. Органические проводники этого класса получают методом электрохимического окисления органических донорных соединений.

В данной работе мы представляем особенности синтеза катион радикальных солей BETS с хлоро-, бром- и иодомеркурат(II) анионами, получение их монокристаллов и подбор оптимальных условий электрокристаллизации (органический растворитель, состав раствора, температура, плотность тока, природа электродов), а также электропроводящие свойства и строение полученных органических проводников.



BETS - бис(этилендитио)тетратиафульвален

Катион-радикальные соли получены электрохимическим окислением BETS на платиновом аноде в присутствии электролитов – тригалогеномеркуратов(II) тетрабутиламмония Bu_4NHgX_3 или их смесей с HgX_2 или с Bu_4NX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Изменение условий электрохимического синтеза (соотношение исходных реагентов, растворителей, температуры, плотности тока и времени) приводит к получению монокристаллов различного состава. В ряде случаев в одном синтезе одновременно образуется несколько фаз различного состава и строения. Подбор условий получения кристаллов нужного состава требовал проведения большого количества синтезов в близких условиях, варьирующих только один фактор. В результате нам удалось подобрать условия селективного получения трех хлоромеркуратных (II) фаз: $(\text{BETS})_4\text{Hg}_2\text{Cl}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$, $(\text{BETS})_4\text{Hg}_3\text{Cl}_8$ и $(\text{BETS})_2\text{Hg}_3\text{Cl}_7$, и пяти бромомеркуратных(II): $(\text{BETS})_4\text{Hg}_{2.84}\text{Br}_8$, $(\text{BETS})_4\text{Hg}_2\text{Br}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$, $(\text{BETS})_4\text{Hg}_5\text{Br}_{12}$, $(\text{BETS})_4\text{HgBr}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})$ и $(\text{BETS})_2\text{Hg}_2\text{Br}_5$.

Таким образом, использование лабильных электролитов на основе солей ртути(II), способных в процессе реакции к изменению геометрии, координационного числа центрального атома и заряда позволило синтезировать большой ряд электропроводящих соединений и исследовать их проводимость, структуру и фазовые переходы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №08-03-00480) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СО(III)-ПОРФИРИНОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН НА ИХ ОСНОВЕ

Валиотти А.Б., Старикова Т.А., Шумилова Г.И.

Санкт-Петербургский Государственный университет,
Россия, Санкт-Петербург, 198504, Старый Петергоф, Университетский пр., 26,
fedor197460@yandex.ru

В качестве электродноактивных веществ использовали следующие кобальтпорфирины: $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ – мезотетрафенилпорфин кобальта (III) роданид – $[\text{Co(III)TPP}]\text{SCN}$; $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ – мезотетра (п-метоксифенил)порфин кобальта (III) роданид – $[\text{Co(III)TMPP}]\text{SCN}$; $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ – мезотетра (п-хлорфенил)порфин кобальта (III) роданид – $[\text{Co(III)TCIPP}]\text{SCN}$, $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ – мезотетра (о-пиваламидфенил)порфин кобальта (III) роданид – $[\text{Co(III)TPivPP}]\text{SCN}$, которые были синтезированы на кафедре физической химии СПбГУ.

Проведено исследование влияния электронных эффектов донорно-акцепторных заместителей в фенильных ядрах порфиринового кольца Со(III)-порфиринов, объемных пиваламидных группировок в орто-положении фенильных ядер, создающих стерические затруднения, а также изменение состояния центрального атома металла кобальтпорфиринов путем введения аксиальных азотсодержащих лигандов (додецилимидазол, 3-бромпиридин). Исследовались тиоцианатные и перхлоратные формы Со(III)-порфиринов.

Введение заместителей в порфириновое кольцо увеличивает сопротивление мембран по сравнению с сопротивлением мембран на основе $[\text{Co(III)TPP}]\text{SCN}$ (соединение 1).

Изменение строения металлопорфирина практически не отразилось на зависимости потенциала электродов от активности тиоцианат-иона в растворе: все мембраны продемонстрировали линейную зависимость $E = f(\lg a_{\text{SCN}^-})$ в интервале концентраций 10^{-4} - 10^{-1} м с угловым коэффициентом $\alpha \approx 55$ мВ/ $\lg a_{\text{SCN}^-}$.

Ряд селективности $\text{SCN}^- > \text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, полученный нами, полностью соответствует ряду, в котором анионы располагаются по величинам констант комплексообразования.

Состояние центрального атома кобальта в случае аксиального комплексообразования с азотсодержащими лигандами существенно зависит от σ -донорных свойств лигандов (имидазол, пиридин). Так, имидазол является более сильным σ -донором, чем 3-бромпиридин, что подтверждается и величинами констант устойчивости комплексов металлопорфиринов с этими лигандами.

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИН-ИОНОВ С МЕТАЛЛАМИ III ГРУППЫ
(AL, GA, IN, TL)**

Валиотти А.Б., Старикова Т.А., Шумилова Г.И.

Санкт-Петербургский Государственный университет,
Россия, Санкт-Петербург, 198504, Старый Петергоф, Университетский пр., 26,
fedor197460@yandex.ru

Порфирины, металлопорфирины и родственные им соединения благодаря их уникальным комплексообразующим свойствам могут применяться в качестве активных компонентов в мембранах, селективных к различным ионам.

В работе исследовались электрохимические свойства мембран, содержащих комплексы тетрафенилпорфирина (ТРР) с металлами группы алюминия, и растворители-пластификаторы различной природы: о-нитрофенилоктиловый эфир и эфиры фталевой, адипиновой и себаценовой кислот. Природа металла влияет на характер зависимости $E=f(\text{pH})$ и величину углового коэффициента SCN^- функции. Для таллия устойчивой является степень окисления +1, поэтому для TiTPPCl наблюдается изменение знака электродной функции, так как он может действовать как нейтральный переносчик. Для выяснения характера специфического взаимодействия металлопорфиринов Al и Ga с различными анионами было проведено исследование селективности мембран в растворах различных кислот при $\text{pH}=2$, т. е. в области независимости от pH. Полученный ряд селективности отличается от классического ряда Гофмейстера.

Методом отдельных растворов определены коэффициенты электродной селективности. Изменение $K^{\text{сел}}$ в ряду $\text{Al} \rightarrow \text{Ti}$ согласуется с другими полученными характеристиками (влияние pH, электродная функция).

Независимым спектральным методом были исследованы процессы комплексообразования на примере AlTPPCl и влияние на эти процессы pH контактирующих водных растворов. Методом двухфазного спектрофотометрического титрования с обязательным потенциометрическим контролем pH среды изучены протолитические свойства металлопорфирина. Анализ спектров поглощения AlTPPCl в хлороформе в зависимости от pH подтвердил предположение о протекании процессов замещения экстралиганда (Cl^-) на гидроксид-ион.

МОДИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ НИТЕЙ МЕДЬСОДЕРЖАЩИМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

***Гарасько Е.В.¹, Вавилова С.Ю.², Чуловская С.А.², Кузьмин С.М.², Пророкова Н.П.²,
Парфенюк В.И.²***

¹Ивановская государственная медицинская академия Росздрава,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 8

²Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1, vip@isc-rac.ru

Одним из простых способов модификации синтетических нитей является введение различных твердых добавок в расплав полимера при формовании. Варьируя состав матрицы и наполнителя и их соотношение можно получить новые текстильные материалы с требуемым набором полезных свойств. Реализация такого способа модификации нитей не требует изменения существующей технологии формования нитей и осуществима на оборудовании, имеющемся на предприятиях.

Целью настоящей работы является получение композиционных полипропиленовых нитей с использованием в качестве наполнителя наноразмерного медьсодержащего порошка (НМП), полученного электрохимическим способом, и исследование физико-химических и потребительских свойств нового материала.

Медьсодержащий порошок синтезировали методом катодного восстановления из водно-этанольных растворов сульфата меди в условиях замедленной стадии диффузии катионов на предельной плотности тока. Полученный порошок обладал высокой дисперсностью, устойчивостью при повышенных температурах. Поэтому его использовали в качестве наполнителя для изотактического полипропилена марки «Бален» 01250 с индексом расплава 25 г/10 мин. Формование нити проводили на стендах СФПВ – 1 и ОСВ-1, позволяющих в широких пределах регулировать условия формования и ориентационного вытягивания нити.

Оценка удельной электропроводности исходной и модифицированной нитей показала, что введение в полимерную матрицу медьсодержащего порошка увеличивает удельную электропроводность материала на 2-5 порядков в зависимости от количества введенного НМП.

Поскольку известно, что медь и различные препараты на её основе обладают биоцидными свойствами, была проведена оценка биоцидного действия полученных медьсодержащих ППН в сравнении с исходной ППН. Проявляемые композиционным материалом биоцидные свойства по отношению к патогенным бактериям и к грибам, позволяют рассматривать полученные нити как перспективный материал для ряда медицинских и технических приложений.

Полученные композиционные нити могут найти применение при изготовлении обивочных тканей для автомобилей и мебели, а также одежды для военнослужащих, спортсменов, туристов, медицинских работников, помогут защитить человека от избыточного электромагнитного излучения и влияния патогенной окружающей среды.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ – ГЕКСАФТОРФОСФАТ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

Гришина Е.П.^{1,2}, Агеева Т.А.², Мудров А.Н.², Пименова А.М.¹

¹ Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1

² Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, *epg@isc-ras.ru*

Твердые полимерные электролиты (ТПЭ), которые рассматриваются как альтернатива жидким и гелевым электролитам при создании различных электрохимических устройств, должны обладать достаточно высоким уровнем ионной проводимости, что достижимо при удачном сочетании свойств полимера и электропроводного компонента. Большой практический интерес для создания таких композитных материалов, особенно пленочных, представляет использование в качестве электропроводящей добавки ионных жидкостей (расплавленных при комнатной температуре солей).

Данная работа направлена на разработку способа получения и изучение электропроводности пленочных ТПЭ на основе полиметилметакрилата (ПММА) и ионной жидкости – гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImPF₆). В интервале концентраций соли от 20 до 50 вес.% методом полива из раствора в форму были получены образцы пленок с высокой степенью гомогенности. Электропроводность композитов ПММА - BMImPF₆ изучали при 25°C в двухконтактной ячейке с блокирующими платиновыми электродами в диапазоне частот переменного тока 25-10⁵ Гц, а также методом импедансной спектроскопии.

Установлено, что удельная объемная электропроводность систем ПММА - BMImPF₆ с высокой точностью может быть описана эмпирическим правилом смешения $\sigma^\alpha = (1-f)\sigma_{\text{иж}}^\alpha + f\sigma_{\text{п}}^\alpha$ (здесь f – объемная доля полимера, $\sigma_{\text{иж}}$ и $\sigma_{\text{п}}$ – удельная электропроводность ионной жидкости и полимера соответственно) с параметром $\alpha=0.005$, то есть во всем исследованном диапазоне соотношения компонентов смесь ПММА-BMImPF₆ можно рассматривать как проводник. Перколяционный порог, т. е. концентрация, при которой происходит скачкообразное увеличение удельной электропроводности при 25° С находится в области концентраций BMImPF₆, близкой к 50 мас.%. При этом были достигнуты значения σ на уровне 10⁻⁶ См·см⁻¹ и выше.

На основании частотных зависимостей $\text{tg}\delta$ сделан вывод о сквозной проводимости получаемых пленок. При содержании BMImPF₆ в количестве 50 мас.% наблюдается резкое возрастание величины диэлектрической проницаемости пленок ϵ' до значения $\sim 14 \cdot 10^3$, что обусловлено как электродной поляризацией, так и межфазной поляризацией Максвелла-Вагнера. Спектры импеданса имеют вид, характерный для твердых электролитных систем: в высокочастотной области наблюдается емкостная петля, отражающая емкость двойного электрического слоя на границе раздела электрод/электролит, в низкочастотной – отклик отражает поляризацию электродов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии наук о материалах Российской академии наук №8 «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности».

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ СЛЕДОВАНИЯ ИМПУЛЬСОВ НА ПОТЕНЦИАЛ РАБОЧЕГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ИМПУЛЬСНЫХ РЕЖИМАХ ЭХРО

Демьянцева Н.Г.¹, Кузьмин С.М.^{1,2}

¹Ивановский государственный энергетический университет,

Россия, Иваново, 153003, ул. Рабфаковская, 34, demyantseva@bk.ru

²Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,

Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1

Необходимость определения потенциала электрода в процессе ЭХРО обусловлена тем, что именно потенциал электрода определяет набор электрохимических процессов, протекающих на этом электроде. Применение импульсных режимов ЭХРО [1, 2], позволяющих повысить качество обработки, приводит к необходимости охарактеризовать потенциал электрода при импульсной поляризации.

В настоящей работе предложена методика определения потенциала рабочего электрода в импульсных режимах ЭХРО при поляризации электрода – инструмента однополярными полусинусоидальными и прямоугольными импульсами напряжения со скважностью 2. Проведено сопоставление импульсных и стационарных поляризационных кривых электрохимического растворения никеля в 1 М растворе нитрата натрия при различных скоростях перемещения электрода-инструмента. В исследуемом диапазоне частот 0.2 ÷ 10 кГц наблюдается экстремальная зависимость амплитуды потенциала рабочего электрода от частоты следования импульсов (рис. 1 а). Максимум соответствует интервалу частот 6 ÷ 8 кГц. В работе [2] показано, что один из критериев точности анодного формообразования - коэффициент формы k также имеет максимальное значение в данном диапазоне частот (рис. 1 б).

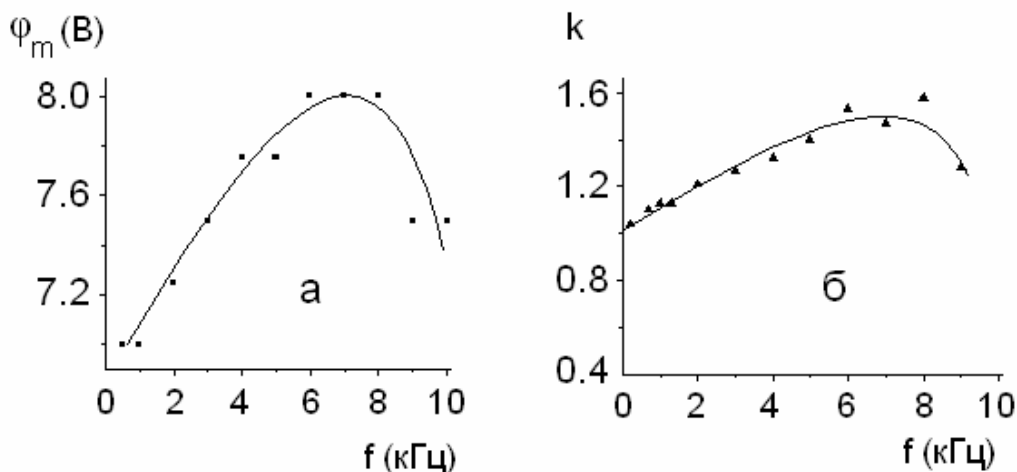


Рис. 1. Зависимость: а - амплитуды потенциала рабочего электрода в импульсе; б - коэффициента формы k от частоты следования однополярных полусинусоидальных импульсов напряжения.

1. Галанин С.И. Электрохимическая обработка металлов и сплавов микросекундными импульсами тока. - Кострома: Изд-во КГТУ, 2001. 118 с.
2. Демьянцева Н.Г., Кузьмин С.М., Солунин М.А., Солунин А.М., Лилин С.А. Влияние параметров импульсной поляризации на формообразование никеля. // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 2. С.249 – 254.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТИТАНА В РАСТВОРЕ ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА И СВОЙСТВА ФАЗОВОЙ ПЛЕНКИ

Догадкина Е.В., Донцов М.Г., Невский О.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, ket712@isuct.ru

В процессе химического полирования в растворе интенсивно возрастает концентрация титана в виде геля, который изменяет состояния вязкого приэлектродного слоя, что, в свою очередь, изменяет динамику растворения и качество поверхности [1]. Вместе с тем, оказалось, что влияние концентрации титана в растворе распространяется и на фазовую оксидную плёнку, свойства которой оказывают не менее значимую роль на ход химического полирования и шероховатость поверхности (см. таблицу).

Таблица.

Параметры процесса полирования и пленки	Концентрация титана в растворе, г/л			
	0	5	10	15
Скорость растворения, $g/(cm^2 \cdot ч)$	0,34	0,26	0,12	0,03
Шероховатость поверхности, R_a , мкм	0,25	0,37	0,66	0,73
C_1 мкФ/см ² (толщина пленки)	0,97	1,30	1,18	1,32
C_2 мкФ/см ² (эффективная поверхность)	1,00	1,45	1,63	1,74
WR , Ом·см·с ^{-1/2} (сопротивление катионному переносу в пленке)	1426	1609	1560	1518
Фото-ЭДС пленки, мВ	9,4	8,8	8,4	6

Имеет место согласование возрастания R_a и ёмкости C_2 с увеличением концентрации титана в растворе, а возрастание значения ёмкости C_1 свидетельствует об увеличении толщины плёнки. Скорость растворения снижается, что является следствием формирования более плотной вязкой плёнки, роль которой, начиная с концентрации титана 5г/л, становится определяющей по отношению к сопротивлению катионному переносу в фазовой плёнке W , которые снижаются. Изменение фото-ЭДС свидетельствует о снижении полупроводниковых свойств фазовой плёнки, то есть предполагает её оксидно-солевой характер, по сравнению с плёнкой, формируемой в начале процесса полирования, когда раствор не содержит ионы титана.

Данные исследования имеют вполне определённое прикладное значение-разработка способа корректировки раствора полирования продление срока его эксплуатации без ухудшения технологических показателей.

1. Липкин Я.Н., Бершадская Т.М. Химическое полирование металлов. - М.: Машиностроение, 1988. 112 с.

О ВЗАИМОСВЯЗИ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ МЕДИ С ФИЗИКО-ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ФАЗОВОЙ ПЛЕНКИ

Донцов М.Г., Сорокин В.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, ket712@isuct.ru

При химическом полировании металлов на качество поверхности большое влияние оказывает формирование поверхностных пленок. Условно, пленки, образующиеся в ходе обработки, можно разделить на две составляющие: фазовую и вязкую. Эти пленки формируются непосредственно при химическом полировании, однако, качество полированной поверхности (отражательная способность) определяется главным образом свойствами фазовой (твердой) пленки.

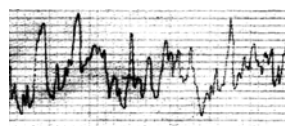
Химическое полирование (глянцевание) меди достигается только в том случае, если в фосфорнокислом растворе содержание воды не превышает 20%. Поэтому для сравнительной оценки физико-электрических свойств поверхностных пленок, образующихся при травлении и полировании, исследования проводились в фосфорнокислых растворах, содержащих постоянную концентрацию аммония азотнокислого 2,5М и различное содержание воды.

Физико-электрические исследования поверхностных пленок меди после полирования показали, что фазовая пленка, предположительно, оксидно-солевая. Повышение содержания воды в растворе способствует к утолщению толщины пленки (C_1), а также к возрастанию сопротивления ионному переносу (W_R) в пленке (табл.). При сравнении профиллограмм со значением емкости C_2 , характеризующей степень развитости поверхности, наблюдается определенная корреляция.

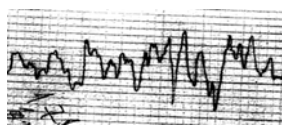
Таблица.

Физико-электрические параметры пленок, формирующихся после обработки в растворах, содержащих $H_3PO_4 + NH_4NO_3$ 2,5М и различное количество воды.
 $C_{1исх}=7,1 \cdot 10^{-6}$ мкФ/см², $C_{2исх}=1,8 \cdot 10^{-4}$ мкФ/см², $W_R=373,6$ Ом·см²·с^{-1/2}.

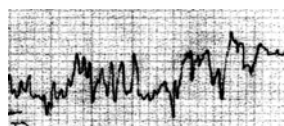
Содержание воды, %	C_1 , мкФ/см ²	C_2 , мкФ/см ²	W_R , Ом·см ² ·с ^{-1/2}	Относительное снижение реальной длины профиля поверхности после обработки от исходной на базовом расстоянии
50	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	472	0,55
25	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	244	0,64
12	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	213	0,56



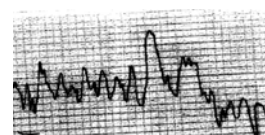
а



б



в



г

Рисунок. Профиллограммы поверхности меди до (а) и после обработки в растворах, содержащих $H_3PO_4 + NH_4NO_3$ 2,5М и различное количество воды, %: б – 12, в – 25, г – 50.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРИДОВ НА ДЕФЕКТАХ СИСТЕМ МЕТАЛЛ – БОР

Звягинцева А.В.

Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, 394026, Московский пр., 14, zvygincevaav@mail.ru

По нашему мнению и на основании результатов проведённых ранее исследований можно сформулировать основные выводы по возможностям образования соединений Ме-Н в электрохимических системах: 1) вероятность образования соединений Ме-Н тем больше, чем больше концентрация дефектов в структуре на единицу объёма; 2) количество растворённого водорода зависит не только от электронной структуры элемента и специфических соотношений параметров кристаллической решётки металла (Pd, Pt, Ni), но также зависит от условий формирования структуры металла поглощающего водород; 3) на взаимодействие водорода с металлом могут оказывать стимулирующее воздействие некоторые виды полей, например, ультразвуковое, тепловое, электромагнитное. Нами было установлено, что при электрохимическом образовании металлов становится возможным существование гидридной фазы в структуре катодно-восстановленного металла. Вероятность образования гидридных соединений для такого способа формирования металла возрастает по двум причинам: 1) наличие атомарного водорода, обусловленного одной из возможных стадий суммарного электрохимического процесса; 2) наличие в структуре металла зон с высокими энергетическими потенциалами (дефекты структуры).

Количество образующихся дефектов в структуре электрохимической системы представляет собой сложную функциональную зависимость и в общем случае ее можно записать в виде выражения:

$$K_d = f(C_B; i_k; t_{эл-та}; pH_{эл-та}; d),$$

где C_B – содержание бора в никелевом покрытии; i_k – катодная плотность тока; $t_{эл-та}$ – температура электролита; $pH_{эл-та}$ – кислотность электролита; d – толщина покрытия.

Немаловажное значение на процессы наводороживания покрытий на основе никеля оказывает природа электролита, природа и концентрация поверхностно-активных веществ в электролите. Было установлено, что вероятность взаимодействия водорода с металлом (образование гидрида) тем больше, чем больше центров кристаллизации образуется на поверхности никелевого электрода. В общем случае каждый центр кристаллизации можно рассматривать как единичный дефект. В действительности, количество дефектов должно быть значительно больше за счет влияния на формирование металлической структуры таких факторов, как градиент температуры в приэлектродном слое, формирование границ между кристаллами, наличие концентрационных изменений. Последующие эксперименты, связанные с использованием метода внутреннего трения для раскрытия механизма электрохимического образования гидридов на катоде позволяет определить не только количество гидрида определенного стехиометрического состава, но и раскрыть причину изменения кинетики процесса во времени.

Таким образом, полученные результаты создают предпосылки для реализации новой технологии изготовления безопасных и эффективных аккумуляторов водородного топлива на твердых носителях.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ 1-МЕТИЛ-3-БУТИЛИМИДАЗОЛИЙ ТЕТРАФТОРБОРАТ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

Измайлова М.Ю.¹, Деньщиков К.К.¹, Новиков Д.В.¹, Новиков В.Т.²

¹Учреждение Российской академии наук Объединенный институт высоких температур, Россия, Москва, 125412, ул. Ижорская, 13, стр. 2

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская пл., 9, *maryann21@rambler.ru*

Суперконденсаторы – это устройства, в которых протекают квазиобратимые электрохимические зарядно-разрядные процессы и форма гальваностатических кривых заряжения и разряда которых близка к линейной. Исследована работа суперконденсатора (СК) на основе высокодисперсных активированных углей (ФАС, ФЭН, ФАД, ПФТ-310, СКТ-6) и ионной жидкости 1-метил-3-бутилимидазолий тетрафторбората ($1\text{Me}3\text{BuImBF}_4$) в качестве электролита. Наибольшее значение удельной емкости СК было достигнуто при соотношении микро/мезопор $0.38/0.71 \text{ см}^3/\text{г}$ в активированном угле марки ФАС (НПО «НЕОРГАНИКА»). Методами циклической вольтамперометрии и импедансометрии установлено, что удельная емкость СК может достигать до 120 Ф/г при рабочем напряжении 3 В [1].

Одной из трудностей при изготовлении современных суперконденсаторов на основе органических электролитов (Eth_4NBF_4 /ацетонитрил, пропиленкарбонат) является обеспечение отсутствия следовых количеств воды, наличие которой снижает допустимое рабочее напряжение. Поэтому было исследовано влияние влаги, поглощенной ионной жидкостью $1\text{Me}3\text{BuImBF}_4$, на электропроводность и напряжение разложения электролита. Водопоглощение ионной жидкости проводилось по методу Фишера в течение 36 дней при температуре $20 \pm 2^\circ \text{С}$ и относительной влажности воздуха $51 \pm 1\%$. Результаты измерений представлены в таблице.

Таблица.

Зависимость электрофизических свойств $1\text{Me}3\text{BuImBF}_4$ от времени выдержки на воздухе.

Время, час.	0	1	2	3	4	5	24	864
Вода, % вес.	0,00525	0,00845	0,0235	0,110	0,130	0,140	0,155	1,395
$\kappa, (\text{мОм}\cdot\text{см})^{-1}$	3,305	3,450	3,550	3,730	4,070	4,100	4,300	6,500
$U_{\text{разл}}, \text{В}$ (изотропный пироуглерод)	5,34	5,25	4,92	4,78	4,75	4,74	4,73	-

По мере насыщения ионной жидкости водой наблюдается увеличение ее электропроводности и незначительное уменьшение напряжения разложения на 0.6 В . Полученные данные свидетельствуют о низкой способности $1\text{Me}3\text{BuImBF}_4$ к поглощению влаги и приемлемой устойчивости, в то время как для системы Eth_4NBF_4 /пропиленкарбонат даже незначительное присутствие воды приводит к снижению рабочего напряжения на $1.5\text{-}2.0 \text{ В}$. Это преимущество позволяет использовать ионную жидкость $1\text{Me}3\text{BuImBF}_4$ в качестве электролита электрохимического конденсатора.

1. Измайлова М.Ю., Рычагов А.Ю., Деньщиков К.К., Вольфович Ю.М., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 1014–1015.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ БРОМИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

Кудрякова Н.О., Пименова А.М., Гришина Е.П.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1

Одним из наиболее перспективных методов исследования твердых и жидких материалов любого типа: ионных, смешанных, полупроводниковых и даже изоляторов, а так же исследование поведения химических сенсоров, топливных элементов и процессов коррозии является электрохимическая импедансная спектроскопия. Интерпретация данных электрохимической импедансной спектроскопии сводится к моделированию эквивалентных электрических цепей, характеризующих физико-химическую модель процесса, протекающего на границе раздела фаз. Особый интерес представляют исследования свойств поверхностных слоев на корродирующих металлах и оценка параметров процессов, протекающих на границе раздела фаз электрод/электролит в высококонцентрированных электролитах и низкотемпературных ионных расплавах.

В данной работе методом электрохимической импедансной спектроскопии были изучены процессы, протекающие на медном электроде в низкотемпературном ионном расплаве бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImBr) и в бинарной системе BMImBr–CuBr₂ при потенциале коррозии. Импеданс медного электрода измеряли при температуре 20° С в диапазоне частот переменного тока 0.01 – 10⁵ Гц при помощи анализатора Solartron SL 1260. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием программы ZView.

Установлено, что годограф импеданса медного электрода в расплаве BMImBr в начальный период времени представляет собой хорошо выраженные элементы двух перекрывающихся полуокружностей с центрами, смещенными ниже оси Z' . С увеличением времени контакта электрода с ионной жидкостью импеданс системы существенно возрастает. В бинарной ионной жидкости BMImBr–CuBr₂ на годографе импеданса в области низких частот переменного тока наблюдается индуктивная петля, обусловленная активно-пассивным поведением медного электрода в данном расплаве. Форма годографа импеданса довольно быстро изменяется во времени. Стационарное состояние достигается через ~ 2 часа.

Проведено моделирование коррозионных систем BMImBr|Cu и BMImBr,CuBr₂|Cu с помощью элементов эквивалентной электрической цепи, отражающей наличие двух постоянных времени на диаграммах Боде. Физическая модель процесса и эквивалентная электрическая цепь учитывают, помимо сопротивления переноса заряда и элемента CPE, связанного с емкостью двойного электрического слоя, диффузию катодного деполяризатора (молекулярного кислорода) и образование адсорбционного слоя промежуточных продуктов коррозии меди (CuBr).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии наук о материалах РАН №8 «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОРФИРИНОВ В РАСТВОРАХ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА ОСНОВАНИИ ИЗМЕРЕНИЯ ИМПЕДАНСА

Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Зданович С.А., Парфенюк В.И.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1, vip@isc-ras.ru

Проведены исследования электрохимического поведения порфиринов в растворах этилового спирта с целью упростить задачу выбора наиболее перспективных соединений для практического применения в качестве катализатора электровосстановления кислорода. Объектами исследования выбраны октаэтилпорфин (ОЭП) и тетрафенилпорфин (ТФП) существенно различающиеся по характеру заместителей в периферии макрогетероцикла и их металлокомплексы (Cu, Zn), растворенные в осушенном этаноле. Измерения электродного импеданса проводили при помощи анализатора Solartron 1260A в диапазон частот от 0,1 до 10^7 Гц и постоянной амплитуде напряжения равной 300 мВ. Потенциал рабочего электрода варьировали в диапазоне $-1 \div +1$ В. Годографы импеданса исследуемых систем обрабатывали с помощью программы ZView 2. Анализ экспериментальных данных проводили с применением метода эквивалентных схем в рамках модельных представлений предложенных в литературе.

Показано, существенное влияние добавок порфирина на транспорт заряда в электрохимической ячейке, кинетику электродного процесса и на характеристики двойного электрического слоя на границе электрод-раствор. Полученные данные иллюстрируют влияние структуры макрогетероцикла и природы центрального иона на

- 1) образование анион- и катион-радикальных форм;
- 2) адсорбцию и специфическое взаимодействие молекулы порфирина на поверхности электрода;
- 3) электрокаталитические свойства молекулы порфирина.

СТРУЙНЫЕ РАЗРЯДЫ С ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОДОМ В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

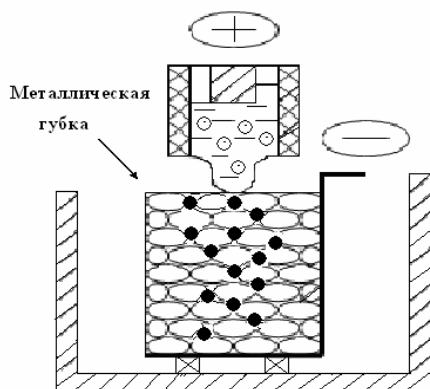
Логинов Н.А., Гайсин Аз.Ф., Гайсин Ал.Ф.

Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева,
Россия, Казань, 420111, ул. К. Маркса, 10, almaz87@mail.ru

В последние годы наметились новые перспективные направления применения многоканального разряда между электролитическим анодом и твердым катодом в машиностроении. Струйные электролитические разряды с электролитическим электродом в процессе обработки пористых металлов является полезным не только с точки зрения технологических применений, но и имеет важное значение для изучения физических явлений в пористых металлах. В настоящее время многоканальные разряды в пористом твердом катоде практически не изучены.

Экспериментальные исследования струйного электролитического разряда с электролитическим электродом в процессе обработки пористых металлов при давления $P=9,8 \cdot 10^4$ Па, напряжении $U=436$ В, токе разряда $I=18,2$ мА, диаметре струи электролита $d=10$ мм и расходе электролита $G=0,8$ г/с. В качестве электролита были использованы насыщенные растворы NaCl в технической воде.

На рисунке 1 а и фотографии рис. 1 б, исследованы взаимодействия струи электролита с пористым металлом. Как видно из рисунка 1 (а, б), в исследуемом диапазоне параметров многоканальный разряд горит по отдельным каналам. В свою очередь каналы взаимодействуют со стенками пор и проходит качественная обработка пористого металла.



а)



б)

Рис. (1 а и б). Струйный электролитический разряд с электролитическим электродом в процессе обработки пористых металлов

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОТРУБОК TiO_2

Лозовая О.В., Тарасевич М.Р., Богдановская В.А.,
Касаткина И.В., Щербаков А.И.

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и
электрохимии им. Фрумкина РАН,
Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, 31, lozovaya.o@yandex.ru

Синтез нанотрубок оксидов титана в настоящее время рассматривается как одно из перспективных направлений при разработке носителей для каталитических систем. Преимуществом оксидов титана является их высокая коррозионная устойчивость. Известно, что оксид титана (IV) проявляет стабильность в кислых средах и, кроме того, способен ускорять реакцию разложения H_2O_2 [1], что существенно для катодных катализаторов топливных элементов, поскольку H_2O_2 приводит к деградации катализатора и других компонентов топливных элементов.

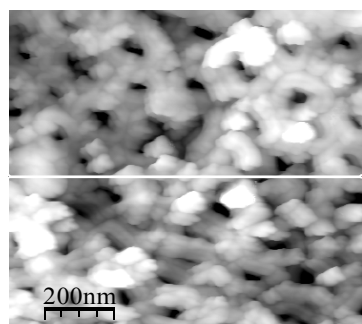


Рис. 1. АСМ изображение поверхности нанотрубок TiO_2 (20 В, 4.5 ч).

Нанотрубки TiO_2 синтезировали на поверхности титана (1см^2) при поддержании на аноде потенциала 20 В в растворе 1 М H_2SO_4 + 0.15% HF в течение 2–4.5 часов. В этих условиях на титане формируется слой, состоящий из одинаково ориентированных нанотрубок с размером 80–100 нм (рис. 1). Далее образцы подвергали термической обработке при 400, 600, 800° С на воздухе, что приводит к изменению морфологии и величины поверхности.

На рис. 2 представлены циклические вольтамперограммы для нанотрубок TiO_2 , прогретых при различных температурах. При увеличении температуры прогрева, изменяется характер кривых в катодной области. По-видимому, это обусловлено изменением структуры нанотрубок, и фазовым переходом от анатаза к рутилу. Следует отметить, что нанотрубки TiO_2 устойчивы в широкой области потенциалов.

Непрогретый TiO_2 при модифицировании N_4 -комплексом Со практически не проявляет активности в реакции электровосстановления кислорода. Значительное увеличение активности наблюдается при нанесении N_4 -комплекса в том случае,

если комплекс Со наносили на непрогретый образец TiO_2 и затем прогревали при 400° С. Величина тока при $E=0.6$ В составляет $I=0.02$ мА.

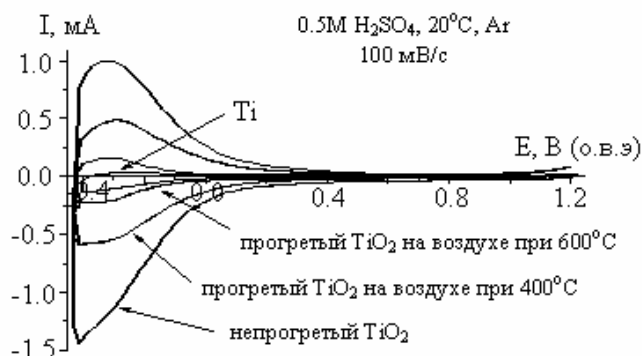


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы нанотрубок TiO_2 , подвергнутых обработке при различных температурах.
Ti – ЦВА титана без нанотрубок.

1. Schumb W.C., Satterfield C.N., Wentworth R. L. Hydrogen Peroxide. Reinhold. New York, 2006.

ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯЧЕЙКАХ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ЗОНУ ПЛАЗМЫ

Максимов А.И., Хлюстова А.В.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1, kav@isc-ras.ru

Термин «плазменно-растворные системы» не является четко определенным. Мы понимаем под этим термином, прежде всего, системы, в которых раствор электролита играет роль одного или обоих электродов газового разряда. Все плазменно-растворные системы можно разделить на два типа: надводные – зона плазмы находится над поверхностью раствора и подводные – зона плазмы генерируется внутри объема электролита.

Зажигание газового разряда приводит к появлению динамической границы раздела фаз плазма-раствор. Процессы, протекающие на этой границе, оказывают существенное влияние на протекание процессов и реакций как в растворе, так и в газовой фазе (перенос заряда, неравновесное испарение, окислительно-восстановительные реакции).

Действие электрического разряда приводит к протеканию гомогенных и гетерогенных окислительно-восстановительных реакций. Наряду с этим в растворе электролита протекают процессы переноса, оказывающие влияние на структуру раствора; происходит изменение кислотности, электропроводности, вязкости. Параллельно происходит изменение состава электролита, связанное с процессами переноса компонентов раствора из раствора электролита в газовую фазу/зону плазмы. Таким образом, происходят процессы переноса заряда не только в растворе, но и на границе раздела фаз плазма-раствор.

Экспериментальным путем установлено, что изменения электрических, диэлектрических и реологических свойств раствора происходят необратимо.

На границе раздела фаз плазма-раствор происходит неравновесный перенос компонентов раствора. Доказано, что соотношение перенесенных катионов и анионов может достигать соотношения 1 к 10. Скорость неравновесного массопереноса зависит от тока разряда природы растворенной соли и начальной кислотности раствора.

ГИДРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВТОРИЧНЫХ МЕДНЫХ СПЛАВОВ

Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Карелов С.В.

Уральский государственный технический университет-УПИ
Россия, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19, svmamyachenkov@yandex.ru

Пополнение сырьевой базы металлургии возможно за счет комплексной переработки сложного по составу вторичного сырья. В медной подотрасли крайне актуально создание новых гидрометаллургических процессов получения товарного металла, не требующих анодного передела, что открывает перед вторичной металлургией перспективу принципиально нового построения технологических схем.

В работе проведены исследования по следующим направлениям:

- выполнены термодинамические и кинетические расчеты, позволяющие теоретически обосновать условия сернокислотного выщелачивания медных сплавов;
- созданы обобщающие теоретические представления о механизме анодного окисления медных сплавов, закономерностях шламообразования и особенностях ионизации компонентов в условиях анодной поляризации;
- проведены теоретические расчеты и физико-химические исследования очистки сульфатных растворов от примесей методами осаждения труднорастворимых соединений (с электрохимическим окислением железа), электроцементации примесей при катодной поляризации с генерированием металла-цементатора непосредственно из очищаемого раствора;
- сформирована общая технологическая схема комплексной переработки вторичного медного сырья. Проведены балансовые лабораторные, укрупненные и опытно-промышленные испытания.

Комплексная переработка вторичного медного сырья возможна при условии организации комбинированной технологии, основными элементами которой являются:

- восстановительная плавка сырья с получением минимального количества шлаков и разливка сплава в аноды;
- электролиз с селективным выделением олова и свинца в шлам, а цинка, никеля и железа - в раствор. Вывод основного количества меди из процесса в виде катодов;
- химическое растворение распыленных сплавов для компенсации снижения концентрации меди и повышения кислотности электролита (с возвратом полученных растворов в голову процесса);
- утилизация отработанного электролита по схеме:
- электроэкстракция меди до минимально возможной концентрации в электролите;
- гидролитическая очистка с предварительным анодным окислением железа;
- электроцементация в том же аппарате с получением цементного осадка с высоким содержанием меди, никеля;
- утилизация твердых промпродуктов и сточных вод и организация замкнутого по технологическим растворам цикла.

Разработанная технология основана на экологически выдержанных производственных операциях, использует современные энергетические источники, предполагает комплексное и селективное извлечение ценных компонентов и организацию замкнутых по растворам технологических циклов. Основные операции технологической схемы прошли опытно-промышленную проверку; подтверждена их экономическая эффективность.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИИ СВИНЦА ИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Мамяченков С.В., Анисимова О.С., Сергеев В.А., Карелов С.В., Антонович Ю.Ф.

Уральский государственный технический университет-УПИ
Россия, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19, svmamyachenkov@yandex.ru

Гидрометаллургическая технология переработки свинцовых промпродуктов с применением комплексообразующего реагента, а именно, этилендиамитетраацетата натрия (ЭДТА, Трилон Б). обеспечивает селективное извлечение свинца в раствор, очистку от примесей и электрохимическую регенерацию растворителя с получением катодного свинца. Технология соответствует современным экологическим требованиям, полностью замкнута по стокам и твердым отходам, может быть вписана в производственный цикл свинцово-цинкового предприятия. Завершающей операцией переработки является электроэкстракция свинца.

Исследования по электроэкстракции свинца из трилонатных растворов проводили потенциодинамическим методом при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в растворах с различной кислотностью (рН=4, 7 и 10).

Областью восстановления ионов свинца без параллельного выделения водорода можно считать диапазон потенциалов от -750 до -1500 мВ. Стационарный потенциал электровосстановления свинца с учетом константы нестойкости комплекса составляет -667 мВ (относительно н. в. э.). Смещение потенциала в электроотрицательную область свидетельствует о перенапряжении восстановления свинца, что связано с устойчивостью трилонатных комплексов, а, следовательно, с концентрацией диссоциированных ионов Pb^{2+} . С увеличением рН раствора поляризация возрастает за счет роста концентрации лиганда в прикатодном пространстве, что обусловлено, вероятно, более плотным экранированием электрода.

Влияния состава раствора изучали при скорости развертки потенциала 10 мВ/с, рН 10, температуре 20° С. Варьировали концентрацию свинца, г/дм³: 1, 5, 10, 20 и 40. В диапазоне потенциалов -1000 ÷ -2000 мВ регистрировали плотность катодного тока на рабочем электроде.

Восстановление свинца реализуется с наименьшим предельным током и при менее электроотрицательном потенциале из растворов с концентрацией металла 40 г/дм³. При уменьшении концентрации свинца возрастает предельная плотность катодного тока и потенциал начала восстановления смещается в электроотрицательную область. На катоде формируются порошкообразные осадки, что также свидетельствует о концентрационной природе поляризации процесса.

Температурные зависимости катодного восстановления свинца исследовали при 20, 60, 80° С. Потенциал начала выделения свинца одинаков для всех температур и составляет -1200 мВ. При 20° С восстановление протекает при меньших плотностях тока, четко видна область начала восстановления водорода при потенциале -1700 мВ. При увеличении температуры значительно повышаются рабочие плотности тока и становится незаметным потенциал начала выделения водорода.

По тангенсам угла наклона прямых зависимости логарифма плотности тока от обратной температуры при потенциалах -1300, -1400, -1500 мВ рассчитана величина энергии активации разряда ионов свинца, которая составила 12,5-20,9 кДж/моль, что характерно для концентрационной поляризации.

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Матюшин М.А., Ершова Т.В., Касаткина Е.А., Юдина Т.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7,
craken101@mail.ru, yudina@isuct.ru

Получение хорошо сцепленных покрытий на титане сопряжено с большими трудностями из-за наличия на поверхности металла естественной оксидной пленки. Чтобы получить поверхность с достаточно высокой степенью активности применяют специальные способы подготовки поверхности, в результате которых происходит замена оксидной пленки токопроводящей пленкой: формируют слоя гидрида титана, наносят контактно цинк или никель. На эти подслои можно наносить металлические покрытия (никель, медь, хром, серебро) как химически, так и электрохимически.

В работе исследована возможность осаждения химических покрытий непосредственно на титан, без применения растворов концентрированных кислот. В предложенном способе подготовки пленка TiO_2 не удаляется полностью, а активируется. При этом реализуется одна из схем, применяемых в практике химической металлизации диэлектриков.

Проведенные исследования показали, что раствор подготовки должен содержать сильный восстановитель и ионы-активаторы. В качестве последних наиболее целесообразно использовать фторид-ионы.

Изучено поведение титановых образцов из сплава ВТ1-0 в триэтаноламиновом электролите химического меднения и серебрения после подготовки поверхности в экспериментальном растворе.

Установлено, что при увеличении концентрации фторид-ионов в растворе подготовки поверхность титана становится более активной, потенциалы титана смещаются в отрицательную область значений, и хронопотенциометрическая кривая приближается к аналогичной кривой в растворе травления.

Внешний вид, как медных, так и серебряных покрытий, и сцепление зависят от концентрации фторид-ионов в растворе подготовки, времени и температуры обработки. Найдены оптимальные соотношения указанных параметров, обеспечивающие получение покрытий, равномерно распределенных по металлу-подложке и с достаточным сцеплением, выдерживающих испытание на полирование и нанесение сетки царапин.

Получению более качественных и по внешнему виду, и по сцеплению покрытий, способствует введение в указанный выше раствор второго восстановителя.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМООБРАЗОВАНИЯ В ЛЕГКОПАССИВИРУЕМЫХ МЕТАЛЛАХ

Миленина Е.С., Нечаев В.Н., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, 394026, Московский пр., 14, *shalimov_yn@mail.ru*

При рассмотрении вопроса моделирования электрохимических процессов большинство исследователей приходят к выводу, что расчет электрохимических процессов требует привлечения моделей гибридного характера, учитывающих взаимодействия диффузионных, гидродинамических, электрических, тепловых явлений. Электрохимические производства привлекают к себе интерес благодаря непосредственному превращению электрической энергии в химическую с высоким КПД. Применение новых материалов и конструкций, разработка фундаментальных принципов расширяют сферу практического использования электрохимических процессов, способствуют решению энергетических и экологических проблем.

В частности, для N -компонентной системы можно ввести концентрации составляющих C_i (моль/см³), макроскопические скорости \mathcal{G}_i (см/с), химические потенциалы μ_i (Дж/моль) и коэффициенты взаимодействия $K_{i,j}$.

В отсутствии бародиффузии в изотермических условиях можно записать:

$$C_i \cdot \nabla \mu_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N K_{ij} (\mathcal{G}_j - \mathcal{G}_i), \quad i = 1, \dots, N. \quad (1)$$

Соответственно потоки компонентов будут определяться, как:

$$\dot{N}_i = C_i \cdot \dot{V}_i. \quad (2)$$

Коэффициенты $K_{i,j}$ зависят от состава раствора и выражаются через коэффициенты взаимной диффузии $D_{i,j}$ по формуле:

$$K_{i,j} = RT \frac{C_i \cdot C_j}{D_{i,j}}. \quad (3)$$

Поэтому число независимых транспортных средств будет определяться выражением:

$$n_m = \frac{N(N-1)}{2}. \quad (4)$$

Вводя плотности тока

$$i = F \sum_{i=1}^N Z_i \cdot \dot{N}_i \quad (5)$$

и выражая \mathcal{G}_i из уравнения (1), можно показать, что:

$$\frac{1}{Z_N} \cdot \nabla \bar{\mu}_N = -F/\kappa \cdot i - \sum_{i=1}^N \frac{t_i^o}{Z_i} (\nabla \bar{\mu}_i - \frac{Z_i}{Z_N} \nabla \bar{\mu}_N), \quad (6)$$

где κ - удельная электропроводность; t_i^o - числа переноса относительно растворителя.

Перечисленные выше формулы определяют лишь общее выражение для массопереноса компонентов. Однако в каждом конкретном случае система используемых уравнений будет определяться предполагаемым механизмом процесса.

НАСЫЩЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ КИСЛОРОДОМ ПРИ АНОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТНОМ НАГРЕВЕ

Мухачёва Т.Л., Белкин П.Н.

Костромской государственной университет имени Н. А. Некрасова,
Россия, Кострома, 156961, ул. 1 Мая, 14, *mukhachevatl@mail.ru*

Электрохимико-термическая обработка конструкционных сталей в водных электролитах всегда сопровождается обогащением поверхностного слоя оксидами железа, которые влияют на характеристики цементации, азотирования, а также способствуют повышению коррозионной стойкости деталей в условиях близких к атмосферным. В данной работе изучаются закономерности насыщения некоторых сталей кислородом, концентрация которого определялась спектроскопией ядерного обратного рассеяния протонов (ЯОР).

Анодами служили цилиндрические образцы, изготовленные из сталей 10 (диаметр и высота 10 мм) и 12Х18Н10Т (диаметр 8 мм, высота 10 мм). После нагрева в течение 7 мин образцы охлаждались в электролитах отключением напряжения. Условия и результаты оксидирования приводятся в таблице.

Таблица.

Полная толщина слоя (мкм), содержащего кислород по данным ЯОР протонов, в скобках – максимальное содержание кислорода в слое (ат. %)

Составы водных электролитов:	10 % хлорида аммония, 20 % карбамида	10 % хлорида аммония, 5 % азотной кислоты, 10 % глицерина	10 % хлорида аммония, 20 % карбамида	10 % хлорида аммония, 8 % аммиака, 10 % ацетона
Температура, °С	Сталь 10		12Х18Н10Т	
650	1,8 (43)	11,9 (38)	1,2 (27)	1,1 (27)
750	6,1 (30)	51,7 (47)	1,2 (29)	1,2 (29)
850	8,2 (34)	93,9 (56)	4,1 (31)	1,9 (11)
950	14,5 (53)	102,4 (59)	9,4 (33)	

Повышение температуры всегда приводит к увеличению толщины слоев, содержащих оксиды железа, и, как правило, концентрации в них кислорода, что подтверждает роль высокотемпературного окисления сталей в парогазовой оболочке. Также существенно влияние анионов электролита, указывающее на вклад электрохимического окисления, при замене хлорида аммония его нитратом, сульфатом или ацетатом. В большинстве случаев содержание кислорода не дает оснований говорить о сплошном оксидном слое, где концентрация кислорода изменяется от 50 до 60 ат. %. Вероятно, поверхностный слой содержит дисперсные оксиды, занимающие значительную часть общего объема слоя. Отметим также более значительное окисление стали 10 в электролите, содержащем азотную кислоту, и менее интенсивное окисление аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Дополнительное окисление стали 10 охлаждением на воздухе после нагрева в электролите с азотной кислотой приводит к формированию слоя толщиной 17 мкм, содержащего 60 ат. % кислорода (950° С, 7 мин).

Работа выполнена по тематическому плану НИР при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 09-08-99069-р_офи).

ВЛИЯНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ИНТЕРМЕДИАТОВ НА СКОРОСТЬ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛА

Носков А.В.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1, avn@isc-ras.ru

При анодном растворении и коррозии металлов имеет место адсорбционно-химическое взаимодействие поверхности электрода с агрессивными компонентами раствора электролита, в результате чего образуются промежуточные комплексы (интермедиаты), которые при переходе в раствор могут распадаться с освобождением анионов. Наличие продуктов реакции (как устойчивых, так и неустойчивых) искажает электрическое поле в диффузионном слое и тем самым изменяет условия массопереноса.

Теоретические исследования диффузионной кинетики процессов анодного растворения, осложненных комплексообразованием, базируются на решении системы диффузионно-миграционных уравнений переноса совместно с уравнениями материального баланса и электронейтральности с учетом краевых условий на внешней границе диффузионного слоя. В итоге могут быть получены соотношения, описывающие пространственные распределения концентраций компонентов и электрического потенциала, а также вольтамперные характеристики рассматриваемого процесса.

Проведенный анализ показывает, что при образовании незаряженных интермедиатов повышение их константы устойчивости (β) может привести как к росту, так и к снижению скорости растворения (в зависимости от соотношения коэффициентов диффузии компонентов раствора). В случае быстрого отвода катионов, образовавшихся в результате распада интермедиатов, протекание тока вызывает уменьшение приэлектродных концентраций компонентов. При больших β предельный ток, обусловленный дефицитом электроактивных анионов, стремится к постоянному асимптотическому значению несмотря на убывание объемной концентрации анионов. Этот эффект объясняется увеличением концентрации нераспавшихся молекул, которые косвенно также участвуют в электропереносе. При этом, если последние достаточно подвижны, то предельный ток при отсутствии анионов в растворе будет даже больше, чем при их избытке.

В случае образования положительно заряженных интермедиатов протекание тока вызывает рост концентраций компонентов по сравнению с равновесными значениями. Это обусловлено генерацией промежуточных комплексов на границе электрод-раствор и их последующим распадом в объеме раствора на катионы и анионы. При этом рост концентрации нераспавшихся частиц ведет к «непропорциональному» увеличению концентрации анионов, что особенно ярко проявляется при малых отклонениях от равновесия. Установлено, что величина анодного тока не выходит на предельное значение. При этом уменьшение константы устойчивости приводит к интенсификации электрохимического процесса. По-видимому, этот эффект связан с возрастанием роли миграции в массопереносе вследствие генерации заряженных частиц в ходе электродной реакции и соответствующего перераспределения электрического поля.

При образовании отрицательно заряженных соединений рост тока также вызывает увеличение концентраций. Однако, как показывает анализ, концентрация анионов не может превысить предельно допустимого значения, зависящего от константы устойчивости β , что обусловлено «гибелью» анионов в ходе электродной реакции. Отмеченный эффект никак не связан с возможным насыщением приэлектродного слоя продуктами растворения. Установлено, что величина анодного тока не выходит на предельное значение. При этом изменение β незначительно влияет на ход вольтамперной кривой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА, АКТИВИРОВАННОГО МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Носков А.В.¹, Тесакова М.В.¹, Попов И.А.¹, Базанов М.И.², Парфенюк В.И.^{1,2}

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, vip@isc-ras.ru

Методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства тетракис(4'-метоксифенил)порфина и его комплексов с Co(II) и Co(III) в щелочном растворе. Циклические вольтамперограммы получены в диапазоне потенциалов 0.5 ÷ -1.5 В при различных скоростях развертки потенциала в атмосфере аргона и кислорода. Значения потенциалов получены относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Исследуемые соединения наносили на графитовый электрод в составе активной массы, приготовленной из углеродного материала, гидрофобизатора и активного вещества. На рис. 1 представлены потенциодинамические поляризационные кривые процесса электровосстановления кислорода, имеющие максимум в области потенциалов -0.2÷-0.5 В, характерный для этого процесса.

Экспериментальные зависимости потенциала максимума электровосстановления кислорода от $\ln V$ представляют собой прямые (рис. 2), что позволяет для их анализа использовать уравнение, которое справедливо для вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в случае необратимого переноса заряда. Величина угла наклона этих прямых позволяет рассчитать тафелевский коэффициент b . Установлено, что во всех случаях значения b составляют 0,113 ÷ 0,123 В, что соответствует лимитирующей стадии присоединения первого электрона. По величине отрезка, отсекаемого прямой $E_{\max}(\ln V)$, рассчитаны значения стационарной константы скорости электрохимической реакции. Значения этих констант увеличиваются в ряду $H_2TMPPhP < Co(II)TMPPhP < Co(III)TMPPhP$.

Аналогичная последовательность имеет место при сравнении величин «потенциала полуволны» восстановления кислорода, которые были определены экстраполяцией зависимостей потенциала полупика от скорости развертки потенциала к $V=0$ мВ/с с учетом нефарадеевского тока заряжения двойного электрического слоя.

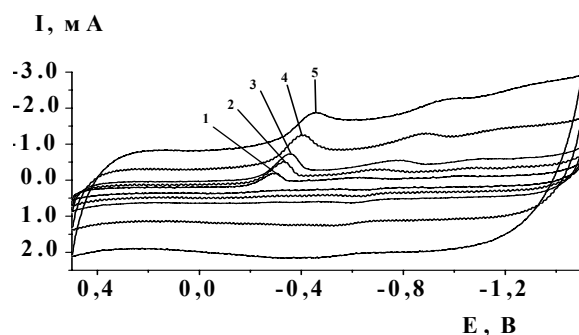


Рис. 1. ЦВА для электрода с $H_2TMPPhP$ при различных скоростях сканирования потенциала: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 50, 5 – 100 мВ/с.

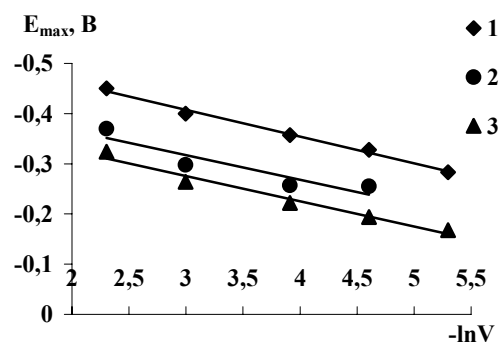


Рис. 2. Зависимости $E_{\max}(\ln V)$, построенные на основе ЦВА, для электродов с нанесенной активной массой, содержащей: 1- $H_2TMPPhP$, 2- $Co(II)TMPPhP$, 3- $Co(III)TMPPhP$.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛПОЛИМЕРНЫХ И МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С ЖЕЛЕЗОМ

Петров А.В., Юрина Е.С., Базанов М.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр.Ф. Энгельса, 7, *avp75@inbox.ru*

Исследования электрохимических свойств методом циклической вольтамперометрии позволяют установить ряд физико-химических (электрохимических) параметров превращений как собственно комплексов, так и выработать подходы к пониманию механизма электрохимических процессов, протекающих на границе твердая фаза-жидкость.

В данной работе были исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства полимерных фталоцианинов и макрогетероциклических комплексов железа, полученных различными способами. Данное исследование является продолжением работ, проводимых на кафедре аналитической химии ИГХТУ по изучению электрохимических и электрокаталитических свойств металлокомплексов порфирина и других представителей макрогетероциклических соединений. Синтез комплексов осуществлялся на кафедре ТТОС Ивановского государственного химико-технологического университета под руководством к.х.н. М.А. Жарниковой и в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН) д.х.н. Силинг С.А.

Измерение циклических I-E-кривых проводилось в 0,1 М растворе КОН при 25°C в следующей последовательности:

1. Циклирование в атмосфере аргона до установления стационарного состояния (40 минут).
2. I-E-кривые для различных скоростей сканирования (100, 50, 20, 10 мВ/с).
3. I-E-кривые для различных диапазонов крайних катодных и анодных значений потенциалов.
4. Ввод в электролит кислорода до полного насыщения и обратная отдувка аргоном.

Электрокаталитическое действия комплексов оценивалось по значению потенциала полуволны первой стадии процесса восстановления диоксида ($E_{1/2}^{O_2}$).

Из данных циклических I-E-кривых определены редокс-потенциалы процессов связанных с превращением как иона комплексообразователя, так и органического лиганда.

Установлено, что способ получения приводит к изменению электрокаталитической активности соединений в процессе восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе. Наибольшей активностью обладает полимерный фталоцианин железа, полученный из пиромеллитового диангидрида и 3,4-дициандифенила, затем следует полимерный комплекс, полученный на основе пиромеллитового диангидрида и фталевого ангидрида, и комплекс, полученный методом Дринкарда. Наименьшей активностью обладает макрогетероциклический комплекс железа, полученный на основе парафенилендиамина.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАВНОМЕРНОСТИ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Помогаев В.М., Волкович А.В., Петроченкова И.В.

Новомосковский институт (филиал) Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева,
Россия, Новомосковск, ул. Дружбы, 8, *potogaev@mail.ru*

Одной из важных задач современной гальванотехники является подбор электролитов, обеспечивающих необходимое распределение металла по поверхности покрываемого изделия. Эта проблема достаточно сложна и ее решение математическим путем возможно только в отдельных частных случаях. Известные методы расчета распределения тока позволяют определить распределение тока только в некоторых модельных ячейках. Расчет распределения металла представляет собой еще более сложную задачу из-за наличия зависимости выхода по току от плотности тока. Наиболее перспективным способом решения этой задачи является метод, заключающийся в следующем. Если известно не менее двух значений распределения металла в виде отношений локальной и средней толщин на данной детали в электролите РСт и РСм которого соответствует определенным стандартным значениям РС, то можно рассчитать распределение тока и металла при любой другой величине стандартной РСт и РСм. Этот метод был исследован для электролитов, РС которых находится в диапазоне от 0 до 100%. Вместе с тем существует целый ряд электролитов рассеивающая способность по металлу которых меньше нуля, например, электролиты хромирования. Целью данной работы является разработка метода прогнозирования распределения металла в электролитах хромирования, имеющих отрицательную РС по металлу.

Использование уравнений, позволяющих рассчитывать вторичное распределение по поляризационной кривой для расчета номограммы, связывающей распределение и рассеивающую способность при отрицательных значениях РС по току, невозможно. Это связано с тем, что при отсутствии поляризации РСт = 0, т. е. получить значения РСт < 0 теоретически невозможно. Однако можно воспользоваться величинами рассеивающей способности электролитов по металлу. Нами были проведены расчеты, позволяющие найти связь равномерности распределения металла и рассеивающей способности электролитов хромирования в области отрицательных значений РС по металлу. В качестве модели для расчета была выбрана модифицированная щелевая ячейка Молера. Рассчитанные значения рассеивающей способности по металлу и распределения металла наносили на номограмму. Результаты расчета показали, что как при положительных, так и при отрицательных значениях рассеивающей способности между рассеивающей способностью по металлу и равномерностью распределения металла имеется монотонная зависимость. Важно отметить, что кривая распределения металла в области отрицательных значений рассеивающей способности является логическим продолжением известной кривой при РСт ≥ 0.

Исследование о возможности прогнозирования равномерности распределения металла на реальных изделиях проводили на деталях «крючок», «шток» и «упор». Равномерность покрытия оценивали по отношению толщины в двух точках. Измерения отношения толщины металла проводили на покрытиях, полученных из электролитов хромирования, имеющих различные значения рассеивающей способности по металлу. Результаты измерения равномерности распределения металла и сопоставление их со значениями рассеивающей способности по металлу электролитов показали, что рассчитанные и полученные на реальных деталях кривые имеют аналогичный характер и могут быть использованы для прогнозирования равномерности распределения хромового покрытия.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОГРАММ ЭВМ ДЛЯ РАСЧЕТА СОПРОТИВЛЕНИЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Расковалов А.А.^{1,2}, Андреев О.Л.¹

¹ Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения РАН,

Россия, Екатеринбург, 620219, ул. Академическая, 22

² ООО «ИнтегрИ», Россия, Екатеринбург, 620102, ул. Гурзуфская, 25, кв. 52,
info@integri.ru, other@el.ru

В настоящее время существует огромное количество моделей, описывающих электропроводность смесей «проводник – диэлектрик», либо смесей нескольких проводников. Известны модель сетки случайных резисторов [1], модель эффективной среды [2], модель трубок и сфер [3]. Несмотря на многообразие существующих моделей, они не являются универсальными. Большинство существующих моделей описывает бинарные смеси «проводник – диэлектрик». Модели, описывающие смесь проводящих веществ применимы либо для определённой геометрии частиц, либо для однородных разупорядоченных систем. Допущения и предположения снижают их универсальность.

В рамках данной работы для расчёта электрического сопротивления произвольных смесей использованы компьютерные программы, разработанные нами.

Программа CompositeNet строит сетку резисторов для системы, составленной из кубов диэлектрика и проводников с различными сопротивлениями, что позволяет составить произвольную модель для описания композитных материалов. Кроме того, в программе поддерживается возможность задать специфические границы между определёнными сортами кубов, либо между одинаковыми кубами для моделирования границ зёрен проводящей керамики. Программа позволяет задавать величины электрических сопротивлений кубов вдоль границ раздела, что полезно для моделирования «композиционного эффекта».

Программа HupFlow находит величину сопротивления произвольной цепи резисторов, где все последовательные и параллельные соединения сведены к единичным резисторам.

С помощью указанных программ был смоделирован ряд систем «проводник – проводник», «проводник – изолятор», «проводник + границы зёрен», «проводник + границы зёрен + высокопроводящий слой». В модельных системах варьировались форма, размер и ориентация частиц второй фазы.

В результате работы показана возможность применения вышеперечисленных компьютерных программ для расчётов электрических сопротивлений композиционных электролитов.

1. Roman H.E., Bunde A., Dieterich W. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34. P. 3439-3445.
2. Chinh P.D. // *Zeitschrift für Angewandte Mathematik and Physik*. 2004. V. 55. P. 1034-1049.
3. Bhattacharyya A.J., Middya T.R., Tarafdar S. // *Ionics*. 1996. V. 2. P. 346-352.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ

Румянцева К.Е., Шеханов Р.Ф., Догадкина Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, rem@isuct.ru

Ускоренное развитие различных отраслей промышленности тесным образом связано с широким внедрением электрохимических процессов осаждения сплавов, которые прочно вошли в практику для нанесения антикоррозионных, защитно-декоративных и функциональных покрытий. К настоящему времени разработано большое число электролитов для электроосаждения бинарных и тройных сплавов. Однако в связи со сложностью проведения технологического процесса электроосаждения сплавов, на практике нашли применение лишь те, которые обладают неоспоримыми преимуществами по сравнению с металлами, обеспечивающими определенные функциональные свойства поверхности. Как известно, с точки зрения защитной способности по отношению к наиболее распространенному конструкционному материалу – стали, несомненными преимуществами обладают цинковые покрытия. Однако, защитные свойства и декоративный вид цинковых покрытий могут быть улучшены осаждением их совместно с другими металлами, в частности, с никелем. Цинк и никель соосаждали из сульфатного, сульфаматного, пирофосфатного и разработанного хлористого с комплексообразующими добавками электролитов при различных интервалах плотностей тока. Методом атомно-абсорбционного анализа установлено количественное содержание никеля в электролитических покрытиях. Они качественно отличаются от покрытий отдельными металлами и имеют ряд ценных свойств. При коррозионных испытаниях выявлено, что осадки с малым содержанием никеля более продолжительное время остаются светлыми, чем цинковые. Обогащенные никелем покрытия хорошо противостоят коррозионному разрушению, но защищают сталь несколько хуже, чем цинк. Но сравнение полученных поляризационных кривых, а также изучение структуры осадков показало, что в обоих случаях покрытия формируются светлыми, мелкозернистыми и, как следствие, более твердыми, чем цинковые. Таким образом, экспериментально доказано, что наиболее высокие характеристики из разработанного хлористого с комплексообразующими добавками электролита обеспечивает содержание никеля в составе покрытия порядка 16%.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Рычагов А.Ю., Михалин А.А., Вольфович Ю.М.

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и
электрохимии им. Фрумкина РАН,
Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, 31, rychagov69@mail.ru

Суперконденсаторами (СК) называют современные перезаряжаемые накопители энергии, отличающиеся высокой емкостью (до сотен Фарад на грамм электрода), обратимостью (до 95% КПД по энергии) и ресурсом в десятки и сотни тысяч циклов. Одной из важнейших задач в области создания высокоэффективных СК является поиск электролитов с большим интервалом потенциалов разложения, поскольку для конденсаторов энергия пропорциональна квадрату максимального напряжения. Среди неводных электролитов особое место занимают ионные жидкости (ИЖ), представляющие собой органические соли, жидкие при комнатной температуре с относительно высокими электропроводностями (10^{-4} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$). Основными задачами данной работы являлись: оценка возможности применения ИЖ в качестве электролита СК, и сравнение ее с водными электролитами. Исследования проводились на ИЖ 1-метил-3-бутилимидазолий тетрафторборат и ее растворах в пропиленкарбонате [1]. Показана возможность эксплуатации СК с данным электролитом при напряжениях 2.5 – 3.5 В, зависящая от типа электрода. Основным процессом, определяющим деградацию электролита, является полимеризация органического катиона. Благодаря высокой реакционной способности аниона, большинство материалов токоотвода подвергаются коррозии. Наибольшей стойкостью к анодному окислению в ИЖ обладают графитовая (ТРГ) и титановая фольги. В ряде случаев протектором коррозии может выступать сам углеродный электрод, снижая коррозию таких металлов как алюминий, никель и железо. Сравнение поведения ИЖ с водными растворами серной кислоты проводилось при использовании следующих электродных материалов: активированный уголь марки САИТ, чешуйчатый графит (графен), однослойные углеродные нанотрубки и активированный нетканый материал (войлок). Материалы приведены в порядке снижения их удельной поверхности. Для активированных углей (внутрипористых материалов) удельные емкости в кислоте оказываются в 1.5 раза большими, чем в ИЖ, а для графенов и нанотрубок такой зависимости не прослеживается (в широком интервале потенциалов емкости в ИЖ оказываются даже выше чем в кислоте). Емкость двойного электрического слоя (ДЭС) на дисперсном углероде в растворах ИЖ может превышать 100 Ф/г, что, вероятно, связано с уменьшением толщины ДЭС вследствие отсутствия растворителя. Для всех случаев, когда величина емкости в водных электролитах превосходит емкость в ИЖ, можно утверждать, что для водных электролитов имеет место существенный вклад емкости обратимых реакций поверхностных функциональных групп. Кроме образования ДЭС, на положительном электроде СК с ИЖ наблюдаются появления анодного и катодного максимумов тока, ограниченных диффузией и имеющих обратимый характер. Данный процесс по емкости и току в максимуме не связан с удельной поверхностью электрода, а зависит от типа углеродного материала.

Создание перспективных СК с электролитом на основе ИЖ требует оптимизации углеродных материалов отдельно для положительного и отрицательного электродов.

1. Измайлова М.Ю., Рычагов А.Ю., Деньщиков К.К., Вольфович Ю.М., Выгодский Я.С., Лозинская Е.И. // Электрохимия. 2009. Т. 45. Р. 1014.

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Проект № 09-03-00288.

ПАССИВАЦИЯ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Семенов В.Е., Балмасов А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, balmasov@isuct.ru

Серебро обладает большим сопротивлением действию многих агрессивных агентов, но оно подвержено воздействию сероводорода и других сернистых соединений, находящихся в окружающей атмосфере. Образующиеся при этом продукты коррозии представляют собой сульфид серебра ($\text{PP}(\text{Ag}_2\text{S})=6 \cdot 10^{-50}$); в зависимости от их количества изделия покрываются пленкой, имеющей интерференционное окрашивание от желтого до черного. До сих пор не найден радикальный способ защиты серебряных изделий от потускнения.

Основной задачей работы является создание нетоксичных растворов пассивирования, защищающих серебро и сплавы на его основе от негативного воздействия сернистых газов.

В настоящей работе в качестве пассивирующей добавки (ПД) использовали серосодержащее соединение с двумя сульфидными группами, применяющееся в медицине и количественном анализе, относящееся к классу комплексонов. Образующиеся комплексные соединения обладают рядом важных свойств, таких как высокая устойчивость, малая растворимость в воде, нетоксичность и другие. При обработке серебра в растворах, содержащих сераорганическую добавку, на его поверхности возможно образование труднорастворимых пассивирующих слоев.

В процессе обработке в кислой среде на поверхности серебра происходит хемосорбция серосодержащего соединения. Формирующийся за время обработки (порядка 30 мин) поверхностный слой обеспечивает повышение устойчивости серебра к воздействию сульфид-ионов. Об этом свидетельствуют анодные потенциодинамические кривые, снятые в растворе 1 г/л Na_2S и 40 г/л NaOH (рис.).

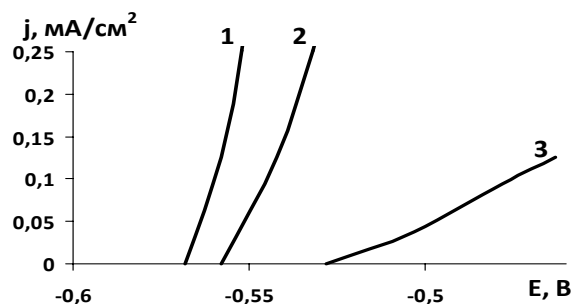


Рис. Анодные поляризационные кривые серебряного электрода в растворе 1М NaOH и Na_2S – 1 г/л: 1 – необработанный образец, 2,3 – электрод обработан в растворах: 2 – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 100 г/л; 3 – 0,1 М H_2SO_4 , ПД – 5 г/л.

выдержка в хроматном растворе обеспечивает повышение стойкости серебра и сплава в 5 раз, в то время как после обработки в растворе с ПД время до начала потемнения возрастает в 20 раз по сравнению с необработанной поверхностью.

Одним из основных показателей качества поверхности является отражательная способность. В результате пассивации её изменение незначительно и не влияет на декоративные свойства. Таким образом, поверхность изделий из серебра и сплава CrM925 становится устойчивой к воздействию сероводорода на длительный период при сохранении важных эксплуатационных свойств.

На серебряном электроде без обработки коррозионный процесс, приводящий к образованию сульфида серебра, протекает с малой поляризацией. После выдержки в растворе бихромата калия 100 г/л наблюдается некоторое снижение скорости окисления. Для образца, обработанного в растворе с ПД, имеет место смещение стационарного потенциала в область положительных значений, а поляризационная кривая приобретает более пологий характер.

Результаты испытаний капельным методом с использованием раствора, содержащего 5 г/л Na_2S , показали, что

О ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Семенов Я.С.

Якутский государственный инженерно-технический институт
Россия, Якутск, 677009, ул. Строителей, 8, yansemenov@mail.ru

В электрохимических процессах принципиальное значение имеет строгое определение условий (концентраций реагентов, температуры, электрических полей и т.д.) в приэлектродных областях электролитической ванны, которые определяют качество гальванических покрытий. Появление неоднородностей вызывают градиенты потенциалов у поверхности электрода, различия в плотностях токов, что, в конечном итоге, приводит к некачественным покрытиям.

Если контроль за проведением электрохимического процесса проводится интегрально (с помощью внешних приборов для наблюдения силы тока и напряжения на электролитической ванне), своевременно обнаружить появление брака невозможно. Использование датчиков, которые погружены в электролитическую ванну, так же не решает проблему, так как внесение датчика вызывает «возмущения» протекающих электрохимических процессов.

Одним из перспективных методов контроля параметров процессов, протекающих в электролитической ванне, может стать метод тепловизионного контроля. Управление электрохимическим процессом основано на том, что протекающий электрический ток выделяет тепло, удельная величина которого пропорциональна плотности тока. Изменение количества тепла вызывает изменение скорости электрохимических реакций, диффузии реагентов и других характеристик, определяющих результат электрохимического процесса. Появление градиентов температуры вдоль поверхности электрода свидетельствует о возникновении дефекта, что может быть использовано для оперативного вмешательства в процесс получения покрытия.

Модельный эксперимент. Для экспериментального исследования параметров электрохимических процессов был использован тепловизор «ТКВр-ИФП», с предельной чувствительностью 0,03 К, пространственным разрешением не менее 0,5 – 0,1 мм и диапазоном измеряемых температур 293÷318 К. Частота кадров 20 кадров/с обеспечивает достаточное быстродействие системы управления. Термограммы электрохимического процесса регистрировались при различных значениях напряжения, тока и расстояний между электродами. Показано, что анализ термограмм позволяет судить о распределении тока на электродах при различных режимах электрохимического процесса и оценивать состояние приэлектродных областей электролитической ванны.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

Силкин С.А.¹, Петренко В.И.^{1,2}, Дикусар А.И.^{1,2}

¹Приднестровский государственный университет им. Т.Г.Шевченко,

Приднестровье, Тирасполь, ул. 25 Октября, 128

²Институт прикладной физики АН Молдовы,

Республика Молдова, Кишинев, ул. Академией 5, MD-2028, dikusar@phys.asm.md

В настоящее время накоплен достаточно большой экспериментальный материал по особенностям высокоскоростного анодного растворения металлов и сплавов в условиях электрохимической размерной обработки металлов и сплавов (ЭХРО) [1,2]. Цель настоящего исследования – определение особенностей высокоскоростного анодного растворения (в условиях ЭХРО) не массивных образцов, а покрытий, т.е. тонких пленок, получаемых электрохимически, а именно – электролитических хромовых покрытий, покрытий, сплавами CoW, а также покрытий, получаемых в результате электрохимико-термической обработки [3].

Исследование анодного растворения электролитических хромовых покрытий в растворах NaCl и NaNO₃ позволило установить наличие существенных особенностей поверхностных процессов, заключающихся в значительном влиянии на качество поверхности природы аниона раствора (обусловленного конечной толщиной пленки) и термокинетических эффектов, что не должно наблюдаться, если учитывать только кинетические особенности электродного процесса.

Показано влияние концентрации W в CoW покрытиях на характерные особенности растворения их в нитратных растворах. При относительно низких концентрациях W (5-6 ат.%) наблюдается равномерное растворение с выходом по току, близким к 100% , и предельными токами растворения, обусловленными солевой пассивацией. При токах, близких к анодным предельным, наблюдается минимальная шероховатость (полирование поверхности) и отсутствие кислорода в покрытии (в отличие от растворения с более низкими скоростями). При высоких концентрациях (более 20ат.%) имеет место питтинговое растворение при потенциалах выделения кислорода.

Показано влияние азотирования при электрохимико-термической обработке на скорость электрохимического растворения низкоуглеродистой стали в различных условиях ЭХРО в хлоридных электролитах (допредельные токи, анодные предельные токи с солевой пассивацией, транспассивное растворение в условиях термокинетической неустойчивости).

1. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов. – Кишинев: Штиинца, 1983.
2. Давыдов А.Д., Козак Е. Высокоскоростное электрохимическое формообразование. – М.: Наука, 1990.
3. Белкин П.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. - М.: Мир, 2005.

Финансирование работы осуществлялось в рамках Государственной программы Республики Молдова «Электрофизико-химические поверхностные процессы микро- и нанометрического масштаба».

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОДВОДНОГО ТОРЦЕВОГО РАЗРЯДА

Силкин С.В., Максимов А.И.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1

В последние годы значительно вырос интерес к разрядам с жидким электродом, работающим при атмосферном давлении. Значительный научный интерес к таким разрядам обусловлен возможностью генерации химически активных частиц в жидкой фазе при атмосферном давлении. В литературе [1, 2] описываются характеристики горения тлеющего разряда атмосферного давления с жидким катодом. Однако данный вид разряда относится к надводным разрядам, в которых генерация активных частиц происходит в тонком поверхностном слое у границы раздела фаз плазма-жидкость. Полезные свойства связаны с тем, что генерация активных частиц происходит в объеме жидкости. В работах [3,4] отмечаются возможности применения этих разрядов для очистки воды от органических загрязнений и проведения специфических реакций в жидкой фазе.

В данной работе описывается торцевой разряд в водном растворе электролита, работающий при атмосферном давлении. Зажигание разряда осуществляли на постоянном и переменном токе. Одним из электродов служил графитовый стержень диаметром 5мм, вторым – стержень из нержавеющей стали. Последний погружали внутрь раствора электролита, в качестве которого применялись растворы Na_2SO_4 и NaCl с концентрациями в пределах 10^{-3} - 0,1 моль/л. Для создания условий зажигания торцевого разряда графитовый стержень помещали в стеклянную трубку подходящего диаметра на расстояние 5-10мм от ее открытого конца, опущенную открытым торцом внутрь раствора электролита. При этом раствор заполнял трубку вплоть до электрода. Это позволяет получать плазму в объеме жидкости. При этом активные частицы образуются внутри раствора.

В экспериментах отслеживали параметры разряда (временные характеристики разряда, ток, падение потенциала и сдвиг фаз между ними, температуру жидкого катода). Эффект распыления материала электрода контролировался по оптическому рассеянию света.

Изучение электрических характеристик разряда является первостепенной задачей при исследовании процессов, происходящих в плазме. В наших экспериментах разряд горел при токе от 0,2 мА до 80 мА и напряжении от 300 до 2000 В. Напряжение зажигания разряда составляло 1 – 1,5 кВ. При этом устанавливался ток 0,2-1 мА. Наблюдалась зависимость электрических параметров разряда от концентрации электролита. Установлено, что при увеличении концентрации электролита ток разряда возрастает при уменьшении напряжения горения разряда. Было показано, что разряд может существовать по крайней мере в двух режимах.

1. Bruggeman P., Ribezl E., Maslani A. et al. // J. Plasma Sources Sci. Technol. 2008. Vol. 17. P. 1-10.
2. Mezei P., Czerfalvi T., Janossy M. // J. Anal. At. Spectrom. 1997. Vol. 12. P. 1203–1208.
3. Krcma F., Stara Z. // Chemical Papers. 2002. V. 96. N. 82.
4. Страйкова И.К., Максимов А.И. // Электронная обработка материалов. 2002. №6. С. 43-49.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Cr-Co ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СТАЦИОНАРНЫХ И НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Спиридонов Б.А., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, 394026, ул. Московский пр., 14, chemvstu@mail.ru

Проблема электроосаждения хрома и его сплавов из нетоксичных электролитов на основе соединений трехвалентного хрома остается актуальной. Основными недостатками этих электролитов является их неустойчивость, обусловленная высокими комплексообразующими свойствами хрома (III) и отсутствием эффективных буферных добавок, что не позволяет получать покрытия большой толщины. Кроме того, хромовые покрытия характеризуются трещиноватостью, снижающей их защитные свойства.

Цель работы: продолжить изучение влияния условий электролиза на кинетику осаждения из сернокислых электролитов сплава Cr-Co и его физико-химические свойства.

Электроосаждение покрытий сплавом Cr-Co проводили в электролите состава (моль/л): $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ - 0,5; Na_2SO_4 - 0,5; моноэтаноламин (МЭА) - 0,032. В электролит вводили сульфат кобальта от 1 до 5 г/л. Электролиз в импульсном режиме проводили с использованием транзисторного генератора П - импульсов [1]. Частоту следования импульсов f изменяли от 0,1 до 10 Гц, а длительность импульса - от 0,1 до 50 сек.

Методом снятия парциальных поляризационных кривых [2] установлено, что хром выделяется в сплав с деполяризацией, а кобальт с повышенной поляризацией, что объясняется образованием коллоидно-дисперсной пленки из поверхностно-активного гидроксида хрома (III), который адсорбируясь на активных участках катода, тормозит образование $\text{Cr}(\text{OH})_3$, что сопровождается осаждением зеркально-блестящих покрытий Cr-Co в более широком интервале катодной плотности тока от 15 до 40 А/дм².

С увеличением pH электролита парциальные токи образования двухзарядных ионов хрома и металлического хрома возрастают, а газообразного водорода и кобальта уменьшаются. Это сопровождается обогащением сплава хромом и увеличением выхода по току ($\text{ВТ}_{\text{спл.}}$). Например, при увеличении pH от 0,5 до 1,0 содержание кобальта в сплаве снижается с 5,5 до 1,2% ($i_k = 35$ А/дм²), а ВТ возрастают от 5 до 29,7%.

Установлено, что при увеличении скважности импульсов тока Q от 1,03 до 1,5 содержания Co в сплаве возрастает от 0,5 до 1,2% ($i_k = 60$ А/дм²), что по-видимому обусловлено замедлением процесса образования катодной пленки и для разряда ионов Co^{2+} создаются более благоприятные условия, чем при электролизе в стационарных условиях. Влияние частоты f на состав сплава менее заметно, чем Q . Например, если $f = 0,3$ Гц, то при увеличении i_k от 10 до 60 А/дм² содержание кобальта в сплаве снижается на 0,8 %. При повышении f до 0,35 Гц сплав обедняется кобальтом на 0,5%. При дальнейшем увеличении $f > 0,35$ Гц и $Q > 2$ существенно снижается выход сплава по току (до 12%).

В импульсном режиме покрытия сплавом Cr-Co осаждаются более твердые, менее наводороженные, с меньшими внутренними напряжениями и с более высокими защитными свойствами.

1. Шалимов Ю.Н., Фаличева А.И., Спиридонов Б.А. // Защита металлов. 2005. Т. 12. №5. С. 619-623.
2. Спиридонов Б.А. // Защита металлов. 2005. Т. 4. №3. С. 273-277.

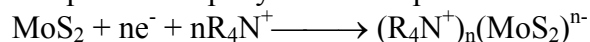
ПРЯМОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Степанов А.А., Лененко Н.Д., Голубь А.С., Новиков Ю.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Россия, Москва, 119991, ГСП-1, В-334, ул. Вавилова, 28, stepanov@ineos.ac.ru

Интеркаляционные соединения на основе дихалькогенидов металлов слоистого строения и, в первую очередь, дисульфида молибдена представляют интерес для разработки новых смазочных материалов, фотоактивных электродов, материалов для оптоэлектронных устройств. Синтез подобных соединений традиционными химическими методами часто затруднен из-за многостадийности процедуры и неустойчивости промежуточно образующихся соединений. Электрохимическим интеркалированием MoS₂ ранее получены только его соединения, содержащие в качестве гостей щелочные металлы, а возможность электрохимического введения органических соединений в MoS₂ не рассматривалась. Кроме того, во всех описанных в литературе электрохимических реакциях с участием MoS₂ и других дихалькогенидов металлов, материал механически закреплялся на катоде в виде монокристаллов или прессованных таблеток, приготовленных с использованием связующего. Такая техника не позволяет получать материалы в укрупненных количествах и малоприспособна для препаративных целей.

Нами разработан новый простой и легко масштабируемый метод интеркалирования дихалькогенидов металлов IVb – VIb группы, заключающийся в электрохимическом восстановлении порошка соответствующего дихалькогенида, суспендированного в электролите в присутствии тетраалкиламмонийных катионов:



Предложенный метод позволяет получать интеркаляционные соединения в одну стадию. Установлено, что процесс может быть реализован в однопространственном электролизере с использованием растворяемого анода, при этом выход интеркаляционного соединения составляет 60 – 100%. Показано, что использование медиаторов электронного переноса существенно повышает выход продукта. В качестве медиаторов наиболее эффективны ароматические соединения, обратимо восстанавливающиеся в диапазоне -1.8 – -2.4 В (относительно н.к.э.). Определены основные параметры электрохимического процесса: растворитель, концентрация дихалькогенида металла, плотность тока и необходимое количество электричества, материал электродов.

ПРИЛОЖЕНИЕ МЕТОДА СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ИМПЕДАНСА К ИССЛЕДОВАНИЮ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ LiFePO_4

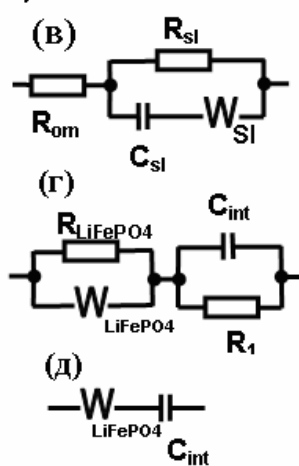
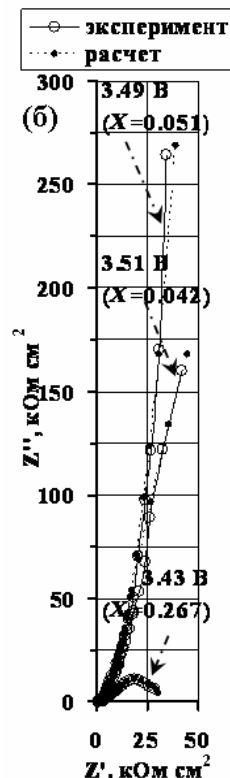
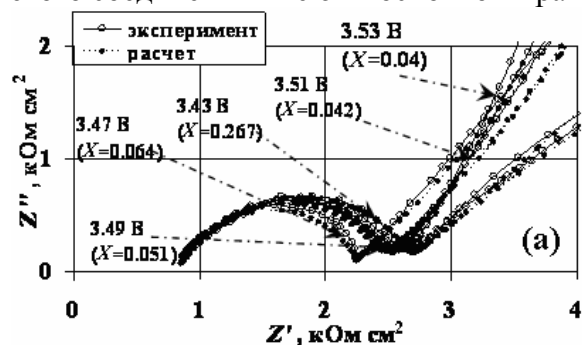
Сычева В.О., Чуриков А.В., Иванищева И.А., Иванищев А.В.

Институт Химии Саратовского государственного университета

им. Н.Г. Чернышевского,

Россия, Саратов, 410012, ул. Астраханская, 83, churikovav@inbox.ru

Перспективным электродным материалом для литий-ионных аккумуляторов является литированный фосфат железа LiFePO_4 , преимуществами которого являются достаточно высокая емкость, нетоксичность и низкая стоимость. Работы по изучению этого соединения имеют в основном практическую направленность, связанную с



преодолением таких его особенностей, как низкая электронная проводимость и низкий коэффициент диффузии лития. Исследованию транспортных процессов в данном материале уделяется недостаточное внимание. Цель данной работы состояла в исследовании электродиффузии в LiFePO_4 методом спектроскопии электродного импеданса. Экспериментальные годографы, полученные на LiFePO_4 , представлены на рис. 1. В высокочастотной области спектра присутствует дуга – искаженная полуокружность (Рис. 1 а). При понижении частоты она переходит в прямую линию, близкую к 45° на начальном отрезке, которая в свою очередь переходит при сверхнизких частотах либо в дугу очень большого диаметра, либо в вертикальную емкостную линию (Рис. 1 б). Для моделирования такого спектра была выбрана электрическая эквивалентная схема (ЭЭС), состоящая из фрагментов, представленных на Рис. 1 в-д. Они моделируют транспорт Li^+

через поверхность электрода (в) и сквозь электродный материал ((г) или (д)). Здесь R_{sl} – поверхностное сопротивление, цепочка $C_{sl}-W_{sl}$ обусловлена накоплением заряда на поверхности частицы, W_{LiFePO_4} – импеданс Варбурга обусловлен замедленной диффузией Li^+ в материале. Дополнительным к нему элементом является сопротивление материала R_{LiFePO_4} , а также интеркаляционная емкость C_{int} , обусловленная накоплением лития в материале.

Рис. 1. Спектры импеданса Li_xFePO_4 : а – высокочастотные фрагменты, б – в диапазоне частот $10^5 \div 10^{-4}$ Гц, в – ЭЭС для высокочастотного фрагмента, г – ЭЭС для низкочастотного фрагмента в двухфазной области ($X=0.267$), д – ЭЭС для низкочастотного фрагмента в однофазной области ($X=0.04 - 0.088$).

Работа поддержана Федеральным Агентством по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», государственный контракт № П2058) и РФФИ (проект №10-03-00301).

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ СЛОЕВ НА МЕТАЛЛАХ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Ткаленко Д.А.¹, Вишневецкая Ю.П.¹, Носков А.В.², Бык М.В.¹

¹Национальный технический университет Украины «КПИ»

Украина, Киев, 03056, пр. Победы, 37, корпус 4, vishnevsk@mail.ru

²Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1

Во многих случаях защитный эффект от введения органических ингибиторов (ОИ) обусловлен формированием на металлах фазовых, полимолекулярных слоев. Такие 3D-слои состоят из малорастворимых комплексов ОИ с катионами корродирующего металла. Нами они обнаружены на изображениях, полученных на SEM и AFM. Дополнительное подтверждение образования полимолекулярных слоев получено при изучении характера изменения во времени суммарного поляризационного сопротивления R_p (СПС), которое включает сопротивление блокирующего слоя. Научные основы метода поляризационного сопротивления были заложены Вагнером и Траудом. В дальнейшем этот метод получил развитие в работах Ю.С. Герасименко (НТУУ «КПИ»).

После погружения железного электрода в растворы H_2SO_4 , в которых присутствуют ОИ, СПС увеличивается со временем по параболическому закону и достигает своего практически постоянного значения не за секунды, как это должно было бы быть в случае физической адсорбции, а в течении нескольких часов. Поэтому такой рост СПС мы связываем с формированием защитного фазового слоя. Этот рост относительно медленный, поскольку он связан с диффузионными процессами в уже образовавшемся слое. Показано, что экспериментально получаемые параболические зависимости поляризационное сопротивление-время ($R_p - t$) линеаризуются в координатах $\lg R_p - \lg t$. В случае использования полигексаметиленгуанидина (ПГМГ), полигесаметиленбигуанидина (ПГМБ) и карбоксиметилцеллюлозы наклон прямых составляет 0,5. Это свидетельствует о чисто диффузионном контроле процесса роста слоев. В этом случае кривые $R_p - t$ линеаризируются в координатах $R_p - t^{0.5}$. При использовании в качестве ингибиторов коррозии аминокислот (цистеина, метионина, ацетилцистеина) наклон прямых в координатах $\lg R_p - \lg t$ составляет 0,6...0,7. В соответствии с нашими представлениями, это является признаком того, что рост защитного слоя в этих случаях происходит в диффузионно-кинетическом режиме или, что рост пленки сопровождается ее растворением на границе контакта с агрессивной средой (0,5 М H_2SO_4). В любом случае установленный характер изменения СПС во времени свидетельствует об образовании на поверхности металла фазовых слоев, благодаря которым происходит снижение скорости коррозионного разрушения металла. Если бы на поверхности металла формировался тонкий слой ОИ, подобный мономолекулярному адсорбционному слою, должна была бы оправдываться полулогарифмическая зависимость СПС от времени экспозиции. В действительности же при использовании аминокислот и производных гуанидина прямые линии в координатах $R_p - \lg t$ не получаются.

Установлено, что с увеличением концентрации аминокислот и производных гуанидина наблюдается рост поляризационного сопротивления, но наклон прямых $\lg R_p - \lg t$ изменяется незначительно. Это позволяет сделать вывод о том, что повышение концентрации ингибитора не приводит к изменению механизма формирования защитного слоя и его ингибирующего действия. Более высокие значения СПС, которые наблюдаются в случае ПГМГ, свидетельствуют о формировании на поверхности металла более толстой или более плотной защитной пленки.

МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Трипачев О.В.

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина РАН,
Россия, Москва, 119991, Ленинский пр., 31, tochem@rambler.ru

Одним из современных направлений в области электрокатализа является замена платины (имеющей высокую стоимость и дефицитность) другими материалами. В частности, одним из направлений решения этой задачи является синтез катализаторов (особенно катодных) на основе золота. Системы на основе золота заслуживают особого внимания, т. к. золото сравнительно с платиной обладает меньшей стоимостью и дефицитностью, а также весьма высокой коррозионной стабильностью, намного превышающей стабильность платины.

Однако массивное золото обладает относительно низкой активностью в катодной реакции восстановления кислорода, особенно в кислой среде. Это связано с отсутствием свободных d-состояний и недостаточно высокой энергией адсорбции кислорода. Предполагается, что эта трудность может быть устранена сплавлением золота с переходными металлами или диспергированием в виде наночастиц. Это позволит повысить энергию адсорбции молекул кислорода.

Значительную трудность представляет получение наночастиц золота размером порядка единиц нанометров. Это вызвано тем, что они даже при незначительном нагревании обладают высокой подвижностью на подложке и легко агрегируют, образуя более крупные агломераты. Это отрицательно сказывается на удельной активности катализатора. Для устранения этого недостатка в литературе предлагается использование органических прекурсоров, а также наноматриц (которые ограничивают предельный размер наночастиц), в частности, оксидных, представляющих собой неорганические полимеры.

Полученные на компактном золоте экспериментальные данные сопоставлены с данными для наночастиц, полученных различными методами. Использовались: различные углеродные материалы, различные восстановители и стабилизаторы, различные температурные и временные режимы получения катализаторов.

На полученных нанокатализаторах были проведены электрохимические исследования, и результаты были сопоставлены с поликристаллическим золотом. Установлено, что удельная поверхность полученных наночастиц золота достигает 5-20 м²/г, а смещение потенциала полуволны восстановления кислорода в анодную область составляет 0,2 – 0,25 В по сравнению с компактным золотом. На основании такого изменения потенциала полуволны можно судить об изменении электронной структуры катализатора.

ВЛИЯНИЕ ПИРОФОСФАТ-ИОНОВ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗА

Федоров Ф.С., Фомичев В.Т.

Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, Волгоград, 400074, ул. Академическая, 1, *fyodorchem@yandex.ru*

Исследована микроструктура поверхности железного покрытия, осажденного из щелочного пирофосфатного электролита. С помощью пьезокварцевых весов при снятии потенциодинамических кривых изучены процессы адсорбции-десорбции пирофосфатных частиц на поверхности электрода.

Электроосаждение железа из щелочных пирофосфатных электролитов является сложной системой, при которой одновременно протекают несколько различных процессов. Данные, полученные с помощью циклической вольтамперометрии, показывают, что восстановлению ионов железа отвечает значение потенциала - 1110 мВ, $\text{AgCl}_{\text{нас.}}$ (с максимальным током примерно при - 1150 мВ). При электроосаждении железа (- 1200 мВ) наблюдаются побочные процессы: восстановление кислорода, Fe (III) до Fe (II), разложение воды. Скорость электроосаждения железа равна 3.5 нм/мин.

Исследования внешнего вида полученных покрытий показывают, что это прочно сцепленные с основой, чрезвычайно ровные, с характерным металлическим блеском пленки металла. При увеличении в 150000 раз наблюдается микроструктура со слабо различимыми зернами размером около 10 нм.

Изучение циклических вольтамперограмм совместно с данными пьезокварцевых весов показало, что в пирофосфатных электролитах железнения происходят процессы абсорбции-десорбции неэлектроактивных частиц, в зависимости от величины приложенного потенциала, при этом адсорбция-десорбция пирофосфат-ионов не зависит от присутствия других ионов или частиц в растворе.

В экспериментах с электролитом, не содержащим электроактивных частиц, пики изменения частоты не коррелируют с изменением тока что свидетельствует о происходящих процессах адсорбции-десорбции пирофосфатных ионов. Ионы десорбируются при потенциале, отрицательнее - 880 мВ.

В присутствии в растворе ионов железа изменения частоты пьезокварцевых весов характеризуют процессы адсорбции-десорбции пирофосфатных частиц, электровосстановления ионов железа и растворения железного покрытия. Изменения частоты пьезокварцевых весов соответствуют изменениям тока только в случае осаждения и растворения железа.

Рассчитанный, на основе изменения частоты, ток не коррелирует с током потенциодинамической кривой в области пиков изменения частоты, что говорит о неэлектрохимической природе происходящего изменения массы кварцевого кристалла. Соответствие рассчитанного тока, изменения частоты пьезокварцевых весов и фиксируемого тока наблюдается лишь при осаждении и растворении железной пленки.

Содержание фосфора в электрохимически полученном железе, на основании данных Оже-спектроскопии, оказывается едва заметным, что подтверждает факт десорбции пирофосфатных частиц с поверхности электрода при осаждении покрытия.

Таким образом, результаты изучения циклических вольтамперограмм процесса с использованием пьезокварцевых весов, изучения морфологии полученного покрытия позволяют заключить, что при потенциалах электроосаждения железа пирофосфатные частицы десорбированы с поверхности катода; микроструктура гальванического покрытия регулируется массопереносом ионов железа из пирофосфатного раствора.

ХИМИЧЕСКОЕ СОПРЯЖЕНИЕ ПАРЦИАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ КАК МЕТОД УПРАВЛЕНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЯМИ РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В ИНГИБИРОВАННЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Федянин Д.О., Зарцын И.Д.

Воронежский государственный университет,
Россия, Воронеж, 394006, Университетская пл., 1,
wsptsky@yandex.ru, wskab@yahoo.com

Согласно электрохимической теории коррозии в отсутствие внешней цепи электроны проводимости являются общими частицами для реакций ионизации металла и восстановления окислителя, а потенциал электрода – общей переменной в соответствующих кинетических уравнениях. В потенциостатических условиях анодно-катодные реакции оказываются параллельными независимыми процессами, а их скорости описываются теми же соотношениями, что и при протекании в отдельности [1].

Однако для ряда важных в техническом отношении металлов и их сплавов была обнаружена закономерность, не укладывающаяся в вышеизложенные представления [2]. С уменьшением потенциала электрода скорость ионизации металла не подчиняется экспоненциальному спаду, а остается постоянной. Такое поведение металлов принято называть аномальным растворением [2].

Взаимовлияние совместно протекающих реакций ионизации металла и восстановления окислителя в потенциостатических условиях предложено называть химическим сопряжением [3]. Один из самых ярких примеров – взаимовлияние совместно протекающих реакций ионизации металлов подгруппы железа и восстановления азотной кислоты в разбавленных растворах. Оказалось, что в разбавленных нитратных растворах железо растворяется при катодной поляризации со скоростью намного превышающей величину, полученную экстраполяцией парциальной анодной кривой из области положительных потенциалов.

Целенаправленное воздействие на закономерности химического сопряжения можно рассматривать как новое направление в защите металлов от коррозии. В частности, можно предположить, что присутствие в электролите веществ, способных вытеснять с поверхности анодно-активные промежуточные частицы, должно подавлять химическое сопряжение.

Кинетические и термодинамические аспекты взаимовлияния совместно протекающих анодных и катодных реакций проанализированы с применением метода кинетических графов. Предложены физико-химические модели влияния процессов восстановления азотной кислоты, кислородсодержащих окислителей на закономерности ионизации железа и низколегированных сплавов на его основе. Проанализировано влияние адсорбции анионов и других компонентов электролита на закономерности этого явления.

Экспериментально установлено, что адсорбция хлорид- и сульфат-ионов, ингибиторов коррозии действительно подавляет химическое сопряжение процессов ионизации железа и восстановления азотной кислоты, как при анодной, так и при катодной поляризации.

1. Разыграев В.П., Лебедева М.В., Писаренко Т.А. // Коррозия: материалы, защита. 2007. №12. С. 1-8.
2. Маршаков А.И., Рыбкина А.А., Чеботарева Н.П. // Защита металлов. 1997. Т. 33. №6. С. 590-596.
3. Зарцын И.Д., Шугуров А.Е., Маршаков И.К. // Защита металлов. 1997. Т. 33. №5. С. 453-458.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНЕТИТЕ

***Хоришко Б.А.¹, Давыдов А.Д.², Земляков Ю.Д.¹, Иванова О.В.¹, Мекаева И.В.¹,
Травин А.Л.¹***

¹Новомосковский институт РХТУ им. Д. И. Менделеева

Россия, Тульская область, Новомосковск, 301657, ул. Дружбы, 8

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина РАН,

Россия, Москва, 119991, Ленинский пр., 31, *bhorishko@rambler.ru*

Известно, что оксиды плохо «смачиваются» металлами, поэтому получение металлических покрытий с хорошим сцеплением на электропроводных оксидах проблематично. Значимость этой проблемы довольно велика, например, при изготовлении литых конструкций магнетитовых анодов. Магнетит (Fe_3O_4) является соединением переменного состава вследствие склонности к дефектности его кристаллической решётки. Величина дефектности зависит от парциального давления кислорода в окружающей среде и температуры. В водной среде при температуре не превышающей 100°C активность кислорода связана с величиной pH. Поэтому влияние кислотности среды, как показывают наши исследования, оказывает существенное влияние на поведение оксидов железа в водных растворах. Взаимодействие кислорода водной среды с оксидом определяется адсорбционным процессом, который включает квазиравновесную физическую адсорбцию (электростатическая адсорбция) и неравновесную хемосорбцию. Инерционный характер хемосорбции обусловлен малой скоростью формирования химических связей кислорода воды с катионной подрешёткой оксида. Накапливающийся у поверхности оксида кислород экранирует токопроводящие цепочки (Fe^{2+} - Fe^{3+}) в октаэдрических междоузлиях кристаллической решётки оксида и таким образом мешает образованию центров кристаллизации гальванопокрытия. Значительная разница в энергии активации образования центров кристаллизации на Fe_3O_4 и энергии активации роста покрытия подтверждена экспериментально. Квантово-химическим моделированием, комплексообразования магнетита с частицами водной среды (H_4O_2 , H_5O_2^+ , H_3O_2^-), исследованием фотоэлектрическим и потенциостатическим методами катодных процессов в кислых средах установлено, что при катодных потенциалах 0,5 – 0,3В (н.в.э.) имеет место возрастание дефектности катионной подрешётки и понижение дефектности анионной подрешётки. При этом достигается потенциал плоских зон поверхности оксида. Это в значительной мере влияет на характер поверхностной адсорбции магнетита, - понижается адсорбция кислорода. Кроме того, происходит лёгкое протравливание (обновление) поверхности оксида и формируется её микрорельеф. Экспериментально показано, что анодная поляризация магнетита в кислых средах при $E \sim 1,5\text{ В}$ (н.в.э.) сопровождается выделением кислорода вследствие окисления кислород содержащих компонентов электролита и анионной подрешётки оксида. При этом понижается дефектность кристаллической решётки оксида, и его поверхность освобождается от продуктов гидролиза. Закономерности поведения магнетита, установленные в водных средах, были положены в основу модели подготовки поверхности оксида перед нанесением гальванического покрытия. Суть модели состоит в проведении комплексной катодно-анодной обработки поверхности магнетита в кислых средах для удаления адсорбционных слоёв, а также формирования и активации микрорельефа оксидной поверхности перед электрохимическим осаждением металла. Применение такой технологии для обработки магнетита позволило увеличить прочность его сцепления с медными и никелевыми покрытиями из сернокислых электролитов более чем на порядок (Пат. № 2280108 от 20.07.06).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАГНЕТИТА С ВОДНЫМИ СРЕДАМИ

Хоришко Б.А.¹, Ермаков А.И.¹, Кизим Н.Ф.¹, Давыдов А.Д.², Иванова О.В.¹,
Мекаева И.В.¹, Травин А.Л.¹

¹Новомосковский институт РХТУ им. Д. И. Менделеева,

Россия, Тульская обл., Новомосковск 301657, ул. Дружбы, 8

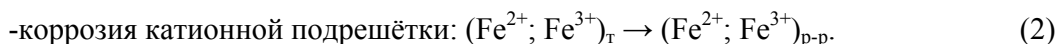
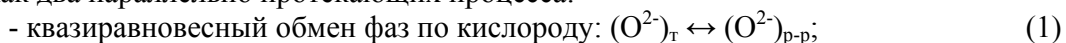
²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина РАН,

Россия, Москва, 119991, Ленинский пр., 31, *bhorishko@rambler.ru*

В рамках проблемы создания электродного материала для электрохимических технологий квантово-химическим, гравиметрическим, спектрофотометрическим, вольтамперометрическим, рН-метрическим методами исследовано взаимодействие поликристаллического магнетита (Fe_3O_4) с водными растворами 0,5 М Na_2SO_4 ($\text{pH} = 0,3 \div 15$, $T \cong 298 \text{ К}$; $P \cong 101325 \text{ Па}$) в отсутствие внешней поляризации. Магнетит близкий к стехиометрическому составу готовили из оксида Fe_2O_3 в условиях контролируемых атмосферы и температуры.

Квантово-химическое моделирование взаимодействия молекулярного кластера Fe_3O_4 (К) с частицами водной среды свидетельствует об образовании комплексов. Устойчивость комплексов и прочность вновь образующихся связей О-Н возрастает в ряду: $\text{K}+\text{H}_5\text{O}_2^+$; $\text{K}+\text{H}_4\text{O}_2^-$; $\text{K}+\text{H}_3\text{O}_2^-$. Параметры химических связей Fe-O в исходном кластере и в составе комплексов близки, что указывает на возможность перехода кислорода водной среды в оксид. Наиболее прочные связи Fe-O формируются в $\text{K}+\text{H}_3\text{O}_2^-$. В составе комплекса $\text{K}+\text{H}_5\text{O}_2^+$ образуется гидридная связь (Fe-H), способствующая окислению анионной и катионной подрешёток оксида. Таким образом, поверхностные комплексы $\text{K}+\text{H}_5\text{O}_2^+$ будут понижать термодинамическую устойчивость магнетита. На основании квантово-химического моделирования комплексообразования в исследуемой системе прогнозируется увеличение скорости коррозии оксида Fe_3O_4 с уменьшением pH. При этом наибольший прирост скорости коррозии ожидается в кислых средах. Кроме того, в щелочных средах возможно накопление кислорода в поверхностном слое оксида вследствие образования новых связей Fe-O.

Экспериментальные методы исследований подтвердили выдвинутую ранее концептуальную модель рассматривающую взаимодействие в системе магнетит – водная среда как два параллельно протекающих процесса:



Ток обмена фаз по кислороду во всём интервале pH превышает ток коррозии катионной подрешётки оксида. Кинетические закономерности обоих процессов отличаются. В соответствии с прогнозом квантово-химической модели ток коррозии магнетита возрастает с уменьшением величины pH, кроме того, при $\text{pH} \sim 9$ имеет место прирост массы оксида. Низкая скорость коррозии при $\text{pH} = 3 \div 15$ является следствием благоприятного действия термодинамического и кинетического факторов. Термодинамический фактор - квазиравновесное взаимодействие фаз по кислороду, которое обеспечивает высокую термодинамическую стабильность анионной подрешетки оксида. Кинетический фактор – образование поверхностного оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и рост его толщины благодаря накоплению на границе фаз кислорода водной среды. Катионные вакансии, присутствующие в поверхностном оксиде $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ служат «ловушками» на пути ионов железа к границе оксид-электролит. Ионы железа переносимые из поверхностных слоев оксида попадая в вакансии, могут там оставаться как в потенциальной яме.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Царев Ю.В., Дхан З.М.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, tsarev@isuct.ru

В Государственном докладе «О состоянии водных ресурсов Российской Федерации» за 2009 год, подготовленном Министерством природных ресурсов и экологии Российской Федерации, в разделе II «Водный фонд», дается оценка качества поверхностных вод и отмечается, что по такому токсиканту, как формальдегид, для некоторых рек уровень загрязнения составляет 1,4 ПДК. Учитывая то, что данное соединение внесено в список веществ, представляющих канцерогенную опасность для человека, актуальность разработки новых методов очистки, направленных на снижение поступления в окружающую среду такого высокотоксичного соединения как формальдегид, не оставляет сомнения. Источниками поступления формальдегида в окружающую среду являются деревообрабатывающие и мебельные производства, предприятия по производству кокса, переработки каменноугольной, нефтяной и сланцевой смол, газификация угля. В современной практике водоочистки предпочтение отдается комбинированным безреагентным технологиям, позволяющим в одном аппарате совмещать процессы глубокого окисления органических веществ. Авторами [1] проведено исследование, где изучена трехмерная электродная система (TDES), которую также называют насыпной системой электродов. В этой трехмерной системе части электродов в виде гранул помещены в область между обычными двумерными электродами (межэлектродное пространство). В частности отмечается, что вследствие небольшого расстояния между засыпанными гранулами может быть достигнута высокая производительность в электрохимическом процессе. Ранее исследован комбинированный процесс адсорбции и электрохимического окисления органических соединений. При этом активированный уголь находился в межэлектродном пространстве в неподвижном и взвешенном состоянии. Авторы показывают, что применение совмещенных методов позволяет повысить эффективность очистки сточной воды от органических загрязнителей.

В данной работе изучено влияние наложения переменного электрического тока на слой катализатора в процессе очистки модельной сточной воды от формальдегида. В качестве объекта исследования использовалась сточная вода с концентрацией формальдегида 800 мг/л. Для осуществления процесса очистки методом пропитки были приготовлены катализаторы на основе оксидов CuO , MnO и Fe_2O_3 , нанесенные на активированный уголь с размером гранул 0,5-1 мм. Пропитка гранул активированного угля осуществлялась растворами нитратов названных соединений в реакторе с перемешиванием при температуре 80° С. Затем гранулы высушивались в течение часа при 100-150°С в сушильном шкафу и прокаливались в муфельной печи при 350°С. Очистка сточной воды осуществлялась в реакторе проточного типа. В реакторе между сетчатыми электродами размещался катализатор. На сетчатые электроды подавалось переменное напряжение. Результатами эксперимента установлено, что наложение переменного электрического поля на слой катализатора при пропускании модельного раствора позволяет осуществлять окисление формальдегида 70-90%. В ходе изучения процесса очистки модельной сточной воды на различных катализаторах установлено, что увеличение величины подведенной удельной мощности электрического тока повышает степень окисления формальдегида в проточном реакторе.

1. Jiang Ch., Zhang J. Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment. // J. Zhejiang. Univ. Sci. A. 2007. V. 8 (7). P. 1118-1125.

СТРУКТУРНЫЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ CoW ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Цынцару Н.И.¹, Цесиулис Г.², Целис Ж.-П.³

¹Институт прикладной физики АНМ,
Молдова, Кишинев, Академическая, 5, *ashra_nt@yahoo.com*

²Вильнюсский университет,
Литва, Вильнюс, Наугардуко, 24, *henrikas.cesiulis@chf.vu.lt*

³Католический университет,
Бельгия, Левен, Кастелпарк Аренберг, 44, *Jean-Pierre.Celis@mtm.kuleuven.be*

Данная работа посвящена продолжению работ в направлении получения и изучения покрытий на основе тугоплавкого металла с металлом группы железа с улучшенными трибологическими и механическими свойствами [1]. Как было показано ранее [2, 3] одним из кандидатов для подобных покрытий являются покрытия сплавами CoW.

В настоящей работе методом электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, изучением износостойкости и нанотвердости исследованы взаимосвязь состава, морфологии и свойств покрытий сплавов CoW, осажденных на постоянном и импульсном токе при pH 6,7 и 8 из цитратно-боратных растворов электролита в интервале постоянных плотностей тока 3 – 50 мА/см², и содержащих до 35 ат. % вольфрама. Исследовано влияние импульсов в широком диапазоне длительности импульсов при средней плотности тока 5 и 10 мА/см². Показано влияние параметров электролиза и состава электролита на морфологию, состав и размер зерна полученных сплавов.

Показано, что в сравнении с электроосажденным кобальтом структура полученных покрытий сплавов Co-W меняется от поликристаллической до нанокристаллической (квазиаморфной, размеры блоков уменьшаются до 30 Å). Показано влияние термообработки на стабильность нанокристаллической фазы. Нанокристаллические покрытия сплавов Co-W были изучены методом циклического нагружения наноиндентора для выявления влияния размера зерна на механические свойства покрытий. При исследовании трибологических характеристик были использованы нагрузки 2 и 10 Н при различной величине циклов. Было выявлено влияние продуктов износа (оксидов) на износостойкость полученных сплавов.

1. Tsyntsaru N., Bobanova J., Ye X., Cesiulis H., Dikuser A., Prosycevas I., Celis J.-P. // Surface & Coatings Technology. 2009. V. 203. Issues 20-21. P. 2983-3332.
2. Tsyntsaru N., Belevsky S., Dikuser A., Celis J.-P. The Transactions of the Institute of Metal Finishing. 2008. V. 86. №6. P. 301-307.
3. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng. M.K. // Wear. 2009. V. 267. P. 934–943.

Работа была выполнена в рамках литовской программы "Разработка и исследование суспензий, содержащих магнитные наночастицы, для трибосистем" и программы для молодых ученых Академии наук Республики Молдова Nr. 09.819.05.02F.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Чуловская С.А., Парфенюк В.И.

Институт химии растворов Российской академии наук,
150045, Россия, Иваново, ул. Академическая, 1 *vip@isc-ras.ru*

Порошковые материалы используются практически в любой области науки и техники, и объем их применения непрерывно расширяется. Однако, порошки металлов не являются материалами, встречающимися в природе в свободном состоянии, а представляют собой продукт, на свойства которого влияет способ их получения. Использование электрохимических методов позволяет контролировать и варьировать в широких пределах параметры процесса и, в результате, получать требуемое распределение частиц порошка по размерам. Следует подчеркнуть, что высокая дисперсность электроосажденных частиц может быть достигнута в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) на предельных плотностях тока.

Настоящая работа является продолжением цикла исследований электрохимического получения наноразмерных медьсодержащих порошков из водно-изопропанольных растворов хлоридов, нитратов и сульфатов меди [1, 2]. Замена изопропилового спирта на этиловый диктуется стремлением определить оптимальные условия электроосаждения и выбора состава электролита, обеспечивающего получение медьсодержащих порошков с минимальными размерами частиц с целью их дальнейшего применения.

Скорость осаждения, структура осадка, скорость образования зародышей и многие особенности кристаллизации зависят от величины рабочей плотности тока. Для определения величин предельных токов, которые, как правило, имеют диффузионную природу, и выбора интервала рабочих концентраций, обеспечивающих устойчивый процесс электросинтеза наноразмерных частиц меди и ее соединений, сняты поляризационные кривые.

Методом электрохимического катодного осаждения из раствора сульфата меди в смеси вода-этиловый спирт получены медьсодержащие порошки.

Для определения размеров частиц медьсодержащие порошки, полученные при различных концентрациях этилового спирта, были исследованы методами просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии. При переходе от водного к водно-этанольным растворам размеры частиц уменьшаются. В области концентраций $i\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0.04-0.08 м. д. образуется высокодисперсная фаза с размером частиц нанометрового диапазона (60-80 нм). При дальнейшем увеличении концентрации $i\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ происходит укрупнение частиц порошка.

Химический состав порошков определен рентгенографическим методом. По интенсивности и положению рефлексов установлено, что исследуемый объект является многокомпонентным и включает в себя неокисленную медь, оксиды меди (I, II). Преобладание того или иного типа оксида в порошке связано с динамикой роста дендритов и природой перенапряжения, сопровождающего процесс разряда металла.

1. Чуловская С.А., Балмасов А.В., Лилин С.А., Парфенюк В.И. // Защита металлов. 2006. Т. 42. №4. С. 430-433.
2. Чуловская С.А., Парфенюк В.И. // ЖПХ. 2007. Т. 80. Вып. 6. С. 952-955.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ BH_4^- -ИОНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Чуриков А.В., Сычева В.О., Храмков В.В., Чуриков М.А.

Институт Химии Саратовского государственного университета

им. Н.Г. Чернышевского,

Россия, Саратов, 410012, ул. Астраханская, 83, churikovav@inbox.ru

Альтернативой газообразному водороду в качестве топлива для низкотемпературных водородных топливных элементов (ТЭ) являются борогидриды, обладающие высокой удельной емкостью и энергией (NaBH_4 : 5.7 А·ч/г и 9.3 Вт·ч/г при 1.64 В), нетоксичностью, химической стабильностью, возможностью транспортировки в сухом состоянии. Потенциальной проблемой является каталитический гидролиз иона BH_4^- в ТЭ прямого типа (direct borohydride fuel cell, DBFC), где борогидриды находятся в форме водно-щелочных растворов. Гидролиз катализируется активной поверхностью электрода и может приводить к неполной утилизации BH_4^- из-за частичной потери H_2 . С целью изучения механизма электрохимического окисления борогидрида и сопряженного с ним гидролиза BH_4^- в данной работе методом циклической вольтамперометрии исследовалось электроокисление BH_4^- на Ni электроде в сильно щелочных водных растворах в области потенциалов $-1.0 \div -0.5$ В (vs Hg/HgO).

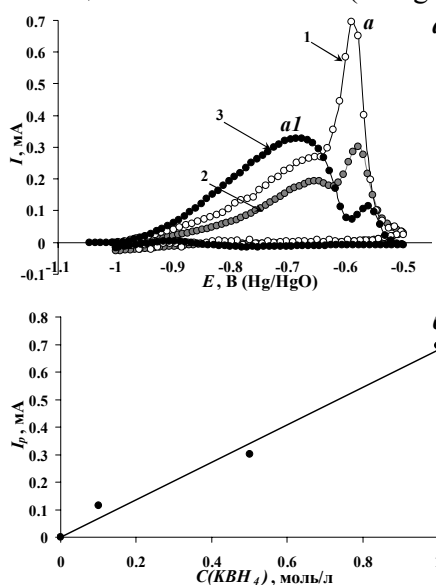
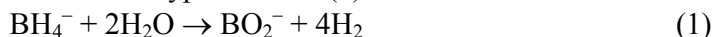


Рис. 1. Потенциодинамические кривые (а), полученные в: 1 – 1 М KBH_4 в 3М КОН; 2 – 0.5 М KBH_4 в 3М КОН; 3 – 0.1 М KBH_4 в 3М КОН при $v = 0.2$ мВ/с и зависимость тока пика окисления BH_4^- от концентрации иона (б).

а Согласно [1], процесс электроокисления BH_4^- на Ni протекает по 4-электронному механизму из-за низкой электрокаталитической активности окисленной поверхности никеля. Электрохимическое тестирование проводилось на установке «Вольта ЕМ-04» в ячейке с вращающимся дисковым Ni-электродом ($S = 0.19$ см²; скорость развертки 0.2 мВ/с), вспомогательным электродом ЭПЛ-02 и электродом сравнения Hg/HgO. Циклические вольтамперограммы (рис.1а), полученные для щелочных растворов KBH_4 различной концентрации, показывают двухступенчатое необратимое окисление BH_4^- . Левый максимум при $E = -0.68$ В отвечает анодному окислению H_2 , образовавшемуся за счет каталитического гидролиза BH_4^- по уравнениям (1) и (2). Правый максимум при $E = -0.58$ В отражает прямое электроокисление иона BH_4^- в соответствии с уравнением (3):



Ток пика реакции (3) пропорционален концентрации BH_4^- (рис. 1б). Роль H_2 в электрохимии процесса обусловлена каталитической активностью металлического Ni в рекомбинации адсорбированного Н-интермедиата.

1. Dong. H., Feng R., Ai X., Cao Y., Yang H., Cha C. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 10896-10901.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», государственный контракт № П183).

ОБРАЗОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ «ЛОВУШЕК» В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Шалимов Д.Л.¹, Парфенюк В.И.², Шалимов Ю.Н.¹

¹ФГУП НКТБ «Феррит»,

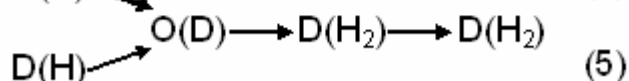
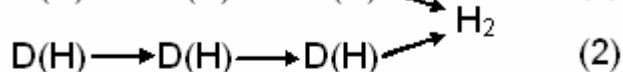
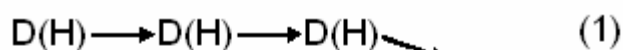
Россия, Воронеж, 364066, Московский проспект, 179/4, shalimov_yn@mail.ru

²Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1

Известно, что диффузия водородных атомов в кристаллической решетке металла может быть осложнена наличием дефектов в его структуре. Дефекты структуры представляют собой активные места закрепления водорода («водородные ловушки»). Согласно Бекману наличие таких дефектов на входе в структуру металла может обеспечить его защиту от водородного охрупчивания. Для электролитических металлов и сплавов роль таких «ловушек» неоднозначна. Во-первых, количество их существенно больше, чем для металлов полученных металлургическим путем. Можно предположить, что потенциальная энергия дефектов для электролитических металлов будет возрастать от подложки к поверхности покрытия.

При диффузии водорода под действием температуры по нескольким параллельным каналам следует учесть, что отдельные диффундирующие атомы могут подвергнуться дезинтеграции с образованием молекулы водорода.

В конечном итоге схему термодиффузионного переноса можно записать в виде отдельных стадий:



где $D(H)$ – диффузант атома водорода, $O(D)$ – водородная ловушка, $D(H_2)$ – диффузант молекулы водорода.

По позициям (1) и (2) диффундируют свободные атомы водорода, где при выходе из каналов дезинтегрируют с образованием молекулы H_2 .

По позиции (3) диффузант – атом водорода попадает в «ловушку» $O(D)$, но под действием температуры выходит из ловушки и продолжает диффузию далее, вновь в виде свободного атома. По позициям (4) и (5) атомы водорода, диффундируя, попадают в «ловушку» преодолев потенциальный барьер, который за счет образования молекулы водорода уменьшает потенциальную энергию системы. После ловушки молекулярный водород мигрирует к поверхности раздела.

Таким образом, роль «водородной ловушки» с одной стороны положительна, поскольку дефекты структуры служат методом закрепления водорода (необходимое свойство для аккумуляторов водорода). С другой стороны «водородные ловушки» с высокой потенциальной энергией могут играть роль потенциального барьера при его экстракции.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОГРАММНЫХ КОМПЛЕКСОВ FEMLAB И ANSYS ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Шалимов Ю.Н., Аветисов Д.Г.

ФГУП НКТБ «Феррит»,

Россия, Воронеж, 364066, Московский проспект, 179/4, *danks@mail.ru*

При решении задач по моделированию электрохимических процессов зачастую бывает необходимо трансформировать модельные варианты для частных задач по электрохимии. В качестве примера можно привести разработку математической модели образования пор в металлах, склонных к пассивации.

Физическое моделирование таких систем может дать результаты лишь с относительным приближением к истинным значениям. С другой стороны - эти данные могут быть использованы для разработки математической модели такого плана, с помощью которой появляется возможность раскрытия механизма самого процесса.

Построение математической модели рассмотрено на примере распределения плотности тока по поверхности алюминиевой фольги.

Создание гидродинамической модели процесса образования пор осложняется блокированием части поверхности металла выделяющимися пузырьками кислорода, образующимися вследствие электрохимического окисления воды [1].

Пакеты прикладных программ Femlab и Ansys позволяют создать мультифизическую модель, в которой учитываются особенности распределения тока и потенциала для каждого элементарного участка при неравнозначных условиях формообразования.

В расчетах будут учитываться тепловые нагрузки в самих порах, которые оказывают существенное влияние на массоперенос вещества в порах и на распределение тока. Для тепловых расчетов использован пакет прикладных программ Ansys Thermal, который позволяет произвести необходимые расчёты с заданной точностью.

Применение технологий распределенных вычислений позволяет максимально использовать технические возможности многоядерных процессоров, что позволяет снизить время расчетов, а также увеличить точность моделирования.

Полученные данные помогут дать информацию для количественной оценки плотности и размеров пор при заданных технологических параметрах процесса.

1. Батаронов И.Л., Гусев А.Л., Литвинов Ю.В., Харченко Е.Л., Шалимов Ю.Н. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. Т. 50. №6. С. 31-36.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ОЛОВО - НИКЕЛЬ ИЗ ФТОРИД-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОС-20

Шалимов Ю.Н., Спиридонов Б.А.

Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, 394026, ул. Московский пр., 14, chemvstu@mail.ru

В работе продолжено изучение процесса электроосаждения олово-никелевых покрытий из фторид-хлоридных электролитов, содержащих поверхностно-активную добавку ОС-20.

Электроосаждение проводили из электролита состава (г/л): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 200; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 40; NH_4F - 60. Содержание ОС-20 изменяли от 0,1 до 5 г/л. Катодную поляризацию изучали потенциодинамическим методом (2 мВ/с) на потенциостате П-5827М с автоматической записью на потенциометре КСП.

Установлено, что в присутствии даже небольших количеств ОС-20 (0,1 г/л) олово выделяется с заметной поляризацией ($\Delta E = 0,12$ В при $i_k = 2$ А/дм²), которая нарастает при увеличении содержания добавки, что сопровождается изменением характера поляризационных кривых и на поляризационных кривых появляется резкий излом и спад тока. При совместном осаждении олова и никеля в сравнении с выделением отдельных металлов наблюдается деполяризация, очевидно благодаря сплавообразованию. При введении ОС-20 суммарная $E-i$ кривая смещается в отрицательную область. Из хода парциальных кривых выделения олова и никеля следует, что при электроосаждении сплава в большей степени поляризующее влияние ОС-20 оказывает на выделение никеля. С увеличением концентрации ОС-20 от 0,1 до 5 г/л содержание олова в сплаве увеличивается от 62,2 до 64,7% при $i_k = 2$ А/дм². Обогащение сплава оловом обусловлено большим ингибирующим влиянием ОС-20 на выделение никеля, чем на выделение олова, что подтверждается характером парциальных поляризационных кривых. С повышением катодной плотности тока и pH электролита содержание олова в сплаве возрастает. Например, при повышении i_k от 1 до 3 А/дм² содержание олова возрастает от 61,3 до 66%. При повышении pH от 3, 5 до 4,5 сплав обогащается оловом от 58 до 62%. Уменьшение температуры электролита приводит к резкому снижению содержания никеля в катодном осадке. Например, в сплаве, полученном при $i_k = 1$ А/дм² и 50° С содержится 29% Ni, а при 40° С - 15%.

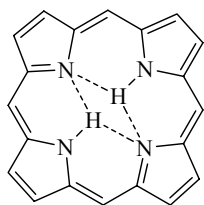
Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что без ОС-20 осаждается сплав (65% Sn и 35% Ni), представляющий собой однофазную систему интерметаллического соединения NiSn. При введении в электролит ОС-20 образуются две фазы NiSn и Ni₃Sn₂. Фаза NiSn является термодинамически неустойчивой и при температуре выше 300° С наблюдается рекристаллизация сплава с образованием двухфазной системы из двух соединений Ni₃Sn₂ и Ni₃Sn₄.

Коррозионно-электрохимические исследования показали, что в 3% растворе хлорида натрия хронопотенциограммы стальных образцов, покрытых сплавом олово-никель, располагаются между потенциалами металла-основы и олова. С увеличением толщины и уменьшением пористости покрытия потенциал приближается к потенциалу олова. При малой толщине (до 5 мкм) потенциал образца во времени понижается, что свидетельствует о нарастании анодного процесса в порах. Катодная поляризуемость покрытых образцов зависит от режимов электроосаждения сплава. С увеличением катодной плотности тока и длительности электролиза поляризуемость растет, а коррозионный ток снижается, что обусловлено увеличением толщины покрытий и уменьшением их пористости.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОПОТЕНЦИОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ПОРФИРИНОВ

Шейнин В.Б.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1, vbs@isc-ras.ru



Порфин

Спектропотенциометрия является одним из наиболее эффективных методов исследования протолитических и pH-зависимых ион-молекулярных равновесий с участием порфиринов (порфин и его производные). Этот метод основан на независимой регистрации активности ионов с помощью ионоселективных и (или) редокс электродов и связанного с ней оптического отклика порфириновых хромофоров в режиме реального времени. Метод удачно сочетает преимущества спектрофотометрии и потенциометрии и позволяет использовать одновременно несколько оптических каналов и электродов с различными функциями. В состав спектропотенциометра входят спектропотенциометрическая ячейка, представляющая собой мини-реактор (100 мл), в котором предусмотрены также контроль температуры, перемешивание, изоляция рабочего раствора от атмосферы и прецизионное дозирование реагентов; спектрофотометр Agilent 8453 (США); оптоволоконный двухканальный спектрофотометр-флуориметр AvaSpec-2048-FT2 (Голландия), снабженный погружным оптическим датчиком FDP-7UV00-2-VAR, иономер и система подачи инертного газа. В докладе приведены примеры использования спектропотенциометрии для градуировки стеклянного электрода [1], для исследования различных химических реакций с участием порфиринов и их аналогов, таких как равновесия кислотно-основной ионизации [2], pH-зависимые равновесные и неравновесные реакции образования металлопорфиринов [1] и окислительно-восстановительные процессы с участием порфиринов [3], связывание анион-молекулярного субстрата порфиринами рецепторами-хромофорами [4], исследование pH-управляемой самоорганизации порфиринов (вынесено на стендовый доклад) и исследование оптического отклика pH-сенсорных порфиринсодержащих полимерных пленок (вынесено на стендовый доклад).

1. Sheinin V. B., Simonova O. R., Ratkova E. L. // *Macroheterocycles*. 2008. V. 1. P. 72-78.
2. Sheinin V. B., Semeikin A.S., Ratkova E.L., Lubimova T.V. // *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. P. 168-171.
3. Ключев С.А., Шейнин В.Б., Березин Б.Д. // *Журн. неорг. химии*. 1990. Т. 35. С. 2214-2219; 2009, Т. 2. С. 168-171.
4. Sheinin V.B., Ratkova E.L., Mamardashvili N.G. // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2008. V. 12. P. 1211-1219.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров» и гранта РФФИ 09-03-97530-р_центр_а.

ПРОВОДИМОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ДОПИРОВАННОГО РАСТВОРАМИ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ В *N,N*-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Шмуклер Л.Э.¹, Сафонова Л.П.^{1,2}

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1,

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, les@isc-ras.ru

Полимерные гели - это материалы, сочетающие в себе динамические свойства жидкостей с механической стабильностью полимеров. Гелевые электролиты изучаются как перспективный материал для высокочемических батарей, сенсоров влажности и т.д. Для оптимизации эффективности гелевого электролита необходимо сочетание механической стабильности с высокой ионной проводимостью в широком температурном интервале. Цель настоящей работы: исследование проводимости и термической стабильности функциональных гелевых электролитов на основе полиметилметакрилата, допированного растворами ортофосфорной кислоты в *N,N*-диметилформамиде в зависимости от концентрации и молекулярной массы полимера, а также от концентрации кислоты в системе. Для приготовления гелевых электролитов использовали как промышленный полимер со средней молекулярной массой $M_w = 120000$, так и синтезированный методом виниловой полимеризации из метилметакрилата ($M_w = 330000$).

Ионную проводимость гелей определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса (Solartron 1260A). Термогравиметрический анализ синтезированного полимера и полученных гелей проводили на анализаторе NETZCH TG 209 F1 в токе аргона. Обнаружен экстремальный характер проводимости гелевых электролитов от содержания кислоты. Электропроводность полимерных гелей выше электропроводности растворов кислоты в ДМФА, которые использовались при синтезе геля. Это может быть связано с тем, что полимерная матрица может принимать участие в переносе заряда по грутгусовскому механизму, а также способствовать диссоциации кислоты. Увеличение концентрации ПММА в геле с 9 до 18 мас.% уменьшает величину удельной электропроводности. Кроме того, проводимость геля на основе полиметилметакрилата с $M_w = 330000$ в пять раз выше проводимости электролита, приготовленного с ПММА с $M_w = 120000$. Процесс поглощения воды гелевым электролитом идет много медленней, чем раствором, и он остается стабильным при содержании H_2O до ~ 7 масс.%.

Исследована термическая стабильность гелей, полученных на основе ПММА с $M_w = 330\ 000$, при его содержании в геле 6.98 и 18.18 мас. %. Первая убыль массы связана с удалением несвязанного растворителя из образцов. Последующие ступени термической деструкции зависят от концентрации полимера в геле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00288a).

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА КИНЕТИКУ ВНЕДРЕНИЯ ВИСМУТА В МЕДНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Щербинина О.Н., Попова С.С.

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского
государственного технического университета,
Россия, Энгельс, пл. Свободы, 17, tep@techn.sstu.ru

Магнитное поле - достаточно доступный и дешевый вид энергетического воздействия, используемый для получения материалов с заданными свойствами, что является одной из основных задач в области химии твердого тела. Однако механизм влияния данного вида воздействия на процессы кристаллизации остается не ясным и требует детального исследования. Имеющиеся в литературе гипотезы порой противоречат друг другу. Согласно [1], при действии постоянного магнитного поля имеет место стремление к однотипности структуры, что говорит о подавлении побочных процессов и преобладании, какого-то одного, преимущественного направления в образовании форм с более мелкой кристаллической структурой, которые более равномерно и упорядоченно распределяются по площади кристалла.

Цель наших исследований состояла в установлении взаимосвязи между фазовыми превращениями в пленочных матричных Cu-Bi электродах и диффузионно-кинетическими характеристиками сплавообразования при катодном внедрении Bi в медь, 99,99 мас.% Cu, из водных 0,007 и 0,014М растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ после обработки в магнитном поле, при потенциалах $-0,3 \div -0,6$ В (шаг 0,05 В) и температуре 20°C. Время каждого опыта составляло 45 минут. Растворы готовили из перекристаллизованного реактива. Потенциал измеряли относительно стандартного хлорсеребряного электрода сравнения. Площадь рабочей поверхности Cu электрода составляла 2 см². В работе использовали потенциостат П-5848 в комплекте с самопишущим потенциометром КСП-4. После обработки растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ в магнитном поле плотность тока катодного внедрения висмута на Cu электроде возрастает в несколько раз. При этом возрастает и время достижения состояния насыщения поверхности электрода восстанавливающимися атомами висмута (область минимума на i , t - кривых), когда в твердом растворе $\text{Bi}(\text{Cu})$ начинается процесс образования интерметаллического соединения Bi_xCu . На всех этапах процесса зависимость плотности тока от потенциала имеет периодический характер. Необычным оказался и ход бестоковых хронопотенциограмм. После размыкания цепи потенциал сохранял высокое значение и смещался в отрицательную сторону. Эффект усиливался по мере снижения концентрации раствора. Согласно представлениям о связи ориентационного эффекта молекул воды в адсорбированном слое с работой выхода электрона, после обработки раствора в магнитном поле происходит смещение поверхностного потенциала воды $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ в отрицательную сторону вследствие внедрения висмута в металл электрода. Известно, что максимальное значение $\chi_{\text{H}_2\text{O}(\text{Me})}$ при потенциале нулевого заряда составляет 0,4 В (скачок потенциала, связанный с ориентацией адсорбированных диполей воды $\Delta\chi = -\chi_{\text{H}_2\text{O}(\text{Me})}$ при $\epsilon = 0$). Рентгенофазовый и лазерный эмиссионный спектральный анализы определили присутствие в Cu- электроде помимо твердого раствора Bi, оксидов $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{O}_3$.

1. Кузьмина Л.В., Федорова Н.М., Крашенинин В.И. // Физико-химические процессы в неорганических материалах: доклады 9- й Междунар. Конференции. Кем. ГУ. – Кемерово: Кузбассвуиздат, 2004. Т. 1. С. 293- 295.

ХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ГРАФИТОВЫХ ПОРОШКОВ

Юдина Т.Ф., Бейлина Н.Ю., Ершова Т.В., Гусева М.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, yudina@isuct.ru

Современная наука и производство требуют новых и улучшенных конструкционных материалов, применение которых должно ускорить развитие электротехники, машиностроения и других отраслей народного хозяйства.

Широкое разнообразие новых свойств достигается сочетанием в композиционных материалах различных неметаллических основ и металлов.

Нанесение покрытий на порошковые материалы путем химической металлизации открывает большие возможности получения изделий с новыми свойствами при значительной экономии цветных и драгоценных металлов. При этом, становится возможным наряду с повышением твердости, достижением высоких абразивных качеств, обеспечить снижение коэффициентов трения, защиту деталей от газовой коррозии в условиях глубокого вакуума, получение высококачественных твердых смазок и др. Кроме того, легированием шихты металлизированными порошками в производствах порошковой металлургии можно резко улучшить такие свойства изделий, как тепло- и электропроводность, износостойкость и др., которые формируются за счет равномерности распределения металла во всей массе.

Нами ранее были разработаны процессы химического меднения высокодисперсных материалов с содержанием меди 40-60% из концентрированных растворов.

Объектами настоящих исследований являлись искусственные графитовые порошки АГ-1500, МГ на КЗА, ГМЗ на коксе КС с размерами частиц менее 90 мкм. В отличие от известных работ перед нами стояла задача осадить на поверхности искусственного графита 2% и 5% по весу меди.

Разработан процесс прямого химического меднения указанных порошков без предварительного активирования поверхности и использования драгоценных металлов-катализаторов в низкоконтрированном растворе меднения на основе ксилита.

Степень равномерности покрытия частиц подтверждена с помощью сканирующего зондового микроскопа серии Solver P47 Pro и металлографического микроскопа марки ММР-2Р.

На дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ — излучение с $\lambda = 0,15418$ нм). выполнены рентгеноструктурные исследования, определены межплоскостные расстояния для исследуемой марки исходного и омедненного графита. Полученные данные свидетельствуют об упорядочении кристаллической структуры материала, развитии процесса графитации во время металлизации.

ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРДИАКРИЛАТА ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Ярмоленко О.В.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН,
Россия, Московская обл., Черноголовка, 142432, пр. акад. Семенова, 1,
oyarm@icp.ac.ru

Сетчатые полимеры на основе новых полиэфирдиакрилатов (ПЭДА) являются перспективными полимерными матрицами для создания твёрдых (ТПЭ) и гель электролитов (ПГЭ). Диакрилаты способны полимеризоваться по концевым двойным связям $-C=C-$ с образованием трехмерной сетки. Новые ПЭДА получены конденсацией смеси продуктов анионной полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата и 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата и содержат до 10% крауноподобных соединений, необходимых для обеспечения высокой ионной проводимости как внутри полимерной матрицы, так и на ее границе с электродами [1].

Для создания ПГЭ с высокой проводимостью существенное значение имеет наличие в цепи ПЭДА полярной $NHCO$ -группы, способствующей более сильному удержанию электролита и стабильности ПГЭ. Способность ПЭДА полимеризоваться в присутствии термо- или фотоинициаторов обеспечивает возможность получения сетчатого полимера непосредственно в среде жидкого органического электролита и формирование геля-электролита.

ПГЭ на основе ПЭДА [2] с введением до 85 мас.% жидкого органического электролита (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, гамма-бутиролактон) имеют высокую ионную проводимость до 4×10^{-3} См/см при 20°C. Низкая T_g таких электролитов (от -103° до -129° С в зависимости от растворителя) обеспечивает сохранение электрохимических свойств вплоть до -24° С [3]. Это открывает принципиальную возможность улучшения эксплуатационных характеристик литий-полимерного аккумулятора при низких температурах.

ТПЭ на основе ПЭДА и $LiClO_4$ имеют проводимость 1.3×10^{-6} См/см при 20° С и 8.8×10^{-5} См/см при 100° С [4], и температуру стеклования, $T_g = -24^\circ$ С. Проводимость по ионам лития обусловлена особенностью строения основной цепи ПЭДА, а именно, чередованием в каждом звене простых эфирных и сложноэфирных групп.

Синтезирован компромиссный вариант ПГЭ на основе ПЭДА, $LiClO_4$ и этиленкарбоната (ЭК). При содержании 45.5 мас.% ЭК удерживается в полимерной матрице ПЭДА при нагревании вплоть до 100° С. Проводимость данного ПГЭ составляет 1.9×10^{-4} См/см при 20° С, $T_g = -65^\circ$ С. Нелетучесть компонентов ПГЭ и высокая проводимость являются необходимым условием создания литий-полимерного аккумулятора для электромобиля. Таким образом, полимерная матрица на основе ПЭДА является уникальной, и ее модификация позволит получать полимерные электролиты с заданными свойствами.

1. Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 646.
2. Ярмоленко О.В., Баскакова Ю.В., Тулибаева Г.З., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ефимов О.Н. // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 107.
3. Ярмоленко О.В., Богданова Л.М., Розенберг Б.А., Ефимов О.Н. // Альтернативная энергетика и экология. 2008. Т. 58. С. 116.
4. Ишмухаметова К.Г., Ярмоленко О.В., Богданова Л.М., Розенберг Б.А., Ефимов О.Н. // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 594.

II Международная научно-техническая конференция
Современные методы в теоретической и экспериментальной
электрохимии

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

FORMATION OF CORROSION FILMS ON MAGNESIUM AND THE BASIC REGULARITIES OF THE CHARGE TRANSFER IN THESE FILMS

Argimbayeva A.M., Kurbatov A.P.

al-Farabi Kazakh National University,
Republic of Kazakhstan, Almaty, Karasay batyr street, 95 a, *kuvancheva@mail.ru*

All the basic properties of the magnesium electrode under polarization are primarily determined by the surface formations appearing as a result of corrosion. Depending on the reactions taking place on the electrode surface various films may be formed including salts, oxides, hydroxides or polymers. Microphotographs obtained on the scanning electron microscope and the analysis of this film may support the assumption that the film is not homogeneous in its structure. Nonhomogeneity of the film causes the different conductivity in various regions. The stationary potential will be governed by the difference of conductivity of the film in various regions. The submergence of the magnesium electrode into the solution causes the shift of its potential from the negative region towards the positive region. The consecutive and irreversible shift of the potential towards the positive values after the submergence of the metal into the solution can be explained by the fact, that the electron conductivity of the film is becoming dominant over the cationic conductivity with time. The shift of the potential of the magnesium electrode towards the positive region, caused by the increase of the share of the electronic conductivity of the film can be explained by the fact, that the film contains the considerable amount of organic compounds (polymeric part), which gradually interact with an active metal magnesium in the solid phase.

When considering the kinetics of magnesium it is necessary to take into account the presence of the films as a separately existing phase. The main drop of the potential occurs in the surface film under polarization, while the exponential dependence between the current and the potential characterizes the charge transfer through the volume of the film in the fields of high voltage. In this case in order to consider the retarded transfer of the charge through the film of the solid electrolyte we used the expression for the migration of the ions in the fields of high voltage. The exposition of the magnesium electrode into the solution leads to the considerable passivation of the surface, while the overlap of the anodic polarization leads to the considerable activation associated with the change of the film under the action of the current. This phenomenon is widely known for the lithium electrode and determines the so called «fall of the voltage» in the chemical sources of current.

The important variable for considering the properties of the films is the thickness of the film, which was evaluated in this work using the Verwey equation using the data from polarization measurements. The calculations show that the thickness of the film varies within the range of $7 \cdot 10^{-7}$ — $4 \cdot 10^{-7}$ m depending on different factors. But this value is averaged since the microphotographs and X-ray structural analysis support the property of the nonhomogeneity of the film. The nonhomogeneity of the film implies that the electrochemical process occurs nonhomogeneously on different parts of the surface.

ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ШУМОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Абатуров М.А., Каневский Л.С.

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН,

Россия, Москва, 119991, Ленинский пр., 31, корп. 4, abatur@yandex.ru

Одним из наиболее перспективных направлений исследований в современной электрохимии является изучение флуктуаций электрических параметров (напряжение, потенциал, ток) систем. Такие флуктуации возникают в результате протекания необратимых нестационарных процессов на поверхности электродов, что характерно как для корродирующих металлов, так и для разряжающихся химических источников тока (ХИТ). Указанные флуктуации проявляются в виде соответствующего шумового сигнала и хотя имеют случайный характер, статистический анализ позволяет выявить закономерности, отражающие скрытые процессы в исследуемых системах. Для реализации метода необходима специальная измерительная аппаратура, удовлетворяющая ряду специфических требований. Стандартные измерительные комплексы, например, такие как Electrochemical Interface Solartron, не в полной мере соответствуют этим требованиям, что вызвало необходимость разработки более совершенной аппаратуры для исследований флуктуационных явлений.

Нами была создана компьютеризированная лабораторная установка для регистрации электрохимических шумовых сигналов. При этом был решен ряд принципиальных задач: 1) прецизионная многоуровневая компенсация постоянной составляющей потенциала (напряжения) исследуемой электрохимической системы, 2) усиление регистрируемого низкочастотного сигнала флуктуаций, 3) оцифровка и ввод в персональный компьютер регистрируемого сигнала с помощью гибкой безмикропроцессорной системы, не нуждающейся в специальном программировании микроконтроллеров. Значения основных показателей разработанной установки, таких как чувствительность (0.1 мкВ) и верхняя граница частотного диапазона (30 Гц) на порядок лучше, чем у упомянутого комплекса Solartron, что позволило эффективно определять состояние исследуемых ХИТ по их шумовому сигналу.

С помощью разработанной установки были исследованы шумовые характеристики ХИТ различных электрохимических систем – тионилхлоридно-литиевых и марганцево-цинковых элементов разного типа. При этом установлено, что работоспособность и уровень разряженности ХИТ коррелируют с шумовыми характеристиками системы, в частности со среднеквадратичной дисперсией и интенсивностью низкочастотных и высокочастотных фликер-шумов. Особую значимость шумовой метод приобретает для диагностики степени разряженности тионилхлоридно-литиевых элементов, для которых применение традиционных методов невозможно из-за практически постоянного напряжения этих ХИТ почти во всем диапазоне разряда. Информативные результаты были получены также и для свинцово-кислотных аккумуляторов, деградация емкости которых сопровождается существенным увеличением флуктуаций их разрядного напряжения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 08-03-00051а.

ФЛУКТУАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ СТЕПЕНИ ЕГО ДЕГРАДАЦИИ

Абатуров М.А., Каневский Л.С.

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, Москва, 119991, Ленинский пр., 31, корп. 4, abatur@yandex.ru

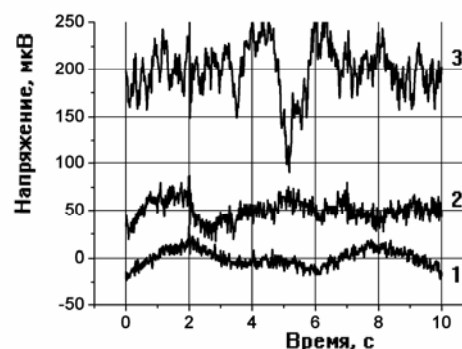
Среди параметров, характеризующих состояние электрохимических систем, заметное место занимают флуктуации напряжения (потенциала) – необратимые электрохимические шумы, причиной возникновения которых является неоднородность поверхности металла из-за ее локальной или общей запассивируемости [1, 2]. Анализ указанных параметров успешно используется при исследовании коррозионных процессов (их особенностей и кинетики) и, что особенно важно, при установлении работоспособности различных химических источников тока [3, 4]. Шумовой метод оказался плодотворным при изучении литиевых ХИТ, особенностью которых является переход Li-электрода в процессе работы из пассивного в активное состояние.

Поскольку Pb-электрод в свинцово-кислотном аккумуляторе в процессе работы также переходит из активного в пассивное состояние, очевидна перспективность использования методов шумовых исследований этого типа аккумуляторов.

Для выполнения шумовых исследований нами был создан специальный измерительный комплекс, с помощью которого были проведены исследования ХИТ различного типа [5]. Получены первые результаты по исследованию зависимости шумовых характеристик свинцово-кислотных аккумуляторов от степени потери ими разрядной емкости при деградации в процессе эксплуатации.

Приведенная на рисунке типичная картина флуктуаций напряжения аккумуляторов с различной степенью деградации (1 - 0%; 2 - 30%; 3 - 70%) демонстрирует, что рост деградации сопровождается заметным увеличением амплитуды флуктуаций. Очевидна необходимость установления корреляции между этими параметрами.

На основании полученных результатов, имеющих предварительный характер, намечен план разработки подробных инструкций по проведению шумовой диагностики свинцово-кислотных аккумуляторов.



1. Тягай В.А. Электрохимические шумы. // Итоги науки и техники. Электрохимия. / Ред. Полукаров Ю.М. - М.: ВИНТИ, 1975. Т. 11. С. 109–175.
2. Таганова А.А. Диагностика герметичных химических источников тока. - СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. 128 с.
3. Каневский Л.С., Графов Б.М., Астафьев М.Г. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 1091.
4. Каневский Л.С. // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 899.
5. Абатуров М.А., Каневский Л.С. // Электрохимическая энергетика. 2008. Т. 8. С. 222.

Работа выполняется при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 08-03-00051а.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ α -Fe₂O₃, Cu₂O И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Алиева Н.А., Исаев А.Б.

Дагестанский государственный университет,
Россия, Махачкала, 367001, ул. М. Гаджиева, 43 а, *abdul-77@yandex.ru*

Оксиды металлов являются одними из важнейших неорганических материалов, используемых в качестве пигментов при получении различных красок, фотокатализаторов, полупроводниковых материалов в солнечных элементах и др. Использование наноразмерных оксидов металлов при получении конечных продуктов приводит к улучшению их качества. В частности, использование наноразмерных оксидов металлов в качестве фотокатализаторов, приводит к росту скорости фотокаталитического процесса, связанное с увеличением окислительно-восстановительного потенциала между зонами электронной и дырочной проводимости с уменьшением размера частиц [1].

Все методы синтеза нанодисперсных оксидов металлов можно условно разделить на газофазные и жидкофазные. В основном все газофазные синтезы оксидов металлов основаны на использовании высоких температурах. В отличие от газофазных методов жидкофазный синтез нанодисперсных оксидов металлов протекает при более низкой температуре.

В данной работе рассматриваются вопросы синтеза оксидов железа (III), меди (I) и исследована их фотокаталитическая активность окисления азокрасителей при повышенных давлениях кислорода.

При электрохимическом растворении железного анода образуется Fe(OH)₂, который окисляется кислородом воздуха до Fe(OH)₃ и выпадает в осадок. Прокальванием Fe(OH)₃ при температуре 300⁰ С получали α -Fe₂O₃. А при растворении медного анода в растворе 0,1 М NaCl образуется Cu₂O, также выпадающий в осадок. Электролиз проводится в герметичном автоклаве и в качестве вторичного продукта получали газообразный водород. Структуру полученных оксидов α -Fe₂O₃ и Cu₂O исследовали на сканирующем электронном микроскопе и с использованием рентгеноструктурного анализа.

Синтезированные таким образом α -Fe₂O₃ и Cu₂O использовались в качестве фотокатализаторов при окислении азокрасителей под давлением кислорода. Полученные экспериментальные данные показали, что осуществление фотокаталитического окисления азокрасителей под давлением кислорода приводит к увеличению скорости процесса, что связано, наряду с использованием наноразмерных катализаторов, увеличением концентрации растворенного кислорода, восстанавливающегося за счет фотокаталитического процесса до активных форм, таких как O₂^{·-}, HO₂[·] и HO[·].

1. Beydoun D., Amal R., Low G., McEvoy S. // J. Nanoparticle Research. 1999. V. 1. P. 439-458.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.2. «Проведение научных исследований целевыми аспирантами» контракты № П2182 и № П2067.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАБАТЫВАЕМОСТИ СПЛАВА ВКНА-1В-ВИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Амирханова Н.А., Галиев В.Э., Фаткуллина Д.З.

Уфимский государственный авиационный технический университет,
Россия, Уфа, ул. Карла Маркса, 12, dilyarochkaf@list.ru

Детали типа «Сегмент», представляющие собой основу камеры сгорания ГТД нового поколения, изготавливаются из жаропрочного, жаростойкого никелевого сплава ВКНА-1В-ВИ, который является труднообрабатываемым традиционными механическими методами (точением, фрезерованием и т.д.). Заготовки данных деталей получают точным литьем в оболочковые формы из электрокорунда с последующей направленной кристаллизацией. При этом не выдерживаются параметры точности деталей по толщине, которая должна составлять 0,6...1 мм, и по форме поверхности. Усугубляет ситуацию необходимость последующей лазерной прошивки отверстий в деталях диаметром 0,6 мм под углом 30°. Использование механического шлифования в целях обеспечения точности деталей ограничивается его низкой производительностью. Одним из возможных решений данной проблемы является применение электрохимической размерной обработки (ЭХРО).

Для определения оптимального состава электролита проводились исследования высокоскоростного анодного растворения сплава в потенциодинамических условиях с использованием вращающегося дискового электрода (скорость вращения электрода $V_{вр.} = 1000$ об/мин). Выявлено, что ионизация сплава ВКНА-1В-ВИ в активирующем электролите 15% NaCl происходит в активной области, а в пассивирующих электролитах 8% NaNO₃, 15% NaNO₃, 30% NaNO₃ ионизация происходит только в анодно-анионной области, причем, чем больше концентрация нитрата натрия, тем более протяженной является область пассивации. Введение в нитратный электролит добавки NaCl приводит к увеличению скорости растворения сплава. Причем, скорость растворения сплава ВКНА-1В-ВИ растет с увеличением концентрации активирующей добавки NaCl.

Исследование электрохимической обрабатываемости сплава ВКНА-1В-ВИ на модельной установке, имитирующей процесс ЭХО, показало, что при обработке сплава в 15% NaCl и в составных электролитах на основе 8% NaNO₃ и 15% NaNO₃ с добавкой 5% NaCl достигается высокая скорость растворения по сравнению с ЭХО в однокомпонентных нитратных электролитах. Выявлено, что максимальная точность обработки достигается при ЭХО в 12% NaNO₃. Шероховатость поверхности после ЭХО в различных электролитах в пределах 7-го класса Ra = 0,15 – 0,23 мкм.

Исследование обрабатываемости сплава ВКНА-1В-ВИ на промышленном электрохимическом станке с применением вибрирующего электрода-инструмента (ЭИ) ($f = 3 - 10$ Гц, амплитуда вибраций ЭИ 0,2 мм) и импульсно-циклического технологического тока ($\tau_{раб.имп.} = 10 - 50$ мс) показало, что при ЭХО сегментов в электролите 12% NaNO₃ обеспечивается шероховатость поверхности не ниже Ra = 0,8 мкм при плотности тока не менее 40 А/см². Производительность обработки составляет 0,2 мм/мин. Измерение точности конической поверхности полотна с трактовой стороны показало, что отклонение профиля от номинального положения не превышает 0,4 мм.

Таким образом, для получения деталей типа «Сегмент» из сплава ВКНА-1В-ВИ, удовлетворяющих требованиям чертежа, рекомендуется ЭХО полотна детали в электролите 12% NaNO₃ в режиме импульсно-циклической обработки.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАБАТЫВАЕМОСТИ СПЛАВА ХН45МВТЮБР ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Амирханова Н.А., Галиев В.Э., Хамзина А.Р.

Уфимский государственный авиационный технический университет,
Россия, Уфа, 450000, ул. К. Маркса, 12, *A1982R@yandex.ru*

Применение большинства известных методов обработки лопаток компрессора ГТД (вальцевание, фрезерование, шлифование и т.д.) является для изготовления такого рода деталей не всегда приемлемым. Отрицательными факторами обработки пера малогабаритных лопаток компрессора механическими методами являются образование сквозного наклепа в поверхностном слое по всей толщине, прижоги, неравномерность структуры и свойств в пере лопаток и в прикомлевым участке, что оказывает влияние на долговечность работы деталей. Одним из возможных решений данной проблемы является применение импульсной электрохимической размерной обработки (ЭХРО) с вибрацией ЭИ.

Для выявления оптимального состава электролита в потенциодинамических условиях снимали поляризационные кривые. Выявлено, что ионизация материала ХН45МВТЮБР, как в активизирующих, так и в пассивирующих электролитах происходит только в анодно-анионной области, что обусловлено большой концентрацией легирующего компонента хрома (Cr 15%). При использовании пассивирующего кислородосодержащего электролита (NaNO_3) область пассивации расширяется и анодно-анионная активация происходит при потенциалах более положительных ($\varphi = 2$ В), чем потенциалы анодно-анионной активации в активизирующем хлоридном электролите ($\varphi = 1,45$ В).

Исследования электрохимической обрабатываемости никельхромового сплава на модельной установке при использовании импульсного тока показали, при ЭХО в электролите на основе хлорида натрия для сплава ХН45МВТЮБР достигается высокая скорость растворения ($W = 0,28$ мм/мин), по сравнению со скоростями растворения при ЭХО в нитратных растворах ($W = 0,19$ мм/мин), что подтверждено поляризационными исследованиями. При ЭХРО сплава ХН45МВТЮБР в электролите 8% NaNO_3 + 3% NaCl достигаются: $W = 0,25$ мм/мин, $\eta = 83\%$, шероховатость поверхности Ra 0,18 мкм.

Исследования электрохимической обрабатываемости сплава на промышленном электрохимическом станке с применением вибрирующего ЭИ ($f=50$ Гц, амплитуда вибрации ЭИ 0,2 мм) и импульсного технологического тока ($\tau_{\text{раб.имп.}}=10-4000$ мкс) показали, что в электролите состава 8% NaNO_3 + 3% NaCl для ЭХО лопаток компрессора обеспечиваются хорошие технологические показатели процесса

Ra 0,16 мкм, $W = 0,18$ мм/мин, точность обработки 0,03 мм. Анализ качества поверхностного слоя после ЭХО лопаток компрессора ГТД (ХН45МВТЮБР) показал, что выбранные технологические режимы обеспечивают обработку без микрорастворивания по границам зерен.

Таким образом, метод ЭХО позволяет проводить одновременную обработку пера и прикомлевой части лопатки, что снижает трудоемкость ручных работ. Показатели по качеству и точности обработки удовлетворяют требованиям чертежа.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СТРИНГЕРА САМОЛЕТА ТУ-154М

Амирханова Н.А., Галиуллин К.Ф., Кутнякова Ю.Б., Пшеничников В.В.

Уфимский государственный авиационный технический университет,
Россия, Уфа, 450000, ул. К. Маркса, 12, *kutnyakova@mail.ru*

Парк самолетов Ту-154М «стареет», поэтому проблема коррозионных повреждений актуальна. Известно, что самолет большее время простаивает на стоянке и на ТОиР, так как в полете продувания подпольной части фюзеляжа не осуществляется, что способствует скапливанию конденсата и приводит к зарождению коррозионного повреждения. Целью исследования является определение скорости коррозии, сравнение способов защиты от коррозии, а так же разработка рекомендаций по антикоррозионной защите силовых элементов подпольной части фюзеляжа самолета, изготовленных из сплава В95пч2. Скорости коррозии определялись двумя методами: гравиметрическим в растворе 3% NaCl, 576 часов в камере соляного тумана (ГОСТ 9054-75, ГОСТ 9308-85, ГОСТ 9401-89) и электрохимическим с помощью построения поляризационных кривых.

Перед испытанием образец 1 был обработан механически наждачной бумагой с разной степенью зернистости для обеспечения необходимой шероховатости ($R_z 20$); образец 2 – так же зачищен наждачной бумагой и оксидирован составом: хромовый ангидрид CrO_3 – 8 г/л; калий фтористокислый KHF_2 – 2 г/л; калий железосинеродистый $K_3\{Fe(CN)_6\}$ – 1 г/л; дистиллированная вода; образец 3 – зачищен и обработан антикоррозионной жидкостью НГ-222АФ; образец 4 – зачищен наждачной бумагой, в течение 25 минут выдержан в пасте марки ВИП-А и оксидирован. Расчеты скоростей коррозии приведены только для 1-го и 4-го образцов, так как масса 2-го не изменилась, а масса 3-го образца увеличилась вследствие образования защитной оксидной пленки. Значения массового, глубинного показателей и токов коррозии скоростей коррозии приведены в таблице 2.

Таблица 2.
Массовые, глубинные показатели скорости коррозии и токи коррозии.

№ образца	Массовый показатель K , г/м ² ·ч	Глубинный показатель l , мм/год	Ток коррозии I , $\cdot 10^{-5}$ А/см ²
1	0,0145	0,0447	5,69
2	0	0	-
3	0	0	-
4	0,013	0,04	5,17

Данные результаты можно объяснить тем, что после оксидирования образовавшаяся пленка не является оптимальной защитой, а обработка антикоррозионной жидкостью марки НГ-222АФ позволяет заполнить поры оксидной пленки и поверхность сплава, то есть покрыть сплав сплошным защитным слоем. Глубинный показатель коррозии составляет примерно 0,1 мм в год. Следовательно, в течение 2-3 лет коррозионное повреждение может достигнуть своей предельной величины, что может привести к разрушению конструкции. Совокупность испытаний показывают, что обработка по применяемой технологии эффективна. Отметим, что со временем антикоррозионное покрытие теряет свои свойства под действием температуры, влажности. Поэтому для повышения устойчивости поверхностных пленок необходимо повторять обработку периодичностью 6 месяцев. Сохранение коррозионной стойкости возможно лишь при четком соблюдении технологий обработки. Испытания показали эффективность применения пасты торможения коррозии ВИП-А. При использовании пасты марки ВИП-А оксидирования можно и не проводить.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАЗРУШЕНИЯ КРАХМАЛЬНЫХ ЗЕРЕН НА ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ РОТОРНОГО АППАРАТА

Аникин Я.А., Носков А.В.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1, avn@isc-ras.ru

В последние годы в научных и инженерных кругах значительно возрос интерес к явлению снижения турбулентного трения в растворах путем введения в поток жидкости незначительного количества полимерных добавок. Для перемешивания, диспергирования, гомогенизации и эмульгирования различных сред в промышленности и исследовательской практике давно и успешно применяются роторные аппараты. Крахмал и его производные используются в пищевой, целлюлозно-бумажной, нефтедобывающей и других отраслях промышленности в качестве клеящего агента, загустителя и т. д.

Цель настоящей работы: исследование влияния степени разрушения крахмальных зерен на режим работы роторного аппарата. Объектом исследования была водно-крахмальная дисперсия кукурузного крахмала (ГОСТ 7697-82 (5% СВ)). В качестве роторного аппарата для обработки крахмальных дисперсий использовался «гомогенизатор-диспергатор YUMIX 3». Градиент скорости сдвига роторного аппарата составлял $4,4 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$.

Важнейшей характеристикой роторных аппаратов является потребляемая мощность, которая определяется как свойствами обрабатываемой среды, так и геометрической формой рабочих органов и частотой вращения ротора. Мощность электродвигателя, в основном, затрачивается на преодоление сил трения в местных гидравлических сопротивлениях, сообщение частицам дисперсии кинетической энергии, генерацию акустических колебаний.

При нагревании дисперсии от 20 до 60° С зерна крахмала практически не разрушаются и существенных изменений энергопотребления не происходит. Однако при достижении температуры дисперсии 70÷75° С и выше потребляемая энергия приводного электродвигателя уменьшается. Это вызвано не столько снижением плотности раствора, сколько клейстеризацией и разрушением зерен крахмала. Снижение потребленной электроэнергии, на первый взгляд, свидетельствует о снижении вязкости жидкости. В то же время, реологические же измерения показали, что в действительности вязкость увеличилась.

Обычно переход от ламинарного режима течения жидкости к турбулентному происходит, когда величина гидродинамического критерия Рейнольдса (Re) составляет около 3000. Проведенные исследования показали, что дисперсия крахмала при температурах выше 70° С способна течь в ламинарном режиме и при больших значениях Re, т. е. добавки крахмала оказывают как бы успокаивающее действие на поток жидкости, предотвращая расход энергии на образование завихрений. Расширение ламинарной области течения вызывают не отдельные молекулы, а очень набухшие, легко деформируемые зерна и молекулярные ассоциаты.

Анализ результатов проведенных экспериментов при различных температурах дисперсии, степени разрушения крахмальных зерен позволяет сделать вывод о снижении коэффициента гидравлического сопротивления аппарата на 12-15%.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПИРРОЛИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

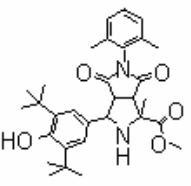
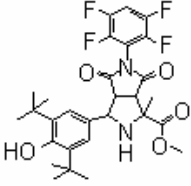
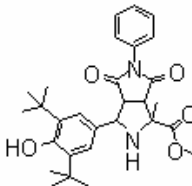
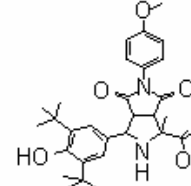
Антонова Н.А.¹, Осипова В.П.², Берберова Н.Т.¹, Кудрявцев К.В.³

¹Астраханский государственный технический университет,
Россия, Астрахань, 414025, ул. Татищева, 16, *berberova@astu.org*

²Южный научный центр РАН,
Россия, Ростов-на-Дону, 344006, пр. Чехова, 41, *ssc-ras@mmbi.krinc.ru*

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Россия, Москва, 119991, Ленинские горы, 1/3, *kudr@org.chem.msu.ru*

В работе исследованы электрохимические свойства новых низкомолекулярных полизамещенных пирролидинов, содержащих фрагмент пространственно-затрудненного фенола, полученных 1,3-диполярным циклоприсоединением [1]. Известно, что антиоксидантное действие большинства биологически активных соединений связано с их способностью подвергаться окислению. Как правило, первому потенциалу окисления различных соединений соответствует стадия образования катион-радикалов, различающихся стабильностью и подвергающихся дальнейшим трансформациям. В связи с этим в работе определены потенциалы окисления полученных пирролидинов методом ЦВА на Pt-электроде в CH₃CN (0,1 М (C₄H₉)₄NClO₄, C=5mM, Ag/AgCl, $v=0.2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$).

Структурная формула антиоксида				
E _{па1} , В	1.42	1.48	1.40	1.50
E _{па2} , В	1.81	1.82	1.70	1.78

На анодной ветви циклической вольтамперограммы зарегистрировано два пика окисления при потенциалах 1.4-1.5 и 1.7-1.8 В. Окисление данных соединений протекает по двухэлектронному необратимому пути. Наличие пиков при 1.4-1.5 В, предположительно, обусловлено электроокислением пирролидинового цикла. Введение различных заместителей в N-арилимидной группе незначительно изменяет потенциалы окисления данных соединений. Исходя из полученных результатов, можно ожидать, что исследуемые соединения будут проявлять похожее антиоксидантное действие. В опытах *in vitro* нами изучено влияние данных соединений на скорость окислительной деструкции липидов печени русского осетра и показано, что добавка всех исследуемых соединений приводила к снижению уровня накопления вторичных продуктов окислительного процесса на всех исследованных этапах, что свидетельствует об эффективности их антиоксидантного действия во времени. Таким образом, полученные результаты позволяют предложить использование метода ЦВА для предварительной оценки антиоксидантной активности других представителей этого нового класса биоантиоксидантов.

1. Кудрявцев К.В., Загуляева А.А. // Журн. орг. химии. 2008. Т. 44. С. 384-393.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 08-04-01800-а, 09-03-99013-р_офи).

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СЕЛЕНА (IV) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Антонова С.Г., Носкова Г.Н., Колпакова Н.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, Томск, 634050, пр. Ленина, 30, ssa_36@mail.ru

С целью изучения электрохимического поведения селена (IV) методом катодной инверсионной вольтамперометрии и последующей разработки методики определения селена (IV) впервые было использовано ультрафиолетовое облучение электрохимической ячейки и индикаторных электродов на стадиях, предшествующих съемке вольтамперограмм. Измерения проводили на компьютеризированном вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 производства НПП «Томьаналит» (г. Томск) с двумя встроенными УФ-лампами (ртутные газоразрядные лампы низкого давления TUV 11W PL-S, излучающие коротковолновое ультрафиолетовое излучение, максимум энергии излучения $\lambda_{\max}=253,7$ нм; потребляемая мощность 11 Вт) и тремя закрытыми трехэлектродными электрохимическими ячейками объемом по 20 мл. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl/1M KCl). В качестве индикаторных электродов использовали ртутный пленочный электрод (РПЭ) и серебряный электрод модифицированный (СЭМ). Исследования проводили на фоне 0,75 М муравьиной кислоты.

Способ дезактивации кислорода в растворах оксикислот и их солей под действием ультрафиолетового облучения (УФО) с целью снижения тока фона в вольтамперометрических методах анализа, предложенный Г.М. Мокроусовым, Э.А. Захаровой, Т.Н. Клевцовой, Г.А. Катаевым, В.Н. Волковой, нашел широкое применение для определения цинка, кадмия, свинца, меди, сурьмы, висмута и йода на ртутных пленочных электродах в практике аналитических лабораторий. Использование в качестве фоновой электролитической среды муравьиной кислоты обладает рядом преимуществ, позволяя полно и быстро удалять кислород и достигать низкого остаточного тока при потенциалах от – 1,2 В до 0,15 В. Фотохимический способ дезактивации кислорода из раствора при УФО позволил упростить процедуру съемки катодных вольтамперограмм селена (IV) и выявить влияние УФО на процессы электроконцентрирования элемента. Так воздействие УФО при съемке вольтамперограмм раствора содержащего селен (IV) на РПЭ приводит к регистрации двух катодных пиков при потенциалах –0,73 В (пик I) и –0,6 В (пик II). При увеличении концентрации Se(IV) в растворе свыше 1,5 мкг/л пик I перестает расти от добавки Se(IV), а на вольтамперограмме регистрируется пик II. Причем предел обнаружения элемента при УФО с использованием РПЭ составляет 0,1 мкг/л, что на порядок ниже аналогичных исследований с использованием инертного газа для удаления кислорода. Нами выявлено, что регистрация катодных вольтамперограмм на РПЭ без УФО электрохимической ячейки не позволяет зафиксировать пик селена при более отрицательном потенциале – 0,73 В (пик I). Замена РПЭ на амальгамный СЭМ, который является наиболее перспективной альтернативой ртутных электродов вследствие меньшей токсичности, простоты в изготовлении, стабильности работы в течение длительного времени, приводит к регистрации одного ярко выраженного пика при потенциале –0,73 В. При этом использование УФО приводит к увеличению пика тока в 8 – 9 раз и позволяет регистрировать пик при содержании селена (IV) в растворе на уровне 0,01 мкг/л.

Предложен механизм протекания электрохимических реакций на поверхности индикаторных электродов (РПЭ, СЭМ) под воздействием УФО связанный с восстановлением селена (IV) до селена (0).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Арефьев И.М., Арефьева Т.А.

Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,
Россия, Иваново, 153003, ул. Рабфаковская, 34, tatyana_arefyeva@mail.ru

Магнитные жидкости (МЖ) ввиду уникальности своих свойств находят широкое применение в различных областях науки и техники. Возможность практического применения магнитных жидкостей определяется, во-первых, их стабильностью и совокупностью необходимых технических характеристик; во-вторых, их способностью выполнять свои функции в конкретных электромеханических и других устройствах в течение длительного времени под воздействием высоких и низких температур, агрессивных сред, магнитных и гравитационных полей. Одной из важнейших характеристик магнитных жидкостей, обуславливающих их использование в качестве рабочего тела, например, в магнитожидкостных уплотнениях, является диапазон рабочих температур. Диапазон температур эксплуатации МЖ обуславливается, с одной стороны, температурными характеристиками жидкостей-носителей, с другой, - энергиями адсорбционных взаимодействий молекул поверхностно-активных веществ с активными центрами на поверхности частиц дисперсной фазы.

Данная работа посвящена исследованию термостабильности магнитных жидкостей. При длительном воздействии высокой температуры в магнитных жидкостях могут протекать следующие процессы: десорбция молекул ПАВ с поверхности частиц дисперсной фазы с последующим объединением частиц в агрегаты и выпадением осадка; полимеризация как десорбированного поверхностно-активного вещества, так и жидкости-носителя; термоокислительная деструкция жидкости-носителя и другие. Все эти процессы приводят к существенному изменению вязкости магнитных жидкостей. Поэтому вязкость является той характеристикой, по динамике изменения которой можно делать вывод о возможности эксплуатации МЖ при той или иной температуре в течение длительного промежутка времени.

В качестве образцов исследования в работе использовались магнитные жидкости на основе кремнийорганических жидкостей, а также синтетических углеводородных масел. Исследование проводилось при температурах 120 и 150° С в течение не менее 1000 часов при каждой температуре. При этом через каждые 100 часов для каждого из образцов магнитных жидкостей измерялась пластическая вязкость. В ходе исследования было отмечено, что десорбции молекул ПАВ с поверхности частиц дисперсной фазы с последующим выпадением осадка не происходит ни для одного из образцов магнитных жидкостей, ни при одной из температур. Это подтверждают данные по плотности и вязкости магнитных жидкостей, которые для данного образца не изменяются в пределах погрешности (методика исследования описана в предыдущих тезисах «Метод определения коллоидальной стабильности магнитных жидкостей»). Термоиспытания также показали, что для МЖ на основе кремнийорганических жидкостей пластическая вязкость практически не изменяется при 150° С даже после 1000 часов термического воздействия, что позволяет использовать их в качестве рабочего тела в течение длительного времени при температуре эксплуатации как минимум 150° С. Для МЖ на основе синтетических углеводородных масел при 150° С наблюдается существенное увеличение вязкости, что связано с изменениями, происходящими в жидкости-носителе (полимеризация, термоокислительная деструкция и др.), тогда как при 120° С вязкость начинает незначительно увеличиваться после 300 часов термообработки.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛЛОИДАЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Арефьев И.М., Арефьева Т.А.

Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,
Россия, Иваново, 153003, ул. Рабфаковская, 34, *tatyana_arefyeva@mail.ru*

Магнитные жидкости (МЖ) представляют собой коллоидные системы однодоменных магнитных частиц (дисперсная фаза), диспергированных в жидкостях-носителях (дисперсионная среда). Сочетание свойств магнитного материала и жидкости с возможностью управления реологическими, теплофизическими и оптическими характеристиками магнитным полем, не встречающееся в известных природных материалах, открыло широкие перспективы для создания технических устройств с магнитной жидкостью в качестве рабочего тела. Эффективность практического использования МЖ оценивается по достижению основных технических характеристик: намагниченность насыщения, вязкость, плотность, диапазон рабочих температур и др. Однако главным критерием качества магнитной жидкости и возможности ее применения является коллоидальная стабильность МЖ. Прежде чем испытывать магнитные жидкости на стендах, моделирующих реальные условия их эксплуатации в конкретных электромеханических устройствах, необходимо определить, являются ли МЖ стабильными во времени без воздействия со стороны внешних факторов.

С целью определения коллоидальной стабильности магнитных жидкостей нами используется так называемый метод замены несущей среды. В синтезированную магнитную жидкость, для которой предварительно измеряются плотность и пластическая вязкость, добавляется коагулянт. В результате частицы дисперсной фазы, стабилизированные поверхностно-активным веществом, выпадают в осадок. Смесь жидкости-носителя и коагулянта над осадком сливается, после чего осадок несколько раз промывается коагулянтом. После высушивания к осадку при перемешивании добавляется расчетное количество жидкости-носителя, что приводит к образованию магнитной жидкости, для которой вновь измеряются плотность и пластическая вязкость. Процедуру повторяют несколько раз. Если изменений плотности и пластической вязкости в пределах погрешности не наблюдается, синтезированная магнитная жидкость является стабильной, т. е. способной сохранять свои характеристики во времени при отсутствии внешнего воздействия, и готова к соответствующим испытаниям на стендах.

Метод замены несущей среды сравнительно прост, но весьма эффективен. При синтезе магнитной жидкости одной из ключевых стадий является стабилизация частиц дисперсной фазы поверхностно-активным веществом. Процесс является тонким и специфичным. Не исключено, что при синтезе МЖ стабилизация пройдет не полностью. Не достаточно большой окажется энергия адсорбционного взаимодействия молекул ПАВ с активными центрами на поверхности адсорбента, не стопроцентным будет покрытие слоем стабилизатора поверхности частиц дисперсной фазы и т.д. В этом случае при добавлении коагулянта к магнитной жидкости инициируется процесс десорбции (частичной или полной) молекул ПАВ с поверхности частиц дисперсной фазы. Как результат, в осадок выпадают частицы дисперсной фазы, частично или полностью лишенные защитных оболочек, а поверхностно-активное вещество удаляется вместе со сливаемой смесью. При добавлении расчетного количества жидкости-носителя магнитная жидкость либо не «завязывается» вовсе, либо образуется нестабильная МЖ, расслаивающаяся через несколько часов или дней.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Артемкина Ю.М., Щербakov В.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, Москва, 125047, Миусская пл., 9, *shcherb@muctr.ru*

В интервале температур 15–90° С измерена удельная электропроводность (ЭП) концентрированных водных растворов винной и щавелевой кислоты. При повышении концентрации растворов этих кислот их удельная электропроводность κ проходит через максимум. В работе также проанализированы литературные данные по температурной и концентрационной зависимостям удельной ЭП водных растворов муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, хлоруксусной, дихлоруксусной, трихлоруксусной кислот, а также водного раствора аммиака. Для обобщения данных зависимостей удельной ЭП водных растворов ассоциированных электролитов были использованы величины приведенной ЭП, равной отношению ЭП к максимальному её значению при данной температуре (κ/κ_{\max}), и приведенной концентрации – отношения концентрации раствора к её значению, соответствующему максимальной при данной температуре величине удельной ЭП (C/C_{\max}).

Установлено, что в широком интервале температур и концентраций на единую кривую в координатах $\kappa/\kappa_{\max} - C/C_{\max}$ укладываются величины приведенной ЭП для всех вышеупомянутых водных растворов ассоциированных электролитов (более 600 значений κ/κ_{\max}), рис. Существование установленной закономерности означает, что величины κ_{\max} и C_{\max} являются важными параметрами, определяющими концентрационную и температурную зависимости удельной ЭП растворов ассоциированных электролитов.

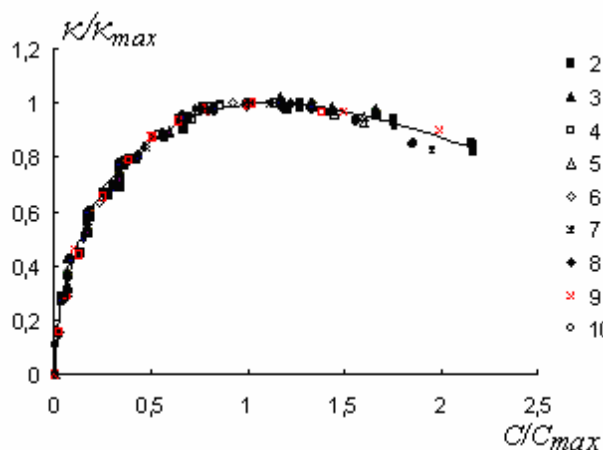


Рис. Зависимость приведенной ЭП водных растворов муравьиной (1), уксусной (2), пропионовой (3), щавелевой (4), винной (5), хлоруксусной (6), дихлоруксусной (7), трихлоруксусной (8), масляной (9) кислот и раствора аммиака (10) от приведенной концентрации.

В исследованном интервале температур и концентраций удельная ЭП водных растворов ассоциированных электролитов κ при повышении температуры возрастает прямо пропорционально значению максимальной ЭП κ_{\max} . Рассматриваемые зависимости описываются выражением:

$$\kappa_{\max} = K \kappa_{\max},$$

в котором K – коэффициент ($K \leq 1$), показывающий, какую долю от максимально возможной составляет удельная ЭП раствора при данной концентрации.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ИХ РАСТВОРОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Артекина Ю.М.¹, Щербаков В.В.¹, Плешкова Н.В.², Седдон К.Р.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, Москва, 125047, Миусская пл., 9, shcherb@muctr.ru

²Королевский Университет Белфаста,
Северная Ирландия, Белфаст, nataplecha@mail.ru

В работе кондуктометрическим методом исследованы четыре ионных жидкости (ИЖ): 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}амид (ИЖ-I), 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметансульфонат (трифлат) (ИЖ-II), 1-октил-3-метилимидазолий трифлат (ИЖ-III) и 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}амид (ИЖ-IV). ИЖ-I и ИЖ-II содержат одинаковый катион 1-бутил-3-метилимидазолий. ИЖ-II и ИЖ-III, а также ИЖ-I и ИЖ-IV содержат одинаковые анионы, причем катион ИЖ-III имеет более длинный углеводородный радикал (октил), чем катион ИЖ-II (бутил), а катионы ИЖ-I и ИЖ-IV характеризуются близкими размерами. Подбор исследуемых ИЖ позволяет, таким образом, выяснить влияние природы и размера ионов ИЖ на свойства изучаемых ионных жидкостей.

Удельная электропроводность (ЭП) κ исследованных ионных жидкостей повышается с ростом температуры во всем изученном её интервале (20 – 210°C). Максимум на зависимости $\kappa = f(t)$ не обнаружен в пробных экспериментах при повышении температуры вплоть до 250° С. При данной температуре значения удельной ЭП содержащих одинаковый катион 1-бутил-3-метилимидазолий ИЖ-I и ИЖ-II близки во всем исследованном интервале температур. Удельная ЭП ИЖ-III в 3–5 раза ниже проводимости ИЖ-I, ИЖ-II и ИЖ-IV. Этот факт объясняется тем, что октильная цепь длиннее бутильной. Электропроводность ИЖ-IV, содержащей катион 1-бутил-3-метилпиридиний, ниже, чем ИЖ-I и ИЖ-II, содержащих катион 1-бутил-3-метилимидазолий, что может быть связано с большей ассоциацией ионов в ИЖ-IV. Таким образом, удельная ЭП исследованных ИЖ определяется, в основном, природой катиона и в меньшей степени зависит от строения аниона. Энергия активации удельной ЭП исследованных ИЖ уменьшается при повышении температуры во всем исследованном её интервале.

На основании результатов измерений ЭП разбавленных растворов методом Ли-Уитона в работе рассчитаны термодинамические параметры ассоциации ИЖ в ацетонитриле (АН). Константа ассоциации увеличивается, а энергия Гиббса ассоциации уменьшается при повышении температуры. Этот факт согласуется с классическими электростатическими представлениями, поскольку при возрастании температуры уменьшается диэлектрическая проницаемость растворителя, что приводит к усилению межионного взаимодействия. Энтальпия и энтропия ассоциации ИЖ положительны, причем в пределах погрешности расчета значение ΔS° ассоциации не зависит от температуры. Для всех исследованных ионных жидкостей $T\Delta S^\circ > \Delta H^\circ$, т. е. увеличение величины $T\Delta S^\circ$ при повышении температуры определяет снижение при нагревании энергии Гиббса ассоциации. Показано, что в разбавленных ацетонитрильных растворах исследуемые ионные жидкости являются слабо ассоциированными электролитами.

Удельная ЭП концентрированных растворов ИЖ в АН при повышении содержания ИЖ проходит через максимум. В ацетонитрильных растворах сохраняется последовательность изменения максимальной удельной ЭП (κ_{\max}), характерная для ЭП чистых ИЖ: $\kappa_{\max}(\text{ИЖ-I}) > \kappa_{\max}(\text{ИЖ-II}) > \kappa_{\max}(\text{ИЖ-IV}) > \kappa_{\max}(\text{ИЖ-III})$.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Ахмедов М.А., Омарова К.О., Хибиев Х.С., Хидиров Ш.Ш.

Дагестанский государственный университет,
Россия, Махачкала, ул. М. Гаджиева 43 а, *hidirlas@mail.ru*

Диметилсульфоксид (ДМСО) выделяют из сернистых и высокосернистых нефтей и нефтепродуктов в промышленном масштабе. ДМСО широко используется в качестве растворителя, а также для приготовления лекарственных веществ, ядохимикатов. ДМСО, обладая высокой диэлектрической постоянной (47), хорошо смешивается с водой, в нем растворяются многие неорганические соединения, растворимые в воде и органические соединения. Диметилсульфоксид обладает хорошими качествами растворителя, используемого при электролизе для получения устойчивой электрохимической среды.

Электроокисление ДМСО на платиновом электроде начинается при потенциалах адсорбции кислорода [1, 2], в то время как электровосстановление происходит при высоких катодных потенциалах (-2,5 В). Изучение электровосстановления диметилсульфоксида представляет не только теоретический, но и практический интерес в связи с возможностью синтеза различных ценных тиосоединений.

В связи с этим, в настоящей работе нами изучено электрохимическое восстановление ДМСО на стеклоуглероде в водных растворах с кислой, нейтральной и щелочной средами.

Измерения проводились с использованием потенциостата-гальваностата IPC-PRO MF в трехэлектродной ячейке с разделением катодного и анодного отделений катионитовой мембраной МК-40, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Обработка потенциостатических измерений проводилось при помощи программного обеспечения «Intelligent Potentiostatic Control IPC -2000».

В кислой среде электровосстановление ДМСО начинается при потенциале -1,0 В, в нейтральной – 1,3 В, а в щелочной среде он составляет - 1,7 В. Во всех средах четко выявляется область выделения водорода, предшествующая области восстановления ДМСО. В переходной области во всех случаях наблюдается резкий скачок тока, более выраженный в нейтральной и щелочной средах. В кислой среде наблюдается плавный переход от водородной области к области восстановления ДМСО, а в нейтральной и щелочной средах после переходной области наблюдается еще область, обусловленная предельным диффузионным током. Такой различный характер электровосстановления ДМСО в зависимости от среды проявляется участием в процессе доноров протонов.

Таким образом, по результатам поляризационных измерений и анализов продукта электровосстановления можно сделать заключение, что препаративный синтез диметилсульфида на стеклоуглероде осуществим с невысоким перенапряжением в кислой среде водных растворов ДМСО.

1. Омарова К.О., Хибиев Х.С., Хидиров Ш.Ш.. Электроокисление меркаптановой серы в бензине. // Материалы Всеросс. Конференции «Современные проблемы химии нефтехимии: наука, образование, производство, экология». Махачкала, ДГТУ.
2. Осадченко И.М., Томилов А.П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. №6. С. 740.

СОВМЕЩЕНИЕ АНОДНОГО И КАТОДНОГО ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Ахмедов Ш.В., Хибиев Х.С., Хидиров Ш.Ш.

Дагестанский государственный университет,
Россия, Махачкала, ул. М. Гаджиева 43 а, *shih5@yandex.ru*

В настоящей работе рассматривается проблема получения нанопорошков оксидов металлов, используемых для синтеза сверхпроводящих материалов - сложных оксидных составов [1]. Синтез оксидов металлов проводят различными химическими и электрохимическими методами. При этом используют как неорганические соли металлов, так и комплексные соединения их с органическими веществами. И в том, и в другом случае особое внимание уделяется чистоте используемых реактивов и веществ.

Известно, что нанопорошки металлов высокой дисперсности получают электрохимически на твердых катодных материалах [2]. При этом возникает проблема защиты получающегося дисперсного порошка металла от окисления. В процессе электролиза требуется соблюдение определенных условий для поддержания высокой плотности тока и низкой концентрации электролита, а также исключение загрязнения конечного продукта примесями, образующимися в катодном пространстве (гидроксиды и основные соли).

Все эти недостатки можно исключить и использовать их при синтезе нанопорошков оксидов металлов. С учетом всех условий, при которых получают дисперсные порошки металлов, нами рассматривается электролиз, при котором создается возможность получения дисперсных оксидов металлов, как в анодном пространстве электролизера, так и на катоде. Для этого проводился электролиз в диафрагменном электролизере с использованием катионитовой и анионитовой мембран. В качестве электродов брали различные металлы (медь, цинк и др.) высокой чистоты, а составы растворов электролитов анодного и катодного отделений подбирались таким образом, чтобы в анодном отделении образовалось комплексное соединение соответствующего металла, а на катоде выделялся его высокодисперсный порошок. Результаты исследования, проведенные с использованием различных электродных материалов, показали, что путем регулирования плотности токов электродов, концентрации и температуры электролитов, можно получить порошки оксидов металлов разной дисперсности.

1. Беднорц И.Г., Мюллер К.А. // Успехи физических наук. 1988. Т. 156. С. 323.
2. Морохов И.Д., Трусев Л.И., Петрунин В.Ф. // Успехи физ. наук. 1981. Т. 133. С. 653-692.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ В СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Бабаева М.А., Гасанова Ф.Г.

Дагестанский государственный университет,
Россия, Махачкала, ул. М. Гаджиева 43 а, *fatimagasanova@mail.ru*

Свинец относится к числу важнейших в техническом отношении металлов, занимая по объему промышленного производства четвертое место в группе цветных металлов после алюминия, меди и цинка. Ужесточающиеся во всех странах требования по охране окружающей среды предусматривают обязательную переработку аккумуляторного лома и прочих видов вторичного свинецсодержащего сырья. Ограниченность сырьевых запасов свинца также ведет к тому, что доля вторичного свинца в общем балансе его производства постоянно растет, достигая в промышленно развитых странах 50 - 60%.

Для исследования возможности использования малеинового электролита для утилизации свинца из лома отработанных свинцовых аккумуляторов были изучены электродные реакции, происходящие в свинецсодержащих водных системах.

Исследована кинетика анодного растворения свинцовых решеток и катодного восстановления свинца путем снятия вольтамперных кривых на потенциостате П-5827М. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, все потенциалы приведены относительно него. Поляризующий электрод сделан из платины, рабочий – из свинца.

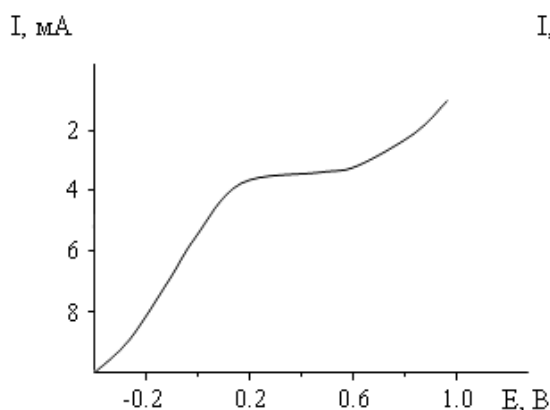


Рис. 1. Вольтамперная кривая анодного растворения свинца.

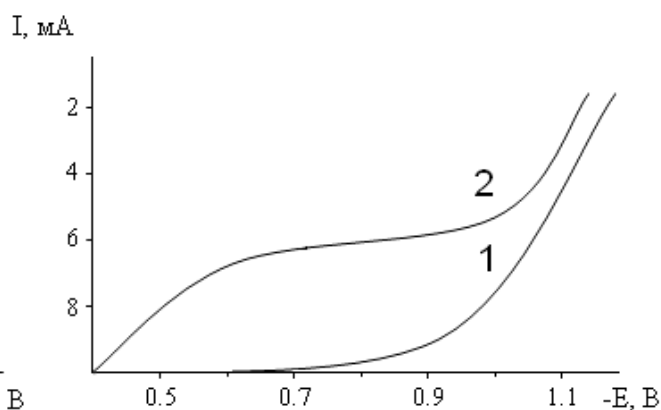


Рис. 2. Катодная вольтамперная кривая $C_{Pb^{2+}}$, г/л 1 – 0; 2 – 25.

При снятии анодной потенциодинамической кривой в качестве электролита применялся раствор следующего состава: Pb^{2+} – 25 г/л, малеиновая кислота – 150г/л. На рис. 1 представлена вольтамперная кривая анодного растворения свинца. В области потенциалов от -0,4 до 0,1 В происходит активное растворение свинца; положительнее потенциала 0,1 В рост тока по мере увеличения потенциала прекращается. С потенциала 0,6 В - область подъема тока, возможно связанная с окислением свинца до Pb^{4+} .

Из катодной вольтамперной кривой (рис. 2) видно, что восстановление ионов свинца начинается при потенциале - 0,4 В. Из кривой, снятой без добавления ионов свинца, видно, что восстановление малеиновой кислоты не происходит, а идет только процесс выделения водорода. В растворе протекают следующие реакции

На аноде: $Pb^0 - 2e \rightarrow Pb^{2+}$

$Pb^0 - 4e \rightarrow Pb^{4+}$

На катоде: $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb^0$

$2H_2O + 2e \rightarrow OH^- + H_2\uparrow$

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СВИНЦА

Бабаева М.А., Гасанова Ф.Г., Алиев З.М.

Дагестанский государственный университет,
Россия, Махачкала, ул. М. Гаджиева 43 а, fatimagasanova@mail.ru

Рециркуляция металлов и материалов является одним из путей, позволяющих снизить роль сырьевого фактора в экономике, стабилизировать потребление ресурсов. Основным и наиболее сложным источником для переработки вторичного свинца, являются отработанные свинцовые аккумуляторы. В настоящее время главное требование к возможным технологическим схемам производства вторичного свинца – максимальная экологическая безопасность при минимальных капиталовложениях. В связи с этим нами изучены процессы извлечения свинца в водном растворе малеиновой кислоты.

С целью снижения энергетических затрат при получении свинца была установлена электропроводность водных растворов малеиновой кислоты. Полученные данные представлены на рисунке. Максимальная электропроводность раствора наблюдается при концентрации малеиновой кислоты 100-200 г/л. При осаждении свинца электролизом были использованы растворы малеиновой кислоты концентрацией 100-150 г/л.

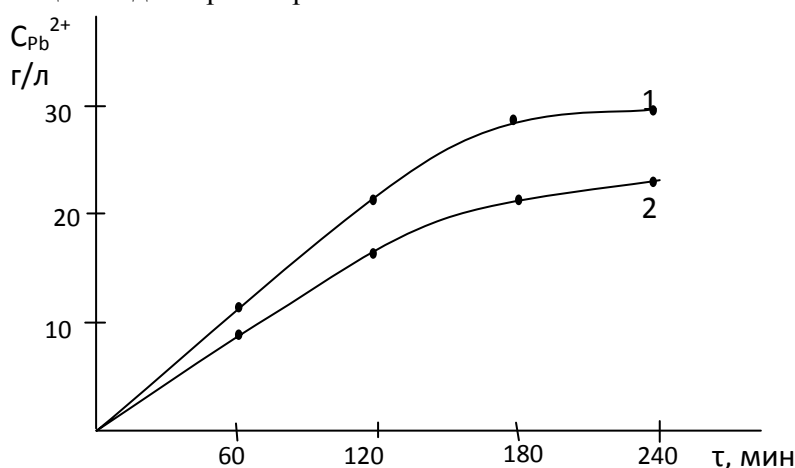


Рис. Влияние времени на процесс выщелачивания,
C_{C4H4O4} = 100 г/л, m = 10г, 1 - положительной пластины,
2 - отрицательной.

Таблица 1.
Зависимость выхода по току свинца от плотности тока
(Q = 0,48 А·ч, C_{Pb} = 20 г/л, C_{C4H4O4} = 100 г/л).

i, мА/см ²	m _{теор} , Г	m _{практ} , Г	Выход по току, %
5	1,8537	1,8258	98,5
8		1,8120	97,8
10		1,7926	96,7
15		1,7012	91,8
20		1,3751	74,2
25		0,9007	48,6

Для изучения влияния плотности тока на выход по току свинца электролиз проводился в растворе, содержащем 100 г/л малеиновой кислоты, 20 г/л ионов свинца. В качестве катода использовали пластинку из чистого свинца, в качестве анода – пластину отработанного аккумулятора. Интервал плотностей тока 5 - 30 мА/см². Массу выделившегося на катоде свинца определяли гравиметрически. Полученные

данные представлены в таблице 1.

При проведении электролиза при плотности тока 5 - 15 мА/см² выход по току свинца превышает 90%. Дальнейшее повышение плотности тока приводит к снижению выхода по току.

При низких плотностях тока идет процесс восстановления ионов свинца: $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb^0$

Увеличение плотности тока приводит к параллельному протеканию реакции восстановления свинца и выделения водорода: $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2\uparrow$.

Таким образом, плотность тока, соответствующая максимальному выходу по току свинца равна 5 - 15 мА/см².

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕЛЕНОВИСМУТИТОВ СВИНЦА И ИТТЕРБИЯ

Бабанлы М.Б., Гусейнов Ф.Н., Бабанлы К.Н., Махмудова М.А., Алиев З.С.

Бакинский государственный университет,
Азербайджан, Баку, AZ 1148, ул. З. Халилова, 23, *Babanly_mb@rambler.ru*

Метод электродвижущих сил (ЭДС) с большим успехом применяется для исследования термодинамических свойств металлических, полупроводниковых и др. систем. Подобные данные необходимы для оптимизации условий получения, обработки и эксплуатации соответствующих многокомпонентных материалов [1].

В данной работе представлены результаты исследования твердофазовых равновесий в системах $\text{PbSe}(\text{YbSe})\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ и термодинамических свойств селеновисмутитов Pb и Yb, являющихся перспективными соединениями для разработки термоэлектрических материалов [2].

Для проведения экспериментов были составлены концентрационные цепи типа
(-) $\text{MeSe (тв)} \mid \text{жидкий электролит, Me}^{2+(3+)} \mid \text{(Me-Bi-Se) (тв) (+)}$ (1)
(Me-Pb, Yb) и измерены их ЭДС в интервале температур 300-430K компенсационным методом. В качестве электролита использовали глицириновые растворы KCl с добавлением PbCl_2 или YbCl_3 . Правыми электродами служили равновесные сплавы исследуемых систем, а левыми электродами- моноселениды Pb и Yb. Методики составления цепей типа (1) и измерений ЭДС описаны в [1].

На основании полученных экспериментальных данных построены диаграммы твердофазовых равновесий указанных систем, на которых нашли отражение тройные соединения $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$, $\text{Pb}_5\text{Bi}_{12}\text{Se}_{23}$, $\text{Pb}_5\text{Bi}_{18}\text{Se}_{32}$, YbBiSe_3 , YbBi_4Se_7 и YbBi_2Se_4 . Из уравнений температурных зависимостей ЭДС вычислены парциальные термодинамические функции ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) $\text{PbSe}(\text{YbSe})$ в сплавах, из которых с использованием соответствующих литературных данных для PbSe, YbSe и Bi_2Se_3 рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии вышеуказанных тройных соединений (табл.).

Таблица.

Стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии селеновисмутитов свинца и иттербия.

Соединение	$-\Delta G_{\text{f},298}^0$	$-\Delta H_{\text{f},298}^0$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
	кДж/моль		
Pb ₅ Bi ₁₈ Se ₃₂	1939±54	1940±50	2736±62
Pb ₅ Bi ₁₂ Se ₂₃	1500±45	1500±40	2005±60
Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄	1027±39	1028±38	1268±46
YbBiSe ₃	496, 0±2,6	503,3±4,3	214±12
YbBi ₄ Se ₇	668,9±8,7	679,8±9,0	551±14
YbBi ₂ Se ₄	524,7±4,6	533,9±5,7	311±11

1. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. - ИЦК «Академкнига», 2003. 334 с.

2. Шевельков А.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. №1. С. 3-21.

МЕТОД ЭДС С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ

Бабанлы Н.Б., Салимов З.Э., Мирзоева Р.Дж., Шыхыев Ю.М., Бабанлы М.Б.

Бакинский государственный университет,
Азербайджан, Баку, AZ 1148, ул. З. Халилова, 23, babanly_mb@rambler.ru

Метод ЭДС является одним из широко применяемых экспериментальных методов электрохимии. Однако, использование классического варианта этого метода с жидким электролитом имеет ограничения, связанные с протеканием ряда побочных процессов.

Один из эффективных путей расширения возможностей метода ЭДС связан с использованием твердых катионпроводящих электролитов.

Преимущество твердых электролитов по сравнению с жидкими заключается в том, что в них проводимость осуществляется посредством ионов одного элемента, причем строго определенного заряда. Это, во-первых, обеспечивает постоянство и устойчивость заряда потенциалообразующего иона, находящегося в равновесии с электродами концентрационной цепи, во-вторых, твердый электролит, селективно пропуская только ионы одного типа, играет роль своеобразной мембраны, разделяющей два электродных пространства и тем самым предотвращает многие побочные процессы, связанные с взаимодействием между электролитом и электродами, а также через электролит – между электродами [1, 2].

В работе рассмотрена возможность применения твердого суперионного проводника $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ в качестве электролита для термодинамического исследования трехкомпонентных халькогенидов на основе меди методом ЭДС и приводятся результаты для систем $\text{Cu-B}^{\text{III}}\text{-C}^{\text{VI}}$ (B^{III} - In, Tl; C^{VI} - Se, Te).

Нами составлены концентрационные цепи типа



Правыми электродами служили равновесные сплавы из различных фазовых областей вышеуказанных систем. ЭДС измеряли компенсационным методом в интервале температур 300-430 К.

Результаты исследований показали воспроизводимость и высокую чувствительность значений ЭДС цепей типа (1) и рассчитанных на их основе парциальных термодинамических функции (ПТФ) меди к изменениям фазового состояния сплавов в зависимости от состава, что позволило использовать эти концентрационные зависимости ЭДС для установления границ раздела фазовых областей и построить изотермические сечения фазовых диаграмм.

ПТФ меди в гетерогенных областях являются термодинамическими функциями определенных реакций потенциалообразования, установленных нами с помощью фазовых диаграмм. На основании уравнений этих с использованием соответствующих термодинамических характеристик некоторых граничных бинарных соединений вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии соединений: $\text{CuIn}_3\text{C}_3^{\text{VI}}$, $\text{CuInC}_2^{\text{VI}}$, $\text{CuTlC}_2^{\text{VI}}$, $\text{Cu}_2\text{TlC}_2^{\text{VI}}$, $\text{Cu}_3\text{TlC}_2^{\text{VI}}$, CuTlSe и CuTl_4Te_3

1. Иванов-Шниц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1 - СПб.: Изд.С.-Петербург. ун-та, 2000. 616 с.
2. Бабанлы М.Б., Машадиева Л.Ф., Велиева Г.М., Имамалиева С.З., Шыхыев Ю.М. // Электрохимия. 2009. Т. 45. №4. С. 424-430.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ МНОГОКАНАЛЬНОГО РАЗРЯДА В ПРОЦЕССЕ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ

Багаутдинова Л.Н., Гайсин Ал.Ф., Мастюков Ш.Ч.

Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева,
Россия, Казань, 420111, ул. К. Маркса, 10, lilup@bk.ru

В данной работе была поставлена задача экспериментально исследовать оптимальные режимы обработки (очистки и полировки) нержавеющей стали в неагрессивном электролите в процессе горения многоканального разряда (МР). Для решения этой задачи проводились эксперименты в 1% и 15% хлориде натрия с образцом из стали марки 12Х19Г9НД в качестве анода. Были сняты вольтамперные характеристики.

На рисунке 1 представлены вольтамперные характеристики для 1% и 15% растворов NaCl в технической воде. Для 1%-ного раствора (кривая 1) разряд начинает гореть при $U=125$ В. В 15%- ном растворе электролита (кривая 2) разряд непрерывно горит при напряжении $U=100$ В. Как видно из рис. 1, кривая 2 (15 % раствор) лежит в области больших токов ($I=50-80$ А), по сравнению с кривой 1 ($I=10-35$ А). В ходе исследований установлено, что в растворах хлорида натрия не происходит полировки поверхности стали марки 12Х19Г9НД. Для снятия окисной пленки оптимальным режимом является 5 режим в 1%-ном растворе электролита (минимальные энергозатраты и небольшой расход NaCl). Полировка поверхности в растворе хлорида натрия отмечена при смене полярности, но возникают трудности с регуляцией параметров, так как процесс в данном случае является термодинамически неустойчивым.

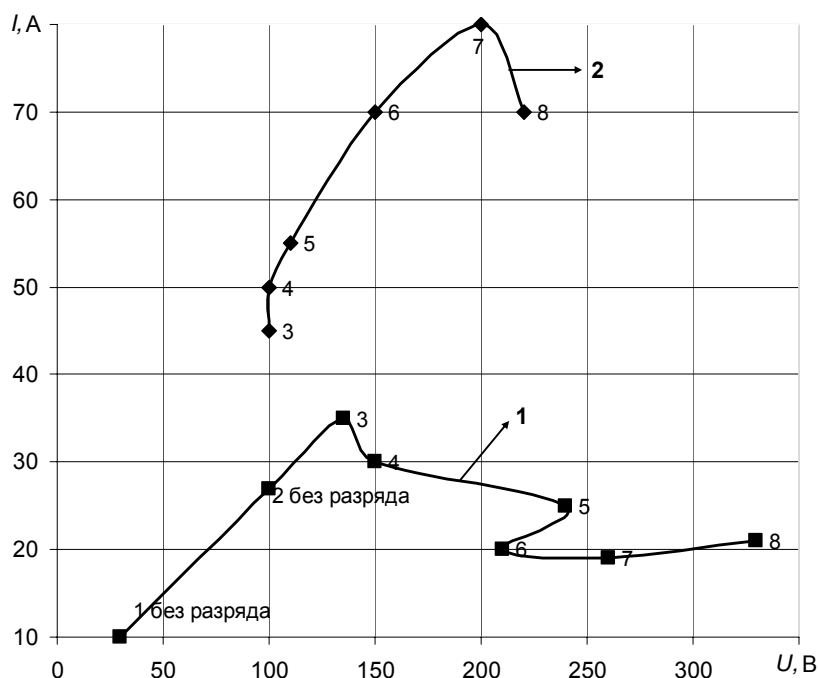


Рис. 1. ВАХ многоканального разряда между раствором NaCl в технической воде (катод) и анодом (нержавеющая сталь марки 12Х19Г9НД) для различных концентраций электролита: 1- 1 % раствор; 2- 15 % раствор.

СОСТОЯНИЕ РАЗРАБОТОК ПО ТВЕРДООКСИДНЫМ ТОПЛИВНЫМ ЭЛЕМЕНТАМ НА УКРАИНЕ

Баклан В.Ю.¹, [Мако́рдей Ф.В.¹], Щадных Н.М.¹, Васильев О.Д.²

¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
Украина, Одесса, 65082, ул. Дворянская, 2

²Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины,
Украина, Киев, 03680, ул. Крижановского, 3,
v_baklan@ukr.net; v_baklan@mail.ru

Проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов (ПНИЛ ТЭ), основанная в 1962 году известным ученым в области топливных элементов д.т.н., профессором Давтяном Оганесом Карапетовичем, является одной из ведущих организаций на Украине по разработке, изучению и внедрению в производство новых химических источников тока (ХИТ). К ним относятся ТЭ, полутопливные элементы системы металл-воздух и аккумуляторы. Созданы низко- и среднетемпературные водородно-кислородные топливные элементы мощностью 100-1000 ватт, цинк-и алюминий воздушные ХИТ [1].

В последнее время в ПНИЛ ТЭ совместно с профессором Васильевым А.Д. из Института проблем материаловедения НАН Украины ведутся интенсивные исследования по твердооксидным топливным элементам (ТОТЭ – SOFC), работающим при температурах 750-1000° С. Подобные источники тока интересны тем, что в качестве топлива пригодны не только водород, но и продукты риформинга газовых и жидких углеводородных топлив, продукты технической деятельности человека, отходы промышленного производства и сельского хозяйства. Это является перспективной технологией высокоэффективной, экологически чистой энергетики.

Электролитом служит двуоксид циркония, легированный 10% оксидом скандия и 1% оксидом церия ($10\text{Sc}1\text{CeSZ}$), который имеет высокую стабильность и ионную проводимость. Для вышеназванных электролитов использовали анод – NiO-ZrO_2 , так как практика показывает, что для долгосрочного срока службы ТОТЭ необходимо использовать анод, содержащий никель, чтобы в процессе рабочего режима проходило его восстановление в атмосфере топлива, а в качестве катода использовали перовскит лантана, стронция и марганца – $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$.

Полученные порошки функциональных материалов: твердого электролита, катода и анода, используются для формирования ТОТЭ с помощью современных методов, таких как электронно-пламенное напыление, трафаретное печатание. Была изготовлена серия ТОТЭ из электродов диаметром 40 мм, из которых была собрана 5-элементная переносная батарея, вырабатывающая электричество из природного газа пропана и кислорода воздуха. При 800° С и 3,5 В получили плотность тока 250 мА/см².

Работы направлены на внедрение батарей ТОТЭ в экономику Украины, где есть залежи циркония и скандия, для сохранения энергетических ресурсов, улучшения состояния окружающей среды и обеспечения энергетической безопасности страны.

1. Baklan V.Yu., Uminsky M.V., Kolesnikova I.P. The state of fuel cells and its development in Ukraine. In: Fuel Cells Technologies: State and Perspectives. NATO Science. Series, 11. Mathematics, Physics and Chemistry. V. 22, Springer, Dodrecht, the Netherlands, 2005. P. 181-185.

АДСОРБЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ РАСТВОРОВ НА ПОЛЯРНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Балмасова О.В.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1, ovb@isc-ras.ru

В научных исследованиях особое значение уделяется изучению адсорбционных процессов при синтезе различных магнитных коллоидов, в том числе ферритов переходных металлов, которые широко применяются в магнитных охлаждающих системах, в магнитных транспортерах лекарств, а также традиционно используются в производстве магнитных жидкостей.

Целью данной работы явилось исследование влияния природы ПАВ и растворителей на процессы адсорбции, происходящие на поверхностях ферритов железа, марганца и меди. В качестве ПАВ в работе были выбраны олеиновая, линолевая и линоленовая кислоты, а в качестве растворителей использовали циклогексан, гептан и четыреххлористый углерод.

Адсорбцию кислот из данных растворителей на поверхности ферритов проводили при помощи адсорбционной ячейки с дозированием исходного раствора кислоты в данном растворителе в суспензию феррит – растворитель при температуре 298.15К. Десорбцию проводили в той же адсорбционной ячейке непосредственно после завершения процесса адсорбции.

Равновесные концентрации жирных кислот определяли ИК-спектроскопическим методом, по экспериментальным данным строили изотермы адсорбции-десорбции. Для описания изотерм адсорбции жирных кислот использовали теорию объемного заполнения микропор, на основании которой были рассчитаны величины предельной адсорбции, характеристическая энергия и объем пористого пространства.

Определено, что в области низких равновесных концентраций процесс адсорбции для всех систем происходит по механизму объемного заполнения пористого пространства ферритов сорбционными растворами, при более высоких концентрациях протекает процесс конденсации адсорбционных растворов в мезопорах и на внешней поверхности частиц ферритов железа, марганца и меди.

Для магнетита и ферритов марганца и меди на изотермах наблюдается перегиб, который связан с изменением ориентации адсорбируемых молекул на поверхности. Показано, что под воздействием ПАВ происходит деформация поверхности, идет разрушение агрегатов ферритов с образованием коллоидного раствора. В результате исследований показано, что влияние растворителя наиболее сильно проявляется при адсорбции олеиновой кислоты и уменьшается с ростом числа двойных связей в молекуле жирной кислоты. На основании параметров изотерм адсорбции было показано, что исследуемые жирные кислоты по убыванию адсорбирующей способности можно расположить в ряд: олеиновая, линолевая и линоленовая.

Изотермы десорбции для всех систем имеют петлю гистерезиса. Из полученных данных следует, что гистерезис связан с конденсацией растворов адсорбата в транспортных порах и на внешней поверхности частиц твердой фазы в области высоких равновесных концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН и Гранта Президента РФ № МК-1850.2007.3.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ КАРБОНАТ-ИОНА В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Барбин Н.М.

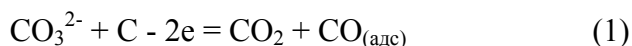
Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России,
Россия, Екатеринбург, 620062, ул. Мира 22, *NMBarbin@uralweb.ru*

Для электрохимического получения и рафинирования цветных и редких металлов в качестве расплава-растворителя используют эквимольную смесь NaCl и KCl. Карбонатный ион является одной из распространенных примесей в хлоридном расплаве.

В данной работе проведены вольтамперные измерения на стеклоуглеродном электроде в эквимольном расплаве NaCl-KCl с добавками 0,1-0,5 мол.% Na₂CO₃ в атмосфере CO₂. В силу низкой константы равновесия реакции Na₂CO₃ = Na₂O + CO₂ в расплавленном электролите будут присутствовать фактически лишь карбонатные ионы. Карбонатные формы в солевом расплаве представлены Na₂CO₃, а также K₂CO₃, как результат обменной реакции Na₂CO₃ + 2KCl = K₂CO₃ + 2NaCl (N(K₂CO₃)/N(Na₂CO₃) = 0,03).

Разряд карбонатных ионов проявляется в наличии пика тока и слабовыраженного предпика. Введение в расплав небольших добавок карбоната натрия вело к росту наблюдаемых пиков и не вызывало появления дополнительных.

Анодный процесс на стеклоуглеродном электроде можно представить как последовательно протекающие реакции



Первая реакция соответствует процессу электрохимической адсорбции. Вторая реакция контролируется скоростью переноса заряда

Для этой реакции получены уравнения:

$$dE_p/d\lg v = 2,3RT/2\beta nF \quad (3)$$

$$E_p - E_{p/2} = 1,857RT/\beta nF \quad (4)$$

$$i_p = 0,227nFCK_a \exp \left[\frac{\beta nF}{RT} (E_p - E_i) \right] \quad (5)$$

С их помощью определены кинетические параметры реакции (2).

1. Барбин Н.М. Теоретические основы необратимого электродного процесса, протекающего на неиндифферентном аноде. // I Междунар. Научн. Конф. Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. Тез. докл. Плес. 2008. С.61.

КОРРОЗИЯ ЛИТИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ АДР

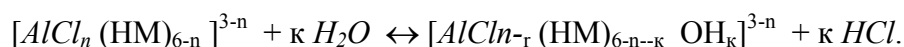
Бахвалов В.Г., Сухова Г.И.

Сибирский государственный технологический университет,
Россия, Красноярск, 660049, пр. Мира, 82

В работе изучено влияние воды на механизм процессов на поверхности металлического лития. Показано, что зависимость скорости коррозии подчиняется параболической закономерности и линейна в координатах $\lg \Delta G = -a + b \lg \tau$ и зависит от концентрации воды в растворе на основе АДР. Процесс ограничен диффузионным контролем ионно-электронного переноса через достаточно толстую (до 1000 Å) полупроводниковую пленку. Энергия активации процесса составляет ~ 20 кДж/моль. Зависимость скорости коррозии от концентрации воды в растворе НМ- $LiAlCl_4$ носит достаточно сложный характер. При концентрации воды $1,5 \cdot 10^{-2}$ вес. % на коррозионной кривой обнаружен четко выраженный минимум, положение которого со временем не изменяется, но глубина впадины постепенно уменьшается. Показано, что коэффициент a в параболической зависимости линейно уменьшается в координатах $\lg K - \lg C_{H_2O}$, при этом при $C = 1,5 \cdot 10^{-2}$ вес.% имеется минимум, а значение коэффициента b линейно увеличивается в координатах $\lg K_{кор} - \lg C_{H_2O}$ без отклонений в исследуемом интервале концентраций воды ($b = 1,22 + 0,37 \lg C_{H_2O}$).

Можно полагать, что значение коэффициента “ a ” определяется механизмом процесса формирования первичного поверхностного слоя на литии. Происходит переформирование слоя, образованного в воздушной атмосфере, на слой, формирующийся в растворе. Время процесса не превышает 6 часов.

Зависимость концентрации воды от времени хранения образцов в растворе НМ - $LiAlCl_4$ с литием и без него в герметичных ампулах носит сложный характер. Концентрация ее постепенно растет, причем по синусоидальной зависимости. При этом явной “выработки” воды литием нет. Кулонометрический анализ с реактивом Фишера подтверждает данный факт. Спектральные и хроматографические данные в совокупности позволили установить, что главным коррозионным агентом является растворитель. Появление соляной кислоты после разгерметизации ампул в инертной атмосфере с раствором позволило предположить, что изменение концентрации воды в растворе НМ - $LiAlCl_4$ происходит за счет гидролиза катиона октаэдрического комплекса



Таким образом, при погружении лития в раствор на уже сформированной в атмосфере бокса поверхности его начинается перестройка состава пленки. Вода принимает участие в процессе, на начальном этапе замедляя его. После перестройки, продолжающейся менее 6 часов, на образовавшемся слое начинается вторичный процесс. Теперь вода играет роль активного активатора коррозии, не являясь главным коррозионным агентом. Её роль, вероятно, сводится к разрыхлению осадка. С увеличением концентрации воды скорость коррозии растет по параболическому закону. При содержании воды в интервале $C_{H_2O} = \sim 1-2 \cdot 10^{-2}$ вес.% происходит резкое торможение процесса коррозии. При такой влажности на литии формируется более плотная защитная пленка, затрудняющая перенос коррозионного агента через неё.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ МИЦЕЛЛ ИОНОГЕННЫХ ПАВ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Белевцова Т.В., Бондарев Н.В.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Украина, Харьков, *bondarev_n@rambler.ru*

Рассмотрены электрохимические аспекты кислотно-основных равновесий в мицеллярных растворах ионогенных ПАВ в присутствии слабых электролитов (карбоновые кислоты, индикаторы). Дана термодинамическая интерпретация кажущейся константы диссоциации слабого электролита (индикатора) в микрогетерогенных растворах.

Цель работы – разработка методологических основ управления критической концентрацией мицеллообразования введением в раствор ионогенных ПАВ слабых электролитов. В рамках электрохимических представлений об адсорбционно-нейтрализационном механизме образования двойного электрического слоя (ДЭС) мицелл ионогенных ПАВ [1] в микрогетерогенных растворах в присутствии карбоновых кислот получены два уравнения для Гальвани-потенциала границы раздела псевдофаза ионогенных ПАВ / водный раствор ПАВ и карбоновой кислоты (муравьиной, уксусной, бензойной):

– для катионных ПАВ:

$$\Delta_w^m \varphi = -\frac{2.303RT}{F} \left(\lg \gamma_{o, H^+} + \lg \frac{[HA]^m \gamma_{HA}^{*,m}}{[HA]^w \gamma_{HA}^{*,w}} - \lg \frac{[A^-]^m \gamma_{A^-}^{*,m}}{[A^-]^w \gamma_{A^-}^{*,w}} \right)$$

– для анионных ПАВ:

$$\Delta_w^m \varphi = \frac{2.303RT}{F} \left(\lg \gamma_{o, A^-} + \lg \frac{[HA]^m \gamma_{HA}^{*,m}}{[HA]^w \gamma_{HA}^{*,w}} - \lg \frac{[H^+]^m \gamma_{H^+}^{*,m}}{[H^+]^w \gamma_{H^+}^{*,w}} \right).$$

Проведена верификация уравнений на примере модельных мицелл ионогенных ПАВ, в которых стандартное состояние для протонов и анионов принято идентичным их стандартному состоянию в водно-органических растворителях (вода-метанол, вода-этиленгликоль, вода-диоксан). Коэффициент распределения карбоновой кислоты между псевдофазой и водным раствором варьировали от 0,001 до 10. Термодинамический критерий самопроизвольного образования ДЭС мицелл ионогенных ПАВ по адсорбционно-нейтрализационному механизму в присутствии карбоновых кислот отвечал условию $\Delta G_{эл,i} = -z_i F \Delta_w^m \varphi < 0$ [2].

Показана возможность использования водно-органических растворителей в качестве моделей стандартного состояния ионов для водоподобных анионоактивных ПАВ (ДП > 40) и для органоподобных катионоактивных ПАВ (ДП < 40). Проанализировано влияние эффектов среды на энергию Гиббса образования ДЭС в растворах ионогенных ПАВ. Показано, что варьирование начальной концентрации кислот в растворах ионогенных ПАВ практически не влияет на межфазный потенциал. С увеличением ионной силы водного раствора Гальвани-потенциал растет.

1. Bondarev N.V. // Book of abstracts International conference "Modern Physical Chemistry for advanced materials (MPS'07)" Kharkiv, Ukraine. –2007. P.169-171.
2. Bondarev N.V. // Abstracts X International conference on the problems of solvation and complex formation in solutions. Suzdal, Russia. –2007. V. I. 1 S. P. 68-69.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ СЕРОВОДОРОДА С ФУРАНОМ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Хохлов В.А.

Астраханский государственный технический университет,
Россия, Астрахань, 414025, ул. Татищева, 16, berberova@astu.org

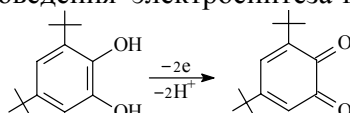
Круг известных к настоящему времени реакций, активируемых электрохимическим переносом электрона, достаточно широк, и включает в себя как чисто органические, так и металлоорганические реакции. Способ инициирования реакций электрическим током не требует использования дополнительных реагентов, что обуславливает его преимущества, связанные с проблемами экологии. В связи с этим электрохимический синтез и, особенно, электрокатализ органических реакций достаточно широко применяются в последнее время.

В работе изучено электрохимическое инициирование реакций H_2S с фураном в CH_3CN и CH_2Cl_2 , которое состоит в первоначальном переносе электрона с молекулы реагента и фрагментации катион-радикала с образованием протона и HS^\cdot .

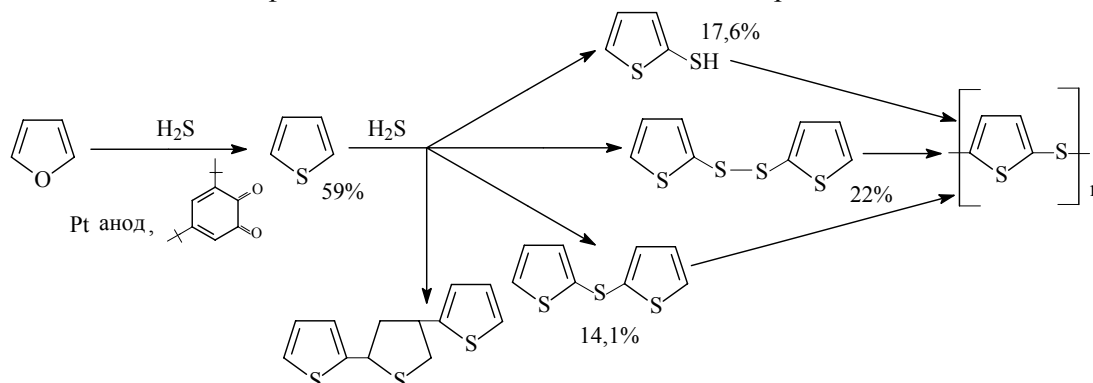
Электролиз смеси (H_2S +фуран) при потенциале окисления реагента (2 ч) приводит к образованию тиафена (34%), 2-тиофентиола (13%) и олиготиафенов. Рециклизация фурана в тиафен начинается со стадии протонирования исходного гетероцикла. Далее реакция протекает по двум направлениям в зависимости от природы атакующего фураниевый катион нуклеофила: H_2S или H_2O .

Кинетический контроль взаимодействия H_2S с фураном электрохимическим методом свидетельствует о псевдопервом порядке реакции ($k=2,37 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$). Увеличение площади поверхности анода и продолжительности реакции (до 6 ч) приводит к изменению спектра продуктов и возрастанию выхода тиафена (49,3%). В ходе реакции получены также бис(2-тиенил)дисульфид (28%), бис(2-тиенил)сульфид (8,6%). Степень превращения фурана в тиафен составляет 84,2%.

Для промотирования электрохимической реакции H_2S с фураном использован редокс-катализатор (3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон), восстановленная форма которого окисляется при потенциале проведения электросинтеза тиафена:



Электрокатализ позволил достигнуть 100%-й конверсии фурана в тиафен и его производные. Редокс-система «*о*-бензохинон–пирокатехин» при электрохимическом окислении H_2S способствует повышению эффективности электросинтеза тиафена, его производных и политиафенов за счет цикличности катализатора.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00677а, грант №09-03-12122-офи-м).

ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТЕТРА(ПИРИДИЛ-4')ПОРФИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С МЕДЬЮ(II), КОБАЛЬТОМ(II), ЦИНКОМ(II) И ЖЕЛЕЗОМ(III)

Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Березин М.Б.

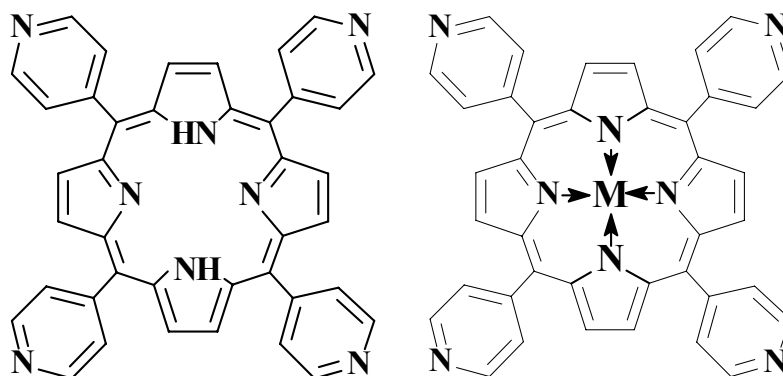
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, sky_berezina@rambler.ru

Поиск соединений, обладающих оптимальным набором электрохимических и электрокаталитических свойств, является актуальной задачей, причем металлопорфирины также интенсивно исследуются.

Методом циклической вольтамперометрии проведено сравнительное исследование электрохимических и электрокаталитических свойств тетра(пиридил-4')порфина (*пара*-изомер) и его комплексов с Cu(II), Co(II), Zn(II) и Fe(III) в водном растворе 0,1М КОН.

Представляло интерес проследить влияние природы центрального металла на характер циклических I-E-кривых, значения редокс-потенциалов и электрокаталитическую активность порфиринов в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.

Установлено, что для всех изученных порфиринов наблюдаются три стадии процесса их электровосстановления. Природа катиона оказывает значительное влияние на значения редокс-потенциалов процессов электровосстановления (электроокисления) порфиринового макрокольца, а также на электрокаталитическую активность координационных соединений тетрапиридилпорфина.



Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00020а).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕЗО-ТРИФЕНИЛКОРРОЛА

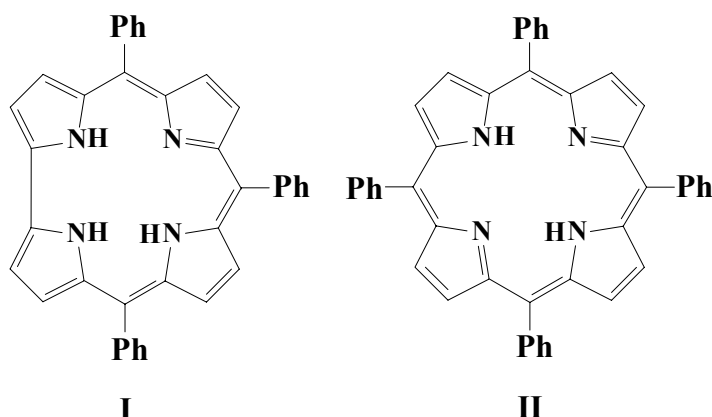
Березина Н.М., Каримов Д.Р., Березин Д.Б., Базанов М.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, *sky_berezina@rambler.ru*

Структурные аналоги порфиринов или порфириноиды, к которым принадлежат корролы [1], по сравнению с собственно порфиринами, обладают широким разнообразием структур, типов центров координации металлов и богатой реакционной способностью. Эти соединения уже находят применение на практике: в катализе различных редокс-процессов, реакций переноса групп, в молекулярном распознавании малых молекул и т. д. [2].

Методом циклической вольтамперометрии проведено сравнительное исследование электрохимических и электрокаталитических свойств мезо-трифенилкоррола $[H_3(ms-Ph)_3Co]$, а также его металлокомплексов с Fe(IV), Mn(III), Co(III), Cu(III) и Zn(II) в среде 0.1 М KOH. Обнаружены металл-локализованные редокс-переходы в комплексах Co (III \rightarrow II), Mn (III \rightarrow II), Fe (IV \rightarrow III), Cu (III \rightarrow II) и некоторые другие.

Для комплекса $Mn^{III}(ms-Ph)_3Co$ установлена повышенная способность к координации гидроксид-ионов.



По способности металлов в составе изученных комплексов MCoг к электровосстановлению их можно расположить в следующий ряд ($E_{red/ox}^I$, В): $Fe^{IV} > Mn^{III} > Co^{III}$ (отсутствуют) $> Cu^{III} > Zn^{II}$ (отсутствуют). В этом же ряду убывают и электрокаталитические свойства комплексов в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Показано, что комплексы Fe(IV) и Mn(III) являются катализаторами, наиболее эффективными из изученных соединений, в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.

1. The porphyrin handbook / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guillard R. Academic Press: New York, 2000. V. 2. 360 p.
2. Aviv I., Gross Z. // Chem. Commun. 2007. P. 1987-1999.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 10-03-00020а) за финансовую поддержку исследований.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ $\text{BETS}_4\text{MBr}_4\cdot\text{PhX}$, ГДЕ $\text{M}=\text{Hg}, \text{Cd}$; $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$

Богданова О.А., Жилыева Е.И., Шилов Г.В., Любовский Р.Б., Любовская Р.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН,
Россия, Черноголовка, 142432, пр. ак. Семенова, 1, *adria@icp.ac.ru*

Транспортные и магнитные свойства органических проводников зависят от электронного строения органических проводящих слоев. В свою очередь, строение органических проводящих слоев определяется зарядом и строением анионных слоев. Небольшие изменения в строении анионов могут приводить к значительным изменениям структуры соединения и его транспортных свойств.

Методом электрохимической кристаллизации на основе донора бис(этилендитио)тетратиафульвалена (BETS) мы синтезировали квазидвумерные органические металлы $\text{BETS}_4\text{MBr}_4\cdot\text{PhX}$ ($\text{M}=\text{Hg}, \text{Cd}$; $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$) с двухзарядным тетраэдрическими анионами $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ и $[\text{CdBr}_4]^{2-}$.

Соединения характеризуются θ -типом упаковки катион-радикалов проводящего слоя. Экспериментально установлено, что внутри слоев движение электронов соответствует металлическому характеру проводимости, тогда как в направлении перпендикулярном слоям оно полупроводникового типа. Особенностью соединения является наличие фазового перехода, при котором происходит изменение в строении проводящих слоев [1].

Показано, что для этой серии соединений замена растворителя PhCl на PhBr и Hg на Cd не влияет на упаковку и параметры проводящего слоя, но приводит к увеличению объема элементарной ячейки за счет увеличения межслоевых расстояний. Это приводит к изменению температуры перехода металл-полупроводник-металл от 240-245 К для $(\text{BETS})_4\text{HgBr}_4(\text{PhCl})$ до 225-230 К для $\theta\text{-(BETS)}_4\text{MBr}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br})$ ($\text{M}=\text{Cd}, \text{Hg}$), понижая температуру перехода на ~ 15 К.

1. Vignolles D., Audouard A., Lyubovskii R.B., Pesotskii S.I., Beard J., Canadell E., Shilov G.V., Bogdanova O.A., Zhilyaeva E.I., Lyubovskaya R.N. // Solid State Sciences. 2007. 9. P. 1140-1148.
2. Zhilyaeva E.I., Bogdanova O.A., Shilov G.V., Lyubovskii R.B., Pesotskii S.I., Aldoshin S.M., Kobayashi A., Kobayashi H., Lyubovskaya R.N. // Synth. Met. 2009. V. 159. P. 1072-1076.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №08-03-00480) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА НА КАТОДЕ В УСЛОВИЯХ СТАЦИОНАРНОГО И ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ СПЛАВОВ

Богданович Е.Н.¹, Шалимов Ю.Н.²

¹Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, 394026, Московский пр., 14

²ФГУП НКТБ «Феррит»,
Россия, Воронеж, 364066, ул. Московский проспект, 179/4,
bogden@list.ru, shalimov_yn@mail.ru

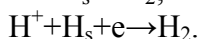
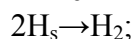
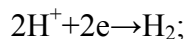
Известно, что распределение тока в условиях стационарного и импульсного электролиза является различным в силу ряда причин. Главным фактором, определяющим значение тока, является градиент концентрации компонентов электролита в зоне электрохимической реакции. Его значение зависит как от параметров импульсного тока, так и от химического состава и физико-химических свойства электролита. Глубина проникновения фронта изменения концентраций тем больше, чем ниже концентрация электролита, т.е. в условиях нестационарного электролиза глубина фронта изменения концентрации будет различна для отдельных сортов ионов.

С другой стороны, этот параметр определяется значением локального тока, распределение которого по поверхности электрода неравномерно. В работе [1], посвященной влиянию различных параметров на распределение тока установлено, что абсолютное значение в точке определения зависит от температуры, средней величины плотности тока, химического состава электролита, материала электрода, а также наличия сопряженных процессов на нем.

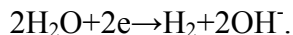
Рассматривая влияние параметров на выход по току, автор [1] предлагает учитывать элементарные акты выделения металла и водорода. Осаждение металла происходит по реакции:



Процесс образования водорода в зависимости от характера контролирующей стадии может быть выражен реакциями:



В нейтральных и щелочных средах выделение водорода происходит в результате разряда молекул воды по реакции



Доля тока, определяющая выделение металла и водорода, для всех реакций находится по формулам, представленным в [1].

Распределение тока на катоде носит не вполне закономерный характер в силу неравномерного распределения областей электролита с различными температурами. Причиной этого является наличие эффекта Сорэ, нарушающего закономерность распределения температуры, обусловленное классическими законами тепломассопереноса.

1. Перелыгин Ю.П. Электрохимия. Распределение тока на катоде при одновременном протекании нескольких реакций. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 1998. – 64 с.

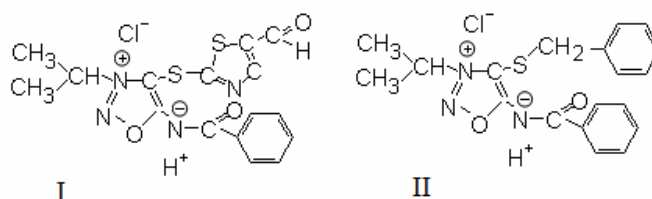
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ СИДНОНИМИНОВ

Богдашев Н.Н., Комарова О.А., Лебедев С.Н.

Военная академия войск радиационной, химической и биологической защиты
и инженерных войск им. Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко
Россия, Кострома, ул. Горького, 17

Сиднонимины – представители мезоионных пятичленных гетероциклических N-оксидов. Данные соединения проявляют широкий спектр биологической активности. В настоящее время препараты на основе сиднониминнов и их производных используются в практической медицине (сиднофен, сиднокарб, молсидомин).

В данной работе приведены результаты полярографического исследования двух вновь синтезированных производных сиднониминнов (I и II) в виде гидрохлоридов:



Измерения проводились с использованием прибора «Экотест-ВА» в трехэлектродной ячейке на вращающемся дисковом углесталловом электроде в переменноточковом режиме с квадратно-волновой разверткой поляризующего напряжения. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Вспомогательный электрод – углесталловый стаканчик, в который помещался исследуемый раствор. Исследованию подвергались растворы веществ I и II в смеси ДМФА – вода с концентрациями в интервале $10^{-4} \div 10^{-1}$ М на фоне 1М HCl. Измерялись потенциалы пиков восстановления веществ, а также высота пика.

В указанных условиях вещество I проявляет два электронных пика восстановления, а вещество II – один. Потенциалы пиков E_p приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Потенциалы пиков восстановления производных сиднониминнов.

Соединение	Концентрация, моль/л·10 ³	Число измерений	Первый пик E_p , мВ	Второй пик E_p , мВ
I	0,144	8	$-0,775 \pm 0,002$	$-0,425 \pm 0,002$
II	0,351	10	$-0,646 \pm 0,003$	–

Потенциалы пиков восстановления практически не зависят от концентрации веществ в растворе. Поэтому они могут быть использованы для идентификации соединений данного ряда, в том числе в смеси с веществами других классов.

Для выяснения реакционной способности данных соединений и выяснения механизма их электровосстановления был предпринят квантово-химический расчет молекул *ab initio* неэмпирическим методом в базисе 3-21G. Из данных расчета следует, что наиболее вероятным местом атаки электрона при электровосстановлении является атом углерода карбонильной группы, расположенной рядом с отрицательно заряженным атомом азота.

Высота h первого пика восстановления I и II линейно зависит от концентрации C в пределах от $0,121 \cdot 10^{-3}$ до $0,967 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Эта зависимость выражается уравнением регрессии

$$h = -0,944 + 251,102 C$$

(коэффициент корреляции $R = 0,97$). Это дает возможность разработать методику количественного определения данных соединений полярографическим методом с помощью градуировочного графика, которым может служить зависимость $h - C$.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЯЗКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

Брамин В.А., Лыков П.В.

Алтайский государственный университет,
Россия, Барнаул, пр. Ленина 61, *docbva@mail.ru*

На сегодняшний день взаимодействие электромагнитных полей с веществом представляет большой научный интерес. Это обусловлено тем, что применение данных полей является перспективным для многих отраслей промышленности. Например, в деревообрабатывающей — сушка древесины, в нефтедобывающей — электронагрев скважин нефтяных пластов, в медицине — УВЧ-терапия и т.д.

Предметом нашего исследования является влияние высокочастотного электромагнитного поля (ВЧ ЭМП) на физико-химические свойства вязких органических жидкостей.

Для изучения влияния ВЧ ЭМП мы провели ряд экспериментов по облучению следующих вязких органических жидкостей: рапсового масла, глицерина, нефти. Исследования проводились с использованием генератора сигналов ГЗ - 19А, с варьiruемой частотой в диапазоне 30 - 200 МГц и выходной мощностью 1 Вт., время облучения ВЧ ЭМП рапсового масла, глицерина, и нефти составляет от 20 мин. до 60 мин.

Изучая влияние ВЧ ЭМП на кинематическую вязкость рапсового масла, глицерина и нефти, проводили их облучение на частотах диапазона 30 – 200 МГц с шагом в 10 МГц на максимальных напряжениях генератора.

Максимальное снижение кинематической вязкости глицерина 23 % – 30 МГц и 19 % – 150 МГц, для рапсового масла максимальное снижение кинематической вязкости наблюдается на частотах 60 МГц – 9%, 100 МГц – 14% и для нефти на частоте 200 МГц – 28% от кинематической вязкости необлученного образца. Экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Таблица. 1.
Значения кинематической вязкости органических жидкостей от частоты ВЧ ЭМП при 25°C.

Органические жидкости	Частота ВЧ ЭМП, f , МГц	Кинематическая вязкость, η , мм ² /с	Относительная вязкость, $\eta_{отн}$
Рапсовое масло	0	61,3±0,1	1,00
	60	56,0±0,1	0,91
	100	52,7±0,3	0,86
Глицерин	0	688±4	1,00
	30	532±4	0,77
	150	559±6	0,81
Нефть	0	6,87±0,04	1,00
	150	5,39±0,04	0,79
	170	5,32±0,04	0,77
	200	4,96±0,06	0,72

На основании температурной зависимости вязкости по уравнению Аррениуса рассчитаны энергии активации вязкого течения равные для расового масла $E_{вязк} = 25,68$ кДж/моль и для глицерина $E_{вязк} = 56,21$ кДж/моль. Оказалось, что релаксация вязкости происходит достаточно долго, для глицерина порядка 200 часов, а для рапсового масла меньше – 130 часов, однако, вязкость обоих образцов не возвращается к первоначальному состоянию, что возможно говорит о том, что структура вязкой жидкости не возвращается к начальному состоянию.

РОЛЬ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ИНТЕНСИФИКАЦИИ И ПОВЫШЕНИИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Бродский В.А., Колесников В.А., Ильин В.И.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,
Россия, Москва, 125047, Миусская пл, 9, www.muctr.ru

В ранних работах было установлено, что на процесс электрофлотационного извлечения ионов различных металлов из сточных вод оказывают влияние множество факторов, в том числе: размер, заряд и природа частиц извлекаемой дисперсной фазы.

Целью работы было исследование закономерностей образования нерастворимых частиц дисперсной фазы соединений Fe (III), Ni (II), Cu (II), а так же некоторых других тяжёлых металлов. Показано, что природа частиц извлекаемой дисперсной фазы, состав фонового электролита, а так же тип используемых флокулянтов оказывают существенное влияние на размер частиц и величину их поверхностного заряда.

Размер частиц определялся методом лазерной дифракции с использованием физического принципа рассеяния электромагнитных волн с помощью лазерного анализатора частиц «Analysette NanoTec». Измерение дзета-потенциала частиц основывалось на измерении электрофоретической подвижности частиц в жидкости под действием приложенного электрического поля и проводилось на лазерном анализаторе характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона «Malvern Zetasizer Nano».

Установлено, что частицы дисперсной фазы Ni(OH)₂ несколько крупнее, чем частицы NiS, NiCO₃, Ni₃(PO₄)₂ (55, 47, 37 и 32 мкм соответственно). В то же время наиболее отрицательный заряд соответствует частицам дисперсной фазы фосфата и карбоната никеля (II) - -33 и -21 мВ соответственно. Заряд частиц дисперсной фазы Ni(OH)₂ и NiCO₃ практически совпадает и находится в интервале -11 – -14 мВ. В работах, проведённых ранее в РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре ТЭП, было установлено, что степень извлечения гидроксидов, сульфидов и карбонатов данных металлов составляет 70 – 80%, в то время как степень извлечения фосфатов не превышает 25%.

Исследовано влияние состава фонового электролита на размер и заряд частиц дисперсной фазы гидроксидов представленных металлов. Установлено, что в концентрированных растворах фона (C(NaNO₃, Na₂SO₄, NaCl) = 100 г/л) размер частиц несколько меньше, чем в растворах без фона. Присутствие в растворах сульфат-ионов приводит к смещению потенциала частиц в более отрицательную область, в то время как влияние нитрат- и хлорид- ионов выражено не так ярко. Установлено, что для гидроксидов никеля и железа наименьшая степень извлечения достигается в присутствии нитрат-ионов, причём в случае дисперсной фазы никеля степень извлечения стремится к нулю. В этом случае существенно повысить степень извлечения удалось путём введения в растворы анионного флокулянта А-137. Извлечение дисперсной фазы гидроксида меди затруднено в присутствии сульфат-ионов. Повысить степень извлечения удалось введением в раствор катионного флокулянта С-496, неплохой результат показал неионогенный флокулянт N-300. Установлено, что в общем случае введение в растворы, содержащие ионы фона любого из перечисленных флокулянтов, приводит к существенному укрупнению размера частиц дисперсной фазы. В то же время, в зависимости от типа используемого флокулянта, заряд частиц дисперсной фазы извлекаемых металлов либо смещается в область более положительных значений, либо более отрицательных, либо практически не меняется. Поэтому именно соотношение заряд/размер частиц дисперсной фазы представляется одним из ключевых параметров, влияющих на эффективность электрофлотационного процесса очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов.

ПРИМЕНЕНИЕ ИМИТАЦИОННОЙ МОДЕЛИ НАКОПИТЕЛЯ ВОДОРОДА ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Брысенкова Н.В.¹, Шалимов Ю.Н.²

¹ОАО «Концерн «Созвездие»,
Россия, Воронеж, 394019, Плехановская, 14, *ng_v@mail.ru*

²ФГУП НКТБ «Феррит»,
Россия, Воронеж, 394066, Московский пр. 179, *shalimov_yn@mail.ru*

Перспективность использования топливных элементов, как наиболее надежных и безопасных систем электроснабжения, несомненна. Анализ современной зарубежной и отечественной литературы показывает, что такие источники могут быть эффективны как для питания маломощных потребителей, так и для обеспечения энергией силовых преобразователей.

Теоретические расчеты показывают, что создание таких материалов вполне возможно на основе металлов с малым удельным весом, однако экспериментального подтверждения до сих пор не получено, поэтому решение этой проблемы является основной задачей нашего исследования.

В качестве таких материалов нами были выбраны никель и хром, а также их сплавы. Ранее доказывалось, что эти металлы образуют гидриды состав Ni_2H и CrH .

По предварительным исследованиям, проводимыми нами электрохимическими методами, а также методами вакуумной экстракции и внутреннего трения, показана хорошая обратимая растворимость водорода в этих металлах с образованием твердых растворов и гидридов.

Другая проблема, которая рассматривается в нашем исследовании, это регулируемая подача водорода от накопителя к потребителю, т. е. в топливный элемент. Решить её предоставляется возможным, если будет известна закономерность растворения водорода в металл и из него.

Электрохимическими методами было уже доказано, что водород из никеля растворяется по закону нестационарной твердофазной диффузии. Для решения выше поставленной задачи нами используется концепция системной динамики, которая была реализована в рамках имитационной модели. За переменные были приняты параметры накопителя, условия наводороживания, в качестве потока - транспорт водорода в обе стороны.

В перспективе будет разработана управляемая система резервного питания радиоэлектронных устройств для обеспечения их бесперебойной работы.

Это система должна включать в себя основные элементы и блоки, управляемые по программе, алгоритм которой изменяется в зависимости от параметров сигнала датчиков.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АНОМАЛЬНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ПРОТОНА В БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ

Булавин В.И.¹, Вьюнник И.Н.²

¹Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Украина, Харьков, 61002, ул. Фрунзе, 21

²Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Украина, Харьков, 61077, пл. Свободы, 4, bulavin@kpi.kharkov.ua

Приведены результаты исследования электрической проводимости растворов HCl , HBr и HI в ряду n -спиртов от метанола до нонанола при $5-55^{\circ}C$ и концентрации ионогена от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Из концентрационной зависимости электрической проводимости рассчитаны предельные молярные электрические проводимости (λ^0) ионогенов. Из полученных авторами и литературных данных определены λ_i^0 ионов Cl^- , Br^- , I^- и протона MH^+ (M – молекула растворителя) в ряду n -спиртов метанол – гептанол при $5-55^{\circ}C$.

Анализ политейм предельной молярной электрической проводимости ионогенов и отдельных ионов показал, что значения предельной молярной электрической проводимости указанных частиц с ростом температуры возрастают в каждом из изученных спиртов и последовательно уменьшаются с увеличением молярной массы спирта. Основной вклад в проводимость ионогена вносит сольватированный протон. Значения $\lambda_i^0(MH^+)$ в n -спиртах почти в 3 раза больше величин λ_i^0 галогенид-ионов.

Ионогены обладают смешанной проводимостью, включающей вклады от гидродинамической $\lambda_i^0(MH^+)_{гидр}$ и прототропной $\lambda_i^0(MH^+)_{эст}$ составляющих. Количественные характеристики составляющих надежно определены только для водных растворов. При этом показано, что основной вклад в перенос электрического тока ионом H_3O^+ вносит прототропная составляющая.

Аналогичные данные для неводных растворителей, в частности для n -спиртов, немногочисленны и получены, в основном, для первых членов ряда при одной температуре. Отсутствие надежных данных объясняется трудностью деления на составляющие.

Нами предложен метод расчета гидродинамического вклада в общий перенос электричества протоном, основанный на использовании закона Стокса. Тестирование метода расчета производили по водным растворам. Сопоставление рассчитанных значений $\lambda_i^0(H_3O^+)_{гидр}$ с $\lambda_i^0(K^+)$ показало их хорошее совпадение.

По предложенной методике произведен расчет вкладов от гидродинамической и прототропной составляющих в n -спиртах (от метанола до гепанола) при $5-55^{\circ}C$. Найденная по разности $\lambda_i^0(MH^+)_{сум} - \lambda_i^0(MH^+)_{гидр} = \lambda_i^0(MH^+)_{эст}$ прототропная составляющая при изученных температурах в n -спиртах меньше гидродинамической. Вклад прототропной составляющей в общий перенос электрического тока уменьшается с ростом температуры и с увеличением числа атомов углерода в n -спиртах.

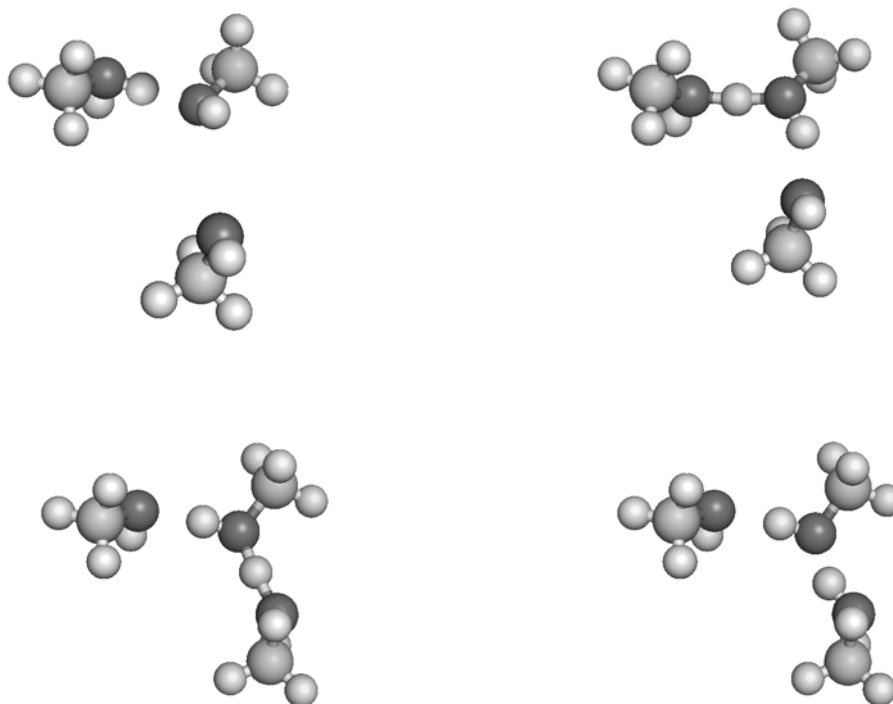
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В МЕТАНОЛЕ

Булавин В.И., Крамаренко А.В.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Украина, Харьков, 61002, ул. Фрунзе, 21, *bulavin@kpi.kharkov.ua*

Изучение процесса переноса протона в жидкофазных системах имеет большое значение не только для физико-химии растворов, но и смежных с ней отраслей знаний. Поэтому и в настоящее время продолжают исследования данного процесса как экспериментальными, так и теоретическими методами в основном в водных растворах. В неводных же системах подобных работ выполнено значительно меньше.

Приведены результаты квантово-химического моделирования переноса протона в метаноле.



ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

Бурухина Т.Ф., Винокуров Е.Г.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Россия, Москва, 125047, Миусская пл., 9, vin@muctr.ru

Значительную роль в создании ресурсосберегающих технологий в гальванотехнике играет снижение концентрации компонентов раствора для электроосаждения металлов и сплавов.

На основе статистического и регрессионного анализа данных о составе растворов для электроосаждения сплавов А-В предложены статистические модели, позволяющие прогнозировать предпочтительный диапазон общих концентраций ионов металлов (модель **М** [1, 2]) и лигандов (модель **L**) в растворах для электроосаждения сплавов:

модель **М**

$$\begin{cases} c_A + c_B \geq 0,1 & (a) \\ c_A + c_B \leq 0,7 & (б) \\ c_A \leq 2,19e^{-0,0036M_{ALn}} & (в) \\ c_B \leq 2,19e^{-0,0036M_{BLm}} & (г) \end{cases}$$

модель **L**

$$\begin{cases} \frac{c_L}{c_A + c_B} \geq 0,5T_{cp} & (a') \\ \frac{c_L}{c_A + c_B} \leq 2,7T_{cp} & (б') \\ T_{cp} \geq 1 & (в') \\ T_{cp} \leq 6 & (г') \end{cases}$$

где c_A , c_B , c_L – общие концентрации (моль/л) ионов металлов (А и В) и лиганда в растворе для электроосаждения сплава А-В; T_{cp} – средневзвешенное теоретическое преобладающее число лигандов в координационной сфере комплексных соединений; M_{ALn} , M_{BLm} – молярные массы (г/моль) предполагаемых комплексных соединений ионов, соответственно, металлов А и В в растворе для электроосаждения сплава А-В, 2,19; –0,0036; 0,5; 2,7 – эмпирические коэффициенты.

Работоспособность предложенных моделей проиллюстрирована на примерах электроосаждения сплава Си-Со из раствора аммиакатных комплексов Си(II), Со(II) и из раствора глутаматных комплексов этих металлов.

Использование предложенных моделей, как научной основы при разработке составов растворов для электроосаждения сплавов, позволяет:

- сочетать требования к качеству электрохимического процесса и ресурсосбережению сырья.
- существенно снизить трудоёмкость поиска оптимальных концентраций основных компонентов составов растворов.

1. Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Каранаева М.Н., Бондарь В.В. // Теоретич. основы химич. технол. – 2008. Т. 42. № 6. С. 671 – 675.

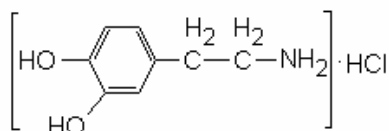
2. Винокуров Е.Г., Каранаева М.Н. // Известия вузов. Химия и химич. технология. 2010. Т. 53. №3. С. 157 – 159.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ ДОФАМИНА В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ 298.15 К

Вандышев В.Н.¹, Молчанов. А.С.², Леденков С.Ф.²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7



Дофамин или 2-(3,4-дигидроксифенил)этиламин в живых организмах выполняет функции нейромедиатора и адренергического гормона. Он является предшественником норадреналина и адреналина в процессах биосинтеза. В фармакологии гидрохлорид дофамина используется в качестве кардиотонического

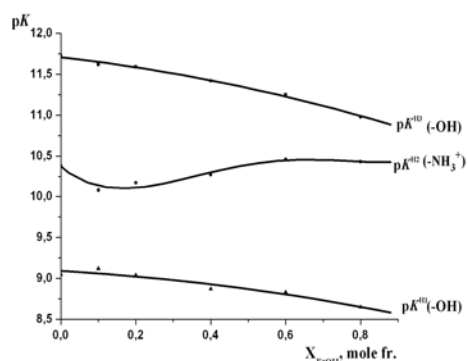
средства. Благодаря наличию в молекуле дофамина трех донорных центров (две гидроксигруппы и аминогруппа) он способен образовывать комплексные соединения с ионами биометаллов. В реальных системах процессы кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования нередко являются сопряженными и протекают одновременно, что вызывает необходимость их совместного изучения. В работе изучено влияние сольватного окружения на кислотную диссоциацию дофамина, что дает возможность в дальнейшем рассмотреть его комплексообразование с ионами металлов.

Потенциометрическим методом были определены константы кислотной диссоциации гидрохлорида дофамина в водно-спиртовых растворах с содержанием 0÷0,8 мол. долей этанола. В ходе эксперимента измеряли ЭДС электрохимической цепи:

стекл. эл-д|NaClO₄, H₃Dop⁺, NaOH, X_{EtOH} || X_{EtOH}, KCl_{насыщ.}|AgCl, Ag

Титрование дофамина проводили раствором NaOH, измерительная ячейка была защищена атмосферой аргона. Калибровку электродной пары проводили по растворам хлорной кислоты с известной концентрацией ионов H⁺.

Гидрохлорид дофамина можно рассматривать как трехосновную кислоту, в молекуле которой присутствуют три способные к диссоциации функциональные группы: протонированная аминогруппа и две гидроксигруппы. Согласно литературным данным



диссоциация происходит в следующем порядке по мере роста pH раствора: OH-группа (K₁), NH₃⁺ группа (K₂), вторая гидроксигруппа (K₃). При увеличении доли этанола в растворителе константы диссоциации pK₁ и pK₃ симбатно уменьшаются (рис.). Для величины pK₂ наблюдается минимум в области 0,15 мол. доли спирта. Подобный минимум характерен также для диссоциации заряженных ионов аммония и этилендиаммония в водных спиртах. Неодинаковое изменение величин pK для групп -NH₃⁺ и -OH связано с различиями в механизмах диссоциации катионных и незаряженных

кислот, что согласуется с положениями теории Бренстеда – Лаури. Замена воды на этанол вызывает усиление кислотных свойств дофамина и его диссоциации, что конечно благоприятствует комплексообразованию.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013гг., госконтракт № 02.740.11.0253) и программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (2009-2010гг., проект 2.1.1/5593).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ 1-1-ЭЛЕКТРОЛИТОВ В СМЕСЯХ ВОДЫ С ФОРМАМИДОМ ПРИ 298.15 К

Вандышев В.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1, vandychev@isuct.ru

Методами измерения ЭДС цепей без переноса и калориметрии в настоящей работе изучена термодинамика сольватации хлоридов и бромидов Na^+ , K^+ и NH_4^+ в смесях H_2O с ФА во всей области концентрации по формамиду. Электрохимическим методом измеряли ЭДС цепей без переноса вида:

Ст. эл-д (М) / МГ (m), S / AgГ, Ag, где М – Na^+ , K^+ , NH_4^+ ; Г – Cl^- , Br^- .

В качестве электродов, обратимых к катиону, использовались стеклянные электроды с натриевой (марки ЭСЛ-51-11), калиевой и аммониевой функциями (марки ЭСЛ-91-07), которые предварительно вымачивались в 0.1 М растворе хлорида или бромида Na^+ , K^+ , NH_4^+ соответственно [1]. В качестве электродов, обратимых по аниону, использовались хлорсеребрянные и бромсеребрянные электроды, которые готовились термоэлектролитическим методом [2].

Рассчитаны стандартные ЭДС (E°) для всех исследуемых цепей и обнаружено, что с ростом содержания ФА значения (E°) уменьшаются, как для растворов в H_2O , так и в смесях ее с ФА. Обнаружены особенности в характере изменения термодинамических характеристик для растворов солей аммония, по сравнению с Na^+ и K^+ , что связано, вероятно, со способностью иона NH_4^+ образовывать водородные связи с компонентами растворителя.

Из рассчитанных значений E° и измеренных $\sum \Delta H^\circ_{\text{сольв}}$ [3] получены стандартные значения энергии Гиббса сольватации $\sum \Delta G^\circ_{\text{сольв}}$ и $\sum T\Delta S^\circ_{\text{сольв}}$ стехиометрических смесей ионов в данных растворителях. Характер изменения $\sum \Delta G^\circ_{\text{сольв}}$ свидетельствует об уменьшении сольватирующей способности бинарных водно-органических растворителей с ростом концентрации ФА, что связано с энтропийной составляющей процесса сольватации электролитов. Анализ энтропийной составляющей в $\sum \Delta G^\circ_{\text{сольв}}$ свидетельствует о значительных структурных изменениях в бинарном растворителе в области средних концентраций (0.30-0.50 мол. доли) ФА при сольватации электролитов.

1. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. - Л.: Химия, 1972. 398 с.
2. Соколов В.Н. Дисс.....канд. хим. наук. - 1981. Иваново. 168 с.
3. Вандышев В.Н. Дисс.....канд. хим. наук. - 1988. Иваново. 164 с.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ α -АЛАНИНА В СМЕСЯХ ВОДА-ЭТАНОЛ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ПРИ 298.15 К

Вандышев В.Н.¹, Леденков С.Ф.²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, vandychev@isuct.ru

Исследование реакций комплексообразования в растворах модельных биомолекул является актуальным для координационной химии и приоритетных направлений в биохимии. В настоящей работе на основе структурно-термодинамического подхода методом потенциометрического титрования исследованы растворы α -аланина в смесях воды с этанолом и растворы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в тройных смесях α -аланин–вода–этанол. Исследования проводились с целью выявления роли факторов, связанных с гидратацией и сольватацией, и рассмотрения влияния этих факторов на процессы кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования α -аланина с медью в водноспиртовом растворе.

Потенциометрические исследования проводили при ионной силе 0.1M (NaClO_4), во всех растворах. Для измерений использовали стеклянный ЭСЛ-63-07 и хлорсеребряный электроды в электрохимической цепи с переносом:

Ст. Эл-д[NaClO_4 ($c=0,1$ м/л), $\text{H}_2\text{L}_{(c1)}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (c_2), $\text{X}_{\text{Et mol.fr.}}$ || $\text{X}_{\text{Et, mol.fr.}}$, $\text{KCl}_{\text{насыщ.}}$ | AgCl , Ag]

Внутренний раствор электрода сравнения был однороден по растворителю с исследуемым раствором. Конструкция электрода сравнения с жидкостным соединением посредством стеклянного шлифа позволила стабилизировать диффузионный потенциал. Электродная пара калибровалась перед началом и по окончании каждого опыта по 0,01 моль/л раствору хлорной кислоты. Коэффициент RT/zF стеклянного электрода был определён при измерении pH серии стандартных буферных растворов. Его величина составляла 58, 66 мВ/pH и принималась неизменной для всех растворителей.

Из потенциометрических измерений получены константы кислотной диссоциации и комплексообразования α -аланина с ионом Cu^{2+} в водном растворе и смесях воды с этанолом. Рассмотрены зависимости этих констант от свойств смешанного растворителя при малых добавках аланина. Результаты исследований сопоставлены с ранее полученными данными в смесях воды с формамидом, метанолом, а также для других лигандов [1-3].

Выявлено, что в водно-спиртовой среде специфика комплексообразования определяется изменением под влиянием растворителя реакционной способности сольватированных электроно-донорных центров молекулы аланина (карбоксилатной и amino-групп).

1. Вандышев В.Н. // Тез. докл. I Междунар. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес. 2008. С. 75.
2. Молчанов А.С., Леденков С.Ф. // Тез. докл. I Междунар. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес. 2008. С. 69.
3. Niazz M.S., Mollin J // J. Chem. Soc. Jpn. 1987. №60. P. 2505.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ВОЛОКНИСТЫХ И НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Варенцов В.К., Варенцова В.И., Батаев И.А., Чуканов И.С., Юсин С.И.

Новосибирский государственный технический университет,
Россия, Новосибирск, 630092, пр. К. Маркса, 20, vvk@ngs.ru

Углеродные волокнистые материалы (УВМ) широко используются в композиционных материалах, в химических источниках тока, катализаторах, в качестве электродов. В последние годы для этих целей предлагается использовать нановолокна и нанотрубки.

Поскольку поверхность углеродных материалов (УМ) гидрофобна, их подвергают предварительной окислительной обработке с целью повышения адгезионных свойств. Для этих целей применяют, как правило, химические методы обработки в растворах концентрированных кислот при высоких температурах в течение длительного времени, что приводит к значительной потере массы материала. Перспективным методом, не нашедшим широкого применения, но позволяющим модифицировать поверхностные свойства углеродных материалов, является электролиз в водных растворах электролитов. Результаты выполненных нами исследований показали, что электродная обработка тканых и нетканых УВМ в растворах кислот, щелочей или индифферентной соли приводит к существенному изменению величины их стационарного электродного потенциала, удельной электропроводности. При этом возможно создание заданного профиля электропроводности по толщине электрода в зависимости от состава раствора и условий электролиза. В отличие от химических методов электрохимическая обработка осуществляется в растворах с низкой концентраций реагентов в течение не более 20 – 30 минут. В результате электродной обработки существенно изменяется морфология и состав поверхности волокон УВМ: поверхность волокон разрыхляется, изменяется соотношение и размер пор в том числе микро- и мезопор, в несколько раз возрастает количество поверхностных оксидных групп, а соотношение карбоксильных, групп, обуславливающих гидрофильные свойства УВМ, к фенольным группам возрастает от 0,23 (исходные) до 1,5 (катодно-анодно обработанные).

Аналогичные результаты получены при электродной обработке нанотрубок и нановолокон: изменяется их стационарный потенциал, появляются поверхностные оксидные группы или повышается их количество, изменяется соотношение фенольных и карбоксильных групп в зависимости от состава раствора и токового режима электродной обработки.

В отличие от указанных выше химических методов функционализации поверхности углеродных материалов электрохимическая обработка не уменьшает массы материала.

Модификация углеродных волокнистых материалов и наноуглеродных материалов может также осуществляться нанесением металлов или оксидов металлов, что важно для указанных выше областей их использования. При этом установлено, что предварительная электродная обработка углеродных материалов в растворах кислоты или индифферентной соли может существенно влиять не только на возможность последующего осаждения металла или его оксида химическим или электрохимическим методом, но и на морфологию осадка металла и его распределение по толщине электрода.

ОСАЖДЕНИЕ ДИОКСИДА МАРГАНЦА НА ВОЛОКНИСТЫЕ И НАНОУГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Варенцова В.И., Варенцов В.К., Батаев И.А.

Новосибирский государственный технический университет,
Россия, Новосибирск, 630092, пр. К. Маркса, 20, vvk@ngs.ru

Диоксид марганца широко используется в композитных углеродсодержащих электродных материалах. В качестве углеродного материала обычно используют ацетиленовую сажу, углеродные волокнистые материалы получили меньшее распространение. Перспективно применение нанокуглеродных материалов - нанотрубок и нановолокон. В последние годы в литературе обсуждаются вопросы использования коллоидного диоксида марганца в суперконденсаторах.

Нами рассмотрены различные способы нанесения диоксида марганца на углеродные волокнистые материалы (УВМ). Поскольку поверхность указанных углеродных материалов гидрофобна, то перед нанесением на них диоксида марганца, они подвергались предварительной электрохимической обработке с целью придания им гидрофильных свойств. Осаждение диоксида марганца осуществляли несколькими способами: I - из коллоидного раствора, полученного согласно реакции $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2(\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 3\text{O}_2 + 2\text{KOH}$: 1) многократной пропиткой УВМ коллоидным раствором двуокиси марганца и последующим его высушиванием при температуре 150°C ; 2) синтезом $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ непосредственно на образце УВМ; 3) электросорбцией из коллоидного раствора двуокиси марганца. II- электроокислением из раствора MnSO_4 .

III-электровосстановлением из раствора KMnO_4 . Одним из основных показателей эффективности перечисленных способов является масса наносимого диоксида марганца на углеродный материал, поскольку от этого зависят эксплуатационные характеристики электродных материалов – химических источников электрической энергии и суперконденсаторов.

Лучшие показатели по этому критерию получены при электросорбции диоксида марганца из его коллоидного раствора и при электровосстановлении из раствора KMnO_4 . Причем последний способ позволяет осадить наибольшее количество диоксида марганца на УВМ, при этом процесс может реализоваться как без наложения внешнего напряжения, так и при прохождении через систему постоянного тока. Этот способ был использован и при нанесении диоксида марганца на нанокуглеродные материалы. На микрофотографиях последовательно показаны осадки диоксида марганца, полученные электросорбцией из коллоидного раствора на УВМ электровосстановлением на УВМ и восстановлением на нановолокна.



Данные микрорентгеноспектрального анализа показали, что после высушивания образцов УВМ и нанотрубок с осадком диоксида марганца при температуре $175-185^\circ\text{C}$ атомарное отношение кислорода к марганцу составляет 2,0 – 3,5 в зависимости от способа нанесения диоксида марганца.

ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СПЕЦИФИКЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ИОНОГЕННЫХ ПАВ

Варченко В.В., Бондарев Н.В.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Украина, Харьков, *bondarev_n@rambler.ru*

Для количественной интерпретации изменения силы слабых электролитов (индикаторов) в мицеллярных растворах ПАВ наиболее употребительной является электростатическая модель, согласно которой наблюдаемая константа диссоциации электролита $(pK_a)^{m,obsd}$ отличается на величину $\frac{zF\psi}{2,303RT}$ (ψ – электростатический потенциал поверхности мицеллы) от pK_a^b в объеме водного раствора [1]

$$(pK_a)^{m,obsd} - pK_a^b = \frac{zF\psi}{2,303RT} \quad \text{или} \quad \psi = \frac{2,303RT \left[(pK_a)^{m,obsd} - pK_a^b \right]}{zF},$$

Однако исследования мицеллярных растворов амфифильных соединений показали, что величины $|\psi|$, полученные с использованием двух разных индикаторов, существенно отличаются, указывая тем самым на влияние среды в мицеллярной фазе, а, следовательно, на ограниченность чисто электростатического подхода к интерпретации кислотно-основных равновесий в микрогетерогенных растворах.

В работе [2] предпринята попытка модернизации электростатической модели кислотно-основных равновесий в микрогетерогенных системах на основе учета сольватационных эффектов реагентов. Некорректность такого подхода, а также анализа экспериментальных данных и выводов на его основе состоит в том, что энергия Гиббса переноса протона из водного раствора в мицеллярную фазу ($\Delta_{tr} G_{H^+}^{w \rightarrow m}$) представляется как функция первичного эффекта среды γ_{o,H^+} (${}^w\gamma_{H^+}^m$ – обозначения автора [2]) или стандартной энергии Гиббса переноса протона ($\Delta_{tr} G_{H^+}^{o,w \rightarrow m} = RT \ln \gamma_{o,H^+}$) и электростатического потенциала заряженной мицеллы, что неверно:

$$\Delta_{tr} G_{H^+}^{w \rightarrow m} = -RT \ln P_{H^+} = RT \ln {}^w\gamma_{H^+}^m + z_i \psi F,$$

где P_{H^+} – термодинамическая константа распределения ионов H^+ между фазами.

Термодинамически строгим является соотношение:

$$\Delta_{tr} G_{H^+}^{w \rightarrow m} = -RT \ln P_{H^+} = RT \ln {}^w\gamma_{H^+}^m + z_i \Delta_w^m \varphi F = \Delta_{tr} G_{H^+}^{o,w \rightarrow m} + z_i \Delta_w^m \varphi F,$$

где $\Delta_w^m \varphi$ – гальвани-потенциал, равный разности внутренних потенциалов водного раствора и мицеллярной фазы.

На основе адсорбционно-нейтрализационного механизма образования двойного электрического слоя [3] оценен гальвани-потенциал границы раздела модельная псевдофаза ионогенного ПАВ / водный раствор карбоновой кислоты. В качестве модели стандартного состояния протона (аниона) в мицеллярной фазе ионогенных ПАВ использованы водно-этанольные растворители.

1. Hartley G.S., Roe J.W. // Trans. Faraday Soc. 1940. V. 36. P. 101-109.
2. Mchedlov-Petrosyan N.O. // Pure Appl. Chem. 2008. V. 80. №7. P. 1459-1510.
3. Bondarev N.V. // Abstr. XVII Inter. conf. Chem. Therm. Russia. Kazan. 2009. V. 1. P. 328.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вашурин А.С., Губарев Ю.А., Лебедева Н.Ш., Вьюгин А.И.

Институт химии растворов Российской академии наук,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1, asv@isc-ras.ru

Количественное определение состава гибридных материалов, содержащих в своей структуре макрогетероциклические соединения является, несомненно, актуальной задачей. Несмотря на это, в настоящее время не существует прямых методов, позволяющих достоверно определить состав материала, т. к. зачастую содержание макрогетероцикла в гибридном материале составляет не более 1-2% по массе.

В докладе рассмотрена методика количественного определения состава гибридного материала, основанная на полярографической детекции ионов металла, входящих в состав макрогетероциклов. На примере гибридного материала, содержащего в своей структуре наноразмерный полимерный оксид кремния и цинк(II)тетрасульфоталлоцианин, показана возможность использования вышеуказанного метода для количественного определения его состава.

Для определения количества ионов цинка использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку, реализованную в вольтамперометрическом анализаторе АВС-1.1 (Вольта, Россия).

Гибридный материал предварительно высушивался при температуре 100° С в пистолете Фишера. Для подготовки пробы высушенный порошок в течении 1 часа выдерживался в смеси перекиси водорода и соляной кислоты под УФ лампой ДРК-120 для разрушения макрогетероцикла и выделения металла из гибридного материала. После чего полученную смесь отфильтровывали на обеззоленном фильтре, доводили до объема 25 мл бидистиллированной водой. Полученный раствор помещали в полярограф АВС-1.1. Измерения проводились инверсионным вольтамперометрическим методом. Регистрация сигналов производилась при использовании режима переменноточковой вольтамперометрии с квадратноволновой модуляцией в диапазоне потенциалов от -1.4 до +0.3 В. Высоты пиков на вольтамперограмме пропорциональны массовой концентрации металлов в растворе. Оценив количество металла, выделенного из пробы определенной навески, по пропорции рассчитывалось количество макрогетероцикла содержащееся в гибридном материале. Таким образом, в работе предложена универсальная методика определения состава гибридных материалов содержащих в своем составе металлы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ 09-03-00296-а.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТИТАНА

Винокурова И.М., Шалимов Ю.Н.

ФГУП НКTB «Феррит»,

Россия, Воронеж, 364066, ул. Московский проспект, 179/4, *shalimov_yn@mail.ru*

Известный способ интенсификации процесса анодной обработки титана основан на использовании импульсных режимов электролиза с применением импульсов малой длительности [1]. Однако выход по току при этих условиях анодной обработки составляет порядка 60-65%. Аналитические расчеты показывают, что на процессы, протекающие параллельно, а именно электрохимическое окисление воды:



затрачивается значительно меньше энергии, чем это показывают результаты эксперимента по определению количества растворяемого металла и окисления воды. Можно было бы предположить, что часть энергии затрачивается на Джоулевы потери, однако энергетический баланс исследуемой системы не соответствует результатам эксперимента. Согласно предполагаемой схеме протекания реакции уравнение энергетического баланса может быть определено выражением

$$100 \% > \Sigma \text{В}_{\text{Ti}^{2+}} + \Sigma \text{В}_{\text{O}_2} + (\text{П}_{\text{Дж}}) \%, \quad (2)$$

где $\Sigma \text{В}_{\text{Ti}^{2+}}$ - выход по току процесса окисления титана; $\Sigma \text{В}_{\text{O}_2}$ – выход по току процесса окисления воды; $(\text{П}_{\text{Дж}})\%$ - Джоулевы потери в процентах от общей энергии, подводимой к ячейке.

Последнее неравенство можно объяснить тем, что авторы [1] использовали для поляризации ячейки униполярный П – импульсы с 0 отсечкой тока. В этом случае требуется дополнительная затрата энергии на перезарядку емкости “двойного слоя” при очередном импульсе следования. Нами предложен способ компенсации этой потери за счет использования остаточного “фонового” тока. В этом случае потери на перезарядку емкости отсутствуют, эффективность использования импульсного тока повышается. Таким образом, импульсные режимы электролиза с остаточным током являются более оптимальными, чем режимы с униполярным током.

1. Рыбалко А. В., Дикусар А. И. // Электрохимия. 1994. Т. XXX. № 4. С. 490-498.

ПРЕДПОСЫЛКИ К МОДЕЛИРОВАНИЮ АНОДНОЙ ОБРАБОТКИ ТИТАНА В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Винокурова И.М., Шалимов Ю.Н.

ФГУП НКТБ «Феррит»,

Россия, Воронеж, 364066, ул. Московский проспект, 179/4, *shalimov_yn@mail.ru*

Для построения математической модели анодной обработки титана и его сплавов необходимо определить основные параметры технологического процесса и условия его протекания. В частности, одним из главных параметров процесса является плотность анодного тока, а интервалы его изменения (кроме скоростных процессов) будут зависеть от характера формообразования конкретного объекта, а именно: химического состава титанового сплава, характера (предела допусков) и геометрических размеров канала обработки и состава электролита. Поэтому необходимо определить, каким образом изменяется температура электролита по длине канала, а так же найти токораспределение по этому параметру. Определение взаимосвязи между токораспределением по элементарным участкам и температурой необходимо для выбора соотношения периода следования и скважности импульсов.

Выбор скважности ограничен характеристикой электролита (напряжением пробоя), т. к. при больших соотношениях $\tau_{имп}/\tau_{паузы}$ может реализоваться пробой электролита в межэлектродном зазоре (МЭЗ).

Выбор скорости потока определяется геометрией МЭЗ и длиной канала, поскольку обработка проводится в условиях турбулентных потоков. При этом концентрационные ограничения при этих режимах не играют основной роли. Однако следует иметь в виду, что изменение температуры электролита по длине канала (ее увеличение) способствует повышению плотности тока на участках, расположенных ближе к выходу, но при слишком большой длине канала, вследствие снижения концентрации ионов окислителя в электролите и увеличения газонаполнения на выходных участках, локальная плотность тока может уменьшиться.

Для устранения этого недостатка целесообразно несколько увеличить МЭЗ при большой длине канала за счет снижения скорости обработки. В качестве задающего параметра процесса целесообразно использовать значения температуры, поскольку изменения концентрации по длине канала можно определить только расчетным путем. Датчики температуры должны быть зафиксированы в области катодного пространства, поскольку катод является не окисляемым электродом, а температура по ширине канала практически постоянна в связи с высокой степенью турбулизации потока электролита. При большой разности температур на входе и выходе канала, необходимо снизить значение рабочего тока до значений соответствующих заданной разности температур.

Таким образом, выбранный задающий параметр будет определять равномерность съема металла по длине канала. В практике электрохимической обработки часто приходится моделировать процессы прошивки отверстий в заготовках различной толщины. При этом заданная конусность (разность диаметров) на входе и выходе отверстий не должна превышать определенной величины. В зависимости от конструкций применяемого электрода для прошивки выбор модели должен быть оптимальным. Например, при постоянно токовом режиме сохранить заданную конусность отверстия не всегда представляется возможным в связи с тем, что часть рабочего тока будет замыкаться на входе в отверстие. Поэтому для уменьшения допуска на конусность необходимо использовать повышение плотности тока в импульсе и достаточно большой скважности. В этом случае силовые линии тока, «их плотность», целиком сосредотачиваются на торце катода. В результате чего исключается растравливание поверхности металла за зоной углубления.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ НАНОПОРИСТОГО АНОДИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

***Воробьев А.Ю., Горишунова В.П., Косилов А.Т., Спиридонов Б.А., Небольсин В.А.,
Юрьев В.А., Сладких Г.А.***

Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, 394026, Московский пр., 14, *chemvstu@mail.ru*

Процесс получения углеродных нанотрубок (УНТ) методом химического осаждения из пара ведут с применением различных видов ростовых подложек. Например, подложки из нанопористого оксида алюминия (НПОА) с упорядоченной структурой, полученные методом электрохимического анодирования, используются в качестве образующей матрицы для получения массива УНТ. Получаемые на НПОА массивы УНТ характеризуются высокой однородностью диаметров и чистотой. Известно, что УНТ обладают высокой сорбционной активностью, но в литературе не встречается количественных данных по сорбции УНТ аммиака. Поэтому с целью получения качественных и количественных подобных характеристик были проведены эксперименты по синтезу УНТ и оценки их сорбционной активности.

НПОА получали на подложках из алюминиевой фольги марки А 99,9 толщиной 40 мкм в гальваностатическом режиме с применением 0,6 М сульфосалициловой кислоты при анодной плотности тока 12 мА/см² и температуре 298 К. Процесс синтеза УНТ на подложке из НПОА проводили пиролизом ацетилена с использованием в качестве катализатора нитрата никеля. Катализатор наносили в виде 0,5 М водного раствора путем пропитывания нанопор НПОА в ультразвуковой установке. В качестве буферного газа использовали водород. Расход газовой смеси варьировали в интервале 0,5 – 1,5 л/мин. Время подачи газовой смеси изменяли в пределах от 5 до 30 мин. Пиролиз ацетилена осуществляли в интервале температур от 673 до 923 К. Для очистки от аморфного углерода и наночастиц катализатора полученные УНТ обрабатывали 60%-ной азотной кислотой. Адсорбционные свойства композитов НПОА – УНТ изучали в атмосфере аммиака с объемной концентрацией 100 мг/см³ (5 ПДК), которую создавали в эксикаторах. Методом гравиметрии определяли привесы образцов, а адсорбцию аммиака рассчитывали по формуле $a = \Delta m / m_c$, где Δm – масса образца после адсорбции аммиака; m_c – масса нанотрубок, отделенная от НПОА, мг. Структуру полученных образцов изучали на растровом электронном микроскопе JSM – 6380LV в режиме отраженных электронов.

Исследованиями установлено, что после пиролиза формируются УНТ произвольной пространственной ориентации, относительно плоскости НПОА подложки, со средним внешним диаметром 50 нм, соответствующим среднему диаметру нанопор. Изучена адсорбция аммиака УНТ и установлено, что заметное влияние на неё оказывает предварительная обработка нанотрубок азотной кислотой. После такой очистки адсорбция аммиака возрастает почти в 10 раз.

Полученные результаты позволяют предположить о возможности использования нанокомпозита НПОА-УНТ в качестве эффективных сорбентов аммиака в различных отраслях промышленности и сенсоров контрольно-измерительных устройств различного назначения.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы министерства Рособразования № 01200952213 «Развитие научного потенциала высшей школы» на 2009-2010 годы.

РЕДОКС-СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА И ИХ АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ

Ву Яохуань, Тюрин В.Ю., Милаева Е.Р.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Россия, Москва, 119992, Ленинские горы, 1, стр. 3, tyurin@org.chem.msu.ru

С использованием метода ЦВА изучено электрохимическое поведение лигандов L_1 - L_3 на основе фосфонатов, содержащих фрагмент пространственно-затрудненного 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, и полученных на их основе комплексов I-XII.

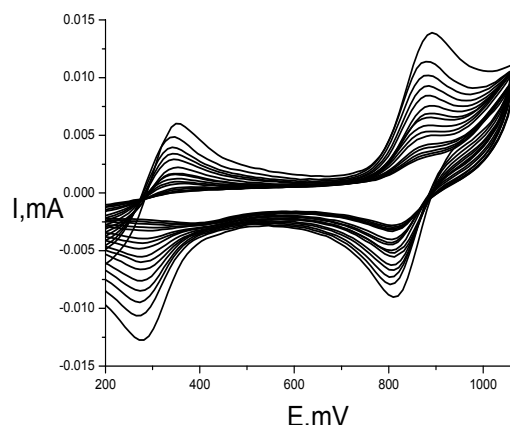
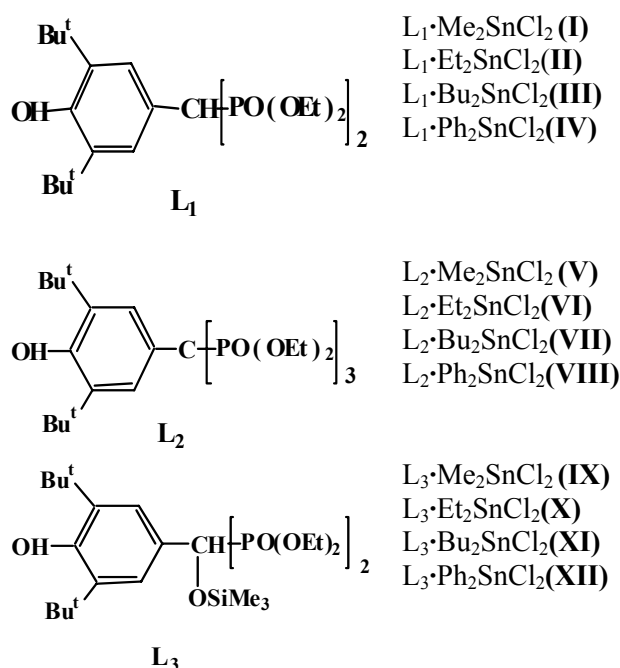


Рис. 1. Изменение во времени ЦВА ДФПГ при добавлении лиганда L_2 (Pt, $TBAPF_4$, vs. $Ag/AgCl$, $10^{-3}M$, L_2 :ДФПГ 1:1).

Показано, что значения потенциалов окисления и восстановления хорошо коррелируют с электронными эффектами заместителей в пара-положении фенольного кольца. Проведено тестирование антиоксидантных свойств фенолов L_1 - L_3 и их комплексов с оловоорганическими соединениями с использованием реакции со стабильным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ), мониторинг которой осуществлялся с использованием метода ЦВА (рис. 1). Ранее было показано, что оловоорганические соединения обладают свойствами прооксидантов [1]. В настоящей работе обнаружено, что введение фрагмента 2,6-ди-*трет*-бутилфенола приводит к изменению типа активности, и комплексы I-XII являются слабыми антиоксидантами.

1. Milaeva E.R., Tyurin V.Yu., Gracheva Yu.A., Grigor'ev E.V., Petrosyan V.S., Pimenov Yu.T., Berberova N.T. // Appl. Organomet. Chem. 2002. V. 16. P. 655-659.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 09-03-00743, 08-03-00282 и 09-03-12261-офи-м.

ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА МЕЖДУ СТРУЙНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ КАТОДОМ И ТВЕРДЫМ АНОДОМ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

Гайсин Ал.Ф., Багаутдинова Л.Н.

Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева,
Россия, Казань, 420111, ул. К. Маркса, 10, techph@techph.kstu-kai.ru

Загрязнения на поверхности металла могут быть различными по своей природе и свойствам: термическая окалина, продукты коррозии, сульфидные или оксидные пленки, возникающие в результате взаимодействия металла с окружающей средой и довольно прочно связанные с ним силами химического сродства; загрязнения в виде жиров, консервационных смазок, остатков полировочных паст, абразивов, охлаждающих эмульсий, связанных с металлом адгезионными силами. Перед дальнейшей обработкой поверхность изделия должна быть очищена от различных химических соединений. По сравнению с химической и ЭХО обработкой поверхностей изделий, предложенный способ позволяет вести обработку в электролитах с гораздо меньшей концентрацией примесей (неорганических и органических).

На рис. 1 представлены фотографии и ВАХ тлеющего разряда (ТР). Режимы горения тлеющего разряда приведены в таблице. В режиме 1 разряд не горит. Фотографии на рис. 1 соответствуют режимам (2), (3) и (4) горения тлеющего разряда. Тлеющий разряд со струей электролита позволяет очистить поверхность твердого анода. Эффект очистки достигается в течение меньшего времени за счет дополнительного воздействия на поверхность материала.

Таблица.

$P = 0,9 \cdot 10^4$ Па	Режимы			
	1	2	3	4
U , В	220	238	360	480
I , А	0,11	0,1	0,09	0,08
Разряд	нет	да	да	да

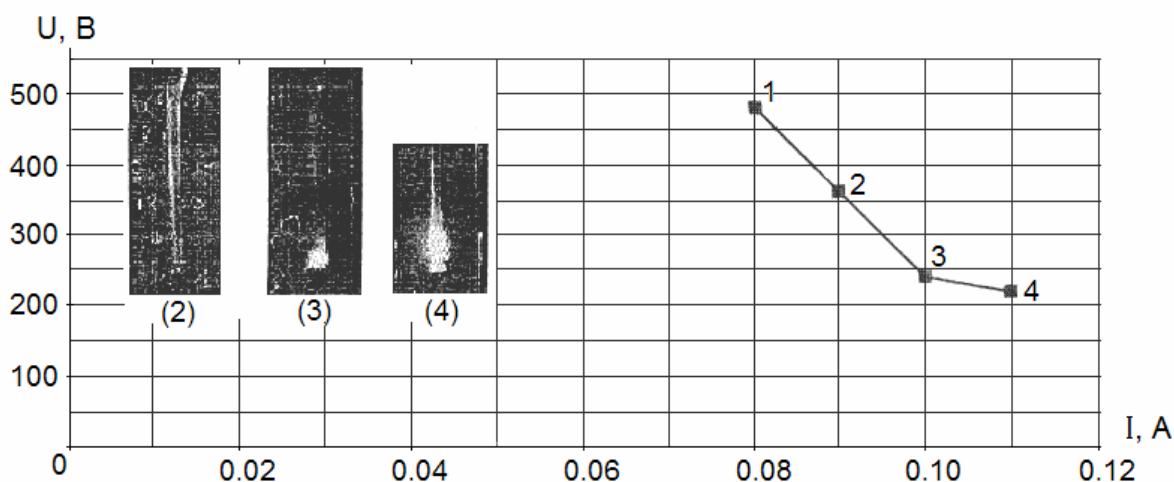


Рис. 1.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Галушко М.О., Исаков А.В., Чемезов О.В., Анисаров А.П., Зайков Ю.П.

Институт Высокотемпературной Электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук,
Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22, jiumon4er2010@mail.ru

В последнее время особый интерес для науки представляет получение наноструктурированных материалов для различных отраслей промышленности, таких как медицина, нанoeлектроника и др. Одним из таких материалов является кремний. Отличительной особенностью наноразмерного кремния от обычного является наличие у него ряда специфических свойств, которые позволяют существенно расширить области его применения. В лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН в настоящее время занимаются исследованием наноструктурированного кремния, получаемого электролизом.

Электролизом SiO_2 в расплаве солей $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ в атмосфере воздуха в интервале температур $700 - 800^\circ\text{C}$ при соответствующей плотности тока на графитовой подложке получены кристаллические осадки кремния различной структуры, в том числе волокнистые осадки кремния. Различные структуры осадков представлены на рис. 1 и 2.

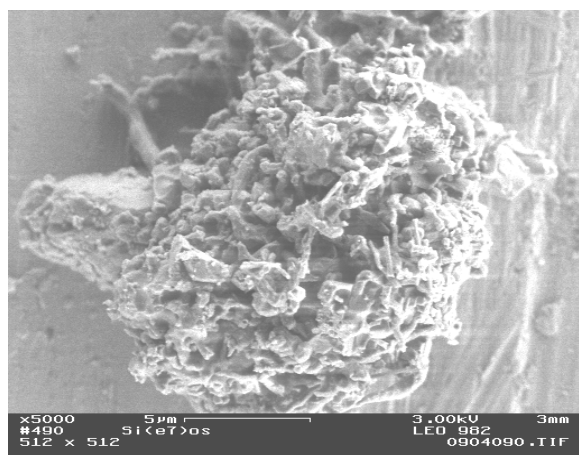


Рисунок 1. Поликристаллический осадок кремния $T = 800^\circ\text{C}$, $i_k = 0,05 \text{ A/cm}^2$.

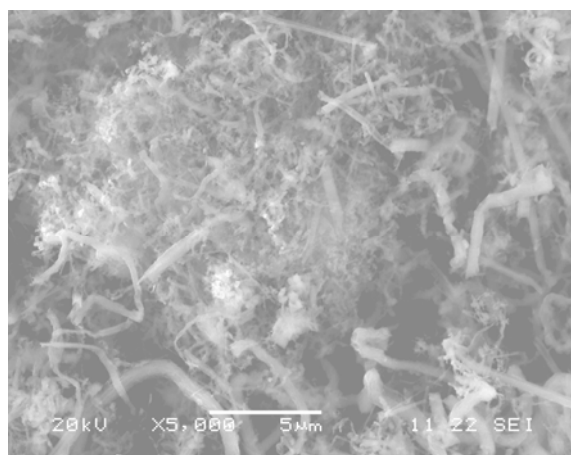


Рисунок 2. Нитевидный осадок кремния $T = 700^\circ\text{C}$, $i_k = 0,015 \text{ A/cm}^2$.

В качестве катода испытывались следующие типы подложек: стеклоуглерод, графит и серебро. Графитовая подложка оказалась устойчивее стеклоуглеродной. Осадок на графитовом электроде имеет более плотное сцепление с подложкой, графит представляется удобным для применения в качестве материала катода. Серебро является наиболее удобным материалом для осаждения кремния, так как оно не взаимодействует с расплавом, не образует силицидов. В зависимости от условий электролиза (задаваемой катодной плотности тока, температуры, состава электролита) получаемые осадки имеют различную форму и конфигурацию. При увеличении катодной плотности тока увеличивается средний размер кристалла в получаемом осадке кремния. При снижении катодной плотности тока и температуры происходит уменьшение средних размеров кристаллов кремния. Получаемый таким методом поликристаллический кремний имеет сильно развитую поверхность, что должно сказаться на его физических и химических свойствах.

ФИЗИЧЕСКОЕ МАКЕТИРОВАНИЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ СКАНИРУЮЩИМ ЭЛЕКТРОД-ИНСТРУМЕНТОМ

Глебов В.В.¹, Кукоз Ф.И.²

¹Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса
Россия, Шахты, 346500, ул. Шевченко, 147, glebovdon@mail.ru

²Южно-Российский государственный технический университет (НПИ)
Россия, Новочеркасск, 346428, ул. Просвещения, 132

Точность и качество электрохимической размерной обработки (ЭХРО) металорельефов при малых межэлектродных зазорах (МЭЗ, порядка 0,1 мм) существенно зависит от площади обрабатываемой поверхности. При всём многообразии факторов, влияющих на результаты ЭХРО, электрохимические факторы являются определяющими и одновременно наиболее труднодостижимыми для регулирования и стабилизации в зоне МЭЗ. Наибольшее влияние на изменение локальной плотности тока вдоль течения электролита оказывают процессы нагревания и газо- и шламонаполнения электролита. Кроме этого, с изменением состава, структуры, скорости и температуры электролита меняется его кинематическая вязкость, толщина диффузионного слоя и коэффициент диффузии в приэлектродных областях, локальные электродные потенциалы и рассеивающая способность электролита.

Для повышения качества ЭХРО плоских поверхностей большой площади перспективно использование сканирующего линейного электрод-инструмента (ЭИ) [1]. Такой ЭИ имеет малые линейные размеры по направлению движения электролита. Длина ЭИ равна диаметру используемого для изготовления его секций провода.

При относительном движении ЭИ и обрабатываемой поверхности точность обработки, кроме электрохимических составляющих погрешностей, зависит от скорости сканирования и размера элемента ЭИ. Кинематическая схема движения ЭИ сама по себе представляет сложную технологическую задачу. На этапе отладки кинематики движения ЭИ, гидродинамических параметров и режимов ЭХРО трудно определить вклад каждого фактора на погрешность обработки. Математическая модель для адекватной стратегии оптимизации этих параметров основывается на переходе от равномерного сканирования ЭИ к дискретно-поступательному движению (с шагом, равным размеру элемента ЭИ). Для физического макетирования этой модели, с целью исключения погрешностей системы СПИД (станок-приспособление-изделие-деталь), удобно использовать ЭХРО с неподвижным растровым ЭИ [2]. Последовательное переключение рядов матрицы, с подачей соответствующих сигналов на элементы этого ряда, соответствует модели дискретно-поступательного движения линейного ЭИ. Такой физический макет псевдопоступательного движения ЭИ вдоль обрабатываемой поверхности позволяет на этом этапе отладки оптимизировать состав электролита, его температуру, скорость прокачки электролита и плотность тока как при постоянном напряжении, так и при использовании импульсных токовых режимов ЭХРО.

1. Кукоз Ф. И., Кирсанов С. В., Глебов В. В. Расширение возможностей размерной электрохимической обработки секционными катодами. // Rezumatele comunicărilor științifice cu participare internațională, consacrat aniversării a 75 de ani din ziua nașterii acad. Ju.Petrov. - Chișinău, 1996. P. 21-22.

2. Глебов В.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. 2007. №4. С. 134-136.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНЕРГИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГРАВИРОВАНИЯ И МАРКИРОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ

Глебов В.В., Присяжнюк Ю.В.

Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса
Россия, Шахты, 346500, ул. Шевченко, 147, glebovdon@mail.ru

При электрохимической размерной обработке (ЭХРО) инструментом фактически является электролит, компоненты которого взаимодействуют между собой и с обрабатываемой поверхностью в условиях неравновесной термо- и гидродинамики. Рельеф поверхности формируется в результате воздействия на нее целой совокупности процессов и полей: электрических, химических, диффузионных, адсорбционных и т.д.; и дополнительных активизирующих факторов: использования ультразвука, локального лазерного излучения, наложения магнитного поля, применения механического воздействия, в частности – проток электролита или струйная обработка, использование абразива, вращение или вибрация электродов. Однако в условиях микрообработки возможности дополнительного воздействия на локальные участки ограничены, так как размеры межэлектродного зазора соизмеримы, или даже больше размеров требуемого рельефа обрабатываемой поверхности. Это касается, в частности, электрохимического маркирования и гравирования, при котором необходимо гравировать траншеи приблизительно прямоугольной формы. Существенным недостатком процесса ЭХРО в этих случаях является проблема уширения линий (проблема бокового травления). При использовании однокомпонентных электролитов в условиях квазистационарности электрического тока решение этой проблемы невозможно из-за характера распределения силовых линий. Один из возможных путей достижения этого – использование пульсирующего напряжения. В [1], используя ультракороткое напряжение, получали отверстие диаметром 40 мкм, используя электрод-инструмент диаметром 50 мкм.

Практическая возможность повышения локализации зоны ЭХРО эмпирически получена так же путем введения специальных добавок в электролит. Некоторые добавки в электролит могут оказывать не только аддитивное (суперпозиционное) влияние на результат ЭХРО, при котором суммарный эффект приблизительно равен сумме вкладов в процесс каждого компонента, но и синергическое или антагонистическое воздействие. В этих случаях достигаемый эффект намного больше или намного меньше чем суммарный вклад каждого компонента, взятого в той же концентрации, что и в растворе. Для повышения локализации электрохимического гравирования необходимо, чтобы в процессе обработки возник качественный синергический эффект, в результате которого произошло бы разнонаправленное изменение скоростей травления поверхности на различных участках. Наши исследования таких и подобных эффектов, не имеющих пока теоретического обоснования, показывают, что использование синергических эффектов несомненно будет способствовать более широкому применению методов электрохимического гравирования в промышленности.

1. Moffat T.P., Wheeler D., Josell D. // The Electrochemical Society Interface. - Winter 2004. P. 46-52.

МАРКИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ДЕТАЛЕЙ С АНТИКОРРОЗИОННЫМ И ДЕКОРАТИВНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Глебов В.В., Ратушинская Н.Н.

Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса,
Россия, Шахты, 346500, ул. Шевченко, 147, glebovdon@mail.ru

Основные направления развития и достижения в технологии электрохимического маркирования (ЭХМ) за последние годы связаны с использованием специальных трафаретов с плотностью перфорации $10^4 - 10^6$ отв/см². Новые материалы для трафаретов, специальные покрытия и пропитка для термического или фотолитографического формирования рисунка способствуют широкому распространению методов ЭХМ в различных отраслях производства [1]. Однако технология трафаретного ЭХМ основана на подаче ограниченного объема электролита в зону обработки методом смачивания через фетровые прокладки. Именно это накладывает ограничения на глубину обработки. Для повышения эффективности действия электролита в таких условиях, в него добавляют ПАВ, комплексообразователи, ингибиторы, нейтрализаторы, а также добавки, учитывающие структуру и свойства материала трафарета и т.д. Составы электролитов от ведущих зарубежных фирм по производству оборудования для ЭХМ (Marking Methods, Inc. ®; MonodeTM Marking Products, Inc.; TUS-Technologies, Inc.; Ostling Technologies; Universal Marking Systems Ltd. и др.) составляют коммерческую тайну, характеризуются узкой специализацией применения, высокой стоимостью, и не позволяют значительно увеличить глубину ЭХМ.

Для глубокого ЭХМ необходимо обеспечить проток электролита, который осуществляет подвод нового электролита в зону обработки и вынос продуктов травления, что невозможно при использовании микропористых трафаретов. Для этих целей ЭХМ целесообразно использовать матричный ЭИ, в котором проводники с индивидуальным токоподводом расположены в форме растровой решётки. В опытном устройстве рабочая поверхность ЭИ для идентификации деталей символика Data Matrix [2] с числом элементов 10x10 была изготовлена в виде матрицы из медных проводников диаметром 0,35 мм. Однородность и параллельность МЭЗ обеспечивают хорошие гидродинамические условия протекания электролита. Толщина МЭЗ составляет 0,1 - 0,2 мм, электролит для прокачивания готовится на основе нитрита или нитрата натрия с добавкой 3 – 5% тартрата калий-натрия. Обработку можно осуществлять постоянным или комбинированным (для чернения) током, величина которого через отдельную секцию определяется из расчёта типичной плотности ЭХМ 30 – 70 А/см² (с учетом рассеивающей способности электролита). Растравливание, окисные плёнки и отложения на поверхности ЭИ легко удаляются механической зачисткой и протиркой. Учитывая большой запас по высоте матрицы (несколько см), срок службы ЭИ составляет сотни тысяч циклов маркирования даже с режимом чернения, при котором в конце обработки используют переменный ток. Время обработки составляет от нескольких секунд при мелком, до минуты при глубоком маркировании (0,2 мм и более). Конструкция ЭИ позволяет наносить на поверхность различные алфавитно-цифровые знаки, а также маркировать детали не только символика Data Matrix, но и другими двумерными символика (в частности - MaxiCode - ISO/IES 16023:2000, QR Code - ISO/IES 18004:2000).

1. NASA-STD-6002 Applying Data Matrix Identification Symbols on Aerospace Parts. // <http://standards.nasa.gov>.
2. Патент РФ № 2345872 МПК В23Н 9/06 Электрод-инструмент для электрохимического маркирования поверхностей матричной символика. Глебов В.В., Кирсанов С.В. Оpubл. 10.02.2009. Бюл. № 4.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ ИЗ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Иваику С.Х.

Институт прикладной физики Академии наук Республики Молдова,
Республика Молдова, Кишинев, MD-2028, ул. Академией, 5, bobanova@phys.asm.md

Изучено влияние параметров индуктивно-емкостного устройства ИЕУ (индуктивности (И) и емкости (С)) на кинетику осаждения меди и морфологию покрытий, полученных из различных по составу: сульфатных, борфтористоводородных электролитов.

Поляризационные кривые снимались компенсационным методом в стандартной электрохимической ячейке ЯС-2 по свежесосажденной меди на платиновом катоде площадью 1 см². Переменные составляющие в цепи «источник питания – ванна» изучали с применением частотного анализатора типа СК-56. Морфологию покрытий толщиной 50 мкм исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа NESCAN.

Подключение ИЕУ к источнику питания приводило к значительному сдвигу потенциала катода в положительную сторону в опытах с сульфатным электролитом при $L = 10$ Гн, $C = 17600$ мкФ и $I_k = 10$ А/дм². При исследовании борфтористоводородного электролита подключение конденсаторов привело к сдвигу потенциала в более положительную область при $I_k = 10$ А/дм².

Исследования показали, что ИЕУ влияет на амплитудно-частотные характеристики переменных составляющих тока, которые возникают в замкнутой электрической цепи как в отсутствии гальванического процесса, так и на генерируемые в процессе электролиза. Параметры ИЕУ, обеспечивающие сдвиг потенциала катода в более положительную область, способствуют и формированию спектров с наибольшими амплитудно-частотными характеристиками.

С уменьшением концентрации основного компонента электролита (сульфата меди, меди борфтористоводородной) уменьшалась амплитуда и количество переменных составляющих в спектре.

Эти опыты свидетельствуют о том, что при прочих равных условиях эксперимента, с возрастанием амплитудно-частотных характеристик переменных составляющих тока потенциал катода сдвигался в более положительную область.

Исследования морфологии покрытий, осажденных на образцы из фольгированного стеклопластика в течение 2 часов при плотности тока 1-10 А/дм², показали, что в случае применения ИЕУ с параметрами, обеспечивающими максимальный сдвиг потенциала катода в положительную область, покрытия обладали более мелкокристаллической и однородной структурой независимо от состава электролита, величина отдельных кристаллов составляла 0,5-15 мкм. Эти результаты были подтверждены в опытах при осаждении меди на монокристалл молибдена.

В результате выполненных исследований установлено, что изменяя параметры ИЕУ, можно оказывать влияние на потенциал катода и морфологию медных покрытий. Наблюдаемая взаимосвязь между значением потенциала катода и характером спектра переменных составляющих, вероятно, связана с тем, что при наложении переменного тока на постоянный, в таких схемах изменяются как активное, так и реактивное сопротивления на границе раздела электролит-металл, значения которых зависят от частоты переменного тока. Влияние условий формирования покрытия при подключении ИЕУ, видимо, в основном связано с диффузионным и электрохимическим факторами, которые частотно зависимы.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ И ТЕРМИЧЕСКИЙ СПОСОБЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ХИМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ

Горшунова В.П.

Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, 394026, Московский пр., 14, *chemvstu@mail.ru*

В настоящей работе ставилась задача изучить влияние различных видов предварительной обработки на химическую устойчивость вольфрама в газовых средах. Исследования проводились физико-химическим методом интерференционной индикации (МИИ). Использовали следующие способы предварительного воздействия: термическую обработку - оксидирование при двух отличающихся на 100° температурах – 425°C и 525°C и электрохимическую обработку - анодное оксидирование. Опыты проводили с интерференционными пленками желтого, коричневого, фиолетового, синего и голубого цветов, выращиваемыми либо термическим способом, либо анодированием.

Первая серия опытов была поставлена с целью изучения химической устойчивости вольфрама, имеющего на поверхности термически выращенные и анодные пленки желтого и коричневого цветов, к последующему окислению на воздухе в интервале температур $400 - 600^{\circ}\text{C}$. Образцы вольфрама в этих исследованиях подвергались лишь механической обработке, которая включала в себя полировку при помощи алмазной пасты с различной величиной зерна, промывку и обезжиривание. Образцы помещали в специальную печь с окном для визуального контроля за изменением интерференционной окрашенности оксидных пленок и выдерживали в изотермических условиях. С помощью секундомера фиксировали время формирования оксидного слоя в пределах двух эталонных цветов: от желтого до коричневого, от коричневого до фиолетового, от фиолетового до синего, от синего до голубого. По экспериментальным данным, обработанным в координатах $\lg \tau - 1/T$, рассчитывали значения кажущейся энергии активации процесса.

Анализ результатов показал, что наличие на поверхности вольфрама интерференционных пленок различной толщины, полученных как термическим оксидированием, так и анодным, заметно затрудняет процесс дальнейшего окисления: энергия активации возрастает. Анодирование вольфрама благоприятно сказывается на его жаростойкости. Скорость окисления анодированных образцов уменьшается почти в 7 раз.

Следующая серия опытов проводилась с целью сопоставления устойчивости оксидных слоев на вольфраме, полученных анодным и анодно-термическим способами, в аргоне при температуре выше 600°C . Анодно-термическая обработка осуществлялась путем термического оксидирования до голубого цвета при 500°C вольфрамовых образцов с желтой анодной пленкой на поверхности. Согласно данным электронографического анализа наружные слои интерференционных пленок на вольфраме независимо от цвета представляют собой высший оксид WO_3 . Известно, что этот оксид вольфрама начинает возгоняться при температурах выше 650°C . Процесс возгонки термически окисленных до голубого цвета образцов вольфрама в атмосфере аргона изучали при 700°C . Установлено, что время возгонки оксидного слоя голубого цвета возрастает в 2-3 раза на анодированных образцах по сравнению с термически обработанными. Труднее всего возгоняются пленки, полученные смешанной анодно-термической обработкой.

МЕТОД МОДИФИКАЦИИ СУЛЬФОКАТИОНИТОВОЙ МЕМБРАНЫ МК-40 СШИТЫМ ХИТОЗАНОМ ДЛЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО ПЕРЕНОСА ИОНОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ ОТНОСИТЕЛЬНО ИОНОВ НАТРИЯ

Гребень В.П., Родзик И.Г., Колзунова Л.Г.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Россия, Владивосток, 690022, пр. 100-летия Владивостока, 159, kolzunova@ich.dvo.ru

Разделение растворов электролитов - одна из актуальных задач электродиализа. Большинство исследований посвящено модификации мембран с целью создания избирательно проницаемых мембран к определенным видам ионов. Перспективным модификатором является хитозан, содержащий гидроксильные и первичные аминогруппы. При модификации катионитовых мембран аминогруппы хитозана могут взаимодействовать с проходящими ионами и изменять их перенос через мембрану.

Электродиализу подвергали водные растворы состава: 0,25 н. MgCl_2 + 0,25 н. NaCl и 0,25 н. CaCl_2 + 0,25 н. NaCl . Избирательность переноса ионов магния и кальция по отношению к ионам натрия характеризовали коэффициентами $P_{\text{Na}^+}^{\text{Mg}^{2+}}$ и $P_{\text{Na}^+}^{\text{Ca}^{2+}}$. Модификацию сульфокатионитовой мембраны МК-40 осуществляли нанесением пленки хитозана поливом раствором хитозана принимающей ионы поверхности мембраны с последующим высушиванием. Для получения более плотных пленок осуществляли поперечное сшивание хитозана эпихлоргидрином, который взаимодействует предпочтительно с гидроксильными группами.

Установлено, что при последующем электродиализе растворов, содержащих смеси хлоридов магния, кальция и натрия, с ростом плотности тока и толщины пленки сшитого хитозана перенос Mg^{2+} и Ca^{2+} через модифицированную мембрану уменьшается. Так, $P_{\text{Na}^+}^{\text{Mg}^{2+}}$ при плотности тока 2 Адм^{-2} и толщине пленки 20 $\mu\text{м}$ снижается с 1,07 (исходная мембрана) до 0,78 (модифицированная мембрана), а $P_{\text{Na}^+}^{\text{Ca}^{2+}}$ - с 1,16 (исходная мембрана) до 0,8 (модифицированная мембрана). Уменьшение переноса ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} относительно ионов Na^+ при модификации поверхности мембраны пленкой сшитого хитозана объясняется электростатическим отталкиванием ионов положительно заряженной матрицей хитозана (аммониевыми группами).

При исследовании избирательности переноса одно- и двухзарядных ионов через модифицированную мембрану их концентрации были равными. Однако из-за нелинейности изотерм ионного обмена можно ожидать значительного различия в избирательности исходной и модифицированной мембран к исследуемым ионам в зависимости от соотношения их концентраций в исходном растворе. Действительно, при модификации мембраны слоем сшитого хитозана толщиной 10 $\mu\text{м}$ коэффициент избирательности переноса Ca^{2+} по отношению к Na^+ значительно снижается при сильном уменьшении эквивалентной доли ионов кальция в растворе, и при ее величине 0,2 $P_{\text{Na}^+}^{\text{Ca}^{2+}}$ изменяется от 1,03 (исходная мембрана) до 0,55 (модифицированная мембрана) при плотности тока 1 Адм^{-2} . Это свидетельствует о том, что изотерма обмена для $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ на пленке сшитого хитозана имеет выпуклую форму.

Установлено, что модификация поверхности катионитовой мембраны пленкой сшитого эпихлоргидрином хитозана позволяет преодолеть такой недостаток, как недолговечность слоя модификатора. Пленка устойчива при хранении такой модифицированной мембраны в воде не менее 30 дней.

СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ – НАКОПИТЕЛИ ЭНЕРГИИ БОЛЬШОЙ УДЕЛЬНОЙ МОЩНОСТИ

Громадский Д.Г., Изотов В.Ю.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»,
Украина, Киев, пр. Победы, 37, *d.gromadskyi@gmail.com*

Суперконденсаторы (СК) – принципиально новый тип энергонакопительных устройств, по своим удельным энергетическим характеристикам занимающие промежуточное место между аккумуляторами и обычными конденсаторами. Удельная мощность СК достигает 2 кВт/кг при КПД не ниже 95%. СК имеют практически неограниченное количество циклов заряд/разряд ($\sim 10^6$). Они не нуждаются в обслуживании в процессе эксплуатации. Уже сейчас потребность в таких высокомоощных устройствах ощущает автомобильная промышленность, микроэлектроника, космонавтика [1, 2]. Дальнейшее улучшение параметров СК, особенно увеличение их удельной мощности, представляет одну из основных задач технической электрохимии.

Разработанная в нашей лаборатории методика изготовления электродов для СК с пониженным внутренним сопротивлением позволила изготовить макеты СК с указанными в таблице параметрами. Для изготовления электродов использовался пористый угольный материал с удельной поверхностью ($\sim 1200 \text{ м}^2/\text{г}$). В качестве электролита – 1,3 М раствор соли тетрафторбората тетраэтиламмония в ацетонитриле.

Таблица.

Характеристики макета суперконденсатора, изготовленного в НТУУ «КПИ».

Рабочее напряжение [В]	2,7
Ёмкость [Ф]	0,4
Удельная ёмкость [Ф/см ³]	14,0
Сопротивление [Ом]	1,05
Удельное сопротивление [Ом·см ²]	2,99
$RC\text{-const}$ [с]	0,42
Удельная энергия [Вт·ч/кг]	2,5
Удельная мощность [кВт/кг]	4,8
Масса макета [г]	0,08

Параметры суперконденсатора (ёмкость, сопротивление) определялись при циклировании в режиме заряд/разряд постоянным током 100 мА в диапазоне потенциалов от 2,5 В до 1,25 В.

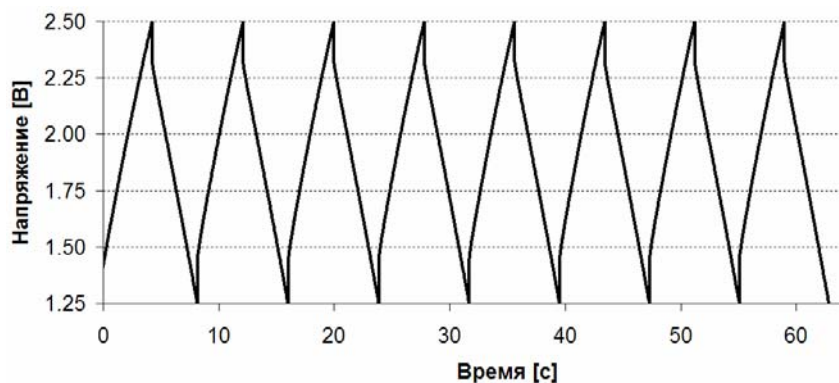


Рис. Циклирование макета суперконденсатора в гальваностатическом режиме.

1. Burke A. // *Electrochimica Acta*. 2007. V. 53. P. 1083
2. Nickerson J. *Proceedings of The 9th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*. 1998.

ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОС ИОНОВ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКА ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Гуляева Е.С., Беренгартен М.Г.

Московский государственный университет инженерной экологии,
Россия, Москва, ул. Старая Басманная, 21/4, egulyaeva@mail.ru

Трудности создания эффективных электромембранных методов обессоливания сточных вод в первую очередь связаны с осадкообразованием на поверхности мембраны в растворе секции концентрирования электродиализатора. Для предотвращения образования осадка на мембранах обычно используют методы реагентного умягчения воды. Подобные технологии требуют завоза реагентов или дополнительного оборудования для производства щелочи, соды и кислоты, что существенно усложняет обработку воды. В этой связи особый интерес представляет разработка технологии электродиализного опреснения без предварительного умягчения. Одним из эффективных методов борьбы с осадкообразованием является проведение процесса с использованием блока импульсной переполусовки.

Проведенный анализ литературы показывает, что хотя механизм образования осадков на поверхности мембран и методы борьбы с этим явлением понятны, теоретические и экспериментальные оценки времени протекания прямого и обратного импульса, а также значения плотностей тока в этих импульсах отсутствуют.

В МГУИЭ проведены исследования целью которых было изучение ионного электромассопереноса в гетерогенных ионообменных мембранах и предотвращение образования осадков труднорастворимых солей и гидроксидов.

Исследования проводились на модельных растворах Na_2SO_4 и NaCl . Показано, что увеличение плотности тока через ионообменные мембраны выше предельной диффузионной приводит к экспоненциальному росту чисел переноса гидроксильных и водородных ионов, и, напротив, к экспоненциальному снижению чисел переноса ионов соли, за счет эффекта необратимой диссоциации воды. Добавление к модельным растворам $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ при превышении предельной плотности тока достигается максимум переноса. При дальнейшем увеличении плотности тока наблюдается снижение потоков ионов связанное с образованием нерастворимых соединений кальция и магния.

Исследования проводили с использованием блока питания, который вырабатывает короткие импульсы (0,2 с) положительной полярности. Период следования импульсов можно регулировать с помощью резистора в пределах 0,2-1,8 с. Длительность прямого импульса изменялась в диапазоне 10-90 с. Критерием в выборе приемлемого режима являлось отсутствие на мембранах осадка.

В результате экспериментов подобраны токовые режимы для систем с растворами 0,005-0,1М $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ (вода гидрокарбонатного класса), при скорости потока 5,7см/с, позволяющие существенно снизить риск осадкообразования на поверхности мембраны. Следует отметить, что реверсный импульс по амплитуде превышал прямой и по длительности составил 0,2 с, длительность же прямого импульса независимо от концентрации раствора составила 20-30 с. При этом выход по току достиг 86%, что является приемлемым для практики значением.

Следует отметить, что при электродиализе воды сульфатного класса в камерах концентрирования образуется труднорастворимый осадок CaSO_4 . Реверсный режим электродиализа для вод данного класса позволяет избежать осадкообразования лишь в том случае, когда содержание сульфата кальция в рассоле не превышает предела его растворимости. Короткий импульс позволяет снять локальное пересыщение раствора, предотвратив кристаллизацию сульфата кальция на мембране.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОРФИРИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В СОСТАВЕ КИСЛОРОДНОГО ГАЗОДИФфуЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА

Джамбек А.А., Джамбек О.И., Макордей Ф.В., Ишков Ю.В.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
Украина, Одесса, 65082, ул. Дворянская, 2, odzhambek@ukrpost.ua

Для широкого применения разных источников энергии необходимо расширение спектра электрокатализаторов, которые не содержат дорогие и дефицитные материалы. Исследования показали, что одним из перспективных направлений является использование в качестве электрокатализаторов металлоорганических комплексов, в том числе и металлопорфиринов [1, 2]. На примере кислородной реакции изучены электрокаталитические свойства некоторых порфиринов и их комплексов с Со (II) для определения возможности их применения в качестве катодных материалов для химических источников тока разного назначения.

Методом циклических вольтамперограмм изучены электрокаталитические свойства 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина (ТМФП), 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфирина (СОТФП), мезо-тетра-(3,5-ди-третбутилфенил)-порфирина (ТТБ) и их комплексов с Со (II) (СоТМФП, СОТФПСо и СоТТБ, соответственно) в составе кислородного газодиффузионного электрода. Циклические I-E-кривые снимали в 7 М растворе КОН при температуре 30°C на воздухе, интервале потенциалов $-0,4 \div 0,7$ В (электрод сравнения Hg/HgO) и скорости сканирования 20 мВ/с. Образцы катализатора получали методом адсорбции из неводных растворов лигандов и их комплексов на поверхность электропроводящего носителя. Воздушные электроды были изготовлены прессованием гидрофобизированных активного и гидрозапорного слоев с токовым коллектором. Термообработку электродов проводили в токе инертного газа (азот) при температуре 350°C. Электрохимическую активность электродов на основе образцов активных масс в реакциях электровосстановления и электроокисления кислорода оценивали по величине генерируемого тока в процессе испытаний при потенциалах $-0,4$ и $0,7$ В, соответственно.

Проведенные исследования показали, что на механизм реакции электровосстановления кислорода и электрохимическую активность катализатора влияет тип лиганда. Наблюдается рост электрокаталитической активности как в положительной, так и в отрицательной области в следующем ряду: сажа < ТТБ < СоТТБ < СОТФП < СОТФПСо < ТМФП < СоТМФП. Наиболее высокая электрокаталитическая активность (180 мА/см^2) в реакции восстановления кислорода в щелочной среде получена для электрода с активным слоем на основе СоТМФП. По данным ресурсных испытаний скорость поляризации электродов при воздействии циклической нагрузки зависит от количества пероксид-иона, образующегося в щелочной среде при катодной поляризации.

1. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А. Катализ и электрокатализ металлопорфинами. – М.: Наука, 1982. – 168 с.
2. Самолетов О.В., Базанов М.И., Евсеев А.А., Петров А.В. и др. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 10. С. 21-23.

ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДА МЕДИ(II) ИЗ ОСНОВНЫХ СУЛЬФАТОВ МЕДИ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕННОТОКОВОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Доспаев М.М., Каримова Л.М., Баетов А.

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,
Республика Казахстан, Караганда, 100009, ул. Ермакова, 63, *lutsia.08@mail.ru*

Использование постоянного тока ведет к большим материальным затратам из-за применения дорогостоящего и дефицитного оборудования- выпрямителя тока, а также дополнительным расходам на содержание обслуживающего персонала. В этой связи наибольший интерес представляют работы по исследованию электродных процессов при нестационарных электрохимических режимах.

В настоящей работе изучено образование оксида меди(II) в определенных условиях при электролизе переменным током промышленной частоты. Электролиз проводили с применением проволочных титановых и пластинчатых медных электродов. Титановый электрод был использован нами, исходя из способности титана образовывать вентильные оксидные пленки.

При последовательном изучении факторов методом Зейделя-Гаусса изучено влияние плотности тока на титановом (i_{Ti} 0-150000 А/м²), и медном электродах (i_{Cu} 600-6000 А/м²), концентрации сульфата натрия ($C_{Na_2SO_4}$ 8,25-140 г/л), температуры (t , 25-85°С), продолжительность электролиза (τ 20-120 мин.) на выход по току оксида меди (II).

Было установлено, что повышение плотности тока на титановом электроде способствует увеличению выхода по току оксида меди (II), особенно в интервале плотностей тока 5000-75000 А/м², что объясняется параллельным возрастанием скорости формирования полупроводниковых оксидных пленок на поверхности титанового электрода в анодном полупериоде. При плотности тока на титановом электроде 75000 А/м² выход по току достигает максимального значения 96,5%. Дальнейшее повышение плотности тока приводит к снижению выхода по току оксида меди (II). На медном электроде в интервале 600-2000 А/м² выход по току оксида меди (II) повышается примерно на 60%, составляя при плотности тока 2000 А/м² - 96,5%. Увеличение плотности тока выше 2000 А/м² практически не влияет на выход по току. Незначительное снижение выхода по току при 4000 А/м² объясняется частичной пассивацией медного электрода. На выход по току существенное влияние оказывает исходная концентрация раствора электролита. Так, с повышением концентрации сульфата натрия до 70 г/л выход по току оксида меди (II) увеличивается, а дальнейшее повышение его концентрации практически не влияет на выход по току. Температура раствора существенно влияет на выход по току оксида меди(II). Следует отметить, что в интервале температур 25-60° С при электролизе образуется осадок голубого цвета, основной сульфат меди. Последний уже при 70° С переходит в оксид меди (II) и имеет темно-коричневый цвет. Эти выводы подтверждаются результатами химического и рентгенофазового анализов. Продолжительность электролиза в интервале 15-60 минут соответствует выходу по току оксида меди (II) 28,6 – 96,5%. Низкий выход по току при выше указанных значениях продолжительности электролиза можно объяснить низкой скоростью процесса дегидратации соединений основных сульфатов меди, т. е. перехода их в оксид меди (II). Увеличение продолжительности выше 60 минут не приводит к изменению выхода по току.

Таким образом, нами впервые показана возможность получения оксида меди (II) промышленным переменным током, а также установлено, что на процесс формирования оксида меди (II) существенное влияние оказывает плотность и частота переменного тока на титановом и медном электродах, концентрация электролита и температура раствора.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ С УЧАСТИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Доспаев М.М., Каримова Л.М., Малышев В.П., Баешов А.

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,
Республика Казахстан, Караганда, 100009, ул. Ермакова, 63, *lutsia.08@mail.ru*

Для получения наноразмерного порошка меди наряду с применением окислительно-восстановительной системы $Ti(IV)/Ti(III)$ в процессе электролиза в качестве анода использован нерастворимый свинцовый электрод, который исключает возможность накопление ионов меди и процесс обеднения электролита по серной кислоте.

Методом Зейделя-Гаусса изучено влияние катодной плотности тока, концентрации титана (IV), температуры и продолжительности электролиза, концентрации меди, серной кислоты на размерность порошка меди.

Из результатов опытов было установлено, что с ростом плотности тока размер частиц меди уменьшается. Значительное изменение размерности в области высоких плотностей тока объясняется тем, что с дальнейшим повышением плотности тока и в связи с использованием нерастворимого свинцового анода условия «питания» образующихся кристаллов ионами меди существенно сокращается. Действительно, понижающийся при этом расход ионов меди полностью покрывается реакцией восстановления ионов $Ti(IV)$ и побочным процессом выделения водорода.

При добавлении титана (IV) в раствор размерность уменьшается с 300 нм до 10 нм, а при концентрации титана (IV) выше 3,5 г/л размер частиц порошка меди достигают максимальных значений. Это свидетельствует о влиянии титана(IV) на кинетику восстановления и процесс формирования частиц порошка меди. Концентрация меди является основным параметром электролиза, поскольку она оказывает особенно эффективное влияние на размерность порошка меди. По мере роста концентрации ионов меди в электролите размерность порошка повышается.

Размерность порошка зависит от количества первоначально возникших на поверхности катода центров кристаллизации и от степени дендритности образующихся частиц. Продолжительность роста осадка влияет не только на величину, но и на дендритность образующихся частиц. При частом съеме порошка, когда в близлежащих слоях раствора еще имеется достаточный запас ионов меди, растут в основном первоначально образовавшиеся на катоде центры кристаллизации, образуя простые по структуре относительно крупные частицы. Далее по мере нарастающего во времени обеднения приэлектродных слоев ионами меди и пассивации активных участков, растущих частиц, образуются новые центры кристаллизации, дающие начало для возникновения и роста дендритных ответвлений 2-, 3- и n - порядков, при этом рост первоначально образовавшихся кристаллов прекращается. Все это приводит к усложнению структуры и образованию порошка высокой дисперсности. При дальнейшем росте осадка (свыше 40–60 мин) истинная поверхность катода настолько разовьется, что реальная плотность тока на катоде приблизится к той, при которой образуются компактные осадки меди. Так, с течением времени устраняются причины, вызывающие образование рыхлого осадка, осадок грубеет и становится компактным, поэтому не рекомендуется увеличение продолжительности процесса более 30 минут. Размерность порошка меди по мере роста концентрации серной кислоты в растворе понижается. Согласно экспериментальным данным повышение температуры электролита способствует образованию более рыхлого губчатого осадка, состоящего в основном из частиц очень мелких размеров дендритной (древообразной) формы. Воздействие температуры эффективно не только для получения наноразмерных частиц меди с высоким выходом по току, но и для снижения напряжения на шинах электролизной ванны и улучшения технико-экономических показателей процесса. В оптимальных условиях электролиза образуются частицы меди размером 15-10 нм.

ОКСИКАРБОНИТРИРОВАНИЕ СТАЛИ 45 МЕТОДОМ АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНОГО НАГРЕВА

Дьяков И.Г., Мухачёва Т.Л.

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,
Россия, Кострома, 156961, ул. 1 Мая, 14, mukhachevatl@mail.ru

Углеродный потенциал анодной парогазовой оболочки оценивается величиной 0,9 % в электролитах с ацетоном или 0,8 % в электролитах с глицерином. Азотный потенциал парогазовой оболочки, достигаемый в электролитах, содержащих водный раствор аммиака, не превышает 5 %. В парогазовой оболочке всегда присутствуют пары воды, поэтому поверхностное окислирование обрабатываемой стали неизбежно сопутствует ее диффузионному насыщению легкими элементами.

Данная работа посвящена изучению антикоррозионных свойств стали 45 после её насыщения азотом, углеродом и кислородом в водном электролите, содержащем карбамид. Это соединение $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ способно выделять NH_3 и CO_2 при нагревании. Анодному нагреву подвергались цилиндрические образцы из стали 45 диаметром и высотой 10 мм. Температура нагрева изменялась от 650° С до 950° С с шагом в 100° С.

Содержание и распределение по глубине диффузионной зоны кислорода, азота и углерода определялось методом ядерного обратного рассеяния протонов высоких энергий. Коррозионное поведение образцов оценивалось по изменению их массы согласно ГОСТ 17322 – 71. Полученные результаты приводятся в таблице.

Таблица.
Зависимость средней скорости коррозии K [мг/(см²·ч)] модифицированных образцов из стали 45 от времени и температуры обработки.

Время, мин	Температура обработки, °С				контрольный
	650	750	850	950	
3	3,5	4,2	2,3	2,7	8,0
5	1,2	2,3	1,0	2,3	
10	2,4	2,0	1,6	2,7	

Установлено, что коррозионная устойчивость обработанных образцов из стали 45 значительно выше, чем у контрольных. Оценка коррозионной стойкости по десятибалльной шкале даёт балл 6 для всех модифицированных образцов, для контрольных – балл 9. При наилучшем режиме обработки (5 минут при 850° С) скорость коррозионного растворения снижается в среднем в 7 раз по сравнению с контрольными образцами.

По нашему мнению, повышение коррозионной стойкости образцов обусловлено наличием поверхностного оксидного слоя и защитными свойствами образующейся нитридной зоны. Повышение температуры насыщения до 900° С и выше приводит к увеличению скорости коррозии, поскольку при этих температурах диффузия азота и развитие нитридной зоны подавляются. Более интенсивная диффузия углерода обеспечивает протекание цементации с последующим формированием мартенситного слоя при охлаждении в электролите (закалке).

Работа выполнена по тематическому плану НИР при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 09-08-99069-р_офи).

ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ ЩЕЛОЧНОЙ ГАЛОГЕНИД–n-АЛКАНОЛ–n-АЛКАН

Елисеева О.В., Дышин А.А.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1, eov@isc-ras.ru

Особенно интересным является изучение объемных свойств растворов электролитов в смешанных растворителях сольвофобных соединений. Примером таких смесей являются растворы n-алканов с алифатическими спиртами, физико-химические свойства которых характеризуются рядом особенностей, не вписывающихся в традиционное описание аналогичных систем. В докладе представлены результаты исследования системы хлорид лития–этанол–октан при 298.15 К.

Измерение плотности изучаемых систем проводилось на вибрационном денсиметре, который обеспечивает точность полученных данных порядка $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ г/см³. Объемные характеристики (кажущиеся и парциальные мольные объемы) рассчитывались с погрешностью <0.01 см³/моль по известным уравнениям. Концентрационный интервал ограничен смешиваемостью органических компонентов, а также предельной растворимостью электролита в данном смешанном растворителе.

Зависимости объемных характеристик от концентрации электролита носят экстремальный характер. Экстремумы приходятся на содержание октана в смеси 0.05 м. д. Аналогичные зависимости наблюдались для систем хлорид натрия–метанол–гептан при 298.15 К. Размеры молекул составляющих компонентов смешанного растворителя отличаются от метанола и гептана на размер алкильного радикала. Но геометрия не приводит к исчезновению или смещению данного экстремума. В системах метанол–гептан и этанол–октан также отмечается это явление. Можно сделать вывод, что электролит не оказывает какого-либо существенного влияния на устойчивость геометрической структуры растворителя. Из литературы известно, что при этой концентрации наблюдаются аномальные изменения в вязкости и химическом сдвиге по данным ЯМР в системе метанол–гептан. Известно, что основной вклад в изменения вязкости вносят взаимодействия метанол–метанол, в то время как другие взаимодействия (метанол–гептан, гептан–гептан) в несколько раз меньше. Также при использовании метода компьютерного моделирования было показано, что при увеличении концентрации алкана происходит рост сольвофобного взаимодействия между молекулами спирта [1]. Это, в свою очередь, может приводить к стабилизации структуры метанола в области 0.05 м. д. алкана. В этой же работе было отмечено, что следствием сольвофобной сольватации является увеличение структурированности метанола в первой сольватной сфере гептана. С другой стороны, это сопровождается уменьшением количества ассоциатов метанола по всему объему растворителя, что и ведет к уменьшению среднего числа водородных связей. Минимум парциальных и кажущихся мольных объемов может быть связан с более плотной упаковкой смешанного растворителя алканол–алкан в области 0.05 м. д. алкана.

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА

Ершова Т.В., Братков И.В., Александровский О.А., Юдина Т.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, yudina@isuct.ru

Развитие современной науки и производства требует поиска и разработки новых конструкционных материалов с широким спектром регулируемых свойств. К ряду таких перспективных материалов можно отнести окисленный (ОГ) и терморасширенный (ТРГ) графиты, которые находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности. Однако получение ОГ в большом объеме связано с трудностями аппаратного оформления процесса при электрохимическом способе получения и недостаточной изученностью химических способов окисления.

К настоящему времени известно, что окисление графита с целью последующего получения ТРГ можно осуществлять в концентрированной серной кислоте в присутствии различных окислителей: $K_2S_2O_8$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 и др. Нами были достигнуты хорошие результаты при использовании в окисляющей композиции одновременно двух азотсодержащих соединений – окислителя и восстановителя. Указанный способ позволяет получать ТРГ с низкой насыпной плотностью 2,5-3,0 г/дм³. Однако при получении окисленного графита таким способом в промышленных масштабах возникает проблема очистки от газов, выделяющихся в процессе в довольно большом количестве.

Нами исследован процесс окисления графита марки ГСМ-1 в системах $C-H_2SO_4-KMnO_4$ и $C-H_2SO_4-K_2Cr_2O_7$. Установлено, что при введении небольших количеств $KMnO_4$ (до 0,3г на 1г графита), Red-Ox потенциал системы достигает значения 1,75 В, что служит косвенным доказательством получения соединений внедрения графита 1-2 ступени. При введении примерно такой же концентрации $K_2Cr_2O_7$ Red-Ox потенциал системы составляет только 1,23 В. Эти результаты согласуются с данными по насыпной плотности ТРГ, полученного из окисленного в исследуемых композициях графита, соответственно 2 и 5 г/дм³.

Так как реакция интеркалирования носит экзотермический характер, то по величине нагрева системы можно судить об интенсивности протекания процесса. Установлено, что с увеличением концентрации окислителя температура системы возрастает, более всего система нагревается при использовании $KMnO_4$. Газовыделение в процессе окисления не наблюдалось.

Введение в окислительную композицию таких органических кислот как CH_3COOH и $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ приводило к уменьшению Red-Ox потенциала системы до 0,8-1,0 В, насыпная плотность увеличивалась до 5,8-14 г/дм³.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА

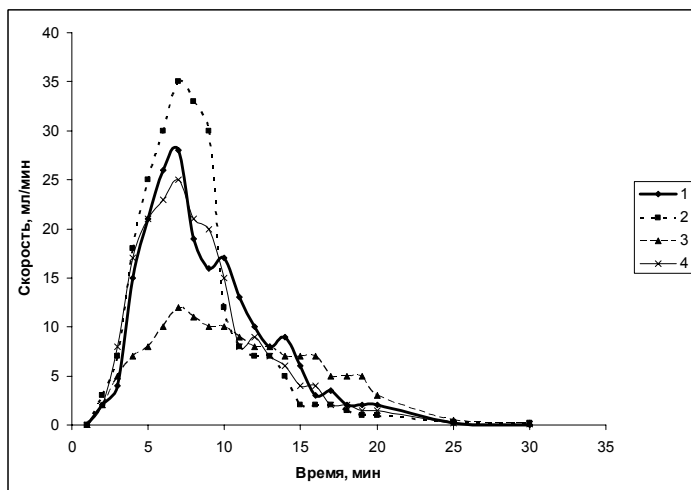
Ершова Т.В., Филиппов Ю.В., Щенников Д.В., Бейлина Н.Ю., Юдина Т.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, yudina@isuct.ru

В ранее проведенных исследованиях нами установлена возможность модифицирования окисленного и терморасширенного графитов такими металлами как Cu, Ni, Fe, Co путем введения добавок их солей в окисляющую композицию. Подобное модифицирование оказывает существенное влияние на физико-химические свойства и коррозионную активность графитов.

В данной работе исследовано влияние введения солей цинка, хрома, молибдена в композицию C-H₂SO₄-ACO-ACB на характеристики процесса окисления и свойства полученного окисленного графита. О кинетике процесса окисления судили по скорости выделения газа. Результаты изменения скорости газовыделения в процессе окисления в композиции без добавок (1) и в присутствии солей молибдена (2), цинка (3) и хрома (4) представлены на рисунке.



Увеличение скорости газовыделения при окислении оказывает влияние на процесс интеркалирования и, как следствие, на насыпную плотность терморасширенного графита.

Так, добавка соли молибдена ускоряет выделение газа и при этом насыпная плотность ТРГ, полученного из графита, окисленного в такой композиции, составляет 2,7

г/дм³. После обработки в композиции без добавок насыпная плотность ТРГ равна 3,9 г/дм³. Введение соли хрома, наоборот, снижает скорость выделения газа. Насыпная плотность ТРГ в этом случае увеличивается до 4,2 г/дм³.

Определено общее количество газа, выделяющегося в системе C-H₂SO₄-ACO-ACB-Ме в процессе окисления, и проведен анализ газовой смеси с помощью газоанализатора. Установлено, что добавка Cr существенно снижает объем выделяющегося газа.

На состав газа добавки солей исследованных металлов существенного влияния не оказывают. Сдвиг потенциалов образцов из ОГ и ТРГ, полученных в композициях с добавками солей в отрицательную сторону по сравнению с не модифицированными графитами, вероятно, связан с появлением в графитах частиц соответствующих металлов или их окислов.

Исследования коррозионного поведения системы электродов ОГ-Fe, ТРГ-Fe в 5% растворе NaCl показали, что наиболее существенно скорость коррозионного поражения стали снижается при контакте с графитом, модифицированным в системе с солями цинка (3).

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРОФИЛИ В РАСТВОРЕ НА ГРАНИЦЕ С ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Жильцова А.В., Васильева В.И., Малыхин М.Д.

Воронежский государственный университет,
Россия, Воронеж, 394006, Университетская пл., 1, Zhiltsova-Ann@mail.ru

Проведено систематическое исследование закономерностей формирования диффузионных пограничных слоев у поверхности ионообменных мембран при нестационарном электродиализе. Для измерения толщин диффузионных пограничных слоев и концентрационного распределения в них был использован интерферометр Маха-Цендера. Выбор схемы интерферометра объясняется существенными преимуществами интерферометров данного типа, состоящими в возможности большого разведения интерферирующих световых пучков и локализации интерференционной картины в любой произвольной плоскости. Экспериментальная работа была выполнена в электродиализной ячейке, состоящей из семи секций, которые были разделены чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. Ячейка представляла собой конструкцию, состоящую из сборного корпуса и системы фиксации оптических стекол. Общая высота секции деионизации составляла величину $2,6 \cdot 10^{-2}$ м, высота рабочей части мембран $2,2 \cdot 10^{-2}$ м, глубина секции деионизации равнялась $2,0 \cdot 10^{-2}$ м, ширина рабочей части мембран – $1,6 \cdot 10^{-2}$ м.

Измерены концентрационные профили раствора хлорида натрия и определены зависимости толщины диффузионных пограничных слоев и величин поверхностной концентрации как функции времени процесса и плотности тока. При периодическом электродиализе зафиксировано уменьшение величины поверхностной концентрации до минимального, не равного нулю, значения ($10^{-3} - 10^{-4}$ моль/дм³).

Выявлено влияние естественной конвекции на концентрационные профили, сложившиеся в результате диффузии и миграции. Изучение локальных характеристик диффузионных пограничных слоев ионообменной мембраны МК-40 при различном положении электродиализной ячейки в гравитационном поле показало, что зависимости толщины диффузионного пограничного слоя и величины поверхностной концентрации от угла наклона ячейки в гравитационном поле имеют три экстремума: в области углов наклона, соответствующих нижнему положению мембраны и максимальной интенсивности естественной конвекции, а также при верхнем положении мембраны и минимальной интенсивности конвективных потоков у ее поверхности. Отмечается значительная разница в величинах толщин диффузионных пограничных слоев у горизонтально расположенной мембраны.

Проведенные исследования по визуализации конвективных потоков раствора при электродиализе в условиях естественной конвекции с помощью теневых картин показали, что концентрационная естественная конвекция является определяющим фактором лишь на первом этапе развития процесса электромассопереноса. С развитием концентрационной поляризации мембран вследствие джоулева тепловыделения и прогрева раствора начинает играть роль тепловая естественная конвекция. Наиболее ярко это проявляется при вертикальном расположении мембран, когда в межэлектродном пространстве образуется одновихревое течение раствора электролита.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ, проект 09-03-97567-р_центр_а.

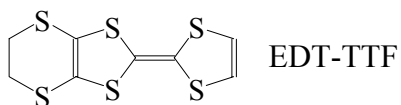
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ BDMEDT-TTF И EDT-TTF

***Жилева Е.И., Юданова Е.И., Торунова С.А., Флакина А.М., Любовский Р.Б.,
Любовская Р.Н.***

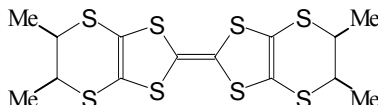
Институт проблем химической физики РАН,
Россия, Черноголовка, 142432, пр. ак. Семенова, 1, zhilya@icp.ac.ru

Получение и исследование новых электропроводящих катион-радикальных солей на основе тетратиафульваленов, характеризующихся пониженной размерностью электронной системы, важно для обнаружения новых физических свойств и более глубокого изучения природы электронных явлений в органических проводниках. Основными методами синтеза катион-радикальных солей являются метод химического окисления производных тетратиафульвалена соответствующим окислителем и метод электрохимического окисления (электрокристаллизация). Метод электрохимического окисления позволяет получать проводящие соединения более высокой чистоты в виде монокристаллов. Для получения новых органических проводников мы использовали метод электрокристаллизации.

В данной работе при электрохимическом окислении электронодонорных соединений бис(диметилэтилендитио)тетратиафульвалена (BDMEDT-TTF) и этилендитиотетратиафульвалена (EDT-TTF) синтезированы органические проводники с полимерными и дискретными галогено- и тиоцианато- меркурат(II) анионами состава (EDT-TTF)₃Hg₂Br₆ (**1**), (EDT-TTF)₂HgBr₃ (**2**), (BDMEDT-TTF)₅Hg(SCN)_{4-x}I_x ($x \sim 0.35$) (**3**) и (EDT-TTF)₃Hg(SCN)₃I_{0.5}(PhCl)_{0.5} (**4**).



EDT-TTF



BDMEDT-TTF

Соединения **1** - **4** получены в присутствии тетрабутиламмонийных солей ртути(II), {Bu₄NHgBr₃/HgBr₂} и [Bu₄N]CsHg(SCN)_{3.5}I_{0.5}. Электрохимическое окисление EDT-TTF в присутствии Bu₄NHgBr₃/HgBr₂ приводит к образованию смеси кристаллов **1** и **2**. Даже при увеличении доли HgBr₂ в электролите Bu₄NHgBr₃/HgBr₂ от 1:5 до 1:50 на аноде образуются одновременно обе соли. Электрохимическое окисление EDT-TTF и BDMEDT-TTF в присутствии [Bu₄N]CsHg(SCN)_{3.5}I_{0.5} приводит к солям **3** и **4** со смешанными иодотиоцианатомеркурат(II) анионами. Соединения **1** - **4** получены в виде монокристаллов, проводящие слои которых построены из стопок одного типа. В кристаллах **2** и **4** направление стопок одинаково для всех проводящих слоев, в кристаллах **1** и **3** направления стопок, принадлежащих соседним проводящим слоям, различаются. Изучены продольная и поперечная проводимость, спектры ЭПР и поляризованные спектры отражения полученных соединений. Анализ ширины линии спектров ЭПР говорит о квазиодномерном характере движения электронов как в кристаллах с одинаковой ориентацией проводящих слоев, так и в кристаллах с различно ориентированными слоями. Наложение сигналов от различно ориентированных проводящих слоев в кристаллах **1** и **3** приводит к необычной угловой зависимости ширины линии спектров ЭПР и изотропии электрической проводимости.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №08-03-00480) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 1-БРОМ-2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИНА

Жукова И.Ю., Кашпаров И.С., Каган Е.Ш., Кашпаров И.И.

Южно-Российский государственный технический университет

(Новочеркасский политехнический институт),

Россия, Новочеркасск, 346428, ул. Просвещения, 132, *Ivan-Kashparov@yandex.ru*

Единственным продуктом реакции электрохимического бромирования 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (1) в интервале pH 6-8 после пропускания теоретического количества электричества (2 F) является 1-бром-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (2). Однако, после пропускания дополнительного количества электричества (4 F) образуется соответствующий нитроксильный радикал (4) (схема).

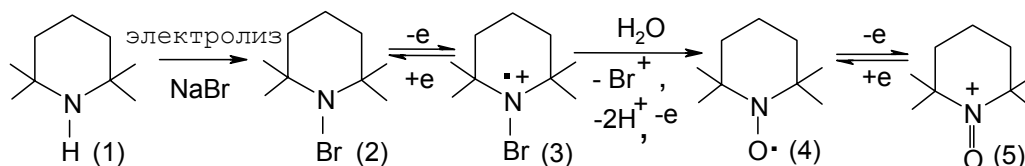


Схема. Окисление 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (1) до нитроксильного радикала (4) и оксоаммониевой соли (5) через 1-бром-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (2).

Нами разработан препаративный метод синтеза нитроксильного радикала (4), основанный на электрохимическом окислении 1-бром-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (2) в двухфазной системе CH₂Cl₂-H₂O на Pt-электроде. Электрохимический синтез нитроксильного радикала (4) можно провести как в бездиафрагменном электролизере, так и в диафрагменном, используя в качестве исходного амин (1) или 1-бром-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (2). В диафрагменном электролизере следует использовать фосфатный буфер (pH=6,8), так как в отсутствие буфера происходит закисление электролита. При проведении электролиза в органической фазе остается не вступивший в реакцию 1-бромамин (2), а в водной фазе находится оксоаммониевая соль (5). Других продуктов окисления в водной фазе не обнаружено. Для выделения продуктов реакции оксоаммониевую соль (5) восстанавливали нитритом натрия, гидроксидом натрия или электрохимически при потенциале 0 В. Нитроксильный радикал (4) хорошо растворяется в органических растворителях и может быть легко выделен из водной фазы. Присутствие оксоаммониевой соли (5) и нитроксильного радикала (4) подтверждено УФ-спектроскопией. Выход 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (4) составляет 90% по веществу (на вступивший в реакцию 1-бром-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (2)).

Изучен механизм окисления 1-бром-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (2) методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с целью определить факторы, которые влияют на эту реакцию. Для этого были проведены ЦВА-исследования 1-бром-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (2) в среде MeCN/0,1 М Bu₄NBF₄ на Pt-электроде в интервале потенциалов от 0 В до 1,2 В, которые показали, что процесс окисления при потенциале 1,06 В является обратимым, одноэлектронным и приводит к образованию соответствующего катион-радикала (3). На обратной ветви ЦВА-кривой при потенциале 0,35 В фиксируется пик, относящийся к восстановлению иона оксоаммония (5) до нитроксильного радикала (4). При повторной записи ЦВА сразу же после ревосстановления удалось зафиксировать и небольшой пик окисления нитроксильного радикала (4) при потенциале 0,4 В. Образование катион-радикала (3) и нитроксильного радикала (4) также подтверждено методом ЭПР при электрохимическом окислении бромамина (2) непосредственно в резонаторе ЭПР спектрометра при пониженной (263 К) и комнатной температурах.

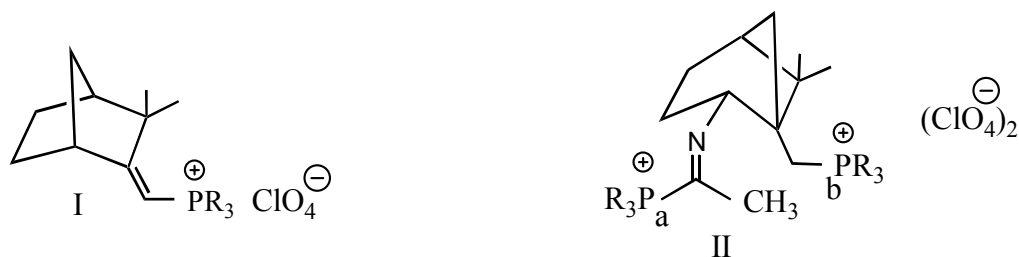
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ТРИАЛКИЛФОСФИНОВ С КАМФЕНОМ

Загуменнов В.А., Сизова Н.А.

Казанский государственный университет,
Россия, Казань, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, zagum@ksu.ru

Изучено анодное окисление третичных фосфинов (триэтил-, трипропил-, трибутил- и триизобутилфосфин) в присутствии бициклического алкена (камфен) на платиновом электроде. Исследование закономерностей таких электрохимических реакций представляет научный интерес с точки зрения разработки методов мягкого введения фосфорорганических групп в молекулы терпенов, что может привести к синтезу биологически активных веществ и перспективных катализаторов для энантиоселективного синтеза [1, 2].

Эксперименты проводили в ячейке с разделением анодного и катодного пространств в смеси ацетонитрила с ТГФ (5:1) при использовании перхлората натрия в качестве фонового электролита. По окончании электролизов были выделены два типа целевых продуктов I и II, строение которых было установлено с использованием методов ЯМР (на ядрах ^1H , ^{31}P , ^{15}N , ^{13}C , двумерная $^1\text{H} - ^1\text{H}$, $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$) и рентгеноструктурного анализа.



Относительное содержание продуктов I и II в реакционной смеси представлено в таблице.

ТРИАЛКИЛФОСФИН	ПРОДУКТЫ	
	ЯМР ^{31}P , δ , м.д.	Относительное содержание в реакционной смеси
Et_3P^*	I – 29,5 IIa – 37,2 IIb – 40,1	I – 35 %, II – 12 %
Pr_3P	I – 22,5 IIa – 31,6 IIb – 34,2	I – 15 %, II – 6 %
Pr_3P^*		I – 26 %, II – 21 %
Bu_3P	I – 23,7 IIa – 32,2 IIb – 35,0	I – 21 %, II – 6%
Bu_3P^*		I – 23 %, II – 13 %
$i\text{-Bu}_3\text{P}^*$	I – 19,7 IIa – 29,1 IIb – 32,9	I – 33 %, II – 8 %

* - электролиз проводили в присутствии акцептора протонов – тринатрийфосфата.

Интересно отметить, что, по данным рентгеноструктурного анализа, триалкилкамфенилфосфониевые соли I кристаллизуются в виде отдельных энантиомеров.

1. Толстикова А. Г., Хлебникова Т. Б., Толстикова О. В., Толстикова Г. А. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 9. С. 902.
2. Chelucci G. // Chem. Soc. Rev. 2006. V. 35. P. 1230.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТОКИ ВОССТАНОВИТЕЛЯ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Зайцев П.М., Красный Д.В., Сурмелева К.В., Гончаренко Е.А.

НПП «Эконикс»,

Россия, Москва, 119071, Ленинский пр., 31, стр. 4

В прямой вольтамперометрии используются каталитические токи окислителей для повышения чувствительности определения компонентов на 1 – 3 порядка. В инверсионной вольтамперометрии с накоплением в растворах ионов металлов эту роль могут выполнять соединения, способные восстанавливать до исходного валентного состояния продукты электрохимического окисления накопленных на рабочем электроде атомов металлов с последующим их электрохимическим окислением. Возникающий при этом избыточный ток называется каталитическим током восстановителя.

До нашей публикации [1] нам не удалось найти сведения в литературе о каталитических токах восстановителя в инверсионной вольтамперометрии.

Возникновение каталитического тока восстановителя, такого как аскорбиновая кислота (АК), исследовалось в растворах HCl, содержащих ионы металлов [II] – Cu, Cd, Hg, Pb, Zn. Величину тока аналитического сигнала на углеситаловом вращающемся рабочем электроде в методе инверсионной переменноточковой вольтамперометрии с накоплением регистрировали анализатором Экотест-АВЛ, разработанном НПП «Эконикс». Из изученных ионов металлов в присутствии АК аналитический сигнал увеличивается примерно в 4 – 5 раз только в растворах ионов Cu^{2+} и Hg^{2+} . Наблюдаемое увеличение аналитического сигнала происходит при участии одновалентных ионов, у которых нормальный окислительный потенциал ОВ-пар $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ и $\text{Hg}^{2+}_2/2\text{Hg}$ заметно превышает таковой у АК. Это обеспечивает их быстрое восстановление АК до нулевой валентности и повышение тока сигнала. Аналитический сигнал на вольтамперограмме при данной скорости развертки потенциала характеризуется суммарным количеством электричества и продолжительностью его образования.

Выведена формула расчета константы (k) скорости восстановления АК применительно к ионам Cu^+ , участвующим в возникновении каталитического тока восстановителя. Для этого использовали количество электричества в кулонах, соответствующее на вольтамперограмме площади правой половине пика электроокисления атомов меди на электроде. Для расчета величины k на площади половины пика размещали два прямоугольных треугольника (большой и малый), заполняющие всю площадь указанной половины пика. Треугольники имели общий катет, соответствующий времени образования половины пика.

Формула расчета имеет вид:

$$k = \frac{2(H'' + h'') - (H' + h')}{(H' + h') \cdot t \cdot [\text{АК}]},$$

где H' и H'' – высоты катетов больших треугольников пика соответственно для раствора без и в присутствии АК, мкА; h' и h'' – высоты катетов соответственно в малых треугольниках, мкА; t – длина общего катета треугольников, с; 2 – различие в количестве электронов окисления атомов меди растворах без и в присутствии АК.

Величина k равна:

$$k = 32,4 \text{ дм}^3/\text{М} \cdot \text{с}$$

1. Зайцев П.М., Красный Д.В. Сурмелева К.В. // VII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды, Йошкар-Ола. 2009. С. 97 – 98.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ СЕЛЕНА (VI) В ПЕРЕМЕННОТОКОВОМ РЕЖИМЕ НА РТУТНОПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КИСЛОЙ СРЕДЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТОКИ H_2O_2 В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА ВОЗДУХА

Зайцев П.М.¹, Ревина А.А.², Красный Д.В.¹, Сурмелева К.В.¹

¹НПП «Эконикс», Россия, Москва, 119071, Ленинский пр., 31, стр. 4

²Учреждение Российской академии наук

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, Москва, 119991, Ленинский пр., 31

На переменноточковых вольтамперограммах (ВА) восстановления селена (VI) на ртутнопленочном электроде в 0,1 М HNO_3 наблюдается три пика. Первый из них с $E_{\text{п}}^{\text{I}} = (+115 \div +130)$ мВ соответствует восстановлению ионов Hg_2^{2+} в образующейся труднорастворимой соли $\text{Hg}_2^2\text{SeO}_3$, второй широкий и необратимый пик с $E_{\text{п}}^{\text{II}} = -140$ мВ – восстановлению H_2SeO_3 до Se^0 и третий обратимый пик с $E_{\text{п}}^{\text{III}} = -528$ мВ – восстановлению Se^0 до H_2Se . В работе применялся анализатор «Экотест-АВЛ» производства НПП «Эконикс».

Угол наклона (β) линейной зависимости высоты пика ($H_{\text{п}}^0$) восстановления атомов Se^0 от концентрации H_2SeO_3 имеет различную величину в трех концентрационных интервалах: 1-ый от 0 до $1,2 \cdot 10^{-5}$ М, 2-ой от $1,2 \cdot 10^{-5}$ М до $5 \cdot 10^{-5}$ М и 3-ий от $5 \cdot 10^{-5}$ М до $11,5 \cdot 10^{-5}$ М. Самая меньшая величина « β » наблюдается в 3-ем концентрационном интервале. Она в 8 раз меньше, чем в 1-ом и в 4,4, чем во 2-ом интервалах. Заметное уменьшение величины β при переходе от 1-ого ко 2-ому и 3-ему концентрационному интервалам наиболее вероятно связано с образованием на поверхности электрода электрохимически неактивных молекул элементарного селена различного состава.

Расчет концентрации электрохимически активных ($C_{\text{акт}}$) и неактивных ($C_{\text{неакт}}$) атомов Se^0 при данной концентрации (C) во 2-ом и 3-ем интервалах проводился с использованием экспериментальной ($H_{\text{п}}^0$) и расчетной ($H_{\text{п}}^{\text{P}}$) величин тока его восстановления. Расчетные формулы имеют вид:

$$H_{\text{п}}^{\text{P}} = k \cdot C; C_{\text{акт}} = \frac{H_{\text{п}}^0}{H_{\text{п}}^{\text{P}}} \cdot C; C_{\text{неакт}} = \frac{H_{\text{п}}^{\text{P}} - H_{\text{п}}^0}{H_{\text{п}}^{\text{P}}} \cdot C, \text{ где } k - \text{константа тока}$$

восстановления Se^0 в 1-ом концентрационном интервале, где не образуются неактивные атомы Se^0 , мкА/М.

Количество (Z) атомов Se^0 в его электрохимически неактивных молекулах рассчитывалось по формуле:

$$Z = \frac{C_{\text{неакт}}}{C_1}, \text{ где } C_1 - \text{концентрация } \text{H}_2\text{SeO}_3 \text{ в последней точке 1-ого концентрационного}$$

интервала, более которой начинают образовываться неактивные молекулы селена состава Se_x .

Показано, что во 2-ом интервале образуется электрохимически неактивная молекула состава Se_2 , а в 3-ем – Se_4 и Se_6 . Установленные составы молекул элементарного селена совпадают с реально существующими.

Присутствие растворенного O_2 воздуха в полярографируемом растворе приводит к повышению высоты пика восстановления Se^0 ($E_{\text{п}}^{\text{III}} = -528$ мВ) и появлению нового 4-ого пика ($E_{\text{п}}^{\text{IV}} = -705$ мВ), который исчезает при удалении O_2 из раствора. Потенциал пика восстановления O_2 при введении в раствор H_2SeO_3 смещается в катодную область на ~ 60 мВ, что указывает на взаимодействие между H_2SeO_3 и O_2 . При потенциалах восстановления Se^0 растворимый O_2 находится в виде H_2O_2 – сильного окислителя. Повышение величины пика восстановления Se^0 в присутствии O_2 обусловлено возникновением каталитического тока окислителя (H_2O_2) с участием H_2Se . Появление на ВА 4-ого пика обусловлено электрохимическим восстановлением Se^0 , находящемся в комплексном соединении с неактивными молекулами элементарного селена и возникновении каталитического тока H_2O_2 . Предложены схемы электрохимических реакций возникновения каталитического тока H_2O_2 в изученной системе.

ВОДОРОДНАЯ ЕМКОСТЬ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЯХ, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ

Звягинцева А.В.

Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, 394026, Московский пр., 14, zvygincevaav@mail.ru

В работе проведен сравнительный анализ водородной емкости различных структурных дефектов в гальванических никелевых покрытиях, легированных бором. Относительное содержание бора в сплаве Ni – В составляет 0,5 – 1%, а в пересчете на атомную массу соотношение легирующего компонента увеличивается примерно на 6 - 10 атм.%. Поэтому, в качестве объекта исследования за основу выбрана система Ni – Н.

Известно, что никель при взаимодействии с водородом образует гидриды. При электрокристаллизации металлов формируются различные структурные дефекты, которые изменяют кинетику абсорбции водорода и его содержание в единице объема. Предельные возможности покрытий на основе никеля по обратимой сорбции водорода рассматривались с учетом полей напряжений, создаваемых структурными дефектами. Наиболее важными среди них являются краевые дислокации, вершины микротрещин и клиновые дисклинации. Атомы водорода взаимодействуют с полями напряжений перечисленных дефектов. Это приводит к образованию сегрегации из атомов водорода. Содержание водорода в единице объема металла увеличивается. Краевые дислокации образуются при пластической деформации металлов. Плотность краевых дислокаций (полная длина линий дислокаций в единице объема) увеличивается на несколько порядков. Вершины микротрещин являются концентраторами напряжений при действии внешних нагрузок. Клиновые дисклинации были использованы для моделирования полей напряжений в окрестности некоторых структурных несовершенств никелевых покрытий. К ним принадлежат тройные стыки границ зерен, конечные полигональные стенки краевых дислокаций, вершины двойников. Кроме того, клиновые дисклинации моделируют температурные и остаточные напряжения в полом цилиндра. Особенностью клиновых дисклинаций является логарифмическая зависимость от координат первого инварианта тензора напряжений. Такая зависимость позволяет получить точное аналитическое решение уравнения диффузии в поле сил. Полученные соотношения показывают способность различных дефектов захватывать атомы водорода из твердого раствора на основе никеля.

Результаты математического моделирования показали, что основными структурными дефектами для атомов водорода являются краевые дислокации. Это обусловлено их высокой плотностью по сравнению с другими структурными несовершенствами: вершинами микротрещин и клиновыми дисклинациями. Проведен сравнительный анализ кинетики формирования водородных сегрегаций для краевой дислокации, вершины микротрещины и клиновой дисклинации. Кинетика процесса для клиновой дисклинации подчиняется линейному закону. Образование водородных сегрегаций для вершины микротрещины и краевой дислокации протекает более медленно. Для стационарного процесса определена водородная емкость структурных дефектов. В окрестности каждого структурного дефекта формируется равновесная водородная сегрегация. Они незначительно увеличивают содержание водорода в единице объема металла по сравнению с бинарными гидридами. Основной вклад дают краевые дислокации. Таким образом, структурные дефекты не изменяют предельные возможности никеля по обратимой сорбции водорода.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКТАЭТИЛПОРФИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ

Зданович С.А., Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1, vip@isc-ras.ru

Использование макрогетероциклических соединений представляет интерес не только для решения фундаментальных научных вопросов, но и для практических целей, в частности, для использования их в качестве высокоэффективных и селективных катализаторов, позволяющих на много порядков снижать энергоемкость химических производств. Результаты импедансных измерений, дающие информацию о переносе заряда через электрохимическую ячейку, могут значительно упростить задачу выбора порфириновых соединений для практического применения.

В настоящей работе исследованы электрокаталитические свойства октаэтилпорфина (ОЭП) и его комплексов с медью (CuОЭП) и цинком (ZnОЭП) на основании данных импедансной спектроскопии.

Измерения выполнены при помощи анализатора Solartron 1260А. Диапазон частот составил от 0,1 до $2 \cdot 10^7$ Гц. Полученные электрохимические спектры исследуемых систем обрабатывались с помощью программы ZView 2, позволяющей моделировать импеданс электрохимической ячейки эквивалентными схемами, содержащими до 20 различных элементов. Параметры модели определяли с помощью поиска коэффициентов сложной функции симплекс-методом. Значения элементов эквивалентных схем, полученные в нескольких опытах, усреднялись.

Для анализа экспериментальных данных предложена эквивалентная схема (рис.), позволяющая анализировать различные частотные диапазоны импеданса.

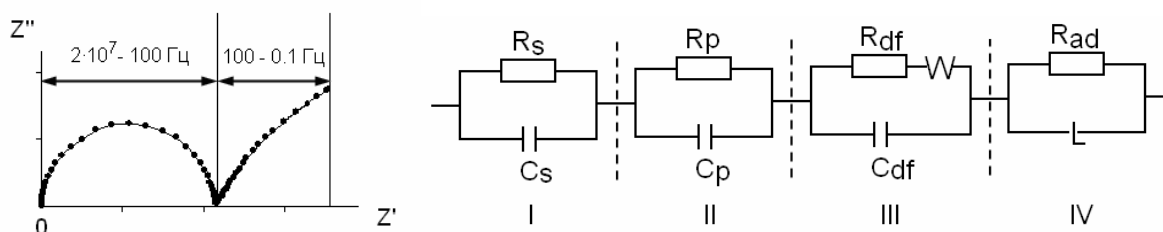


Рис. Годограф импеданса и обобщенная эквивалентная схема.

Наиболее высокочастотная область ($\sim 10^7$ - 10^4 Гц) импеданса характеризует релаксацию объемной фазы и описывается участком I эквивалентной схемы. Участок эквивалентной схемы II характеризует процесс переноса электрона через межфазную границу и, как правило, является определяющим в диапазоне частот 10^4 -100 Гц. Низкочастотная область (< 100 Гц) характеризует диффузионные и адсорбционные процессы в системе (участки III и IV эквивалентной схемы, соответственно). Обнаружено, что в исследованной системе электрохимическая стадия накладывается на частотный диапазон объемной релаксации раствора. Вычисление на основании модельных представлений омической составляющей электрохимической стадии переноса заряда (R_p) позволило показать его уменьшение в ряду ОЭП>CuОЭП>ZnОЭП.

Данный факт можно связать с проявлением электрокаталитических свойств молекул октаэтилпорфина и его комплексов с медью и цинком. При этом величина электрокаталитической активности возрастает в ряду ОЭП<CuОЭП<ZnОЭП.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ ПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ

Зданович С.А., Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1, vip@isc-ras.ru

Химия макрогетероциклов привлекает к себе все более пристальное внимание не только вследствие важной биологической роли этих молекул, но и благодаря перспективе практического использования. В последние десятилетия интенсивно исследуются возможности применения порфиринов для создания новых эффективных светодиодов, органических дисплеев тонкопленочных транзисторов и систем хранения данных, а так же для разработки фотогальванических и электрохимических устройств [1]. Разнообразие макрогетероциклических соединений связано со сложным геометрическим и электронным строением молекул и наличием различных реакционных центров в них. При этом изменение как структуры макрогетероцикла, так и природы центрального атома существенным образом изменяет свойства молекулы.

В настоящей работе рассматривается влияние добавки в реакционную среду (этиловый спирт (ЭТ)) октаэтилпорфина (ОЭП) и тетрафенилпорфина (ТФП) и их металлокомплексов (Cu, Zn) на состояние платинового электрода в растворе.

Измерения электродного импеданса проводили при помощи анализатора Solartron 1260A в диапазон частот от 0,1 до 10^7 Гц и постоянной амплитуде напряжения равной 300 мВ. Потенциал рабочего электрода варьировали в диапазоне $-1 \div +1$ В. Годографы импеданса исследуемых систем обрабатывали с помощью программы ZView 2, позволяющей на основании аппроксимации данных эксперимента модельными эквивалентными схемами рассчитывать емкость двойного электрического слоя платинового электрода в растворе. Из анализа зависимостей емкости двойного электрического слоя (ДЭС) электрода от внешнего потенциала определены значения потенциалов нулевого заряда (ПНЗ) платинового электрода.

Установлено, что введение в реакционную среду ОЭП и его металлокомплексов вызывает увеличение удельной емкости ДЭС на платиновом электроде, а добавление ТФП приводит к уменьшению емкости в изученном интервале потенциалов рабочего электрода. Это указывает на уплотнение ДЭС при внедрении молекул ОЭП в приэлектродное пространство, в то время как более объемный ТФП вызывает увеличение толщины (уменьшение емкости) двойного электрического слоя.

Присутствие ТФП смещает ПНЗ электрода в катодную область, а в случае ОЭП, Zn-ОЭП и Zn-ТФП происходит перезарядка платинового электрода (Таблица). Полученные данные находятся в хорошем согласии с представлениями о специфической адсорбции органических соединений на поверхности электродов и обсуждаются на основании литературных данных об электронной структуре исследуемых соединений.

Таблица.

Потенциалы нулевого заряда (В) платинового электрода в исследуемых средах.

ЭТ	ЭТ + ОЭП	ЭТ + Cu-ОЭП	ЭТ + Zn-ОЭП	ЭТ + ТФП	ЭТ + Cu-ТФП	ЭТ + Zn-ТФП
+0.05	-0.3 ÷ 0,0	+0.08	-0.25 ÷ -0.15	+0.02	0.1 ÷ +0.1	~ -1

1. Chou J-H, Kosal M.E, Nalwa H.S., Rakow N.A., Suslick K.S. In Porphyrin Handbook, V.6. Kadish K., Smith K., Guillard R. (eds).- New York: Academic Press, 2000. P. 43–131.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ОКТАЭТИЛПОРФИНА, ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА И ИХ КОМПЛЕКСОВ С МЕДЬЮ И ЦИНКОМ

Зданович С.А., Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1, vip@isc-ras.ru

Одно из перспективных направлений применения порфиринов связано с электрокаталитическим восстановлением и окислением малых молекул. Природа металла, его зарядовое и спиновое состояния, способность к образованию дополнительных координационных связей и т. д. приводят к необходимости глубокого изучения влияния структуры порфиринов на практически полезные свойства.

Методом спектроскопии электродного импеданса (СЭИ) проведено электрохимическое исследование растворов октаэтилпорфина (ОЭП), тетрафенилпорфина (ТФП), существенно различающиеся по природе заместителей в периферии макрогетероцикла, и их комплексов с медью и цинком в этиловом спирте (содержание воды не более 0.06%). Измерения электрохимического импеданса выполнены при помощи анализатора Solartron 1260A.

По экспериментальным данным величин сопротивления электрохимической ячейки рассчитаны молярные проводимости этилового спирта, а также растворов порфиринов и металлопорфиринов в указанном растворителе. Электропроводящие свойства растворов макрогетероциклических соединений и их комплексов с металлами связаны с образованием анион- и катион-радикальных форм исследуемых соединений во всем диапазоне поляризующих потенциалов. Показано, что добавление ОЭП увеличивает молярную проводимость этилового спирта в электрохимической ячейке ~ в 2 раза; Cu(II)ОЭП ~ в 3 раза и Zn(II)ОЭП ~ почти в 4 раза (таблица). Это означает, что ОЭП и его комплексы с металлами эффективно участвуют в транспорте зарядов. Для ТФП картина имеет аналогичный характер.

Таблица.

Молярные проводимости порфиринов в этиловом спирте.

Система	Гуд, См/моль
ОЭП	1.56E-02
Cu-ОЭП	4.66E-02
Zn-ОЭП	5.43E-02
ТФП	8.83E-03
Cu-ТФП	1.36E-02
Zn-ТФП	1.52E-02

Полученные данные могут быть объяснены с позиций окислительно-восстановительной «амфотерности» изученных порфиринов, проявляющейся в образовании анион- и катион-радикальных форм во всем диапазоне поляризующих потенциалов.

ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В., Курявый В.Г., Баринов Н.Н.,
Кайдалова Т.А., Глущенко В.Ю., Сергиенко В.И.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Россия, Владивосток, 690022, пр. 100-летия Владивостока, 159, zemsanova@ich.dvo.ru

Среди различных методов получения материалов электроосаждение можно рассматривать как важный инструмент для формирования наноструктурных материалов. Электрохимические методы характеризуются рядом преимуществ, связанных с возможностью контроля толщины пленок, скорости осаждения и однородности формирующихся частиц, что в последующем определяет морфологию и структуру образующегося осадка. Электроосаждение может быть использовано для получения тонких пленок сегнето- и пьезоэлектриков, полупроводников и суперконденсаторов. В настоящей работе электрохимический метод был использован для получения композиционных материалов на основе углеродных волокон, которые могут применяться в качестве сорбентов, катализаторов, электродных материалов и при разработке сенсорных устройств.

С использованием углеродного волокна (УВ) в качестве катода из разбавленных растворов электролитов методом электроосаждения были сформированы гибридные керамические материалы оксид металла (Ti, Mn, Ni)/УВ. Электроосаждение керамик основано на гидролизе ионов металлов или комплексов в водных или водно-спиртовых растворах генерируемым на катоде основанием. Кроме того, для формирования упорядоченных пленок заданной структуры на поверхности УВ электроосаждение проводили в присутствии ПАВ. В частности, формирование наноструктурных композитов NiO/УВ осуществляли в присутствии темплатов додецилсульфата натрия и полиэтиленгликоля. Электроосаждение оксидов на высокоразвитую поверхность углеродного материала позволяет преодолеть основной недостаток современных наноструктурных порошков оксидов металлов – склонность частиц образовывать агломераты. Помимо этого, метод дает возможность создать на пограничной поверхности большое число атомов, потенциальных центров для каталитических и электрохимических реакций.

Электроосаждение является также многообещающим методом для получения пленок, содержащих полиэлектролиты и неорганические наночастицы. Композитные пленки, включающие наночастицы металлов, гидроксидов, оксидов и других материалов в полиэлектролитных матрицах, могут быть получены с использованием этой методики. Органоминеральные композиты были получены осаждением оксидов никеля и меди (I) в присутствии катионного полиэлектролита хитозана, обладающего рН зависимой растворимостью. При рН около 6 хитозан осаждается в виде нерастворимой пленки на поверхности электрода из УВ. Формирование наночастиц оксида происходит одновременно с осаждением пленки полимера. При этом нерастворимая форма биополимера инкорпорируется в осадок оксида, ограничивая рост частиц неорганического компонента. Для частиц оксида хитозан может действовать как связующее, улучшая адгезию и механические свойства пленки.

Простой, не требующий дополнительных реагентов, метод одновременного соосаждения хитозана и золота на углеродное волокно также был использован для получения новых композиционных материалов Au/хитозан/УВ.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОПИЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА НА Fe В ПРИСУТСТВИИ СЛЕДОВ ВОДЫ

Зерина Т.А., Луковцев В.П., Золоторевский В.И.

Учреждение Российской академии наук
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия, Москва, 119991, Ленинский пр., 31, zerina.2006@mail.ru

Ранее описанные методы катодного синтеза полиакрилонитрила (ПАН) предусматривали проведение процесса в жестких условиях, в частности содержание воды в катодите не превышало $5 \times 10^{-4} \%$ [1]. Нами показана принципиальная возможность синтеза ПАН на Fe электроде (содержание Fe 99,82 % масс.) из раствора мономера в ацетонитриле в присутствии следов воды (~0,1%). Тетрабутиламмония перхлорат (ТБАП) использовали в качестве электролита. Процесс вели как при постоянном потенциале, так и методом циклической вольт-амперометрии (ЦВА), в последнем случае скорость развертки потенциала варьировали от 2 до 20 мВ/с. Толщина окрашенных в желтый цвет пленок полимера зависела от количества пропущенного электричества и могла достигать 40 мкм.

Исследование морфологии тонких пленок ПАН методом атомно-силовой микроскопии показало, что поверхность ПАН/Fe электрода сформирована слоистым осадком с включениями волокон. Размер чешуеобразных микроструктур составлял 60-200 нм. Предварительными экспериментами показано, что величина и форма импульса потенциала электрополимеризации акрилонитрила не влияли на морфологию покрытия.

Оценивали влияние концентраций мономера в растворе $C_{АН}$ и электролита $C_{ТБАП}$ на степень блокировки поверхности железного электрода пленкой ПАН $\Delta = (I_1 - I_{10})/I_1$, где I_1 - величина тока при потенциале максимума тока полимеризации $E_{Ag/AgCl} = -1,9$ В, измеренная в ходе снятия 1-й ЦВА-кривой, I_{10} - величина тока при $E_{Ag/AgCl} = -1,9$ В, измеренная в ходе снятия 10-й ЦВА-кривой. Установлено, что скорость роста пленки изолятора максимальна при проведении процесса в 1,5 М растворе акрилонитрила, содержащим 0,05 М ТБАП (табл. 1).

Таблица 1.

Влияние концентрации мономера $C_{АН}$, и электролита $C_{ТБАП}$ на степень блокировки поверхности железного электрода изолирующей пленкой ПАН.

$C_{ТБАП}$, М	$C_{АН}$, М	Δ
0,025	0,50	-
	0,75	-
	1,00	-
	1,50	0,78
	2,00	-
0,050	0,50	0,47
	0,75	-
	1,00	0,76
	1,50	0,85
	2,00	0,83
0,075	0,50	-
	0,75	-
	1,00	-
	1,50	0,79
	2,00	-

1. Mertens M., Calberg C., Martinot L. et al. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 4910-4918.

АНАЛИЗ ТЕТРАГИДРОФУРАНА, ДИМЕТОКСИЭТАНА НА ПРИСУТСТВИЕ В НИХ ПЕРЕКИСЕЙ

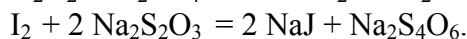
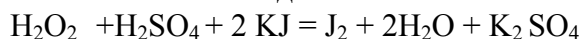
Зингель Э.М.

Сибирский государственный технологический университет,
Россия, Красноярск, 660049, пр. Мира, 82, *e-zingel 2010 @ mail.ru*

Поставляемые промышленностью 1,2-диметоксиэтан, тетрагидрофуран содержат перекисные соединения. Прежде чем их удалять, необходимо обнаружить их присутствие, то есть знать качественное и количественное содержание их в растворителе.

Качественный состав определялся иодометрически: для этого смешивали 5 см³ ДМЭ, 1-2 см³ свежеприготовленного 10% водного раствора иодистого калия и 1-2 см³ 10% раствора серной кислоты, выдерживали 10 минут в темноте. В зависимости от количества содержащихся перекисей цвет раствора может меняться от желтого до темно-коричневого. При отсутствии перекисей раствор окрашен в светло-желтый цвет.

Для количественного определения перекисей в органических растворителях использовался иодометрический метод, в основе которого лежит окислительно-восстановительное взаимодействие:



Выполнение анализа складывалось из подготовки пробы к анализу и непосредственно определения. Прежде всего в сухой бюкс вносили цилиндром 10 см³ органического растворителя и взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0002 г. В коническую колбу вместимостью 300 см³ с притертой пробкой вносили цилиндром 100 см³ дистиллированной воды, 15 см³ серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/дм³, 10 см³ 20% раствора КJ, затем из бюкса органический растворитель и плотно закрывали колбу притертой пробкой, встряхивали и выдерживали в темноте 15 минут. Вновь взвешивали бюкс и находили массу растворителя по разности масс.

Спустя 15 мин открывали пробку в конической колбе, споласкивали ее над колбой дистиллированной водой и приступали к титрованию стандартным раствором тиосульфата натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм³ в присутствии индикатора крахмала. Проводили три параллельных определения и находили средний объем, пошедший на титрование. Параллельно проводили холостой опыт с теми же реактивами, но без добавления органического растворителя и из трех параллельных определений объем, пошедший на титрование холостой пробы.

Содержание массовой доли перекисей в процентах вычисляли по формуле:

$$w = c (1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) (V_1 - V_2) \cdot M(1/2\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{O}_2) \cdot 100/1000 \cdot a,$$

где: $c (1/1\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ - молярная концентрация тиосульфата натрия, моль/дм³;

V_1 - средний объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование органического растворителя до достижения точки эквивалентности, см³;

V_2 - средний объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование холостой пробы, см³;

$M(1/2\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{O}_2)$ - молярная масса эквивалента перекисей;

a - навеска растворителя, взятая для анализа.

Проверка правильности и воспроизводимости методики проводилась первоначально на чистой перекиси водорода, а затем на растворах растворителей и электролите. Стандартное отклонение не превышало 1,8 % отн.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ПОИАНИЛИНА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В ПРОИЗВОДСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Зингель Э.М.

Сибирский государственный технологический университет,
Россия, Красноярск, 660049, пр. Мира, 82, *e-zingel2010@mail.ru*

Аналитический контроль полианилина, используемого в производстве химических источников тока, можно было проводить подобно анализу азопигментов в химии красителей, используя восстановление ванадием в кислой среде нитро и азогрупп до аминогрупп с последующим титрованием избытка раствора двухвалентного ванадия раствором железосамонийных квасцов в атмосфере диоксида углерода. Применение этого способа затрудняется сложностью приготовления раствора сульфата ванадия и необходимостью непрерывного пропускания через раствор диоксида углерода.

Анализ можно проводить путем восстановления окисленной формы полианилина избытком раствора трехвалентного титана в 80% уксусной кислоте в атмосфере аргона при постоянном перемешивании и обратном титровании непрореагировавшего раствора титана стандартным раствором соли трехвалентного железа, но и данный способ имеет недостатки. Раствор трехвалентного титана чрезвычайно быстро окисляется на воздухе, вследствие чего изменяет свой титр, поэтому хранение раствора и титрование должно проводиться в атмосфере аргона.

В лаборатории разработан способ определения окисленной формы полианилина, заключающийся в восстановлении окисленной формы избытком соли двухвалентного олова в присутствии серной кислоты (1:1) и последующем титровании избытка раствора двухвалентного олова стандартным раствором бихромата калия, приготовленного из стандарт-титра с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³. Для выполнения анализа брали точную навеску полианилина, помещали ее в коническую колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 300 см³, добавляли 35 см³ раствора серной кислоты (1:1), вносили пипеткой 25 см³ раствора олова (2) с точно известной концентрацией, перемешивали в течение 15 мин на магнитной мешалке. Затем осадок удаляли фильтрованием, а фильтрат, содержащий часть непрореагировавшего количества раствора олова (2), титровали стандартным раствором бихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³ в присутствии индикатора дифениламина до появления фиолетового окрашивания. Параллельно проводили холостой опыт. Анализ повторяли три раза.

Содержание массовой доли окисленной формы полианилина в процентах в пересчете на сухое вещество вычисляли по формуле:

$$w = (V - V_1) \cdot E \cdot c \left(\frac{1}{6} K_2Cr_2O_7 \right) \cdot 100/1000 \cdot a, \%$$

где V- объем раствора бихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование холостой пробы, см³;

V₁ - объем раствора бихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование непрореагировавшего количества соли олова (2), см³;

c (1/6K₂Cr₂O₇) - молярная концентрация эквивалента бихромата калия, 0,1 моль/дм³;

E - молярная масса эквивалента полианилина, г;

a - навеска полианилина в пересчете на сухое вещество, г;

Стандартное отклонение не превышает 0,22 %.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ МАТРИЦЫ ПРИ СОЗДАНИИ НАНОКОМПОЗИТОВ С БАКТЕРИЦИДНЫМ ДЕЙСТВИЕМ

Золотухина Е.В., Спиридонов Б.А., Федянин В.И.

Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия, 394026, Московский пр., 14, *chemvstu@mail.ru*

Одной из важнейших экологических проблем является повышение качества питьевой воды, которое предусматривает ее обеззараживание от штаммов различных бактерий, продуктом жизнедеятельности которых являются бактериальные токсины. Наиболее известным способом обеззараживания питьевой воды является обработка ее ионами серебра, обладающими бактерицидным и бактериостатическим действием.

Одним из перспективных материалов, который может быть использован в качестве матрицы, содержащей серебро, является пористый оксид алюминия (ПОА).

ПОА получали анодированием алюминиевой фольги (99.9%) толщиной 30 мкм в 0,6 М сульфосалициловой кислоте при анодной плотности тока 1 А/дм² и температуре 298 К [1].

Для создания композитов на основе ПОА анодированные образцы помещали в раствор нитрата серебра на сутки или в режиме ультразвука на 100 с. Затем обрабатывали образцы 2% раствором хлорида натрия в течение 30 мин. Восстановление серебра в ПОА из хлорида серебра осуществляли фотохимическим методом. Структуру пленок ПОА и полученных нанокompозитов определяли методом SEM. Установлено, что размер частиц серебра, внедренных с пористую структуру ПОА, определяется размером пор в оксиде алюминия (40-60 нм).

Подготовленные таким образом нанокompозиты на основе ПОА приводили в контакт со стоячей водой в статических условиях с течение суток и определяли общее микробное число (ОМЧ) в воде до и после контакта с ПОА, модифицированным ионами серебра, хлоридом серебра и дисперсным серебром [2].

Установлено, что ОМЧ для ПОА, насыщенного ионами серебра снижается в 10 раз, при насыщении хлоридом серебра более чем в 1000 раз. Наибольшее бактерицидное действие обнаружено при насыщении ПОА частицами серебра, в присутствии которых ОМЧ снижается до нуля.

Показано, что насыщение ПОА ионами серебра в режиме ультразвука позволяет уменьшить время подготовки нанокompозитов. При исследовании ОМЧ воды в контакте с такими материалами выявлено, что для композитов, насыщаемых нитратом серебра в статических условиях в течение 24 часов и в ультразвуковой ванне в течение 100 с эффективность обеззараживания одинакова.

1. Спиридонов Б.А., Юрьев В.А., Косилов А.Т. // 5-ый Международный симпозиум ФиПС-08 «Прикладная синергетика в нанотехнологиях». Москва, 2008. С. 282-284.
2. Золотухина Е.В., Спиридонов Б.А., Федянин В.И., Гриднева Е.В. // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2010. Т. 10. № 1. С. 78-85.

Работа выполнена при поддержке Рособразования (номер Госрегистрации 01200952213).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РЕНИЯ

Ибишев К.С., Беляев С.В., Каргина Н.А., Темиргазиев С.М.

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,
Казахстан, Караганда, 100009, ул. Ермакова, 63, *karginanat@gmail.com*

Электрохимические методы восстановления рения из водных растворов его солей более предпочтительны, чем термические, так как процесс проводится в одну стадию и при меньших затратах энергии. Однако из-за ряда трудностей они не нашли широкого применения.

Одной из таких трудностей является низкое перенапряжение водорода на этом металле. Выход по току металлического рения в лучшем случае не превышает 20%. Такие процессы характеризуются малой скоростью, трудностью отделения осадка от электрода и неполнотой извлечения рения из раствора. Поэтому изыскание путей интенсификации процесса электролиза или разработка новых методов весьма актуальна. В этой связи нами предлагается новый подход к решению проблемы электрохимического получения порошка рения, заключающийся в совмещении высоковольтного импульсного воздействия в виде искрового разряда в межэлектродном пространстве с обычным электролитическим осаждением. Благодаря двойному электрохимическому воздействию резко повышается скорость и полнота прохождения процесса, улучшается отделение осадка от электрода в виде дисперсного порошка рения. При этом выход по току повышается в 1,5 – 2 раза.

Опыты по катодному восстановлению перренат-иона проводили в специальной установке, в которой импульсный разряд совмещается с электролизом, осуществляемом в традиционном варианте. При этом использовали план шестифакторного эксперимента. В данном плане варьировали содержание в растворе перрената аммония, (C_{Π} , г/л) и серной кислоты (C_K , г/л), время (τ , ч), а также разность потенциалов между электродами разрядного устройства (U , кВ). Позиции для двух факторов в плане эксперимента (x_1 и x_6) оставались незанятыми (так называемые вакантные факторы). Еще один фактор – сила тока в цепи при ведении электролиза (I , А), менялся произвольно (случайный фактор). После отделения порошка рения от раствора определяли в последнем содержание этого металла. Порошок взвешивали и исследовали с применением электронного микроскопа. В качестве зависимых переменных рассматривали извлечение рения в порошок (ε) и выход по току (W). Получены многофакторные уравнения:

$$\ln \varepsilon = 4,1437 - 6,3563 \cdot 10^{-1} \ln C_{\Pi} + 8,8781 \cdot 10^{-1} \ln \tau + 1,5873 \cdot 10^{-1} \ln C_K + \\ + 2,8519 \cdot 10^{-1} \ln U + 7,0189 \cdot 10^{-1} \ln I ,$$

$$\ln W = 1,1987 + 3,6437 \cdot 10^{-1} \ln C_{\Pi} - 1,1129 \cdot 10^{-1} \ln \tau + 1,5873 \cdot 10^{-1} \ln C_K + \\ + 2,8519 \cdot 10^{-1} \ln U - 2,9811 \cdot 10^{-1} \ln I .$$

Согласно расчету по ним, при: $C_{\Pi} = 50$ г/л, $\tau = 1,25$ ч, $C_K = 100$ г/л, $U = 12$ кВ, $I = 3,5$ А значения искомых показателей составляют: $\ln \varepsilon = 1,1742$, $\varepsilon = 64,98\%$, $\ln W = 3,6665$, $W = 39,04\%$. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с данными эксперимента. Размер частиц порошка рения составил 170 – 230 нм.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕЛЛУРАТ-ИОНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА

Ибишев К.С., Беляев С.В., Каргина Н.А., Темиргазиев С.М.

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,
Казахстан, Караганда, 100009, ул. Ермакова, 63, *karginanat@gmail.com*

Теллурад-ион относится к так называемым «трудновосстанавливаемым» ионам. Такое его поведение объясняется особенностями строения аниона шестивалентного теллура, представляющего собой правильный октаэдр ($\text{H}_4\text{TeO}_6^{-2}$). Из-за своего строения и отрицательного заряда анион теллура проявляет низкую электрохимическую активность и с трудом разряжается на поверхности катода.

Восстановление теллурад-иона на катоде является малоизученным процессом. Имеются лишь отрывочные данные, согласно которым этот процесс идет с очень низким выходом по току (около 10%). Недостаточность исследований в этом направлении обуславливает целесообразность изыскания методов интенсификации катодного восстановления теллурад-иона с применением высокоэнергетических воздействий, а именно - высоковольтного импульсного разряда.

Исследования проводили с применением метода математического планирования эксперимента. Установка, предназначенная для данной цели, содержала помимо катода и анода, помещенных в электролит, разрядное устройство, генерирующее искровой импульсный разряд. При этом использовали шестифакторный план. В нем варьировали значения катодной плотности тока (D , А/м^2), содержание в растворе теллурад-иона, (C_T , г/л) и серной кислоты (C_K , г/л), время (τ , мин), а также разность потенциалов между электродами разрядного устройства (U , кВ). Позиция для одного фактора в плане оставалась незанятой. После группировки по уровням факторов и вычисления среднего значения выборок найдены парные зависимости выхода по току (W_i) от каждого заданного фактора (i – номер фактора в плане):

$$\begin{aligned} \ln W_1 &= 9,8545 - 8,9689 \cdot 10^{-1} \ln D, \\ \ln W_2 &= 9,9877 - 2,0196 \ln C_T + \ln(-4,8802 \cdot 10^{-1} + 7,0491 \cdot 10^{-2} C_T), \\ \ln W_3 &= 4,0291 - 1,5564 \cdot 10^{-1} \ln C_K, \\ \ln W_4 &= \ln(44,2723 - 0,2769 \tau), \\ \ln W_5 &= 4,3938 - 3,5513 \cdot 10^{-1} \ln U, \end{aligned}$$

После объединения этих зависимостей получено многофакторное уравнение:

$$\ln W = 14,1682 - 8,9689 \cdot 10^{-1} \ln D - 2,0196 \ln C_T + \ln(-4,8802 \cdot 10^{-1} + 7,0491 \cdot 10^{-2} C_T) - 1,5564 \cdot 10^{-1} \ln C_K + \ln(44,2723 - 0,2769 \tau) - 3,5513 \cdot 10^{-1} \ln U.$$

Установлено, что значения W в изученных интервалах варьирования факторов меняется от 16 до 80%. Размеры частиц полученного порошка колеблются в пределах от 172 – 239 нм.

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ $\text{Na(K)BH}_4 - \text{Na(K)BO}_2 - \text{Na(K)OH} - \text{H}_2\text{O}$, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Иванищев А.В., Гамаюнова И.М., Чуриков А.В., Ушаков А.В., Храмков В.В.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Россия, Саратов, 410012, ул. Астраханская, 83, *gamay-irina@yandex.ru*

Концентрированные водно-щелочные смеси борогидридов и боратов натрия и калия используются в качестве топлива и источника водорода в водородной энергетике, в том числе в низкотемпературных топливных элементах (ТЭ). Цель настоящей работы заключалась в разработке алгоритма расчета удельной электропроводности растворов, относящихся к пятикомпонентной взаимной водно-солевой системе $\text{K,Na||OH,BH}_4,\text{BO}_2\text{--H}_2\text{O}$, в полном концентрационном диапазоне (вплоть до насыщенных растворов) в практически важном температурном интервале $t = 0 - 60^\circ \text{C}$.

Известно, что не представляется возможным теоретически рассчитать удельную электропроводность χ концентрированных растворов со многими сортами ионов [1]. Большинство способов оценки и предсказания концентрационно-температурных зависимостей χ для концентрированных растворов основаны на «привязке» ее к вязкости. Например, для растворов NaOH установлена следующая корреляция между вязкостью и удельной электропроводностью [2]: $a\eta^{-b} = \chi$, где $a = 0.03 + m$; $b = 0.69$; m – моляльная концентрация, моль/кг. Это соотношение выполняется с точностью $\pm 1\%$ в диапазоне $t = 20 - 200^\circ \text{C}$.

Имеется достаточно много количественной информации по удельной и эквивалентной электропроводности водных растворов KOH и NaOH [1], но соответствующие данные по растворам борогидридов и боратов отрывочны. Нами экспериментально определены удельные электропроводности водных растворов метаборатов и борогидридов при 10, 25 и 50°C . Было установлено, что концентрационные зависимости удельной электропроводности растворов щелочей, метаборатов и борогидридов хорошо описываются полиномом третьей степени $\chi = ac + bc^2 + hc^3$, где c – молярная концентрация. Для всех компонентов раствора были определены коэффициенты a , b , h и их температурные зависимости.

Для расчета удельной электропроводности сложного раствора $\text{K,Na||OH,BH}_4,\text{BO}_2\text{--H}_2\text{O}$ необходимо по данной аппроксимации рассчитать набор удельных электропроводностей χ_i каждого индивидуального электролита при заданных t_i , c_i и суммировать набор χ_i для раствора смеси электролитов. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными для смесей, образованных сливанием растворов индивидуальных электролитов KOH , NaOH , KBO_2 , NaBO_2 , NaBH_4 и KBH_4 в разных соотношениях при температурах 10, 25 и 50°C . Отклонения вычисленных и измеренных значений не превышают 10%, что вполне приемлемо для практического использования в водородной энергетике. Предложенный алгоритм позволяет легко вычислять электропроводность топлива борогидридного ТЭ на любой стадии его разряда, не прибегая к труднореализуемому эксперименту.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», государственный контракт № П1477).

1. Под ред. Сухотина А.М. Справочник по электрохимии. - Л.: Химия, 1981. 488 с.
2. Юшкевич В.Ю., Максимова И.Н., Буллан В.Г. // Электрохимия. 1967. Т. 3. С. 1491-1493.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НИКЕЛЕВОГО ПОРОШКА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЩЕЛОЧНЫХ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Иванова С.Б., Гутьцева М.А., Радкевич Ю.Б.

ЗАО «Научно-исследовательский институт химических источников тока-2»,
Россия, Саратов, ул. Орджоникидзе, 11 А, niihit@san.ru

Применение в никель-кадмиевых аккумуляторах, выпускаемых ЗАО «НИИХИТ-2» (НКА НКМ), тонких металлокерамических (МК) окисно-никелевых электродов (ОНЭ) в сочетании со специальными методами пропитки и комбинированного ультрамикropористого сепаратора позволяет обеспечить высокую работоспособность в широком интервале температур и токовых нагрузок, высокие мощностные характеристики, малый саморазряд и длительный гарантийный срок службы. Возрастающие требования по удельным характеристикам НКА вызывают необходимость дальнейшего увеличения удельной емкости МК ОНЭ.

С целью изучения возможности повышения удельных характеристик НКА были проведены исследования по влиянию на электрические характеристики МК ОНЭ никелевых карбонильных порошков сфероидальной и нитевидной формой частиц. Нитевидные порошок обладает структурой в виде характерной трехмерной цепочки, подобной сети из тонких или сверхтонких частиц, средний размер которых (по методу Фишера) составляет $\sim 2,2\text{--}2,8$ мкм. Преимуществом использования данного порошка явилось значительное увеличение суммарного объема пор МК основы \sim в 1,5 раза, площади поверхности - почти в 3,5 раза, что позволило при пропитке увеличить закладку активного материала (АМ) в порах спеченной губки (до 30%) и интенсифицировать процесс пропитки.

НКА НКМ с ОНЭ на основе нитевидного никелевого порошка показали более высокие результаты по продолжительности разряда как на контрольном цикле формирования, так и после хранения при 80°C (таблица).

Таблица.

Характеристики ОНЭ при разряде током 5 Сн в составе аккумуляторов.

Структура порошка	$Q_{\text{уд.}}$ на контр. цикле формирования, $\text{А}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$	после хранения при 80°C	
		$Q_{\text{уд.}}$ при разряде при -25°C , $\text{А}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$	$Q_{\text{уд.}}$ с учетом доразряда при н.к.у., $\text{А}\cdot\text{ч}/\text{см}^3$
сфероидальная	0,33-0,35	0,13-0,17	0,22-0,23
нитевидная	0,34-0,41	0,17-0,18	0,27-0,30

Таким образом, проведенные исследования МК ОНЭ, изготовленных на основе никелевых порошков со сфероидальной и нитевидной структурой частиц, показали преимущество последних за счет формирования более оптимальной структуры порового пространства МК губки при спекании, что позволило ускорить процесс пропитки и увеличить закладку АМ ОНЭ, а также повысить разрядные характеристики НКА НКМ.

СПЕКТРОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ШКАЛЫ pH В СИСТЕМЕ АЦЕТОНИТРИЛ - ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД (0.001-0.44М) В ИНТЕРВАЛЕ 298-318К

Иванова Ю.Б., Шейнин В.Б.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1, ybi@isc-ras.ru

Спектропотенциометрическим методом исследована работоспособность стеклянного электрода в системе (1): ацетонитрил (АН) – диметилсульфоксид (ДМСО, $C_{\text{ДМСО}} = 0.001-0.44 \text{ М}$) в интервале 298-318 К. Показано, что при температурах, отличных от стандартной, электродная функция СЭ также подчиняется уравнению Нернста и характеризуется наклонами близкими к теоретическим.

Значения pH определялись индикаторным методом по метанитроанилину, для которого известны значения констант диссоциации в ацетонитриле при различных температурах.

В работе показано, что для элемента (1):

СЭ ЭСЛ43-07	Рабочий раствор 3-нитроанилина в АН	Электролитный мостик 0.01М р-р Et ₄ NC1O ₄ в АН	ЭС Ag/AgCl, Et ₄ NC1(нас) в АН
-----------------------	---	---	---

добавки диметилсульфоксида в систему (1) не влияют на значение pH вплоть до 0.089 М ДМСО при 298 К, до 0.078 М ДМСО при 308 К, до 0.081 М ДМСО при 318 К. В области концентраций ДМСО в ацетонитриле выше указанных границ наблюдались зависимости pH от добавок диметилсульфоксида (2).

$$pH^{\text{ист}} = pH^T - \lg(1 + \alpha[\text{ДМСО}] + \beta[\text{ДМСО}]^2 + \gamma[\text{ДМСО}]^3), \quad (2)$$

где α , β , γ - эмпирические параметры представленные в таблице.

параметр	298 К	308 К	318 К
α	0.513	0.573	0.610
β	-8.79	-12.27	-13.40
γ	11.15	15.51	16.95
сред. квадр. откл.	2×10^{-4}	1×10^{-4}	3×10^{-4}

В докладе будут обсуждены математические модели полученных зависимостей и возможность расширения сфер исследований в бинарных растворителях.

ИЗУЧЕНИЕ ОБЛАСТЕЙ ГОМОГЕННОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПОВ $Tl_5Te_2\Gamma$ (Γ -Cl, Br, I) И Tl_9LnTe_6 (Ln-Ce, Sm, Gd, Tm) МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

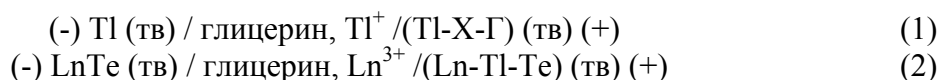
Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Юсиров Ю.А., Бабанлы М.Б.

Бакинский Государственный Университет,
Азербайджан, Баку, AZ 1148, ул. 3. Халилова, 23, *Babanly_mb@rambler.ru*

Разработка и оптимизация условий получения, очистки и эксплуатации сложных функциональных материалов базируются на данных о фазовых диаграммах и термодинамических свойствах соответствующих систем. Применение метода электродвижущих сил (ЭДС) позволяет органически сочетать изучение фазовых равновесий и термодинамических свойств и получить надежные комплексы взаимосогласованных данных [1, 2].

Ранее при изучении фазовых равновесий в системах Tl-Te- Γ (Γ -Cl, Br, I) и Tl-Ln-Te (Ln-Ce, Sm, Gd, Tm) нами были обнаружены тройные соединения типов $Tl_5Te_2\Gamma$ и Tl_9LnTe_6 , представляющие интерес для разработки термоэлектрических материалов.

Представленная работа посвящена изучению областей гомогенности и термодинамических свойств указанных соединений методом ЭДС. С этой целью нами были составлены обратимые концентрационные цепи типов



и измерены их ЭДС в интервале температур 300-430 К компенсационным методом. Электролитом служил глицериновый раствор KCl с добавлением TlCl или $LnCl_3$. Правые электроды готовили из предварительно синтезированных и тщательно отожженных сплавов исследуемых систем из областей составов Tl Γ - Tl_2Te -TlTe и Tl_2Te - Ln_2Te_3 -Te.

Из данных измерений получены полные картины температурно-концентрационных зависимостей значений ЭДС в указанных областях составов, позволивших контролировать правильность разграничения фазовых областей и уточнить области гомогенности фаз на диаграммах состояния. Установлено, что все вышеуказанные тройные соединения являются нестехиометрическими фазами и имеют широкие поля гомогенности, практически полностью охватывающие области составов Tl_2Te - Tl_5Te_3 - $Tl_5Te_2\Gamma$ и Tl_2Te - Tl_5Te_3 - Tl_9LnTe_6 .

Из результатов измерений ЭДС вычислены парциальные термодинамические функции ($\Delta\bar{G}$, $\Delta\bar{H}$, $\Delta\bar{S}$) Tl и Ln в сплавах, из которых с использованием диаграмм твердофазовых равновесий исследуемых систем вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии вышеуказанных тройных соединений и твердых растворов на их основе.

1. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. - ИЦК «Академкнига», 2003. 334 с.
2. Бабанлы Д.М., Юсиров Ю.А., Бабанлы М.Б. // Ж. неорганической химии. 2007. Т. 52. №5. С. 819-826.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ РЕШЕТОК ГЕРМЕТИЗИРОВАННОГО СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

Иноземцева Е.В., Бурашникова М.М., Казаринов И.А.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Россия, Саратов, 410012, ул. Астраханская, 83, *Burashnikova_mm@mail.ru*

Герметизированный свинцово-кислотный аккумулятор (СКА) является химическим источником тока нового поколения. Для его создания необходимо, прежде всего, оптимизировать кислородный и водородный циклы. Одним из направлений в решении этой задачи является выбор сплава для изготовления положительных и отрицательных решеток. Используемые сплавы должны одновременно характеризоваться значительными величинами перенапряжения выделения водорода и кислорода, высокими механическими свойствами, низкой скоростью коррозии, хорошей проводимостью коррозионного слоя, образующегося на границе токоотвод/активная масса.

Целью нашего исследования явилось изучение влияния различных компонентов свинцово-сурьмяных и свинцово-кальциевых сплавов на их физико-механические и коррозионные свойства. Твердость образцов измеряли на твердомере ТШ-2 по методу Бринелля, предел прочности на разрыв – на универсальной испытательной машине МР-0.5. Исследование микроструктуры проводилось с помощью металлографического цифрового комплекса «Альтами МЕТ1М». Коррозионная устойчивость исследуемых сплавов определялась по убыли массы образцов сплавов после их окисления в потенциостатических условиях и удаления с поверхности оксидной пленки.

Современные производители СКА используют малосурьмяные и бессурьмяные сплавы. Однако снижение сурьмы в свинцово-сурьмяных сплавах приводит к ухудшению физико-механических характеристик и к преждевременной потере емкости. Поэтому малосурьмяные сплавы необходимо легировать дополнительными компонентами. Было установлено, что введение олова привело к образованию сплавов с микроструктурой с наименьшим размером зерна, что в итоге увеличило их коррозионную стойкость. Введение кадмия в свинцовый сплав в эквимольном количестве по отношению к сурьме приводит к связыванию сурьмы в интерметаллическое соединение $CdSb$ и формированию структуры свинцового сплава с более высокими механическими характеристиками и самой низкой скоростью коррозии. Это делает его наиболее перспективным легирующим компонентом для малосурьмяных свинцовых сплавов.

Исследование физико-механических свойств свинцово-кальциево-оловянных сплавов показало, что повышение содержания кальция значительно повышает их твердость и приводит к образованию сплавов с мелкозернистой структурой. Однако, большое содержание кальция в сплаве ухудшает коррозионную стойкость, повышая скорость коррозии в несколько раз. Следовательно, необходимо подобрать добавку таким образом, чтобы, не ухудшая физико-механических свойств, повысить коррозионную стойкость Pb-Ca-Sn-сплавов. Такими добавками являются серебро и барий. Введение их в Pb-Ca-Sn-сплав сохраняет их физико-механические свойства на уровне сплавов с большим содержанием кальция, и повышает их коррозионную стойкость, приближая ее к свинцово-сурьмяным сплавам с добавкой кадмия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», государственный контракт № П-2273).

НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В ПРИСУТСТВИИ 1-БРОМ-4-ГИДРОКСИ-2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИНА

Кашипаров И.И., Дергунова Н.Д., Лапина И.А.

Южно-Российский государственный технический университет

(Новочеркасский политехнический институт),

Россия, Новочеркасск, 346428, ул. Просвещения 132, *Ivan-Kashparov@yandex.ru*

Изучена реакция электрохимического окисления циклогексанола в присутствии 1-бром-4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина. Известно использование 1-хлор- и 1-бромаминов ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина в каталитических процессах непрямого электрохимического окисления спиртов. В этом случае 1-галогенамины являются источниками соответствующих нитроксильных радикалов и катионов оксоаммония, которые и выступают катализаторами процессов окисления спиртов.

Нами проведена реакция электрохимического окисления циклогексанола в двухфазной системе: бензол – раствор бромида калия в присутствии 1-бром-4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина. Синтез проводили в условиях исключающих образование нитроксильного радикала - 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила, т.е. в присутствии избытка бромид-ионов. Отсутствие нитроксильного радикала в реакционной среде в процессе синтеза подтверждено методами ТС- и ГЖ-хроматографии. В результате проведенных исследований показано, что 1-бромамины могут быть самостоятельно использованы в процессах непрямого электрохимического окисления спиртов. Использование каталитических количеств 1-бром-4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина позволяет интенсифицировать процесс окисления циклогексанола до циклогексанона. Выход кетона в присутствии 1-бромамина после пропускания теоретического количества электричества составляет 90%, а в отсутствии – не превышает 20%. В предложенных условиях удастся избежать галогенирования кетона, с образованием побочного продукта 2-бромциклогексанона.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ТОПЛИВ С ПОЗИЦИИ ЭКОЛОГИИ

Ковалев В.Е., Шалимов Ю.Н.

ФГУП НКТБ «ФЕРРИТ»,

Россия, Воронеж, 394066, Московский пр. 179, shalimov_yn@mail.ru

Обеспеченность энергоресурсами является обязательным условием развития экономики любой страны. В настоящее время в результате интенсивного увеличения численности потребителей нефтегазовых ресурсов и увеличения объемов их добычи, поднимается вопрос о поиске альтернативных видов топлива, которые бы смогли в будущем прийти на место нефти и природному газу.

Начало освоению и промышленному производству альтернативных синтез-топлив было положено в предвоенной Германии, что позволило ей решить проблемы с дефицитом топлива для военной техники, в том числе авиационного бензина.

Получение синтез-топлив – это сложный процесс, состоящий из нескольких стадий. Синтез-газ из природного газа получают с помощью технологических процессов, которые могут протекать в термическом и термокаталитическом режимах. Как правило, термокаталитические процессы дают более качественный конечный продукт с меньшим числом таких побочных продуктов, как вода и диоксид углерода.

Одной из самых распространенных технологий получения синтез-газа является синтез Фишера-Тропша. Его можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию монооксида углерода в результате сложной комбинации реакций, при этом состав конечных продуктов зависит от катализатора, температуры и соотношения CO и H₂. Отличительным признаком наших технологий является использование электрохимических генераторов разложения воды, продукты которых: водород используется в системах гидрирования, а кислород для увеличения эффективности систем нагрева.

В настоящее время в различных странах мира началась реализация нескольких крупных инвестиционных проектов по строительству заводов по производству синтетических. Цена синтетического топлива составляет, в среднем, \$20 за баррель. Инвестиции в проекты окупятся в течение 10 лет.

Если обратиться к отечественным системам переработки, то в данной области рентабельность получения моторных топлив малыми и средними предприятиями составит от 60% при переработке мазута и порядка 1000% при переработке льяльных вод. Технологии по переработки подобного сырья подходят как для крупного, так и для среднего и малого бизнеса, а их повсеместное внедрение экономически обосновано.

Высвобожденные средства от замены нефти и газа синтетическими топливами необходимо инвестировать во внедрение альтернативных и энергосберегающих технологий, что позволит в значительной степени уменьшить разрушающее техногенное воздействие человека на окружающую среду. В разработанных нами установках водород используется для улучшения качества топлива. Уменьшение объемов вредных выбросов в атмосферу понизит уровень загазованности в крупных городах, что исключительно положительно скажется и на здоровье каждого жителя. Возможность вторично перерабатывать сырьевые ресурсы позволит в значительной степени снизить выход бытовых и промышленных отходов. В дальнейшей перспективе перевод промышленный предприятий на замкнутый цикл использования водных и некоторых других ресурсов. Даже частичное использование синтетических топлив позволит в планетарных масштабах улучшить экологические условия.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Колесников А.В., Капустин Ю.И. Кисленко П.Н.

Российский химико - технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, Москва, 115047, Миусская пл., 9, artkoles@list.ru

В настоящее время актуально стоят проблемы экологии и очистки сточных вод электрохимических производств. Сточные воды современных гальванических производств наряду с ионами металлов, таких как никель, медь, цинк могут содержать консервационные масла после стадии обезжиривания деталей, а так же поверхностно - активные вещества после операций промывки.

В ранних работах проводимых в РХТУ им. Д.И. Менделеева на кафедре технологии электрохимических процессов (ТЭП) были установлены основные закономерности и особенности процесса электрофлотационной очистки промышленных стоков от ионов тяжёлых металлов в виде гидроксидов. Никелирование — самый популярный гальванотехнический процесс. Привлекательный вид, высокая коррозионная стойкость и механические свойства говорят в пользу более широкого применения никеля с декоративно-защитными и функциональными целями. Настоящая работа посвящена проблемам очистки сточных вод от ионов никеля в присутствии ПАВ в виде гидроксидов

Исследования по исследованию дзета потенциала и распределение частиц по размерам проводилось совместно с другими кафедрами РХТУ им. Д.И. Менделеева. Присутствие в системе ПАВ способствуют незначительному укрупнению частиц дисперсной фазы гидроксида никеля. Средний гидродинамический радиус частиц увеличивается с 30 – 50 мкм до 70 – 100 мкм.

Таблица 1.

Влияние pH на ξ системы в присутствии ПАВ.

Без ПАВ				NaDBS				Катамин				ПЭО			
pH	9	10,5	11,5	pH	9	10,5	11,5	pH	9	10,5	11,5	pH	9	10,5	11,5
	-8	-18	-16		-	-34	-34		+3	-4	-6		-	-18	-21
					36								21		

Условия эксперимента: С (ПАВ) – 50 мг/л, С (Ni^{2+}) - 50 мг/л, С (SO_4^{2-}) - 1 г/л.

Таблица 2.

Влияние ПАВ на степень извлечения гидроксида никеля.

Без ПАВ	Тип ПАВ						
	Анионный		Катионный	Неионогенный			
	NaDBS	NaDDS	Катамин	ПЭО	АЛМ-10	ОС-20	ЦС-100
92	94	94	91	85	89	63	96

Условия эксперимента: С (ПАВ) – 50 мг/л, С (Ni^{2+}) - 50 мг/л, pH – 10.5, С (SO_4^{2-}) - 1 г/л.

Проведённые исследования показали, что присутствие в системе ПАВ анионного и катионного типов практически не влияет на конечную степень извлечения дисперсной фазы гидроксида никеля, однако они весьма положительно сказываются на кинетике процесса. Это связано с тем, что ПАВ, попадая в систему, уже в небольших количествах от 10 до 100 мг/л, оказывает влияние на формирование дисперсной фазы, её размер и дзета потенциал (ξ , мВ).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИДЕОМИКРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛАХ ИЗ РАСТВОРОВ МОНОМЕРОВ

Колзунова Л.Г., Карпенко М.А.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Россия, Владивосток, 690022, пр. 100-летия Владивостока, 15, kolzunova@ich.dvo.ru

В мировой науке формированию полимерных материалов методом электрополимеризации (ЭП) уделяется пристальное внимание. Однако в большинстве случаев сведения, касающиеся изучения кинетики, механизма формирования слоев, их надмолекулярной структуры и физико-химических характеристик, получены *ex situ* методами, в основе которых лежат измерения уже после проведения эксперимента. Такой подход, во-первых, усложняет и удлинит процесс исследования, во-вторых, часто сопровождается деформацией и разрушением образцов, например, при отделении пленок от подложки или изготовлении шлифов для микроскопических исследований. Кроме того, при таком подходе остаются скрытыми некоторые тонкости процесса, происходящие при ЭП в реальном времени. Нами показано, что *in situ* исследования ЭП по сравнению с *ex situ* являются более информативным и корректным.

Для *in situ* изучения процесса электрополимеризации нами была разработана установка, ячейка и методика. Предложенный подход позволял визуализировать ход процесса и выполнять его видеозапись. Микроячейка была изготовлена из оптически прозрачного стекла и расположена в поле оптического микроскопа в латеральной плоскости. Такое расположение ячейки позволяет исключить трудоемкую стадию изготовления шлифов для оценки динамики роста слоя полимера и изучения структуры полимерного материала. Поскольку формирующаяся полимерная пленка является бесцветной и оптически прозрачной, для наблюдения за динамикой роста слоя использовали оптическую микроскопию с дифференциально-интерференционным и фазовым контрастом. Установка соединена с видеокамерой, что позволяло проводить синхронную запись процесса формирования полимерного слоя на металле в режиме реального времени с последующим анализом видеозаписи для оценки кинетических и структурных параметров процесса электрополимеризации.

Исследована кинетика формирования полимерного слоя из мономерной композиции на основе акриламида, N,N'-метиленабисакриламида и формальдегида в водной среде. Осаждение полимерного слоя проводили на поверхности катода по трехэлектродной схеме в потенциостатическом режиме электролиза.

Показано, что оценку скорости нарастания полимерной пленки можно проводить по изменению толщины слоя в единицу времени: $V_m \sim dm / dt \sim d S \rho H / dt$. Проведено сопоставление кинетики роста пленки *in situ* и *ex situ* методами.

Разработанная установка позволила не только предложить оригинальный подход к изучению кинетики электрополимеризации, но и получить ранее неизвестные и недоступные для других методов исследования данные. Так впервые был зафиксирован индукционный период ЭП и выполнена его количественная оценка. Кроме того, установлен эффект роста полимерной пленки после отключения тока (постполимеризация). Оценена динамика и причины этого явления. Обнаружено возникновение анизотропных механических напряжений в полимерной пленке в ходе ЭП, которые изменяют ее структуру и приводят к формированию плотного прикатодного слоя. Установлены причины шероховатости приэлектродной поверхности полимерной пленки и высокой адгезии полимерного покрытия к металлу.

УПРАВЛЕНИЕ ВЕРТИКАЛЬНЫМ ГРАДИЕНТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ АНОДНОГО НАГРЕВА С ПОМОЩЬЮ ПРОДОЛЬНОГО ОБТЕКАНИЯ ДЕТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Комаров А.О., Мухачева Т.Л.

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова.
Россия, Кострома, 156961, ул. 1-го Мая, 14, *genphys@ksu.edu.ru*, *kao.86@mail.ru*

Существенным недостатком анодной химико-термической обработки является наличие вертикального градиента температуры нагреваемой детали. Известны способы уменьшения градиента температуры путем создания контролируемых гидродинамических условий: вращение электролита вокруг нагреваемой цилиндрической детали, продольное обтекание электролитом, подача радиальных струй помимо продольного обтекания.

В настоящей работе предлагается способ выравнивания температуры нагреваемой детали путем ее вертикального обтекания струями электролита различной локализации относительно оси рабочей камеры. В качестве анодов использовались цилиндрические образцы из стали 12Х18Н10Т диаметром 10 и 20 мм и длиной 40 мм. Нагрев осуществлялся в 10%-ном водном растворе хлорида аммония. Электролит подавался внутрь рабочей камеры через четыре отверстия, одинаково смещенных относительно оси. В таких условиях распределение температуры существенно зависит от расстояния между отверстиями. Удаление отверстий от оси камеры способствует снижению средней температуры анода, однородность температурного поля сначала возрастает, а затем снижается (табл.). На кривых распределения температуры появляется дополнительный максимум, свидетельствующий о возникновении локального теплового потока, вероятно, из-за сжатия парогазовой оболочки.

Таблица.

Характеристики распределения температуры по оси цилиндрического образца.

	Одна струя	Четыре струи			
Расстояние от оси катода до осей отверстий, мм	0	10	13	16	19
Средняя температура, °С	938	954	924	883	875
Средний градиент, °С/мм	4,1	1,7	0,8	1,9	1,0
Среднее квадратичное отклонение от средней температуры, °С	41	20	6	14	41
Средний квадратичный градиент, °С/мм	4,2	2,6	1,7	3,5	5,8
Координата локального максимума, мм	0	10	24	26	35

Уменьшение подачи электролита приводит к снижению средней температуры образцов, а также росту неоднородности температурного поля. При этом заметно уменьшается температура верхнего конца образца при слабом изменении температуры его нижнего конца.

Обтекание образцов вертикальными струями различной локализации представляет собой простой и эффективный способ выравнивания температуры нагреваемых изделий, позволяющий снизить среднее квадратичное отклонение температуры от ее среднего значения до 6° С.

Работа выполнена по тематическому плану НИР при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 09-08-99069-р_офи).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Конакбаева Э.Г., Наурызбаев М.К., Нефедов А.Н., Тастанова А.М.

Центр физико-химических методов исследований и анализа

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,

Казахстан, Алматы, *konakbaeva@mail.ru*

Анализ литературных данных показал, что проблема использования цинкового электрода в различных вариантах химических источников тока остается актуальной. Появление новых публикаций, представляющих результаты исследования цинкового электрода в щелочных растворах с различными добавками с целью определения их ингибирующего действия, подтверждает необходимость проведения данной работы.

Цинк термодинамически нестабилен в концентрированных щелочных растворах и имеет тенденцию к саморазряду с образованием водорода. Это создает проблемы особенно при длительной работе щелочных химических источников тока и при создании герметичных элементов.

Построение адекватной модели процессов идущих на цинковом электроде путем моделирования на ЭВМ дает возможность количественного прогнозирования поведения цинкового электрода и поиска ингибиторов, снижающих коррозию цинкового электрода в щелочных средах. Для практики это имеет большое значение и позволит существенно улучшить работу цинкового электрода в химических источниках тока в целях повышения их энергетических характеристик.

Было проведено экспериментальное исследование влияния ПАВ на кинетику разряда-ионизации цинка в щелочных растворах.

Для изучения природы ингибирующей добавки был проведен подбор параметров вольтамперных кривых путем сравнения экспериментальных и модельных вольтамперных кривых методом наименьших квадратов. В качестве модельной системы была исследована математическая модель, в которой предполагалось, что электродные процессы, на цинковом электроде, определяющие его коррозию в щелочных растворах, обуславливаются электрохимической кинетикой анодного процесса с учетом ограничений катодного процесса.

По полученным данным проведено деление исследованных ингибирующих добавок на два класса. Первый – тиомочевина, ВПК-402 и тетрабутиламмоний. Эти вещества меняют величину коэффициента переноса, сохраняя величину стандартного потенциала близкой величине -1.6 В. Вторая группа веществ меняет величину стандартного потенциала -1.5 В и меняет величину тока обмена. Ко второй группе относится ОЭДФК, показавшая лучшие ингибирующие свойства из исследованных веществ.

В построенной модели процессы комплексообразования не учитывались. При этом наблюдалось соответствие хода рассчитанных вольтамперных кривых с экспериментальными зависимостями при небольших перенапряжениях. В области потенциалов далеких от величины стационарного потенциала совпадение расчетных и экспериментальных кривых было неудовлетворительным

Дополнение модели учетом образования гидроксокомплексов цинка и конкуренции ПАВ на электродной поверхности позволило объяснить влияние ПАВ на электрохимические параметры модели (коэффициент переноса и тока обмена) и улучшить корреляцию экспериментальных и расчетных кривых.

Это позволит использовать метод математического моделирования при изучении коррозионных процессов и оптимизировать подбор ингибирующих присадок для предотвращения коррозии цинкового электрода в щелочных растворах.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ОСАДКОВ И СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ

Конакбаева Э.Г., Наурызбаев М.К., Нефедов А.Н., Тастанова А.М.

Центр физико-химических методов исследований и анализа,
Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
Казахстан, Алматы, *konakbaeva@mail.ru*

Электрохимический способ получения покрытий и осадков позволяет придать новым материалам уникальные свойства, поэтому исследования получения и механизма образования осадков различных сплавов и покрытий активно развиваются. Электролитический метод представляет сложную задачу, потому что при этом проявляются свойства компонентов, которые используются в процессе электроосаждения и определяют специфику электрохимического получения сплавов.

Проведено исследование процессов электроосаждения двойных и тройных сплавов железа с вольфрамом, молибденом и рением в кислых и щелочных электролитах в зависимости от состава электролита и режимов электролиза (плотность тока, температура, pH растворов).

В работе использовали электролизер с разделенными анодным и катодным пространствами. В качестве электродов применяли пластинки из стали, меди и платины.

Анализ на содержание компонентов полученных осадков проводился на масс-спектрометре AGILENT 7500, кроме того, в работе использовался атомно-абсорбционный спектрофотометр AA-6200 фирмы Shimadzu.

Выход по току рассчитывался исходя из суммарной величины тока необходимого для получения данных количеств осажденных компонентов и величины общего тока прошедшего за время электролиза.

Микрофотосъемку поверхности электродов с полученными электролитическими осадками проводили с помощью микроскопа MEIJI ML830. Исследование состава и морфологии полученных электролитических осадков проводился на поверхности электродов с использованием растрового электронного микроскопа JEOL, и Quanta 3d2000j. Рентгенофазовый анализ проводился на приборе ISMG490LA.

В случае осадков на основе железа и молибдена выход по току на платиновой подложке достигал 50%. На микрофотографиях зафиксированы металлические осадки в виде неравномерных покрытий, включающих оксидные образования. Для осадков на основе железа и вольфрама суммарный выход по току элементов в исследованных электролитах составил 25%. Характер электролитических покрытий был неравномерный.

Проводилось исследование влияния условий электролиза на характер образования тройного соединения железо-молибден-вольфрам, железо-вольфрам-рений, железо-молибден-рений, исходя из электролитов получения двойных соединений железо-молибден и железо-вольфрам.

В этом случае выход по току компонентов сплава достигали 10-15%, и наблюдалась заметная неоднородность полученных покрытий. Результаты анализов позволяют предполагать, что полученные электролитические покрытия имеют аморфно-кристаллический характер.

Таким образом, из проведенных исследований по получению электролитических осадков с редкоземельными и тугоплавкими металлами можно сделать выводы о том, что условия проведения процесса электролиза значительно влияют на выход по току, и, следовательно, и на эффективность получения осадков тугоплавких металлов с железом.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОНДУКТОМЕТРИИ В СИНТЕЗЕ НЕКОТОРЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Конарев А.А.

*ФГУП «Государственный научный центр «НИОПИК»,
Россия, Москва, konarev.niopik@gmail.ru*

Карбамазепин (5н-добенз(b,f)азепин-5-карбоксамид) и Терафтал (октанатриевая соль окта-4,5-карбоксифталоцианина кобальта), являются важными фармацевтическими препаратами, а последний относится к синтетическим препаратам нового поколения для каталитической («темновой») терапии рака.

Недостатком существующих технологий производства Карбамазепина и Терафтала является длительная очистка целевых продуктов от неорганических примесей. Очистку Карбамазепина от хлорида аммония производят промывкой продукта на нутч-филтре дистиллированной водой, а очистку промежуточно выделенной окта-4,5-карбоновой кислоты фталоцианина кобальта (октакарбокси-РсСо) от соляной кислоты осуществляют методом декантации, состоящим из 8-10 операций.

Одним из путей усовершенствования действующих технологий производства Карбамазепина и Терафтала является оптимизация процесса их очистки от неорганических побочных продуктов.

Установлено, что «отмывку» Карбамазепина от хлорида аммония проводят дистиллированной водой до его концентрации в фильтрате не более 0,3 г/л. Однако методы количественного анализа хлорида аммония как химические (метод обратного титрования, метод отгонки), так и электрохимические (косвенный полярографический метод) трудоемки, продолжительны и требуют специального оборудования. Для упрощения анализа хлорида аммония в промывных фильтратах разработан кондуктометрический метод определения хлорида аммония, в основу которого положена линейная зависимость удельной электропроводности фильтрата от концентрации хлорида аммония в интервале 0,1-0,6 г/л.

Использование кондуктометрической экспресс-методики для определения концентрации хлорида аммония в промывных фильтратах позволяет рационально осуществлять очистку Карбамазепина, сокращая её продолжительность, расход дистиллированной воды, и обеспечивая необходимое качество препарата.

Очистка октакарбокси-РсСо декантацией проводится в несколько приемов и ограничивается минимальной концентрацией соляной кислоты в растворе, при которой еще возможно осаждение октакарбокси-РсСо. Измерением удельной электропроводности надосадочного раствора в ходе очистки октакарбокси-РсСо удается контролировать концентрацию соляной кислоты в декантатах.

Установлено, что очистка октакарбокси-РсСо декантацией проводится до остаточной концентрации HCl в надосадочном растворе 0,080-0,085 г/л. Эта концентрация соляной кислоты обеспечивает удельную электропроводность раствора $75-80 \cdot 10^{-3}$ См/м. При меньшей электропроводности не достигается осаждение октакарбокси-РсСо и требуется добавление соляной кислоты в декантат до величины $75-80 \cdot 10^{-3}$ См/м. При этой электропроводности раствора октакарбокси-РсСо осаждается в течение 10-15 часов, а надосадочный раствор затем декантируется.

Использование кондуктометрии для контроля процесса очистки октакарбокси-РсСо от соляной кислоты позволило оптимизировать этот процесс, приняв в качестве критерия очистки октакарбокси-РсСо величину удельной электропроводности надосадочного раствора – $75-80 \cdot 10^{-3}$ См/м, что сократило количество промывок октакарбокси-РсСо в 2 раза.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ НА СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ

Конарев А.А.

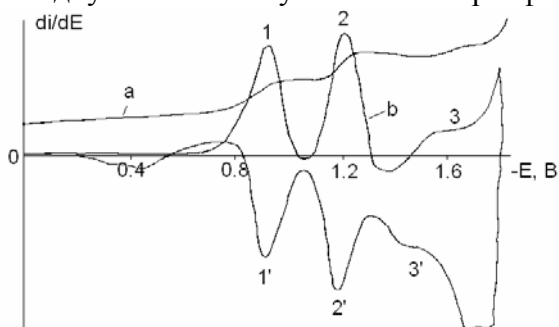
ФГУП «Государственный научный центр «НИОПИК»,
Россия, Москва, konarev.niopik@gmail.ru

Исследования в области электрохимии фталоцианиновых соединений и их комплексов с различными металлами многочисленны. Однако данные по электровосстановлению фталоцианина алюминия (PcAl) - промежуточного продукта фармацевтического препарата Фотосенса (сульфированный PcAl), весьма ограничены.

Исследования проводили методом классической и дифференциальной циклической вольтамперометрии на стационарном гладком стеклоуглероде. Потенциалы приведены относительно насыщенного каломельного электрода.

Показано, что при восстановлении PcAl в растворе 0,25 М NaClO₄ в ДМФА, а также в буферных растворах с pH 1,9-11,2 на вольтамперограммах наблюдаются три диффузионных волны (три пика) с потенциалами соответственно $E_p^1 = -0,92$ В, $E_p^2 = -1,21$ В и $E_p^3 = -1,57$ В (рис.), что характерно для незамещенных металлофталоцианиновых комплексов.

При развертке потенциала в анодном направлении от -1,75 В на вольтамперной кривой регистрируются три анодных пика с потенциалами $E_p^{31} = -1,45$ В, $E_p^{21} = -1,20$ В и $E_p^{11} = -0,93$ В. Разность потенциалов пиков катодного и анодного предельных токов для первых двух пар пиков составляет соответственно $\Delta E_p^{1,11} = 10$ мВ и $\Delta E_p^{2,21} = 10$ мВ, а отношение (i_p^k/i_p^a) равно 1 и не зависит от скорости развертки потенциала. Эти данные указывают на обратимость процессов восстановления PcAl по первым двум стадиям. Причем обратимый характер этих процессов наблюдается при pH 7,5-11,2. Третья волна необратима. В кислых растворах, вероятно, имеет место протонирование фталоцианинового кольца, на это указывает резкий сдвиг потенциала пиков (волн) в катодную область с увеличением pH фона от 1,5 до 4,5.



Классическая (а) и циклическая (б) вольтамперограммы PcAl в ДМФА на фоне 0,25 М NaClO₄. Концентрация PcAl $4 \cdot 10^{-4}$ М, скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

Показано, что катодное восстановление PcAl аналогично другим металлофталоцианинам, и можно полагать, что продуктом восстановления PcAl на первой стадии является соответствующий анион-радикал, а на второй - дианион.

В случае электровосстановления Фотосенса в аналогичных условиях на вольтамперограммах наблюдается также три волны (три пика), смещенные в анодную сторону по сравнению с PcAl, что обусловлено электроноакцепторными свойствами сульфогрупп. Однако электровосстановление Фотосенса существенно тормозится, что проявляется в снижении предельных токов (в 3,5-4,0 раза) для первых двух волн (пиков), и в то же время высота третьей волны увеличивается в 4 раза. Вероятно, ингибирование катодного процесса обусловлено снижением концентрации многозарядных анионов Фотосенса в прикатодном слое, а ускорение реакции вызвано каталитическим выделением водорода, что известно для тетрасульфокислоты PcNi.

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В ЗОЛЯХ СЕРЕБРА НА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Коршунов А.В., Коновчук Т.В., Перевезенцева Д.О.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, Томск, 634050, пр. Ленина, 30, korshunov@tpu.ru

Наночастицы серебра являются объектом интенсивного изучения в связи с их особыми свойствами (электрофизическими, оптическими, каталитическими), отличающимися от свойств компактного металла. Среди способов получения наночастиц Ag получили распространение химические, фотохимические и электрохимические. Принято считать, что золи Ag представляют собой системы, содержащие серебро в восстановленной форме, т.е. в виде наночастиц металла. В большинстве работ по изучению свойств зольных систем присутствием в них серебра в ионной форме пренебрегают. Вместе с тем, исследования показывают [1], что наличие ионов Ag^+ в золях влияет на их характеристики. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение электрохимического поведения зольных систем Ag.

Золи серебра, используемые в работе, были получены путем химического восстановления нитрата серебра в растворах с использованием в качестве восстановителей борогидрида (БГ) и цитрата натрия, глюкозы, формальдегида. Раствор AgNO_3 смешивали с раствором восстановителя в мольном соотношении от 1:1 до 1:10 таким образом, чтобы концентрация Ag^+ в исходной смеси составляла $1 \cdot 10^{-4}$ М. Электрохимическую активность зольных систем изучали методом инверсионной вольтамперометрии с использованием углеродсодержащих электродов.

Показано, что в зависимости от мольного соотношения Ag^+ и восстановителя размеры частиц Ag в золях составляли 10-80 нм, форма частиц близка к сферической. Наибольшей электрохимической активностью обладают золи, полученные с использованием NaBH_4 и $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Величина и форма пика анодного растворения Ag в области +0,3÷0,4 В зависит от большого числа факторов: исходного соотношения реагентов, pH, температуры реакционной смеси и продолжительности ее нагревания в ходе приготовления золя, концентрации фонового электролита. Процессы роста и агрегирования частиц дисперсной фазы, протекающие при хранении зольных систем, влияют на их оптические и электрохимические характеристики. Из полученных результатов следует, что величина электрохимического сигнала зольных систем не всегда коррелирует с содержанием в них ионной формы серебра: величины I_a как в случае контрольного раствора AgNO_3 , так и для ряда зольных систем при прочих равных условиях близки. Предварительное центрифугирование зольных систем позволяет оценить роль ионов и частиц дисперсной фазы в формировании электрохимического сигнала. Таким образом, исследованные золи Ag представляют собой системы, содержащие серебро в ионной и металлической формах, соотношение которых зависит от условий получения и хранения золя. Электрохимический сигнал в золях является суммарным, зависимость его величины от соотношения окисленной и восстановленной форм серебра является сложной функцией концентрации ионов и распределения частиц дисперсной фазы по размерам.

ОБРАЗОВАНИЕ СФЕРОЛИТОВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ЖЕЛЕЗА

Крестниковская Е.А., Неверов И.В.

Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,
Россия, Иваново, 153003, ул. Рабфаковская, 34

Ранее сообщалось об образовании и росте на начальных стадиях электроосаждения меди сферолитов, состоящих из центрального поликристаллического «ядра» и характерных сросшихся монокристаллических сегментов, выходящих из него.

В данной работе приведены результаты исследований начального этапа электрокристаллизации железа на индифферентных подложках. При их обсуждении основное внимание уделено кластерному механизму зародышеобразования.

Нами установлено, что при электроосаждении железа из сернокислого электролита на индифферентную подложку в диапазоне перенапряжений от -850 мВ до -950 мВ структура слоя осадка, непосредственно прилегающего к подложке, образуется путем срастания отдельных сферолитов. Вне этой области перенапряжений структура осадка формируется в результате роста кристаллитов.

Сферолиты – кристаллы радиального строения, периферийная часть которых состоит из вытянутых фрагментов, соединенных границами различного типа (малоугловые, большеугловые, двойниковые). В периферийной части наблюдаются многочисленные двойники радиального типа, «побочные двойники» и узды множественного двойникового. В ядрах сферолитов железа наблюдалась текстура, характерная для пентагональных кристаллов.

Электроосаждение железа осуществлялась из сернокислого электролита (300 г/л и 30 г/л, pH=2.0) в потенциостатическом режиме при температуре 25°C на подложках из полированного титана и нержавеющей стали. Образцы для электронно-микроскопического исследования получали путем односторонней электрополировки. Односторонняя полировка электроосажденных покрытий позволяла проводить изучение тонких слоев осадка, прилегающего непосредственно к подложке. Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе ПРЭМ-200 и УМВ-100 К.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРРЕНАТ - ИОНОВ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Кудреева Л.К., Курбатов А.П., Наурызбаев М.К., Ибраева Ж.Ш.

Казахский Национальный университет им. аль – Фараби,
Казахстан, Алматы, ул. Карасай батра, 95 а, *Kudreeva@mail.ru*

Известно, что природа электрода играет важную роль в электрохимических процессах, поэтому представляло интерес изучение электровосстановление перренат – иона в безводных диметилсульфоксидных (ДМСО) растворах на различных твердых электродах Pt, Mo, W, Ni, Pb.

Мы проводили электронно-микроскопическое исследование поверхности рабочих электродов и рентгеноспектральный анализ поверхностной пленки. Выяснилось, что пленка, образованная в ходе катодной поляризации (0,5н NaReO₄ в ДМСО) для всех электродов, имеет неоднородную структуру по строению и составу. Белые пятна, видимые на фотографиях при увеличении – это поверхностные образования, которые, имеют кристаллическую структуру. Кроме того, пленка неоднородна и по составу, в темных и белых пятнах наблюдаются разные содержания рения и других элементов. Повышенное содержание рения в белых пятнах свидетельствует о том, что в этих местах электрохимический процесс протекает по механизму, отличному от механизма, реализующегося на поверхности, покрытой полимерной пленкой. При достижении потенциалов выделения рения его катионы будут мигрировать через полимерную пленку, разряжаясь на поверхности металла. Наряду с этим возможен перенос электрона через пленку с восстановлением растворителя. Такой процесс подразумевает образование сплошной пленки, состоящей из полимерной матрицы с внедренными в нее катионами рения. Такие участки возникают, видимо, вследствие сильного изменения свойств пленки в ходе увеличивающейся поляризации. Внутри пленки может происходить дальнейшее восстановление продуктов разложения растворителя. Однако этот процесс не совсем аналогичен первоначальной пассивации поверхности. Механизм и степень восстановления ДМСО в пленке, видимо, зависит от количества пропускаемого электричества. При сильной и длительной поляризации молекулы ДМСО разлагаются до частиц, которые взаимодействуют с ионами рения с образованием веществ с большим процентным содержанием рения. Такими соединениями могут быть сульфид и оксид рения. Это предположения подтверждается обнаружением кристаллической структуры в области белых пятен.

При многократном циклировании токи уменьшаются, поскольку поверхность электрода пассивируется все больше, и последующие электрохимические процессы протекают на уже образовавшейся поверхностной пленке, через ее объем. Зависимости в полулогарифмических координатах в этой области потенциалов имеют линейные участки, наклоны которых незначительно уменьшаются с каждым циклом. Поскольку наклон, согласно уравнению Вервея, характеризует отношение параметра кристаллической решетки (r_0) к толщине пленки, т. е. $b \sim r_0/L$, незначительное изменение наклонов свидетельствует о малом изменении толщины пленки в ходе циклирования. Линейная зависимость в координатах $\lg i - E$ наблюдается в области потенциалов от –0,45В до –1,2В и нарушается при потенциалах больше –1,6В. Очевидно, здесь начинается другой процесс с иными параметрами переноса через образовавшуюся на поверхности пленку. Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод о предварительной электрохимической реакции, сопровождающейся пассивацией электрода. Поскольку эта стадия предшествует как выделению рения, так и дальнейшему разложению молекул растворителя, дальнейший перенос заряда происходит через объем образовавшейся пленки.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА В ВОДНО – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРАХ

Кудреева Л.К., Курбатов А.П., Наурызбаев М.К., Даулетбай А., Казакбаева Б.

Казахский Национальный университет имени аль – Фараби,
Казахстан, Алматы, ул. Карасай батра, 95 а, *Kudreeva@mail.ru, Akbar-81@mail.ru*

При анализе процессов переноса на границе металл- окисел обычно считают, что металл непосредственно контактируют с высшим окислом. В действительности эта граница имеет более сложное строение, которое должно существенно влиять на все реакции перехода. На границе существует переход от чистого металла к металлу, насыщенному кислородом, и далее через спектр окислов низшей валентности к высшему окислу. Ширина такого переходного слоя будет зависеть от многих факторов. Особенностью анодного растворения молибдена и вольфрама, как и любого сложного электрохимического процесса, является стадийность механизма процесса.

Смысл стадийного протекания электрохимической реакции растворения молибдена сводится к представлению о том, что образование многозарядного иона металла Mo^{+n} из металла Мо может происходить не в одну стадию, а путем последовательного отщепления электронов, то есть в несколько последовательных стадий. Результаты анализа поверхности металлов электронно-микроскопическим и рентгеноспектральными методами позволили уточнить механизм роста окисла. Механизмы роста окисла в водных водно - диметилсульфоксидных средах подобны. В пользу такой точки зрения свидетельствуют поляризационные характеристики в водно-диметилсульфоксидной среде. Как известно, наклон поляризационной прямой характеризует сопротивление пленки на поверхности электрода и, соответственно, ее толщину. С увеличением концентрации воды сопротивление пленки закономерно уменьшается, также, как и с увеличением концентрации LiCl от 0,25М до 2М сопротивление пленки уменьшается.

С ростом концентрации воды в растворе начинает сказываться существенная растворимость составляющих пленки в водно- диметилсульфоксидных электролитах. С использованием уравнения для переноса в сильных полях были определены толщины анодных пленок и расстояние между соседними дефектами в них. С увеличением концентрации воды толщина пленки увеличивается плавно. Предполагается, что этот процесс следует общим закономерностям формирования анодных оксидных пленок, а скорость роста пленки выражена в виде трех слагаемых: миграция, диффузия ионов под действием градиента концентрации, растворение материала пленки.

С увеличением концентрации воды в электролите происходит закономерное увеличение проводимости пленки. С увеличением скорости вращения электрода скорость электрохимического растворения молибдена и вольфрама уменьшается, несколько интенсивное перемешивание способствует подводу к поверхности молекул электролита, принимающих непосредственное участие в формировании поверхностной пленки, которая и тормозит процесс растворения молибдена и вольфрама. Для вольфрама область пассивного состояния ограничена потенциалом перепассивации, которая, по-видимому, соответствует доокислению и образованию кислородных соединений WO_3 .

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СДВИГОВОГО ПРОЦЕССА В ГРАНИЧНОМ СМАЗОЧНОМ СЛОЕ

Кузнецов С.А., Березина Е.В., Годлевский В.А.

Ивановский государственный университет,
Россия, Иваново, 153025, Иваново, ул. Ермака, 39, godl@yandex.ru

Детальный молекулярный механизм взаимодействия частиц трибоактивного компонента смазочного материала (СМ) между собой и с твердыми поверхностями до сих пор является не вполне разрешенной задачей трибологии. В имеющихся теориях строения граничных слоев существуют «белые пятна», которые не позволяют создать обобщенную модель граничного слоя традиционными математическими методами. Естественным решением этой проблемы могло бы быть применение методов компьютерного молекулярного моделирования. Данные методы появились сравнительно недавно, но быстрое развитие вычислительной техники позволило применить их к широкому ряду задач. Суть методов заключается в построении трехмерных моделей молекулярных систем с применением какого-либо математического аппарата (например, уравнения молекулярной механики), описывающего поведение частицы в силовом поле. Одним из важных направлений применения этого подхода могло бы быть изучение надмолекулярной самоорганизации в граничном слое СМ. Основанное на этих принципах количественное модельное описание трибосистемы должно ответить на следующие вопросы:

1) Какое влияние оказывает на формирование граничного слоя варьирование параметров модели, заключающееся в: а) природе исследуемых тел пары трения и промежуточного слоя б) изменении геометрической структуры модели (изменении толщины слоя, задании исходного расположения молекул, наличии дефектов поверхности),

2) Какова корреляция между параметрами ориентации и силой трения.

Для подхода к решению такого рода задач необходимо решить ряд предварительных вопросов. Очень важен выбор основного программного приложения для компьютерного молекулярного моделирования. Существует ряд распространенных приложений, из которых в настоящей работе был использован пакет программ HyperChem, так как, несмотря на сравнительно низкую скорость вычислений, этот программный продукт, благодаря поддержке языка tcl/tk, позволяет разрабатывать дополнительное интегрированное с основной средой программное обеспечение, отличающееся гибкостью и легкой модифицируемостью. Общий порядок моделирования смазочного слоя представляется следующим:

1. Построение модели молекулы смазочного материала.
2. Разработка модели взаимодействия частиц смазочного материала в отсутствие влияния на них твердой поверхности.
3. Построение примитивной модели участка поверхности твердого тела.
4. Построение модели взаимодействия кластера смазочного материала с одной твердой поверхностью.
5. Создание модели взаимодействия в трибосистеме, состоящей из трех компонентов «поверхность трения – смазочный материал – поверхность трения».
6. Выполнение молекулярно-динамического моделирования при сдвиговом процессе в трибосистеме (при наличии относительного тангенциального движения поверхностей).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобрнауки РФ № 2.1.2/4670.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРАНСПОРТНЫХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Куликова Г.А., Парфенюк Е.В., Парфенюк В.И.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1

Одним из важнейших направлений развития нанотехнологий в настоящее время является разработка транспортных наносистем для лекарственных препаратов с целью их адресной доставки к клеткам-мишеням. Наноразмерный кремнезем, обладающий необходимыми для этого свойствами (нетоксичность и инертность по отношению к биологическим средам, механическая устойчивость, высокая пористость и пр.), может использоваться в качестве носителя лекарственных препаратов различной природы.

Доминирующая роль в иммобилизации лекарственного препарата на поверхности частиц кремнезема принадлежит электростатическим взаимодействиям. Этот фактор оказывает сильное влияние на адсорбцию белков на твердых поверхностях. Поэтому характеристики электрических свойств поверхности частиц кремнезема имеют особое значение при создании транспортных систем для лекарственных препаратов белковой природы.

Золь-гель методом были синтезированы наночастицы диоксида кремния с различными поверхностными функциональными группами (гидроксильные, первичные, вторичные и третичные аминогруппы, алкильные группы).

Электрокинетический потенциал ζ (дзета-потенциал) является важнейшей характеристикой поверхности коллоидных частиц. Он сильно зависит от химической природы этой поверхности. Электрофоретическим методом с использованием уравнения Гельмгольца-Смолуховского определены дзета-потенциалы синтезированных наночастиц аморфного диоксида кремния и их композитов в растворах сывороточного альбумина при pH=7.4. Полученные данные позволили доказать связывание белка поверхностью синтезированных частиц, а также выявить влияние природы поверхностных функциональных групп и сил электростатического взаимодействия на адсорбцию белка из растворов.

Работа поддержана грантом РФФИ 09-03-97513 р_центр_а.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ СУРЬМЫ

Куликова Д.И., Куликова Д.М.

Казанский государственный технологический университет,
Россия, Казань, 420015, К. Маркса, 68, dkulikova@mail.ru

Для установления механизма электрохимической реакции ионизации сурьмы(III) в цитратсодержащих электролитах, авторами изучалась кинетика процесса, его кинетические параметры, влияние на них различных факторов. Для кинетических исследований использован аппаратный комплекс, состоящий из импульсного потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8, блока преобразования и связи с персональным компьютером типа ПМ-РС, позволяющий снимать вольтамперограммы на стационарном и вращающемся дисковом электродах. Нами использован платиновый вращающийся дисковый электрод конструкции Института электрохимии АН РФ им. А.Н. Фрумкина, который покрывался электролитически сурьмой из цитратного электролита. Подготовка электрода велась по стандартной методике. Для приготовления исследуемых растворов использованы: лимонная кислота, сульфат натрия, которые очищались от примесей перекристаллизацией из водного раствора.

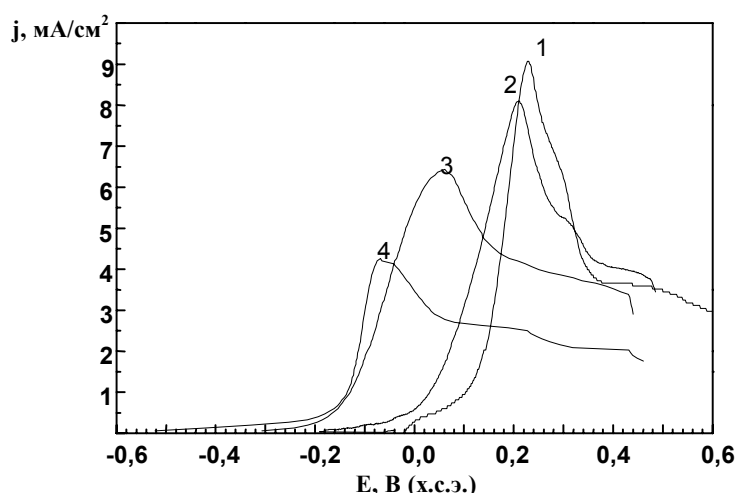


Рис.1. Анодные ветви ЦВА при pH: 1 – 1,5; 2 -3,0; 3 -6,0; 4 -7,5.

максимумом, потенциал которого сдвигается в область отрицательных значений с увеличением pH раствора. Анализ зависимости тока пика от pH раствора позволяет сделать предположение об участии гидроксид-ионов в процессе электрорастворения сурьмы. В области pH 1,5...3,0 потенциал максимума тока не зависит от концентрации ионов водорода, а в интервале pH 6,0...7,5 наблюдается смещение потенциала максимума в область отрицательных значений.

Нами были проанализированы также анодные ветви циклических вольтамперограмм, снятых в зависимости от скорости развертки поляризующего напряжения при различных значениях pH, а также от концентрации лиганда при фиксированном значении pH. Значение $\beta_{\text{н}}$, рассчитанное из зависимости $dE/dl_{\text{гв}}$ составляет 0,5. Сделан вывод, что процесс ионизации сурьмы в цитратных растворах протекает стадийно, причем отщепление первого электрона является замедленной стадией. В нейтральной и слабощелочной среде в ионизации сурьмы принимает участие один гидроксид-ион. Установлено, что наряду с гидроксид-ионами независимо от кислотности раствора в электроокислении сурьмы участвуют цитрат-ионы.

Концентрацию ионов сурьмы(III) определяли броматометрически. Ионную силу растворов ($\mu=1,5$) поддерживали сульфатом натрия. На анодных ветвях циклических вольтамперограмм, снятых в цитратных растворах состава (моль/л): $C_{\text{SbCl}_3}=2,5 \cdot 10^{-2}$, $C_{\text{Cit}}=1 \cdot 10^{-1}$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}=5 \cdot 10^{-1}$ различной кислотности (рис. 1),

наблюдается ток электроокисления сурьмы с четко выраженным

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В СПИРТСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Кусманов С.А.

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,
Россия, Кострома, 156961, ул. 1 Мая, 14, sakusmanov@yandex.ru

В настоящее время разработаны электролиты для анодной цементации, у которых известны насыщающая способность, скорость выработки, энергоемкость. Подготовлены технологические рекомендации по эксплуатации, включающие режимы процесса электрохимико-термической обработки и методы корректировки их составов [1]. Данная работа посвящена изучению влияния природы углеродсодержащего компонента на образование парогазового слоя и перенос компонентов электролита из раствора в парогазовый слой с последующей адсорбцией на аноде.

С этой целью исследовалось влияние химического строения и физико-химических свойств органических молекул, являющимися донорами углерода при анодной цементации, на характеристики анодной цементации. В качестве насыщающей среды были использованы водные электролиты на основе 10 %-го хлорида аммония, часто применяемого при анодном нагреве в качестве электропроводящего компонента, с добавлением одноатомных спиртов (этилового, изопропилового и изобутилового) в таком же количестве. Использование в качестве углеродсодержащего компонента спиртов обусловлено их структурным многообразием и широким диапазоном физико-химических свойств. Кроме того, имеются сведения о насыщающей способности двухатомного спирта – этиленгликоля и трехатомного – глицерина [1].

Анодной цементации подвергались шестигранные образцы из стали 20 с последующей закалкой в электролите. Максимальная температура анода, достигаемая при нагреве в исследуемых электролитах, составила 950°C для этилового, 955°C для изобутилового и 980°C для изопропилового спирта. Насыщающая способность оказалась различной для каждого состава электролита. Так, после цементации в электролите с этанолом толщина мартенситного слоя при выдержки в течении 7 мин при 850°C составила 24±5 мкм. При прочих равных условиях толщина слоя после насыщения в электролитах с изопропиловым и изобутиловым спиртами составила 58±5 и 84±5 мкм соответственно. Это позволяет считать, что насыщающая способность электролитов будет зависеть от числа атомов углерода в молекуле органического компонента, так как физические свойства данных веществ (температура кипения, поверхностное натяжение, вязкость) близкие по значениям и влияют в основном на теплофизические параметры. Необходимо заметить, что углеродный потенциал этилового электролита соответствует углеродному потенциалу электролита с этиленгликолем и составляет 0,6 %, а углеродный потенциал изопропилового электролита такой же, как у глицеринового – 0,8 %.

1. Кусманов С. А. Дьяков И.Г., Белкин П.Н. // Вопросы материаловедения. 2009. №4 (60). С. 7-14.

Работа выполнена по тематическому плану НИИР при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 09-08-99069-р_офи).

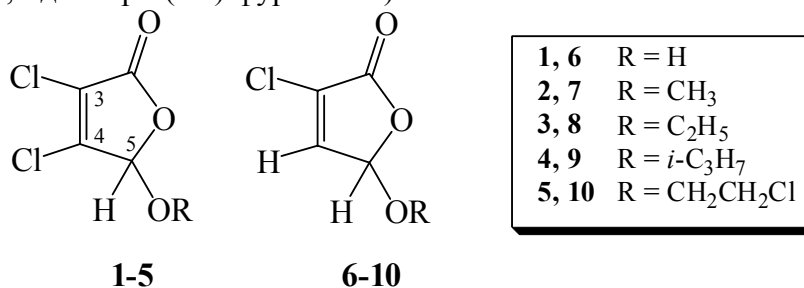
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МУКОХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ 5-АЛКОКСИПРОИЗВОДНЫХ

Латыпова Л.З.¹, Курбангалиева А.Р.¹, Янилкин В.В.², Бердников Е.А.¹, Чмутова Г.А.¹

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета, Россия, Казань, 420008, ул. Кремлевская, 18

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, Россия, Казань, 420088, ул. Арбузова, 8, yanilkin@iopc.ru

Производные 2(5*H*)-фуранона, γ -лактонный фрагмент которых входит в состав многих природных биологически активных веществ и синтетических лекарственных препаратов, обладают высоким химическим потенциалом и широко используются в синтезе новых гетероциклических соединений. Разработанные нами методы синтеза на основе мукохлорной кислоты **1** (5-гидрокси-3,4-дихлор-2(5*H*)-фуранона) и ее 5-алкоксипроизводных **2-5** позволяют с хорошим выходом получать разнообразные по структуре тиоэфиры, а из них соответствующие сульфоксиды и сульфоны, в том числе с применением электрохимических методов. Особое внимание было уделено поиску хемо- и региоселективных реакций тиолирования производных мукохлорной кислоты. Если селективное введение тиозаместителей в 4 и 5 положения лактонного цикла можно успешно проводить в условиях основного и кислотного катализа, соответственно, то тиолирование в 3 положение вызывает определенные трудности. Одним из подходов к синтезу 3-алкил(арил)тиозамещенных фуранонов может быть тиолирование 3-монохлорпроизводных. В этой связи с целью получения последних нами методами циклической вольтамперометрии и препаративного электролиза исследовано электрохимическое восстановление мукохлорной кислоты **1** и ее эфиров **2-5** (5-алкокси-3,4-дихлор-2(5*H*)-фуранонов).



В ацетонитриле на фоне 0.1 М Вu₄NBF₄ на стеклоуглеродном и свинцовом электродах эфиры **2-5** восстанавливаются необратимо с элиминированием хлорид-ионов в области потенциалов -1.89÷-1.94 В отн. Ag/0.01 М AgNO₃, а мукохлорная кислота **1** существенно легче (-1.46 В) и иным образом. Ни в одном случае целевое монохлорпроизводное не образуется. Замена катиона фонового электролита на Et₄N⁺, введение этанола в качестве донора протонов не привели к желаемому результату. И лишь введение в случае эфиров **2-5** более сильного донора протонов - уксусной кислоты в соотношении, индивидуальном для каждого соединения, привело к селективному элиминированию хлорид-иона из положения 4 с образованием целевых продуктов – соответствующих 3-монохлорпроизводных 2(5*H*)-фуранона **7-10**. Все продукты препаративного электролиза **7-10** выделены в индивидуальном виде методом колоночной хроматографии на силикагеле и детально охарактеризованы методами масс-спектрометрии и ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии.

НЕПРЯМОЕ КАТОДНОЕ АМИНИРОВАНИЕ 4-ХЛОРАНИЛИНА И N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Лисицын Ю.А.

Казанский государственный университет,
Россия, Казань, 420008, ул. Кремлёвская, 18, *Yuri.Lisitsyn@ksu.ru*

Продуктами электрохимического аминирования анилина в водных растворах серной кислоты являются изомерные фенилендиамины (ФДА) [1].

Для оценки влияния заместителей в анилине на эффективность и селективность замещения в настоящей работе изучены процессы аминирования 4-хлоранилина (4-ХА) и N,N-диметилаанилина (N,N-ДМА). Электролизы систем Ti(IV) - NH₂OH - 4-ClC₆H₄NH₂ и Ti(IV) - NH₂OH - (CH₃)₂NC₆H₅ выполняли в водных растворах 1-17 М H₂SO₄ при пропускании через электролит 50% количества электричества, теоретически необходимого для полной выработки источника аминорадикалов в процессе с участием 1 электрона на молекулу NH₂OH. В работе использовали ртутный и платиновый катоды, температура экспериментов составляла 40°C.

Аминирование 4-ХА протекает только в растворах с концентрацией H₂SO₄ более 13 М, в менее кислых средах на платиновом катоде доминирует реакция электрохимического выделения водорода. Продуктами аминирования 4-ХА в 14 М H₂SO₄ являются 4-хлор-1,3-ФДА (выход по току, ВТ = 18%), 4-хлор-1,2-ФДА (3%) и 1,4-ФДА (0.6%), образующийся в результате замещения атома хлора. Повышение концентрации серной кислоты приводит к возрастанию общей эффективности электрохимического процесса и изменению состава ароматических диаминосоединений. При аминировании в 17 М H₂SO₄ продуктами замещения являются 4-хлор-1,3-ФДА (75%) и 1,4-ФДА (0.3%).

Результаты аминирования 4-ХА, представленные в настоящей работе, свидетельствуют о существовании принципиально нового пути получения 1,3-ФДА, содержащих в четвертом положении орто-, пара-ориентирующие заместители.

N,N-ДМА аминируется аналогично анилину. Эффективность замещения возрастает лишь в растворах с концентрацией H₂SO₄ более 7 М. В 16 М кислоте общий ВТ изомерных N,N-ДМФДА достигает 94%.

В слабокислых растворах основным изомером, образующимся в незначительных количествах, является N,N-ДМ-1,3-ФДА. Повышение концентрации кислоты приводит к возрастанию доли 1,4-изомера. В 7 М H₂SO₄ отношение 1,3-изомер/1,4-изомер равняется 0.7 при отсутствии N,N-ДМ-1,2-ФДА. Доли 1,4- и 1,2-изомеров максимальны в растворах 9-11 М H₂SO₄. В 10 М кислоте, например, они составляют 95 и 2%. В более кислых растворах 1,2-изомер вновь отсутствует, и наблюдается рост доли 1,3-изомера. В 16 М H₂SO₄ величины ВТ N,N-ДМ-1,4- и N,N-ДМ-1,3-ФДА равны соответственно 38 и 56%.

Рост эффективности процессов аминирования анилинов в концентрированных растворах серной кислоты обусловлен повышением редокс-потенциала медиаторной системы Ti(IV)/Ti(III) и определенно связан с возрастанием в электролите концентрации комплекса TiOH₂(HSO₄)³⁺ [2].

1. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. // Электрохимия. 2004. Т. 36. С. 103-114.
2. Лисицын Ю.А., Бусыгина Н.В., Зявкина Ю.И., Штырлин В.Г. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 544-555.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ АНИЗОЛА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Лисицын Ю.А., Сухов А.В.

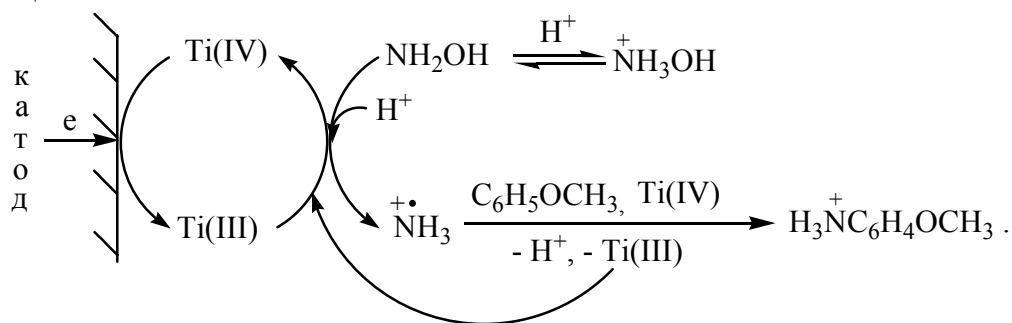
Казанский государственный университет,
Россия, Казань, 420008, ул. Кремлевская, 18, Yuri.Lisitsyn@ksu.ru

Непрямое катодное аминирование ароматических соединений, слаборастворимых в воде, наиболее эффективно протекает в средах с высоким содержанием H_2SO_4 в присутствии органического растворителя, инертного по отношению к аминорадикальным интермедиатам [1]. Использование ацетонитрила или уксусной кислоты при электролизе системы $\text{Ti(IV)} - \text{NH}_2\text{OH} - \text{ArH}$ позволяет получать ароматические моно- и диаминосоединения с общими выходами по гидроксиламину, близкими к количественным, при полной конверсии источника аминорадикалов [2].

В настоящей работе на примере функционализации анизола оценена возможность применения CH_3COOH и CH_3CN для повышения эффективности электрохимического процесса в разбавленных растворах серной кислоты, в которых единственными продуктами замещения являются моноаминосоединения. С учетом того, что в водно-органических растворах 1.5 М H_2SO_4 выходы анизидинов по току не превышают 12% [3], исследования проводили в электролитах, содержащих 2-9 М H_2SO_4 и близкие к максимально возможным концентрации одного из растворителей.

Эксперименты, выполненные при плотности тока на ртутном катоде 2 mA/cm^2 и температуре 40°C, показали, что в указанном диапазоне концентраций серной кислоты образуются только пара- и орто-анизидины в соотношении ~2 : 1. Максимальные выходы аминов получены в растворах 6 М H_2SO_4 , содержащих либо 11 М CH_3COOH , либо 11.6 М CH_3CN . В электролизах, проведенных на полную выработку гидроксиламина, выходы анизидинов по источнику аминорадикалов (и току) составили в данных средах соответственно 82 и 80%.

В первом приближении механизм рассматриваемого процесса можно описать следующей схемой:



Аминирование протекает по цепному механизму (Ti(III) генерируется не только на катоде, но и в объеме электролита), поэтому при небольших конверсиях гидроксиламина, когда невысока концентрация Ti(III) , и, следовательно, мала скорость конкурентной замещению реакции восстановления аминильных радикалов до аммиака (аммония), выходы анизидинов по току в растворах 6 М H_2SO_4 превышают 240%.

1. Лисицын Ю.А., Бусыгина Н.В., Каргин Ю.М. // РХЖ. 2005. Т. 49. С. 121-128.
2. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. // Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 1129-1133.
3. Лисицын Ю.А., Бусыгина Н.В. // Учен. записки Казан. ун-та. Сер. Естеств. Науки. 2007. Т. 49. С. 31-40.

СОНОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ВОДОРОДА НА ПЕРФОРИРОВАННЫХ КАТОДАХ

Ловцова Л.Г., Фоменко Л.А.

Саратовский государственный аграрный университет,
Россия, 410012, Саратов, Театральная пл., 1, *Larisalovtsova2009@rambler.ru*

Ранее было установлено, что соноэлектрохимическое осаждение меди в узких каналах субмиллиметровых размеров сопровождается процессом внутриканального выделения водорода, интенсивность которого в значительной степени зависит от частоты и мощности ультразвука, типа металлизации и формы отверстий.

В последние годы внимание исследователей обращено к водороду, главными преимуществами которого, как энергоносителя, являются: экологическая безопасность, высокая теплота сгорания и практически неограниченные сырьевые ресурсы.

Нами были проведены исследования по оптимизации процесса соноэлектрохимического выделения водорода (СЭВ) в сквозных отверстиях субмиллиметровых размеров перфорированных катодов.

В качестве материала катода использовались пластины из керамики ВК-100-1 (поликор) толщиной 1 мм и площадью 100 см², на которых методом лазерной прошивки были выполнены сквозные отверстия радиусом 0,015 см с пространственной плотностью 123 см⁻², металлизированные Cu, Ni, Sn-Bi по хромовому подслою с толщиной слоя металлизации 6-9 мкм. Рабочие электролиты: H₂SO₄+NaOH, pH=1(№1); H₂SO₄+NaOH, pH=5 (№2).

Установлено, что высокочастотное СЭВ оказалось непригодным для высокопроизводительной генерации водорода, а наложение низкочастотного ультразвука приводит к достаточно высоким величинам соноускорения выделения водорода. Результаты расчета некоторых технических параметров ультразвуковой электрохимической генерации водорода в субмиллиметровых металлизированных отверстиях поликорковых пластин при исходных данных, отвечающих экспериментам на единичных отверстиях, приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Параметры ультразвуковой электрохимической генерации водорода.

Металлизация отверстий	Электролит	П ₁ , м ³ /ч	П _Н , м ³ /ч	Р _Σ , кВт	Э, кВт·ч/м ³
Cu	№ 1	0,124	1530	2070	1,35
Sn-Bi	№ 1	0,025	308	423	1,37
Ni	№ 2	0,012	148	203	1,35

По производительности наивысшим показателем обладает медная металлизация отверстий, а наименьшим – никелевая металлизация. Однако медная металлизация отверстий ненадежна в коррозионном отношении, особенно при работе в кислом электролите с кавитационным перегревом стенок отверстий. К тому же медь будет подвергаться интенсивной кавитационной эрозии, что делает катоды с медной металлизацией стенок отверстий быстро изнашиваемыми. Эти же соображения относятся и к металлизации стенок отверстий сплавом олово-висмут.

Несмотря на меньшую производительность, в качестве материала металлизации стенок отверстий наилучшим образом проявил себя твердый коррозионно устойчивый никель, позволяющий реализовывать процесс электролиза обычной технической воды, имеющей pH ≈ 5,5 из-за растворенного в ней диоксида углерода. При этом такой катод будет обладать и наибольшим ресурсом работы.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РАЗРЯД МЕЖДУ ТУРБУЛЕНТНОЙ СТРУЕЙ И ПОРИСТЫМ МАТЕРИАЛОМ ДЛЯ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Логинов Н.А., Гайсин Аз.Ф., Гайсин Ал.Ф.

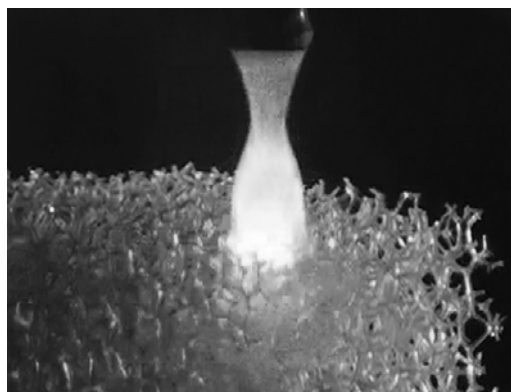
Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева,
Россия, Казань, 420111, ул. К. Маркса, 10, *almaz87@mail.ru*

Исследование многоканального разряда (МР) в пористых средах с турбулентной струей практически не изучено. Не изучены физические процессы на границе раздела турбулентной струи электролита на границе пористого материала. Не установлены основные формы электрических разрядов с турбулентной струей. В связи с вышеизложенным экспериментальное исследование характеристик МР в пористых средах с турбулентной струей является актуальной задачей.

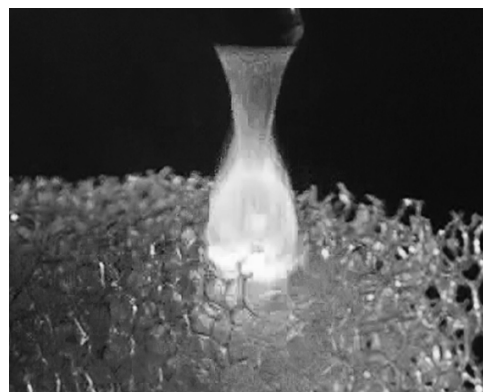
В данной работе были проведены экспериментальные исследования структуры, характеристики и развитие разряда с турбулентной струей в широком диапазоне параметров давления: $P = 7,6 - 760$ тор, длины струи $l_c = 12$ мм, диаметра струи $d_c = 1,5$ мм, тока разряда $I = 1 - 4$ мА, напряжения $U = 100 - 200$ В для раствора электролита $NaCl$ в технической воде с различной концентрацией.

Изучение разряда с турбулентной струей проводилось визуально с помощью цифровой камеры марки ММС – FZ 20.

Анализ экспериментальных данных показал, что МР в пористой среде с турбулентной струей на поверхности пористого материала приводит к образованию плазменного вихря, который возникает в результате смешивания плазмы МР и электролита (рис. 1а и б).



а)



б)

Рис.1 Фотографии многоканального разряда между турбулентной струей и пористым материалом.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ИОНОВ МЕДИ И КОБАЛЬТА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Логинова О.Н., Шипунов Б.П.

Алтайский государственный университет,
Россия, Барнаул, пр. Ленина 61, sbp@mc.asu.ru

Данная работа посвящена изучению влияния электромагнитного поля на каталитическую активности ионов Cu(II), Co(II) в реакции разложение перекиси водорода. Для количественного сравнения каталитическую активность определяли по скорости разложения перекиси водорода в одинаковых условиях для разбавленных растворов аквакомплексов указанных 3d-ионов. Для точной количественной оценки опыты проводили при одинаковом pH. Известно, что реакция разложения перекиси водорода относится к первому порядку, поэтому константу скорости разложения вычисляли по уравнению

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x},$$

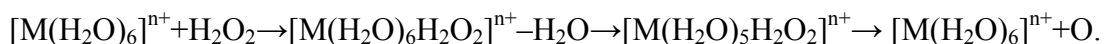
где t – время, a – начальная концентрация перекиси водорода, x – концентрация разложившейся перекиси водорода. Для этого к 25 мл 0.1 N раствора перекиси водорода добавляли 2 мл 0.01 M раствора азотнокислой соли металла, и через определенные промежутки времени из раствора брали по 2 мл, титровали раствором перманганата калия. Полученные данные приведены в табл.1. Как видно, константа скорости разложения перекиси (для изученных концентраций) наибольшая у Co(II).

Таблица 1.

Каталитическая активность Co(II) и Cu(II) по разложению H₂O₂.

[M(H ₂ O) ₆] ⁿ⁺	% разложения H ₂ O ₂ за 70 час	константа скорости разложения H ₂ O ₂ , час ⁻¹			
		без поля	в поле 30 МГц	в поле 100 МГц	в поле 90 МГц
[Co(H ₂ O) ₆] ⁿ⁺	94	9.2·10 ⁻²	7.3·10 ⁻²	11·10 ⁻²	10·10 ⁻²
[Cu(H ₂ O) ₆] ⁿ⁺	70	6.6·10 ⁻²	4.9·10 ⁻²	8.5·10 ⁻²	7.1·10 ⁻²

Скорость рассматриваемой реакции существенным образом зависит от частоты налагаемого поля на раствор иона металла. Установлено, что частотные дисперсии относительной скорости реакции не имеют ярко выраженных экстремумов при 30, 60, 90, 100, 110, 160 МГц. Воспроизводимы две группы частот, на положение которых не влияет изменение температуры. В первой группе частот (30, 60, 110, 160 МГц) наблюдалось замедление реакции. Во второй группе частот (90 и 100 МГц) наблюдалось ускорение изучаемой реакции. При частоте 100 МГц скорость реакции была максимальной. Выдвинуто предположение, что под действием поля в лабильных комплексах изменяется процесс обмена воды и перекиси водорода, который происходит через семикоординационный металл-ион, т. е. по схеме:



Отсюда можно сделать вывод, что каталитическую активность проявляет не свободный ион металла (Mⁿ⁺), а его аквакомплекс [M(H₂O)₆]ⁿ⁺ или другие координационные соединения, образующиеся в водном растворе.

ПОЛУЧЕНИЕ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ СМАЗКИ ФОРМ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лосева М.В., Федосова Н.Л., Румянцева В.Е.

Ивановский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, Иваново, 153000, ул. 8 Марта, 20

Технологические жидкости широко используются в различных отраслях промышленности, в том числе, стройиндустрии при производстве бетонных и железобетонных изделий, в качестве смазочного материала поверхностей металлических форм. Многообразие существующих технологических жидкостей зачастую не полностью удовлетворяют требованиям производства по своему качеству и достигаемому эффекту.

Получение и производство технологических жидкостей связано с необходимостью последовательного перемешивания компонентов, входящих в их состав. Способ перемешивания оказывает существенное влияние на физико-механические и физико-химические свойства технологических жидкостей. Применение эффективных перемешивающих устройств необходимо для создания гомогенной и стабильной многокомпонентной композиции. Предварительные исследования показали, что ни одна из существующих типовых конструкций смесителей не дает требуемой эффективности.

На основании систематического изучения механизма смешивания гетерогенных систем, в различных перемешивающих устройствах, предлагается конструкция мешалки, в которой можно поддерживать высокую эффективность перемешивания.

Принципиальное отличие этой мешалки от существующих аппаратов заключается в том, что на вертикальном валу закреплен дисковый ротор, на верхней поверхности которого установлены конфузора (трубки переменного сечения), большим сечением обращенные в сторону вращения мешалки. Дисковый ротор на периферии имеет буртик, высота которого равна большому диаметру конфузора.

Мешалка работает следующим образом. Исходная смесь, содержащая в своем составе все компоненты, необходимые для приготовления технологической жидкости, дозируется и подается в корпус мешалки. Гетерогенная композиция поступает в центр быстро вращающегося ротора. Под действием центробежных сил жидкость разгоняется и поступает в конфузор. При выходе из конфузора поток ударяется о поверхность отраженных планок и диспергируется.

Поверхность отражательных планок, обращенных навстречу выходящего из конфузора потока, образует с вектором скорости этого потока угол 90° . Прямой удар, обеспечиваемый направлением потока на выходе из конфузора, также повышает эффект диспергирования.

Мешалка может работать как в непрерывном, так и периодическом режиме. При непрерывной работе мешалки готовая технологическая жидкость выносится из корпуса через верхний сливной патрубок или может быть выведена с края корпуса. В последнем случае устанавливается емкость для ее накопления.

Диаметр мешалки должен быть выполнен в соответствии с внутренним размером корпуса. Разработанная мешалка – устройство многофункционального действия. Она может использоваться как для перемешивания жидких фаз, так и для диспергирования твердых частиц материала, при их наличии в технологических жидкостях.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Досева М.В., Федосова Н.Л., Румянцева В.Е.

Ивановский государственный архитектурно-строительный университет
Россия, Иваново, 153000, ул. 8 Марта, 20

Развитие промышленности непосредственно связано с совершенствованием как основных, так и вспомогательных процессов и оборудования. Отличительной особенностью многих производств является использование в достаточно большом объеме технологических жидкостей. Применяемые в настоящее время технологические жидкости для смазки и нанесения их на поверхности форм при производстве бетонных, железобетонных изделий и конструкций нуждаются в совершенствовании. От их качества и состава во многом зависят механические и эстетические свойства готовых изделий.

Одним из направлений повышения качества технологических жидкостей является создание принципиально новых составов с заранее заданными и регулируемыми технологическими свойствами и низкой себестоимостью. Последнее можно обеспечить, как применением относительно дешевых компонентов технологических жидкостей, так и снижением рабочей концентрации применяемых систем.

В состав технологических жидкостей должны входить такие компоненты, которые улучшали бы их технологические свойства и тем самым удовлетворяли требованиям современного производства. Существенное значение имеет подбор компонентов, входящих в состав технологической жидкости, с точки зрения их химической совместимости.

Качество технологических жидкостей можно повысить путем применения различных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Если в составе жидкости имеются присадки, то при взаимодействии с ПАВ происходит улучшение свойств жидкости.

Большое значение имеет концентрация и дисперсность наполнителя. С повышением дисперсности снижается вероятность выпадения наполнителя в осадок, а его эффективность наиболее сильно проявляется при небольшой концентрации.

Многие технологические жидкости разбавляются водой. Меняя содержание воды, можно регулировать свойства технологической жидкости. Большое влияние на свойства жидкости оказывает ее вязкость. Изменение вязкости технологической жидкости при повышении температуры имеет большое значение, поскольку эта зависимость выражает эксплуатационные качества готового продукта. Немаловажное значение имеет окисляемость технологической жидкости. Окисление приводит, к так называемому, «старению» жидкости, в результате которого меняются ее свойства. На качество технологической жидкости существенное влияние оказывает ее стабильность. Это важно при хранении жидкости в производственных условиях.

Таким образом, создаваемые технологические жидкости с заданными физико-химическими свойствами, способны образовывать на поверхности изделий смазывающие устойчивые пленки, что позволяет улучшать качество изготавливаемых бетонных, железобетонных изделий и конструкций.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ 2-БУТИН-1,4-ДИОЛА И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦИНКА ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Макрушин Н.А., Ченоватая Ю.Ю., Медведев Г.И.

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева,
Россия, Новомосковск, Тульская обл., ул. Дружбы, 8, *nmakrushin@gmail.com*

Проведено квантовохимическое исследование процесса взаимодействия ионов цинка с молекулами 2-бутин-1,4-диола (БД) в сульфатном электролите цинкования. Расчеты проводились в полуэмпирических и неэмпирических базисах. Были рассчитаны координационные числа гидратации ионов и молекулы БД в объеме электролита и их характеристики электронного строения (вид и энергии молекулярных орбиталей, заряды на атомах, длины связей, валентные углы и др.).

Установлено, что процесс электроосаждения ионов цинка по мере их приближения к катоду можно условно разбить на следующие четыре этапа:

1. Комплексообразование иона цинка в растворе с молекулами воды и органического вещества с образованием однородных и смешанных аквакомплексов;
2. Взаимодействие аквакомплексов с гидроксид-ионами в прикатодном слое;
3. Освобождение иона цинка от гидратной оболочки (дегидратация);
4. Взаимодействие образовавшихся электроактивных частиц с поверхностью цинкового электрода.

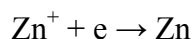
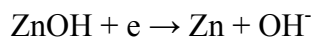
Для моделирования структуры фрагмента прикатодного слоя, образующегося в процессе получения цинкового покрытия из сульфатного электролита, содержащего БД, а также его взаимодействия с поверхностью цинкового электрода использовали кластерную модель поверхности электрода, которая основана на описании поверхности твердого тела фрагментом, состоящим из определенного числа атомов.

Установлено, что квантовохимические расчеты в рамках полуэмпирического метода PM3 в целом правильно передают структуры первых гидратных оболочек ионов Zn^{2+} , H_3O^+ , SO_4^{2-} . Взаимодействие ионов Zn^{2+} с молекулами 2-бутин-1,4-диола энергетически более выгодно, чем образование их гидратных оболочек. Гидратная оболочка иона цинка ослабляет его взаимодействие с поверхностью цинкового электрода, а замена в ней молекул воды на молекулу 2-бутин-1,4-диола – усиливает такое взаимодействие.

Для качественной оценки вероятности маршрутов разряда образующихся комплексных частиц в прикатодном слое на основании уравнения Гиббса была рассчитана вероятность самопроизвольного протекания возможных реакций.

Показано, что несмотря на преобладание в объеме электролита гидратированных, а также смешанных комплексных ионов цинка с участием 2-бутин-1,4-диола (БД) в прикатодной области за счет подщелачивания электроактивными частицами являются $[\text{ZnOH}]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})\text{БД}]^+$, $[\text{ZnБД}]^{2+}$, которые принимают участие в электрохимическом процессе восстановления цинка на катоде.

Из представленных данных следует, что наиболее вероятными должны быть реакции, протекающие с образованием частицы ZnOH и иона Zn^+ , которые могут вступать в следующие электрохимические реакции на катоде:



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФОРМИРОВАНИИ БАЗОВОГО СЛОЯ ПРИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК

Малахова О.В., Курбатов А.П., Галеева А.К., Оразымбетова А.Б., Ахметов Т.З.

РГП Казахстанский национальный университет им. аль-Фараби,
Казахстан, Алматы, 050012, Карасай батыра 95 а, *o.v.malakhova@inbox.ru*

Большим практическим интересом в космической технике и электронной промышленности пользуются композитные материалы. Одними из перспективных материалов являются металлизированные полиимиды, обладающие высокой радиационной и термостойкостью, диэлектрическими характеристиками.

Большинство предлагаемых методов металлизации полиимидов включают несколько стадий. Стадия гидролиза имидного цикла определяет качество конечного металлического покрытия. В связи с этим актуальными являются исследования взаимодействия ионов металлов с полимерной основой и изучение кинетики процессов металлизации. Сорбция катионов серебра из раствора происходит за счет химического взаимодействия катионов серебра с субстратом модифицированной пленки. При этом кинетика хелатирования может определяться следующими основными стадиями процесса: диффузия соединений серебра к поверхности пленки, взаимодействие катиона серебра с поверхностью пленки (адсорбция, переход в твердую фазу), диффузия катионов серебра в твердой фазе.

Также возможно предположить растворение модифицированного слоя. Поскольку сродство серебра к модифицированному полимеру высоко, равновесие на границе пленка-раствор должно быть сильно смещено в сторону перехода катиона в пленку и раствор будет обедняться ионами серебра.

Скорость хелатирования может определяться кинетикой обмена на границе пленка - раствор и тогда при необратимой сорбции определяться только концентрацией серебра в растворе. С другой стороны возможно и диффузионное ограничение процесса со стороны раствора. Для учета обратимости процесса принимаем процесс растворения серебра из пленки мономолекулярным:

$$\frac{dC}{dt} = -K_1C + K_2C_2 = K_1C + K_2(C_0 - C) \cdot \frac{V_s}{V_f},$$

где K_1 - константа скорости прямой реакции,

K_2 - константа скорости обратной реакции,

C_2 - концентрация Ag^+ в пленке,

C, C_0 – текущая и начальная концентрация Ag^+ в растворе,

V_s и V_f - объемы раствора и гидролизованного слоя пленки.

Проводим преобразование и интегрирование:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\frac{b}{K_1} + \exp(b - K_1) \cdot \tau}{1 - \frac{b}{K_1}}$$

где n – соотношение объемов раствора и гидролизованного слоя пленки, $b=n \cdot K_2$.

Получаем уравнение для описания изменения концентрации серебра в растворе в процессе сорбции. Таким образом, сорбция ионов серебра полиимидной пленкой в процессе хелатирования проходит по кинетическим закономерностям, описывающим реакции первого порядка. Процесс является, в целом, обратимым и лимитирующей стадией здесь является взаимодействие поверхности пленки с ионами Ag .

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Маленко П.И.

Тульский государственный университет,
Россия, Тула, *malenko@tsu.tula.ru*

Наиболее распространенными износостойкими монофазными гальваническими покрытиями являются хромовые, железные и никелевые.

Структура, износостойкость и антифрикционность хромовых покрытий изменяются в широких пределах в зависимости от состава электролита и режимов процесса электроосаждения. В качестве насыщающей среды при хромировании традиционно используют электролиты на основе хромовой кислоты. Представляют значительный интерес новые составы электролитов, содержащие цинк или кадмий, а также твердые частицы неорганических веществ. Для повышения триботехнических характеристик хромовых покрытий, и, в первую очередь, прочности сцепления и износостойкости, рекомендуют наложение ультразвукового поля для удаления окисной пленки. Одним из методов интенсификации процесса хромирования, повышения равномерности и улучшения физико-механических свойств хромовых покрытий является осаждение хрома током переменной полярности. При этом формируется мелкозернистая структура покрытий, не происходит образования неровностей и наростов даже при осаждении толстых слоев хрома, уменьшаются внутренние напряжения в покрытиях и снижается их пористость. Сопротивление усталости стали при хромировании с реверсированием тока снижается на 6-9 %.

Твердость и износостойкость железных покрытий зависят от состава электролитов, режимов электролиза и методов обработки поверхности деталей перед нанесением и после осаждения покрытия. Твердость гладких слоев может колебаться в широких пределах в зависимости от типа электролита, они обладают лучшей прирабатываемостью по сравнению с соответствующими литыми сталями. Термообработка при 250⁰С уменьшает хрупкость покрытий, не снижая их износостойкости; при увеличении температуры термообработки до 300⁰С твердость и износостойкость покрытий снижаются. После термообработки исчезает слоистая структура и происходит взаимная диффузия металла покрытия и основы с размытием границ и образованием промежуточной зоны.

Для получения высококачественных железных покрытий при низкой температуре и высоких плотностях тока рекомендуется поверхность предварительно пассивировать, совмещая железнение с процессом анодного травления. Введение в электролит хлористого железа позволяет дополнительно повысить работоспособность покрытий за счет получения пористости.

Никелевые покрытия хорошо работают на трение в вакууме при температурах до 60⁰С. К износостойким материалам, применяемым при повышенных температурах, относят также сплавы на основе никеля. Покрытия сплавом никеля с фосфором придают поверхности, помимо высокой износостойкости и твердости, хорошие противозадирные и антифрикционные свойства. Покрытия типа никель-фосфор толщиной около 5 мкм хорошо зарекомендовали себя при работе с высокими нагрузками и значительными перепадами температур. Хорошие эксплуатационные свойства имеют сложные гальванические покрытия типа никель-бор.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Маленко П.И.

Тульский государственный университет,
Россия, Тула, *malenko@tsu.tula.ru*

В промышленность активно внедряются композитные гальванические покрытия на основе монофазных - хромовых, железных и никелевых. Существует возможность получения композитных слоев из многих известных электролитов в присутствии металлических порошков, частиц карбидов, оксидов, боридов и т.п. При максимальной концентрации порошков в электролитах возможно получение до 30-40 % гетерогенности, что в очень сильной степени будет сказываться на физико-химических и эксплуатационных свойствах покрытий. Технология электроосаждения позволяет получать композитные слои толщиной более 100 мкм с возможным регулированием их структуры и свойств. Композитные износостойкие слои на основе никеля с наполнителем из оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 и карбидов TiC , VC , Cr_3C_2 рекомендуются для трущихся поверхностей при наличии смазочного материала на контакте, в то время как хромовые гетерогенные покрытия хорошо зарекомендовали себя при трении без смазочного материала. Железные композиты на базе Al_2O_3 , B_4C и WC в основном применяются при восстановлении изношенных деталей машин.

Анализ структур композитных покрытий на никелевой основе, полученных в различных электролитах, показал, что шаржирование слоя происходит наиболее мелкими из вводимых в суспензии частицами. Никелевые композиты характеризуются достаточно равномерным распределением дисперсной фазы в матрице. В покрытиях с включениями MoS_2 под действием кристаллизационного давления изменяется первоначальная форма частиц с формированием глобулярной фазы.

Композитные железные покрытия также имеют равно-распределенную дисперсную фазу. Высокие остаточные напряжения при шаржировании оксидами и особенно карбидами гафния обуславливают формирование сетки трещин. Покрытия с боридами, хотя и имеют пористость, не склонны к трещинообразованию.

Хромовая основа при оптимальной гальванотехнологии может поглощать до 8-10 % частиц по объему. При этом проявляется весьма активное порообразование. Пористость и эффекты трещинообразования значительно снижаются при осаждении на асимметричном токе. Анализ микроструктуры композитных покрытий всех типов показывает, что количество частиц в матрице зависит от их природы. Наиболее легко “заращаются” электропроводные частицы, что обеспечивает наибольшее количество включений в покрытия.

Дисперсная фаза существенно снижает шероховатость покрытий. Слои на основе никеля, железа, хрома с включениями оксидов, карбидов, боридов, сульфидов, а также поликомпозиционные покрытия при получении их из суспензий с частицами 1-10 мкм имеют параметр шероховатости поверхности $Ra=0,1...1,5$ мкм.

Дисульфид молибдена оказывает наибольшее влияние на железные композиты и слабо влияет на свойства слоев на основе хрома. Регулируя количество дисперсной фазы, можно значительно изменять напряженное состояние поверхностного слоя.

При изменении режимов осаждения наблюдаются экстремальные изменения плотности дислокаций и размера блоков и микроискажения кристаллической решетки. Сравнение характера изменения параметров тонкой структуры с количеством включений указывает на корреляционную связь между ними. Основное влияние на изменение структуры при регулировании технологических параметров электроосаждения оказывает наполнитель.

ЛАЗЕРНО-ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗМЕРЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ В РАСТВОРЕ НА ГРАНИЦЕ С ГРАНУЛОЙ ИОНООБМЕННИКА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Малыхин М.Д., Жильцова А.В., Васильева В.И.

Воронежский государственный университет,
Россия, Воронеж, 394006, Университетская пл., 1, Zhiltsova-Ann@mail.ru

Электродиализ с ионообменными мембранами и межмембранной засыпкой секций обессоливания смешанным слоем гранулированных ионообменников нашел применение для глубокой деминерализации природных вод. Проведенные нами эксперименты по измерению концентрационных профилей ионообменных гранул и мембран методом лазерной интерферометрии дают сведения о реальных механизмах переноса массы в таких системах. Измерение концентрационных профилей гранулы ионообменника в электрическом поле показало принципиальное отличие от предполагаемого Глюкауфом равномерного ионного обмена по всей поверхности гранулы. Нами показано, что гранулы ионообменника выполняют принципиально такие же функции, как и мембраны при наложении градиента электрического потенциала.

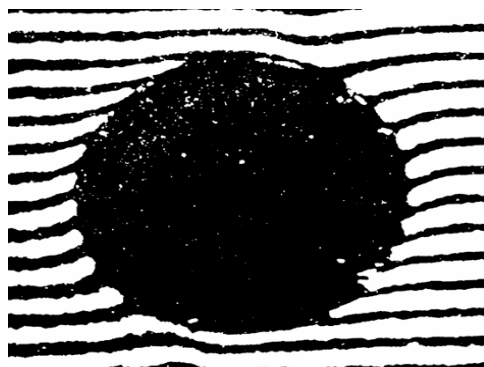


Рис.1. Интерферограмма раствора на границе с гранулой катионообменника КУ-2 в медной форме при наложении градиента электрического потенциала.

Исследование концентрационных профилей на границах гранул катионо- и анионообменника при разной ориентации поля К-А и А-К показали, что реальные профили и механизмы в основном соответствуют предсказанным Гнусиным и Гребенюком. На границах контактов К-А имело место концентрирование электролитов, а в капиллярных щелях гранул, ориентированных А-К, имело место обессоливание, однако интенсивности процессов были приблизительно равны (абсолютные величины градиентов концентраций). Это позволило сделать предположение о компенсации эффектов обессоливания и концентрирования контактами К-А и А-К. В отличие от известных представлений об отсутствии концентрационных изменений вблизи контактов эквиполярных гранул, нами наблюдались высокие значения градиентов концентраций на контактах К-К как в капиллярной щели между ними, так и на границах гранул с раствором. Концентрационные профили К-К в значительной степени напоминали профили в секции электродиализатора, ограниченной двумя мембранами одного типа. Измерения толщин диффузионных пограничных слоев на границе гранул ионообменников выявили периодический характер зависимости от полярного угла.

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ, проект 09-03-97567-р_центр_а.

ТРИБОАКТИВНЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ СПЕЧЕННОГО БРОНЗОГРАФИТА

Манерцев А.А.¹, Замятина Н.И.¹, Березина Е.В.², Годлевский В.А.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7

²Ивановский государственный университет,
Россия, 153025, Иваново, ул. Ермака, 39, godl@yandex.ru

В узлах трения машин широко применяют антифрикционные спеченные порошковые материалы на основе меди, наиболее распространенными являются бронзографиты, содержащие 8...10% олова и 1...4% графита. Износостойкость подобных подшипников в несколько раз выше подшипников из компактных материалов, при этом подшипник в течение всего срока службы не изнашивает вал. В связи с этим в последнее время разрабатываются антифрикционные материалы на основе бронзографита с различными наполнителями, способные улучшить антифрикционные свойства, увеличить износостойкость изделий из данных материалов в паре трения, снизить энергозатраты на изготовление деталей из разрабатываемых материалов.

Для улучшения триботехнических свойств бронзографита нами была предпринята попытка введения в антифрикционный композит нового — органического компонента. В качестве присадок такого рода нами были использованы производные медного комплекса фталоцианина с боковыми (латеральными) фрагментами различного строения. Выбор данных веществ был обусловлен не только опытом их применения в смазочных композициях, но и отмечаемой в литературе их термической устойчивостью, позволяющей сохранять молекулярную структуру присадки в процессе спекания (до 750°C). На рисунке показано влияние присадки на изнашивание бронзографита.

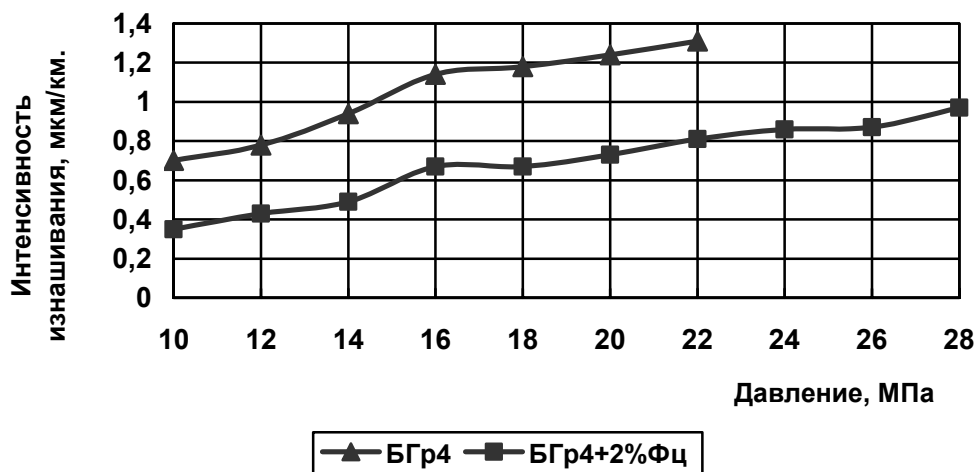


Рисунок. Зависимость интенсивности изнашивания от давления для БГр4 и разработанного бронзографита со фталоцианиновой присадкой.

Можно сделать вывод о том, что разработанные антифрикционные бронзографиты с фталоцианинами показывают лучшие антифрикционные характеристики, более быструю прирабатываемость по сравнению с бронзографитом БГр4. Полученные экспериментальные данные показали эффективность применения фталоцианинов в качестве наполнителей антифрикционных материалов на основе бронзографита.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобрнауки РФ № 2.1.2/4670.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ИОНОВ Ni(II) И Cu(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaCl, MgCl₂ И AlCl₃ ПРИ 298.15 К

Манин Н.Г.

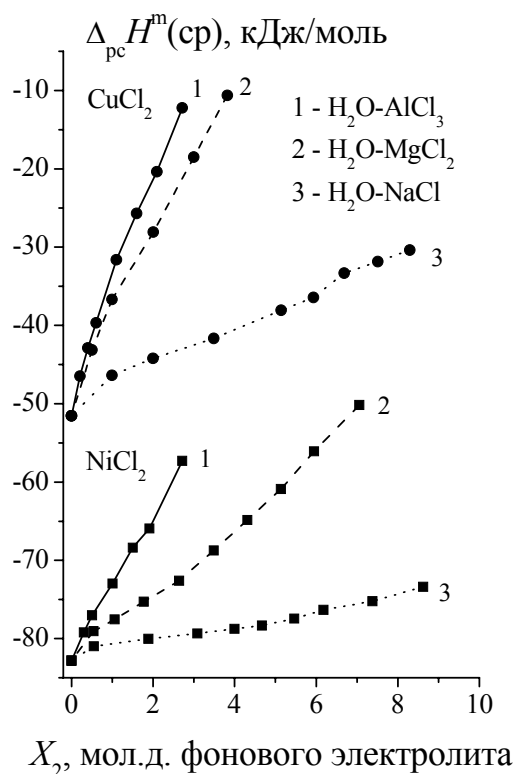
Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153460, пр. Ф. Энгельса, 7, *mng@isc-ras.ru*

Большое значение для электрохимических процессов имеют растворы. Изучение их свойств, а также состояние компонентов растворов позволяет наиболее эффективно проводить и управлять этими процессами, поэтому такие исследования являются актуальными. Ценную информацию об энергетике межчастичных взаимодействий дают энтальпийные характеристики, которые наиболее точно определяются калориметрическим методом.

Целью работы было исследовать состояние ионов Ni (II) и Cu (II), как сопутствующие различным электрохимическим процессам, в водных растворах хлоридов с одно-, двух- и трехзарядными катионами.

Были измерены энтальпии растворения NiCl₂ в смеси вода AlCl₃ ($X_2 < 3$ мол.доли фонового электролита), а CuCl₂ в водных смесях MgCl₂ ($X_2 < 4$ мол.доли) и AlCl₃ ($X_2 < 3$ мол.доли), которые представлены на рисунке (NiCl₂ в смеси вода-NaCl (MgCl₂) [1], CuCl₂ в смеси вода-NaCl [2]). Измерения проводились при 298.15 К на калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой с приборной погрешностью 0.6%. Концентрация растворяемого электролита была в пределах 0.01-0.02 моль/кг растворителя.

В докладе обсуждается роль среды в процессе гидратации ионов Ni (II) и Cu (II), наличие и вклад внутри- и внешнесферных взаимодействий в энергетику растворения NiCl₂ и CuCl₂.



1. Манин Н.Г., Королёв В.П. // Ж. неорг. Химии. 1995. Т. 40. С. 1043-1046.
2. Манин Н.Г., Королёв В.П. // Ж. неорг. Химии. 1997. Т. 42. С. 105-109.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО И НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Маров М.Н., Шеханов Р.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153460, пр. Ф. Энгельса, 7, shekhanov@mail.ru

Гальванические магнитные покрытия получили широкое распространение в производстве вычислительной техники. Основные области их применения – магнитные пленки, используемые в различных запоминающих и логических устройствах, металлизированные носители информации в магнитных барабанах и дисках внешних запоминающих устройств, покрытие магнитных головок.

В ходе исследований были изучены три электролита для нанесения сплава никель -железо и никель-железо-кобальт, причем два из них содержали добавку щавелевокислого аммония. В первых двух электролитах соотношение концентрации никель / железо было 100/1, концентрация щавелевокислого аммония в третьем электролите превышала концентрацию этой же добавки во 2-ом в 5 раз. Первый и второй составы электролитов отличались друг от друга концентрацией добавки щавелевокислого аммония. В третьем электролите концентрация железа была увеличена в 8 раз по сравнению с 1 и 2 электролитами, а никеля в 5 раз уменьшена. Также в третий электролит вводили кобальт в соотношении никель / железо / кобальт 7/2/1 соответственно. Использовали сернокислые соли железа, кобальта, никеля. В процессе электролиза в прикатодном пространстве происходит подщелачивание раствора электролита и значение pH смещается в слабощелочную область, что приводит к нестабильности электролита ввиду образования гидроксидов железа, кобальта и никеля. Для стабилизации pH в качестве буферной добавки использовали борную кислоту. Покрытия из электролитов осаждали на медные образцы при плотности тока 1; 3; 5 А/дм², толщина покрытия во всех случаях составляла 9 мкм. Количественный состав сплавов был определен методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Из 1-го электролита процентное соотношение компонентов сплава: Fe – 45,7%, Ni – 54,3 %. С помощью ячейки Херинга-Блюма определена рассеивающая способность, которая составила 51% при катодной плотности тока 1 А/дм². Получена зависимость микротвердости от плотности тока 4640; 5720; 6420 МПа при плотностях тока 1;3;5 А/дм² соответственно. Определен выход по току, %, при различной плотности тока (1;3; 5 А/дм²) 93, 92, 90.

Для 2-го электролита процентное соотношение компонентов сплава: Fe –32%, Ni –68%. С помощью ячейки Херинга-Блюма определена рассеивающая способность, которая составила 35% при катодной плотности тока 1 А/дм². Получена зависимость микротвердости от плотности тока 8200; 11000; 12900 МПа при плотностях тока 1;3;5А/дм² соответственно. Был определен выход по току при различной плотности тока (1;3;5 А/дм²) 89, 84, 81.

Для 3-го электролита установлено процентное соотношение компонентов сплава: Fe – 23 %, Ni – 21 % , Co – 56%. С помощью угловой ячейки Хулла определена рассеивающая способность, которая составила 42 % при катодной плотности тока 1 А/дм². Получена зависимость микротвердости от плотности тока (6420; 6940; 7240 МПа) Был определен выход по току (%) при различной плотности тока (1;3;5А/дм²) 50, 45, 31.

Покрытия из указанных электролитов были получены хорошего качества, равномерные, блестящие при катодной плотности 0,5-5 А/дм².

ВОЗМОЖНОСТИ МНОГОКАНАЛЬНЫХ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ, СОВМЕЩЕННЫХ С ИСТОЧНИКОМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ, ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА И ФОТОЛИЗА В РАСТВОРАХ

Мержа А.Н., Носкова Г.Н., Захарова Э.А.

Томский политехнический университет,
Россия, Томск, пр. Ленина, 30, tan@mail.tomsknet.ru

Особенностью ВА-анализаторов, разработанных на базе исследований томской школы электроаналитиков и производимых в настоящее время рядом фирм г. Томска, является применение трехканальных электрохимических датчиков, совмещенных с источниками УФ-облучения. Анализаторы типа ТА-2, ТА-4, ТА-7, СТА (г. Томск) широко используются в различных лабораториях для определения цинка, кадмия, свинца, меди на фоне муравьиной кислоты с УФ-облучением растворов. При анализе вод таким образом удалось совместить деструкцию ПАОВ и нелабильных комплексов металлов с их определением методом ИВ на уровне 0,01-0,0001 мг/л.

В работе на примере анализатора ТА-4 (НПП «Томьаналит») рассматриваются возможности использования этих анализаторов для исследования фотохимических процессов в растворах с электрохимической индикацией. Электрохимические ячейки - 3 кварцевые кюветы объемом 25 мл, с двумя или тремя электродами в каждой, с вибрирующим индикаторными электродами. Источник УФ-излучения - две ртутные лампы низкого давления ($\lambda=254$ нм, $W=11$ Вт), расположенные параллельно и позволяющие проводить облучение растворов одновременно с двух сторон. В анализаторе ТА-4 реализованы различные режимы подачи напряжения, в том числе циклическая ВА со скоростью 2-250 мВ/с, с диапазоном измерения токов от пико- до миллиампер. Все измерения автоматизированы с компьютерной программой изменения параметров. Предусмотрена система подачи газов (азота, озона, воздуха).

В качестве наиболее интересных исследованных систем можно выделить:

- сравнительное изучение удаления кислорода из раствора азотом и фотохимическим методом с электродами из различных материалов и морфологии на разных фонах;
- фотохимическая деструкция комплексов различных металлов с ЭДТА;
- фотолиз муравьиной кислоты различной концентрации по анодным токам продуктов ее окисления;
- фотохимическое окисление мышьяка (3+) и фотовосстановление мышьяка (5+);
- фотохимические реакции нитратов и нитритов - для их деструкции или определения;
- актинометрия с ферриоксалатом калия (по току восстановления железа (3+) или окисления железа (2+);
- исследование в системе Фентона с различными лигандами: реализация систем «фото-Фентон», «электро-Фентон» и «фото- электро-Фентон».

Преимущество многоканальных электрохимических измерений: а) одновременное получение трех результатов, что повышает надежность и воспроизводимость; б) быстрое установление зависимости (или ее отсутствие) с варьированием индикаторных электродов и состава растворов (3 фактора); в) сравнительное изучение в одинаковых условиях возбуждения нескольких элементов или одного - в различных степенях окисления. Одновременное УФ-облучение растворов в трех датчиках позволяет использовать вышеназванные преимущества для изучения процессов фотолиза с электрохимической индикацией исходных веществ или продуктов: а) во времени, б) вторичных реакций фотогенерированных продуктов с изучаемым веществом, в) проводить актинометрию растворов (определять квантовые выходы) с использованием ВА-измерения количества превращенного вещества с параллельным измерением превращения известного количества ферриоксалата калия.

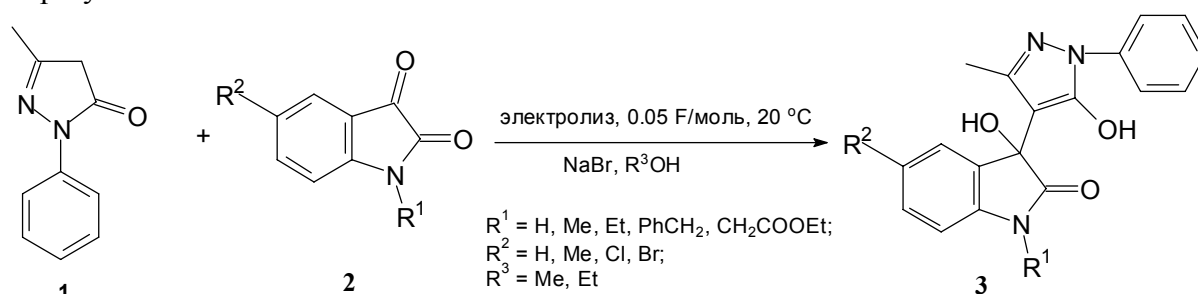
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННЫЕ ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ИЗАТИНОВ И ПИРАЗОЛОНОВ

Меркулова В.М., Иловайский А.И., Элинсон М.Н., Никишин Г.И.

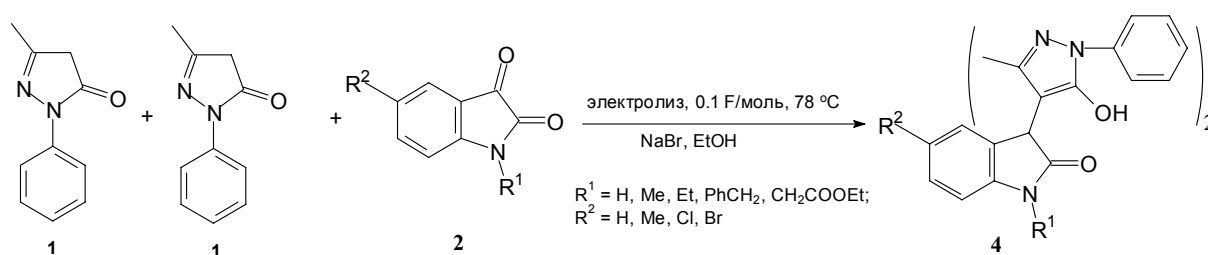
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Россия, Москва, 119991, Ленинский пр., 47, ilov@ioc.ac.ru

Электрокаталитическое инициирование реакций присоединения СН-кислот по карбонильной группе является более мягким процессом по сравнению с традиционными химическими методами. При электролизе в бездиафрагменной ячейке возникает низкая текущая концентрация основания, что позволяет остановить реакцию на стадии альдольного присоединения СН-кислот по карбонильной группе и избежать последующей конденсации Кневенагеля [1].

Электрохимически инициированное присоединение 2-фенилпиразол-3-онов **1** к изатинам **2** в спиртах в бездиафрагменной ячейке в присутствии бромида натрия в качестве электролита при пропускании 0.05 F/моль при 20° С приводит к соответствующим альдольным аддуктам **3** с выходом по веществу 80 – 98% и выходом по току 1500 – 1900% за 5-15 минут, при этом продукты конденсации Кневенагеля не образуются:



При пропускании 0.1 F/моль при 78° С образуются соответствующие бис-аддукты **4** с выходом по веществу 90 – 95% и выходом по току 900 – 950%. Образование аддуктов **4** происходит в результате дегидратации соединений **3** (реакция Кневенагеля) и последующего присоединения пиразолонов **1** по Михаэлю:



В обоих случаях роль электрического тока заключается в генерации на катоде каталитических количеств алкоголят-анионов, необходимых для образования анионов СН-кислот и инициирования цепного электрокаталитического процесса.

Варьирование условий электролиза позволяет получить различные продукты реакции, что свидетельствует о большом синтетическом потенциале электрохимических методов.

1. Elinson M.N., Merkulova V.M., Ilovaisky A.I., Chizhov A.O., Belyakov P.A., Barba F., Batanero B. // *Electrochimica Acta*. 2010. Т. 55. С. 2129-2133.

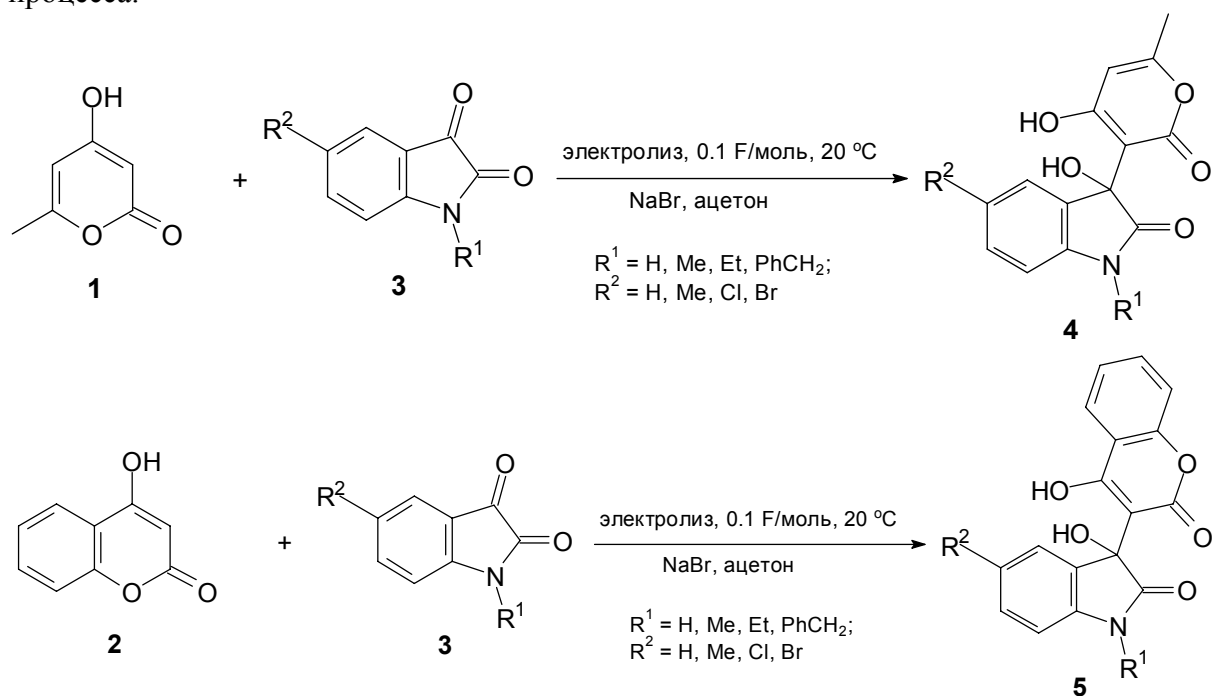
**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННЫЕ ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ:
АЛЬДОЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ИЗАТИНОВ,
4-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛ-2H-ПИРАН-2-ОНА И 4-ГИДРОКСИКУМАРИНА**

Меркулова В.М., Иловайский А.И., Элинсон М.Н., Никишин Г.И.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Россия, Москва, 119991, Ленинский пр., 47, ilov@ioc.ac.ru

Альдольная реакция является широко распространенным методом образования С-С связи. Вместе с тем, достаточно редки примеры альдольного присоединения СН-кислот по карбонильной группе под действием оснований, при котором не происходит последующая стадия дегидратации, т. е. конденсация Кневенагеля.

Электрокаталитическое инициирование альдольной реакции является более мягким процессом по сравнению с традиционными химическими методами [1]. Электрохимически инициированное присоединение 4-гидрокси-6-метил-2H-пиран-2-она **1** и 4-гидроксикумарина **2** к изатинам **3** в ацетоне в бездиафрагменной ячейке в присутствии бромида натрия в качестве электролита приводит к соответствующим альдольным аддуктам **4** и **5** с выходом по веществу 70–90% и выходом по току 700 – 900%, при этом продукты конденсации Кневенагеля не образуются. Роль электрического тока заключается в генерации на катоде каталитических количеств анионов СН-кислот, необходимых для инициирования цепного электрокаталитического процесса.



Поскольку при электролизе в бездиафрагменной ячейке возникает низкая текущая концентрация основания, реакция проходит в исключительно мягких условиях, что позволяет избежать последующей конденсации Кневенагеля и получить аддукты **4** и **5** с высоким выходом.

1. Elinson M.N., Merkulova V.M., Ilovaisky A.I., Chizhov A.O., Belyakov P.A., Barba F., Batanero B. // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 2129-2133.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ФОРМАЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ОБРАЗОВАНИЯ АНИОН-РАДИКАЛОВ И ДИАНИОНОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Михайлов М.Н.¹, Сыроешкин М.А.¹, Мендкович А.С.¹, Русаков А.И.²

¹Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

Россия, Москва, 119991, Ленинский пр., 47

²Ярославский государственный университет,

Россия, Ярославль, 150000, ул. Советская, 14, asm@free.net

Электрохимическое восстановление органических соединений в апротонной среде сопровождается последовательным образованием соответствующих анион-радикалов (АР) и дианионов (ДА):

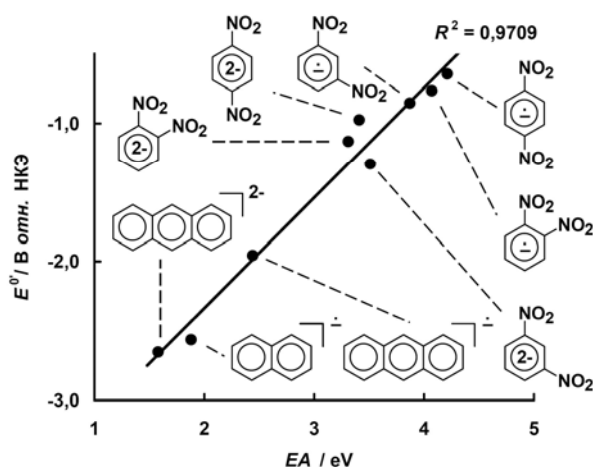
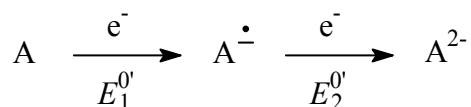


Рис. Зависимость между формальными потенциалами образования АР и ДА исследованных соединений в 0.1 М Bu_4NClO_4 в ДМФА и рассчитанными значениями сродства к электрону (DFT, B3LYP, 6-311++G(d,p), PCM).

Нами было показано, что формальные потенциалы образования АР и ДА таких aromatic соединений, как 1,2-, 1,3- и 1,4-динитробензолы, а также нафталина и антрацена, полученные в ДМФА в присутствии не образующего тесных ионных пар катиона Bu_4N^+ , линейно коррелируют с соответствующими величинами первого и второго сродства к электрону, рассчитанными в рамках теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP, базисным набором 6-311++G(d,p) и учетом сольватации в рамках континуальной теории реактивного поля (рис.) [1]. При этом точки, соответствующие АР и ДА образуют общую корреляционную зависимость, что свидетельствует о возможности использования данной сольватационной модели при расчете электронной структуры обоих типов частиц.

Полученная корреляционная зависимость может быть использована для оценки потенциалов восстановления субстратов, восстанавливающихся в недоступной экспериментально области потенциалов.

1. Сыроешкин М.А., Михайлов М.Н., Мендкович А.С., Русаков А.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2009. С. 41-46.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОКСИДНОНИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НИТРАТНОГО СПОСОБА ПРОПИТКИ

Морозова А.П.

Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт),
Россия, Новочеркасск, 346428, ул. Просвещения, 132, *Samarochka-N@yandex.ru*

Наиболее распространенной модификацией оксидноникелевого электрода (ОНЭ) является электрод с металлокерамической (МК) основой. Однако, производство МК ОНЭ – длительный, энергоемкий и трудоемкий процесс, основными стадиями которого являются:

- 1) изготовление пористой основы электрода;
- 2) формирование активной массы в результате пропитки основы в растворах солей никеля.

Согласно методике [1] основу ОНЭ подвергали пропитке в растворе нитрата никеля с содержанием Ni^{2+} 300 г/л, при температуре раствора 60 °С и катодной плотности тока 0,50 А/дм³ в течение 5 ч. После этого следовала стадия обработки горячим раствором 5,0 моль/л КОН в течение 2 ч. Затем изделие тщательно отмывали от щелочи водой, высушивали при температуре 100 – 110 °С и зачищали от налипшего на поверхность слоя $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Рекомендовано провести три полных цикла пропитки.

Целью исследования стала разработка материала основы ОНЭ, используемого в качестве положительного электрода в щелочных аккумуляторах. Рассмотрена возможность применения никелированного тканевого углеродного волокна (УВ) как альтернативной замены МК основы.

Предлагаемая технология изготовления ОНЭ включает в себя нанесение никелевого покрытия химическим способом на предварительно обезжиренную поверхность УВ при кратковременной катодной поляризации в течение 30-60 с плотностью тока 1-1,5 А/дм² [2]. Затем слой никеля доращивают до толщины 5 -10 мкм электрохимически при катодной плотности тока 3-5 А/дм² в растворе с содержанием никеля сульфаминовокислого 300 г/л и температуре 40-45 °С.

Операция пропитки в растворе нитрата никеля была усовершенствована за счет того, что стадию обработки горячим раствором 5,0 моль/л КОН проводили при катодной плотности тока 8-10 А/дм² в течение 10-20 минут. Результатом стало сокращение времени на проведение данной стадии в 6-12 раз, а длительности всего технологического процесса на 24-26 % без ухудшения эксплуатационных характеристик ОНЭ.

Кроме того, применение УВ в качестве основы ОНЭ в отличие от МК не требует использования механического оборудования для просечки, экономит расход никеля и его сплавов, исключает необходимость формирования оптимальной пористой структуры с применением порообразователя. Пористость УВ превышает 80 %, а также малая толщина волокон (8-10 мкм) обеспечивают оптимальные электрохимические и эксплуатационные характеристики предложенных ОНЭ.

1. Позин Ю.М., Штерцер Н.И. //Сборник работ по химическим источникам тока. 1970. Вып. 5. С. 80-86.
2. Пат. 2334020 РФ. Способ получения никелевого покрытия на материалах из углеродных материалов / Селиванов В.Н., Морозова А.П. Заявл. 04.12.06. Оpubл. 20.09.08. Изобретения. Полезные модели. Бюл. № 26.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ НА ОКСИДНОНИКЕЛЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ С ОСНОВОЙ ИЗ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Морозова А.П.

Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт),
Россия, Новочеркасск, 346428, ул. Просвещения, 132, *Samarochka-N@yandex.ru*

В работе [1] представлена методика электрохимического окисления циклогексанола (ЦГЛ) на гладком никелевом аноде в щелочной среде при $j = 0,6 \text{ А/дм}^2$. Известно, что продуктом неполного окисления данного спирта является кетон циклогексанон (ЦГН), полного – адипиновая кислота (АК).

Целью настоящего исследования стало изучение возможности применения оксидноникелевого электрода (ОНЭ) с основой из углеродного волокна (УВ) в качестве анода в процессах препаративного электрохимического синтеза.

Отметим существенные преимущества УВ ОНЭ:

- 1) волокнистая структура основы и более развитая площадь поверхности электрода позволили увеличить плотность тока в 25 раз (до 15 А/дм^2);
- 2) сокращение времени электролиза.

Следующий этап – определение энергии активации (E_a) согласно известному уравнению Аррениуса:

$$k = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

При разных температурах в растворе 1,0 моль/л NaOH провели неполное электрохимическое окисление ЦГЛ до ЦГН, с выходом последнего 50 %. Результаты представлены в таблице:

Температура $T, \text{ К}$	$1/T, \text{ К}^{-1}$	Время электролиза $t, \text{ час}$	$1/t, \text{ с}^{-1}$	$\lg 1/t$
283	$3,5 \cdot 10^{-3}$	20	$1,38 \cdot 10^{-5}$	– 4,86
293	$3,4 \cdot 10^{-3}$	25	$1,11 \cdot 10^{-5}$	– 4,96
303	$3,3 \cdot 10^{-3}$	28	$0,99 \cdot 10^{-5}$	– 5,00
313	$3,2 \cdot 10^{-3}$	30	$0,93 \cdot 10^{-5}$	– 5,03
323	$3,1 \cdot 10^{-3}$	35	$0,79 \cdot 10^{-5}$	– 5,10

Далее по результатам эксперимента построили зависимость $\lg 1/t$ от $1/T$ и по тангенсу угла наклона прямой определили величину $E_a = 10,9 \text{ кДж/моль}$ ($E_a = 2,3R \operatorname{tg} \alpha$).

Полученная обратная зависимость для прямой свидетельствует о том, что скорость реакции с ростом температуры уменьшается. Реакция электрохимического окисления ЦГЛ является экзотермической, поэтому рекомендуемый интервал температур $10\text{--}30^\circ\text{C}$. Это обстоятельство согласуется с экспериментальным значением E_a , так как известно, что процессы с E_a менее 40 кДж/моль протекают при комнатной температуре и не требуют дополнительного нагревания.

1. Лялин Б.В., Петросян В.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2004. № 3. С. 657-660.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА СУРЬМЫ ПО ЗАМКНУТОМУ ЦИКЛУ

Мустяца О.Н.

Национальный транспортный университет,
Украина, Киев, ул. Суворова, 1, *chemus@ukr.net*

Развитие различных отраслей промышленности, потребляющих продукцию цветной металлургии, определяет возрастающий спрос на тяжёлые цветные металлы и их соединения, а также ставит ряд задач по интенсификации металлургических производств, комплексности переработки сырья, охране окружающей среды и т. д.

В настоящее время переработка сурьмяных руд и других исходных материалов осуществляется двумя типами технологических процессов пиро- и гидрометаллургическим. Практика сурьмяного производства свидетельствует о недостаточно высокой электрохимической эффективности выделения сурьмы из сульфидно-щелочных растворов: низкая плотность тока, необходимость регенерации электролита, сложность и высокая стоимость очистительных сооружений. Значительно снижают экономическую эффективность гидрометаллургического метода потери сопутствующих металлов с отработанным электролитом.

Основные недостатки осадительной плавки сурьмяного сырья связаны с нерациональным аппаратным оформлением процесса (отражательные печи периодического действия), невысоким качеством получаемого металла и частичным задолжанием его в неотвальном продукте - железистом штейне. Кроме того, при осадительной плавке со штейном теряется основная часть серы, которая содержится в концентрате. Содержание железа в черновой сурьме достигает 15-20%, а сама железная стружка является источником загрязнения черновой сурьмы медью и никелем.

Исходя из сказанного выше, становится понятной актуальность проблемы разработки безотходного экономически эффективного метода. Простым, универсальным и перспективным представляется способ разложения сульфидного сырья электролизом расплавов концентратов и штейнов, открывающий новые возможности для комплексной переработки полиметаллических руд. Наряду с упрощением технологии это позволяет значительно сократить количество затрачиваемых флюсов и извлекать большую часть имеющейся в сырье серы. Однако решение такой задачи оказалось связанным с рядом трудностей, важнейшая из которых вызвана сложной природой проводимости сульфидных расплавов.

Исследованием электрофизических и электрохимических свойств расплавов большого числа систем типа цветной металл - сера, сульфид цветного металла - сульфид щелочного металла установлена ионно-электронная природа проводимости сульфидов и показана возможность управления соотношением вкладов в проводимость. Найдено, что введением гетерополярных добавок (соединения щелочных и щелочноземельных металлов) электронная проводимость может быть подавлена и расплав приведен к состоянию, пригодному для электролиза.

Анализ существующих технологий и собственный экспериментальный материал позволил предложить технологическую схему пирозлектрохимической переработки сульфидных и сульфидно-оксидных концентратов и вторичного сырья цветной металлургии по замкнутому циклу. Весь процесс проводится в комплексной печи, в которой ведётся плавка сырья с добавлением ошлаковующих и флюсующих материалов на штейны, электрохимическое разложение расплавов полученных штейнов на металл и серу. Схема технологического процесса проста, разрешает получать чистый металл, серу и дополнительно, как товарные продукты, строительные и вяжущие материалы.

РАСПЛАВЫ СУЛЬФИДОВ ТЯЖЁЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПРОБЛЕМЫ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Мустяца О.Н.

Национальный транспортный университет,
Украина, Киев, ул. Суворова, 1, *chemus@ukr.net*

Сульфиды тяжелых цветных металлов являются основной компонентой промышленного металлургического сырья, которое в настоящее время перерабатывается по двум основным технологиям: пиро- и гидрометаллургической. Физические и химические свойства этих материалов в твёрдом состоянии изучены довольно хорошо. В расплавленном же состоянии данные по физико- и электрохимическим свойствам разноречивы и отрывочны. Противоречивые данные различных авторов и нерациональная классификация веществ по отдельным признакам объясняется тем, что во многих работах не учитывался комплекс свойств, характеризующих природу проводимости материалов.

Представляет интерес системное исследование физико- и электрохимических свойств сульфидов цветных металлов в расплавленном состоянии с целью установления природы проводимости и оценки возможности переработки их электролизом расплавов по аналогии с получением щелочных и щелочноземельных металлов из галогенидов и гидроксидов.

Наиболее обоснованные выводы можно сделать по результатам комплексного исследования нескольких свойств. Объектом исследования были сульфиды металлов I (побочная подгруппа), III-V (основная подгруппа), VIII (кобальт, никель) групп Периодической системы Д.И. Менделеева. Изучены: электропроводность (κ), термо-ЭДС (α), поляризационные характеристики, определена ионная доля κ (v_i) и проведен электролиз расплавов индивидуальных сульфидов (η – выход по току) (см. табл.).

Формулы соединений	$\kappa_{пл.}$, См/см	Знак $\Delta\kappa/\Delta t$	v_i , %	$\alpha_{пл.}$, мкВ/град.	η , %	I-V зависимости; наличие изломов
Cu_2S	60	+	14	+190	20	есть
Ag_2S	250	-	1,7	-100	0	нет
$InS(In_2S_3)$	7,94(7,88)	+	25	-183(550)	0	нет
$Tl_2S(Tl_2S_3)$	2,1(4,4)	+	40	+352(480)	-	есть(нет)
$GeS(GeS_2)$	0,58	+	5,5	-	-	-
SnS	21	+	8,9	-160	0	нет
PbS	105	+	2,7	+145	0	нет
As_2S_3	$1,8 \cdot 10^{-4}$	+	50		0	нет
Sb_2S_3	0,23	+	68	-89	8,9	есть
Bi_2S_3	540	+	-	-10	0	нет
CoS	4000	-	-	+3	0	нет
NiS	5100	-	-	+7	0	нет

Сопоставление характера изменения свойств расплавленных сульфидов при последовательной в периодах и группах замене металла ярко подтверждает фундаментальность периодической системы и периодического закона Д.И. Менделеева. Наличие электронной составляющей проводимости разной природы в расплавах сульфидов априори не позволяет ожидать эффективности их электролитического разложения, что практически было подтверждено на примере Cu_2S , Ag_2S , In_2S_3 , Tl_2S , SnS , PbS , As_2S_3 , Sb_2S_3 , и является проблемой переработки их электролизом расплавов.

ХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЯ С ЦИНКОМ, ВОЛЬФРАМОМ, МОЛИБДЕНОМ И МАРГАНЦЕМ: СВОЙСТВА, ПОЛУЧЕНИЕ, ПРИМЕНЕНИЕ

Мухина А.Е., Строгая Г.М., Юдина Т.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, rem@isuct.ru

Развитие различных областей техники повышает требования к химическим и электрохимическим покрытиям. В последнее время возросла востребованность химического никелирования благодаря таким свойствам покрытий, как высокая твердость и коррозионная стойкость, антифрикционность, хорошая паяемость. Улучшить свойства Ni-P покрытий можно, легируя их другими металлами. В настоящее время изучена возможность восстановления различных сплавов, однако, присутствие в растворе химической металлизации ионов второго металлического компонента сплава, влияние его природы, условий металлизации на состав и структуру получаемого осадка не является вполне объясненным.

Цель данной работы – разработка технологий химического осаждения никель-фосфорных покрытий, легированных цинком, вольфрамом, молибденом и марганцем для расширения их сферы использования.

В работе предложены технологии осаждения Ni-Zn-P, Ni-Mo-P, Ni-Mn-P и Ni-W-P с повышенными механическими и коррозионными свойствами из аммиачно-цитратного раствора. Выбранный раствор устойчив и довольно стабилен в работе, это значительно упрощает внедрение изученных процессов на гальваническом предприятии. Обнаружено, что включение легирующих компонентов в состав покрытия приводит к увеличению содержания фосфора. Это наряду с включением легирующих металлов в покрытие привело к улучшению механических характеристик полученных сплавов: увеличению микротвёрдости и снижению износа. Лучший показатель твёрдости у Ni-W-P покрытия (количество фосфора в покрытии увеличивается почти в 20 раз). Износостойкость увеличивается при включении цинка и вольфрама в Ni-P осадки. Включение цинка, вольфрама, молибдена и марганца в Ni-P осадок, увеличивает коррозионную стойкость покрытий, о чем свидетельствует уменьшение показателей коррозии в 1,5 – 8 раз и снижение пористости покрытий, причём включение легирующих металлов играет более значительную роль в увеличении коррозионной стойкости, чем увеличение содержания фосфора в покрытии. Установлено, что введение в раствор никелирования солей цинка и молибдена приводит к снижению скорости процесса, а введение солей марганца и вольфрама практически не влияют на скорость осаждения. Это связано с содержанием легирующих металлов в сплавах, чем в меньшем количестве они включаются в покрытие, тем меньше снижается скорость процесса. Если неактивный и активный металлы образуют гомогенную фазу твердого раствора или химического соединения, реакция замедляется в меньшей степени и продукт соосаждения обладает большей каталитической активностью по сравнению с каталитической активностью индивидуальных металлов, что обуславливает и большую скорость осаждения сплава. В соответствии с этим можно предположить, что каталитически неактивные металлы: цинк и молибден включаются в Ni – P покрытие в виде гомогенной фазы, в случае осаждения сплавов с вольфрамом и марганцем, что-либо сказать сложно, так как они включаются в осадок в очень небольших количествах. Все полученные покрытия по внешнему виду не уступают Ni – P покрытиям. Впервые показано, что улучшить качество химически осаждённого Ni-Zn-P покрытия позволяет ведение в раствор органических добавок, широко используемых в электрохимической промышленности.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ И СОЛЕСОДЕРЖАНИЯ КАК СПОСОБ ЗАЩИТЫ ЖЕЛЕЗА ОТ ЛОКАЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ В МЯГКОЙ ВОДЕ

Нафикова Н.Г.¹, Калужина С.А.²

¹Воронежская государственная технологическая академия,
Россия, Воронеж, пр. Революции, 19

²Воронежский государственный университет,
Россия, Воронеж, Университетская пл., 1, *kaluzhina@vmail.ru*

Необходимость установления общих закономерностей воздействия температуры, теплового потока и солесодержания в системе как способа защиты железа, основного материала теплоэнергетики, от локального разрушения, определила постановку настоящего исследования.

Эксперименты осуществлялись на установке с вращающимся дисковым теплопередающим электродом контактного нагрева [1] из железа-армко (скорость вращения электрода 350 об/мин) в диапазоне температур поверхности диска 20⁰ - 80⁰С и положительных тепловых потоков, направленных от металла к раствору - $Q=(7,3-21,6) \times 10^4$ Вт/м². Сравнительные данные были получены на термодинамическом с раствором электроде (ТРЭ) и теплопередающем электроде (ТПЭ) в гидрокарбонатных растворах, концентрация которых варьировала в диапазоне (С=0,01-0,50М), с использованием комплекса электрохимических методов. Состояние поверхности электрода до и после опыта контролировали микроскопически.

В настоящей работе установлено, что стабильность пассивного состояния железа в изученном диапазоне потенциалов зависит от концентрации гидрокарбонатного раствора и термических условий на фазовой границе. Хроноамперометрические исследования показали, что в области потенциалов (-0,450) ÷ (0,200) В (н.в.э.) HCO_3^- -ионы локально активируют поверхность низкотемпературного электрода вплоть до концентрации 0,075 М. Дальнейшее увеличение концентрации подавляет этот процесс. Аналогично действует и рост температуры ТРЭ, то есть защищает металл от локального поражения во всем диапазоне концентраций. Влияние теплового потока на природу коррозионного разрушения железа оказывается не столь однозначным. Повышение температуры ТПЭ в разбавленных гидрокарбонатных растворах дестабилизирует систему, в концентрированных средах его действие оказывается противоположным.

Полученные результаты можно объяснить тем, что в разбавленных гидрокарбонатных растворах решающую роль для перехода в пассивное состояние принадлежит гидроксидам железа [2]. В концентрированных растворах, наряду с гидроксидами, в состав пассивирующего слоя входят и карбонаты железа [3]. Неадекватность исходного состояния поверхности низкотемпературного электрода в разбавленных и концентрированных гидрокарбонатных растворах отражается в кинетических закономерностях анодного процесса железа и в различии роли термических условий.

1. Калужина С.А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. - Воронеж: Издательство Воронежского университета, 1988. 192 с.
2. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. - Л.: Химия, 1989. 390 с.
3. Калужина С.А., Зибер И.В. // Коррозия: материалы, защита. 2006. №1. С. 8-13.

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В УСЛОВИЯХ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИФфуЗИОННОГО ПОЛЯ

Немов В.А.¹, Калиновский И.А.²

¹Хабаровский филиал Новосибирской государственной академии водного транспорта,
Россия, Хабаровск, 680007, переулок Ремесленный, 4, *nemo45@mail.ru*

²Тихоокеанский государственный университет

В большинстве работ, посвященных потенциостатической вольтамперометрии (ПВА), исследуются «бросковые токи» при потенциалах предельного тока. Предложенное нами уравнение вольтамперной кривой

$$i = -i_{пр} B \cdot \left\{ 1 - (1-K) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \cdot \exp[-n^2 \cdot \lambda^2] \right\} \quad (1),$$

$$\text{где } i_{пр} = -z \cdot F \cdot S \cdot C_R \cdot \sqrt{(D_R / \pi \cdot t)} \quad (2)$$

описывает бросковые токи при наложении любого постоянного поляризующего потенциала ($\theta' = 0 \div \infty$) относительно любого равновесного ($\theta'_0 = 0 \div \infty$) потенциала, причем учитывается несимметричность диффузионного поля в системе электрод-раствор и ограниченность диффузионного поля в электроде ($\lambda = 0 \div \infty$).

Уравнение (1) применимо для анодных ($B > 0$) и катодных ($B < 0$) процессов. Измеряя «бросковые» токи при различных постоянных потенциалах поляризации можно методом ПВА экспериментально определять величину равновесного потенциала, который будет соответствовать нулевому значению тока.

Влияние экспериментально значимых факторов (λ , θ' , θ'_0) на абсолютную (i) или относительную ($i / i_{пр}$) величину тока оценивали расчетами по оригинальной программе, написанной на языке Delphi 14. Программа позволила провести расчеты и представить полученные результаты для указанных выше интервалов изменения λ , θ' , θ'_0 в виде трех- и двухмерных графиков для различных вариантов представления уравнения (1). На рис.1 показано, что с увеличением λ и θ' величина $i / i_{пр}$ с учетом значения θ'_0 возрастает и стремится к ожидаемой.

Для оценки влияния λ и θ' при постоянном θ'_0 уравнение (1) преобразовано к виду

$$i \cdot t / z \cdot F = -P \cdot B \cdot N(\theta', \lambda) \quad (3),$$

$$\text{где } N(\theta', \lambda) = 1 / (\lambda \cdot \sqrt{\pi}) \left\{ 1 - (1-K) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \cdot \exp[-n^2 \cdot \lambda^2] \right\} \quad (4)$$

Результаты расчетов $N = f(\lambda)$ для разных θ' по уравнению (4) показаны на Рис. 2.

При $\lambda < 2$ величина потенциала θ' существенно влияет на характер зависимости $N = f(\lambda)$, а при $\lambda > 2$ кривые практически совпадают, так как θ' на вид кривых не сказывается.

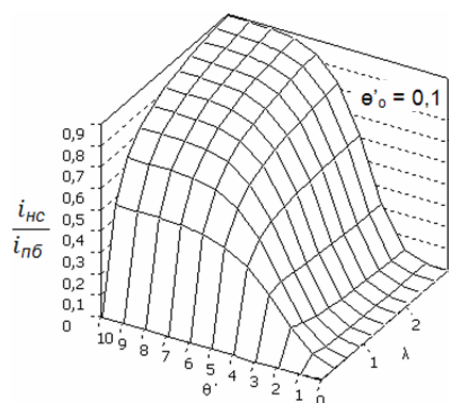
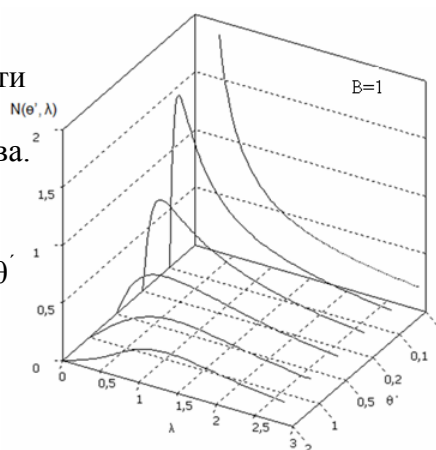


Рис.1. (←) Зависимости
 $i / i_{пр}$ от λ и θ'
 P – количество вещества.

Рис. 2. (→) Влияние θ'
на зависимости
 $N(\theta', \lambda)$ от λ
($\theta'_0 = 0, 1$).



ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКАЯ КУЛОНОМЕТРИЯ В УСЛОВИЯХ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИФFUЗИОННОГО ПОЛЯ

Немов В.А.¹, Калиновский И.А.²

¹Хабаровский филиал Новосибирской государственной академии водного транспорта,
Россия, Хабаровск, 680007, переулок Ремесленный, 4, *nemo45@mail.ru*

²Тихоокеанский государственный университет

Для прецизионных электрохимических и электроаналитических исследований может быть использован метод потенциостатической кулонометрии (ПК) на стационарных пленочных электродах. Используя технику высокочувствительного метода потенциостатической инверсионной вольтамперометрии, но с кулонометрическим окончанием, можно избежать некоторых неудобств, связанных с особенностями кинетики протекания электродных процессов и регистрации кривых.

В основу ПК положено полученное нами [1] уравнение вольтамперной кривой, преобразованное к виду

$$i \cdot t = Q = -z \cdot F \cdot \frac{P}{\lambda \sqrt{\pi g}} \cdot B \cdot \{1 - (1-K) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \cdot \exp[-n^2 \cdot \lambda^2]\}, \quad (1)$$

где: Q-количество электричества (кул), P-количество вещества на электроде (моль). Из уравнения (1) следует, что количество электричества Q, затраченное на протекание электрохимического процесса, пропорционально количеству электродноактивного вещества P в катодном или анодном процессе (в зависимости от знака и величины B), зависит от величины устанавливаемого электродного потенциала θ' , равновесного потенциала θ_o и параметра λ , учитывающего диффузионные ограничения в фазе электрода, толщину рабочей фазы электрода и время протекания процесса.

Уравнение (1) преобразуется к виду

$$i \cdot t = Q = -z \cdot F \cdot P \cdot N(\theta', \theta_o, \lambda), \quad (2)$$

где $N(\theta', \theta_o, \lambda) = \frac{1}{\lambda \sqrt{\pi g}} \cdot B \cdot \{1 - (1-K) \cdot \sum_{n=1}^{\infty} K^{n-1} \cdot \exp[-n^2 \cdot \lambda^2]\}$ – некоторая функция, принимающая определенные значения при известных θ' , θ_o и λ .

С помощью специально составленной на языке Delfi 14 программы проведены вычисления функции $N(\theta', \theta_o, \lambda)$ и построены графики в двух- и трехмерном виде, позволившие оценить оптимальные условия реализации метода потенциостатической кулонометрии в условиях ограниченно - полубесконечной диффузионной системы при наложении любого значения постоянного потенциала.

В режиме потенциостатической вольтамперометрии, устанавливая определенные соотношения между текущим и равновесным потенциалами ($\theta - \theta_o$) при выбранных параметрах, входящих в величину λ , регистрируем i - t кривую. Из площади под ней определяем количество затраченного электричества, которое будет пропорционально количеству вещества, принимающего участие в процессе.

Использование интегратора позволяет предложить высокочувствительный селективный кулонометрический анализатор, например, продуктов коррозии металлов и сплавов, тяжелых металлов и других веществ в объектах окружающей среды и т. д.

Привлекательна идея разработки такого анализатора с автономным источником питания для экспрессного контроля состояния объектов окружающей среды.

1. Немов В.А. // Тез. докл. I Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес. 2008. С. 68.

О ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ПЛОТНОСТИ ТОКА ПРОЦЕССА МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Нечаев Г.Г.

Саратовский государственный технический университет,
Россия, Саратов, 410054, ул. Политехническая, 77, *nechaevag@yandex.ru*

Было проведено исследование влияния плотности тока на возникновение микроразрядов при МДО. Исследования проводились на установке с плавной регулировкой величины тока. Режим анодно-катодный, напряжение 360В. Установлено, что при определенной плотности тока (менее 0,5 А/дм²) микроразряды не возникают. При увеличении плотности тока происходит увеличение количества микроразрядов. А есть ли ограничение по плотности тока сверху и чем оно определяется? Для ответа на этот вопрос необходимо представить процессы, происходящие на поверхности детали при возникновении микроразряда. После возникновения микроразряда разогретая плазма устремляется из поры в электролит, где происходит образование пароплазменного пузыря. Очевидно, что на единице площади поверхности детали не может одновременно существовать более N микроразрядов. Значение N определяется отношением: $N = S_1/S_{\text{пп}}$, где S_1 – единица площади поверхности детали, $S_{\text{пп}}$ – площадь, занимаемая пароплазменным пузырем. Таким образом, предельный ток микродуговых разрядов на единице поверхности будет составлять величину $I = Ni_{\text{мр}}$, где $i_{\text{мр}}$ – ток одного микродугового разряда. Дальнейшее увеличение величины тока возможно только за счет изменения характера микроразрядов и превращения их в дуговые. В ходе приведенных рассуждений по умолчанию предполагалось, что области пароплазменных пузырей не пересекаются. Дальнейшее увеличение плотности тока приведет к взаимному перекрытию и объединению отдельных пароплазменных пузырей. Это может привести к тому, что один из каналов пробоя станет более мощным и превратиться в дуговой. Мы пришли к условию перехода процесса микродугового оксидирования в дуговой процесс.

В результате проведенного анализа установлено, что процесс микродугового оксидирования, имеет ограничения по величине плотности технологического тока, как по минимальному, так и по максимальному значению. Эти ограничения связаны с одной стороны с достижением такой величины плотности тока, при которой становится возможным вскипание электролита хотя бы в одной поре, реализация в ней пробоя барьерного слоя и развитие микроразряда, а с другой с максимальным числом микродуговых разрядов, которые одновременно могут возникнуть и существовать на поверхности детали.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ГРАНУЛИРОВАННОГО ФАЙНШТЕЙНА

Нечвоглов О.В., Селиванов Е.Н., Мамяченков С.В.

Учреждение Российской академии наук Институт металлургии
Уральского отделения РАН,
Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена 101, *nechvoglodov@mail.ru*

Существующая технология переработки сульфидных медно-никелевых руд предусматривают получение сульфидных промпродуктов (файнштейнов) с различным соотношением Cu/Ni. Одним из вариантов переработки медно-никелевых сульфидно-металлических сплавов является электролиз с насыпным анодом.

Целью исследования является создание новой технологии, обеспечивающей переработку гранулированного медно-никелевого файнштейна электрохимическим способом. Подготовка анода к электрохимическому растворению методом грануляции файнштейна позволяет получить ультрадисперсную структуру и обеспечивает получение большей реакционной поверхности материала. Оригинальность работы состоит в получении сведений, поясняющих влияние дисперсности фаз, формирующих сульфидно-металлический сплав, о кинетике электрохимического окисления образцов.

Эксперименты проведены на лабораторной установке при варьировании плотности тока (i_a) от 13 до 86 А/м², катодной (i_k) - 300÷600 А/м² и напряжении на электродах 1,4÷3,8 В. Анодную плотность тока рассчитывали как отношение силы тока к площади поверхности загружаемых гранул. При расчете принято, что гранулы имеют сферическую форму. Значения i_a варьировали, изменяя силу тока и массу навески. В качестве исходного электролита взят 1М водный раствор серной кислоты. Эксперименты проведены без циркуляции электролита. Для экспериментов использовали гранулированный файнштейн, содержащий, %: 25,5 Ni; 48, 0 Cu; 0,7 Co; 3,2 Fe; 20,8 S крупностью 0,63-2,5 мм. Структуры исходного образца, твердых продуктов окисления сульфидов и растворов, изучены рентгенофазовым, микрорентгеноспектральным анализами и химическими методами.

Согласно полученным данным, электролиз гранулированного файнштейна сопровождается насыщением раствора ионами металлов, выделением меди на катоде и образованием шлама, содержащего серу в элементном виде и благородные металлы. Экспериментально подтверждено, что при анодных плотностях тока менее 50 А/м², скорость окисления файнштейна сопоставима со скоростью растворения промежуточных продуктов. При таких условиях существует возможность проведения электролиза гранулированного файнштейна без значительных диффузионных ограничений с получением анодного шлама, содержащего около 80 %.

На основе полученных данных предложена технологическая схема, предполагающая плавку сульфидного материала и водную грануляцию расплава с последующим электрохимическим растворением гранулированного материала. В результате электролиза осаждается медный порошок, никелевый электролит и анодный шлам.

Преимуществами предлагаемой технологии являются: переработка медно-никелевых файнштейнов с широким колебанием составов и отношений Cu/Ni от 0 до 2,5; проведение процесса без выбросов сернистого ангидрида в атмосферу; перевод сульфидной серы в элементное состояние и ее выделение в самостоятельный продукт; получение порошка меди в ходе электролиза сульфидов.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКНО СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА СУПЕРКОНДЕНСАТОРА 1-Me-3-BuImBF₄

Новиков Д.В., Измайлова М.Ю., Деньщиков К.К.

Учреждение Российской академии наук

Объединенный институт высоких температур РАН,

Россия, Москва, 125412, ул. Ижорская, 13, стр. 2, dnovikov@ihed.ras.ru

Одним из ключевых показателей электрохимических конденсаторов является диапазон рабочего напряжения, определяемый электрохимическим окном стабильности электролита на высокопористом углеродном материале. Наибольший интерес в направлении повышения рабочего напряжения суперконденсаторов представляют низкоплавкие органические соли - ионные жидкости. На стеклоуглере исследуемая нами ионная жидкость 1-метил-3-бутилимидазолий тетрафторборат (1-Me-3-BuImBF₄) имеет электрохимическое окно стабильности порядка 4,7 В (рис. 1). Однако, на активированном угле ФАС, где получена высокая удельная емкость 100-120 Ф/г, интервал рабочего напряжения суперконденсатора несколько меньше и составляет 3.0 В (рис. 2, кривая 1). Такое различие может быть обусловлено высокой удельной площадью поверхности угля ФАС (около 1040 м²/г), на которой становятся ощутимы процессы разложения электролита, протекающие на стеклоуглере с малой скоростью при напряжениях, меньших $U_{\text{разл.}}$. На величину электрохимического окна стабильности 1-Me-3-BuImBF₄ оказывает влияние также состояние окисленности поверхности. Так, на угле ФАС после 200 ч. обработки в 4 н. HNO₃ отмечено увеличение емкости (в результате возрастания вклада псевдоемкости с участием кислородсодержащих групп) и снижение рабочего напряжения приблизительно на 0.3 В (рис. 2).

Понимание природы электрохимического окна стабильности позволит разработать подходы к повышению рабочего напряжения суперконденсатора на активированных углях и достичь высоких емкостных характеристик.

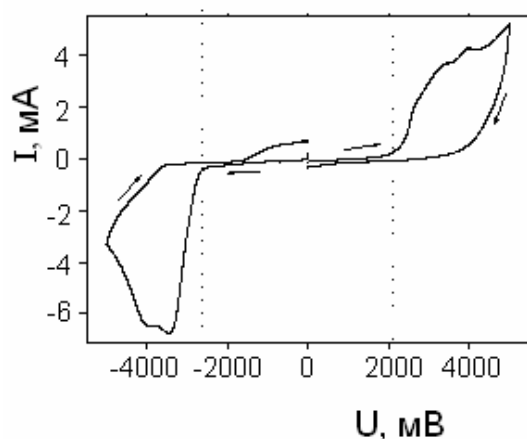


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, записанные на стеклоуглере в электролите 1-Me-3-BuImBF₄ при 5 мВ/с (противо-электрод – акт. уголь с $S_{\text{уд}}=1000$ м²/г).

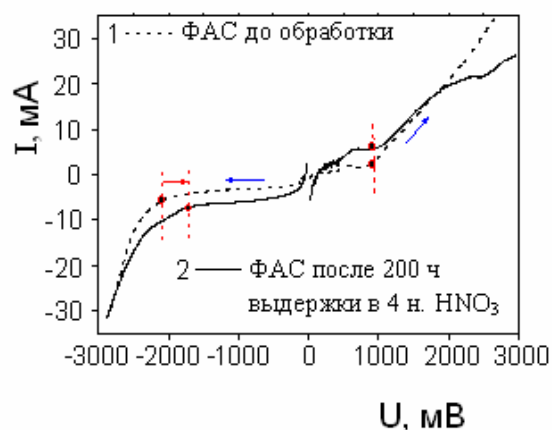


Рис. 2. I, U-кривые, снятые на микроэлектроре с углем ФАС ($m=0.04$ г) в электролите 1-Me-3-BuImBF₄ при 5 мВ/с (противоэлектрод – уголь с $S_{\text{уд}}=1000$ м²/г, $m=0.4$ г).

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ РАСТВОРА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА АКТИВИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Носков А.В.¹, Тесакова М.В.¹, Попов И.А.¹, Семенов В.Е.², Парфенюк В.И.^{1,2}

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, vip@isc-ras.ru

В настоящей работе изучено влияние интенсивности вращения графитового дискового электрода, на торцевую поверхность которого нанесена активная масса, содержащая макрогетероциклические соединения, на реакцию восстановления диоксида в водном растворе 0.1 М КОН. В качестве электрокатализатора восстановления кислорода использовали тетраис(4'-метоксифенил)порфин и его комплексы с Co(II) и Co(III).

Как видно из потенциостатических поляризационных кривых (рис. 1), скорость процесса увеличивается с ростом интенсивности перемешивания, что свидетельствует в пользу предположения о важной роли конвективной диффузии в электрохимическом процессе. Как следует из основного уравнения электрохимической кинетики для вращающегося дискового электрода, в условиях диффузионного контроля скорость процесса должна линейно зависеть от квадратного корня из интенсивности перемешивания:

$$I = 0.62nFSD^{\frac{2}{3}}\nu^{\frac{1}{6}}c_0\sqrt{\omega},$$

где I – сила тока, А, n – число электронов, участвующих в процессе, F – число Фарадея, S – площадь поверхности электрода, см^2 , D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$, ν – кинематическая вязкость, $\text{см}^2/\text{с}$, C_0 – концентрация кислорода в растворе, $\text{моль}/\text{см}^3$, ω – скорость вращения электрода, с^{-1} .

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что для процесса восстановления кислорода на исследованных активированных электродах эта зависимость действительно имеет место. При этом для исследованных соединений угловой коэффициент прямой $I(\sqrt{\omega})$ изменяется в пределах $(4\div9)\cdot 10^{-5} \text{ А}\cdot\text{с}^{0.5}$. С использованием справочных данных для вязкости растворов КОН и коэффициентов диффузии кислорода определена концентрация кислорода в растворе (c_0). Расчет показал, что величина c_0 изменяется в пределах $(0,17\div 0,39)\cdot 10^{-6} \text{ моль}/\text{см}^3$.

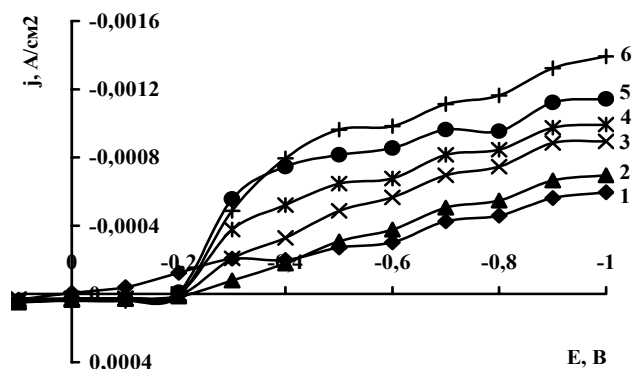


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые процесса электровосстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде, активированном H_2TMPPhP , при различных скоростях вращения электрода: 1-0; 2-800; 3-1200; 4-1600; 5-2000; 6-2400 об/мин.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ГИДРОЛИЗАТА КРОВИ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ

Нурманова Р.А., Демеев Б.Б., Наурызбаев М.К.

Центр физико-химических методов исследований и анализа
Казахский национальный университет им. Аль-Фараби
Казахстан, Алматы, ул. Карасай батыра, 95 А, *nuroza@mail.ru*

Изучено влияние пула аминокислот и пептидов получаемых в результате щелочного гидролиза животной крови, так называемого ПЖК, на электровосстановление ионов двухвалентной меди на ртутном каплюющем электроде методами классической и переменноточковой полярографии. ПЖК представляет собой густую жидкость коричневого цвета. Переменноточковые полярограммы снимали при амплитуде переменного тока равной 2мВ и частоте 25 Гц и скорости развертки потенциала 2 мВ/с.

Влияние ПЖК на электроосаждение меди на РКЭ было изучено в растворе состава $5 \cdot 10^{-3} \text{M Cu}^{2+} + 1 \text{M H}_2\text{SO}_4$. Содержание добавки изменяли в пределах $0 \div 4 \cdot 10^{-2}$ масс. %.

Следует отметить, что сама по себе ПЖК не проявляет электрохимическую активность в изучаемой области потенциалов на фоне 1 М серной кислоты. Введение ПЖК в раствор вызывает снижение величины тока пика восстановления Cu^{2+} и возникновение двух новых, расположенных как положительнее, так и отрицательнее.

Для ионов меди характерно образование прочных комплексов с аминокислотами. Эти комплексы, адсорбируясь на поверхности электрода, влияют на скорость электродной реакции. На переменноточковых полярограммах появляется дополнительный пик, расположенный на 0,2 В положительнее основного пика, что по нашему мнению, обусловлено восстановлением адсорбционных комплексов меди, при этом образующаяся одновалентная медь стабилизируется. При содержании добавки более $1,5 \cdot 10^{-2}$ %масс. наблюдается волна каталитического выделения водорода, характерная для растворов переходных металлов в присутствии белковых и протеиновых молекул. Дальнейшее увеличение содержания добавки приводит к концентрированию и образованию прочной пленки у поверхности электрода, скорость просачивания через которую и начинает лимитировать процесс в целом. Значения константы скорости и ток обмена, рассчитанная из переменноточковых полярограмм составили для «чистого» электролита $4,26 \cdot 10^3$ см/с $6,44 \cdot 10^5$ А/см², а для электролита добавкой 0,017 %масс. ПЖК, соответственно, $40,3 \cdot 10^3$ см/с и $60,9 \cdot 10^5$ А/см². Непременным условием появления каталитической активности у органического вещества является возможность протолитического равновесия его кислотной и основной формы. В результате переноса электрона на протонированную форму катализатора образуется неустойчивая незаряженная частица, имеющая характер свободного радикала, регенерирующая в дальнейшем катализатор и выделением молекулы водорода.

Таким образом, пул аминокислот и пептидов дает в целом демонстрирует характер действия на электровосстановления меди сходный с действием индивидуальных аминокислот, что очевидно связано со взаимным связыванием аминокислот.

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЛАЗЕРНО – ОБЛУЧЕННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Остафийчук Б.К., Будзуляк И.М., Сегин М.Я., Ильницький Р.В., Попович Д.И.

Прикарпатский национальный университет им. Василя Стефаника,
Украина, Ивано-Франковск, ул. Шевченко, 57, *Sehin_Misha@yahoo.com*

Выбор электродного материала для литиевых источников тока (ЛИТ) в основном определяется наличием “гостевых” позиций и их энергетическим и зарядовым состоянием, которое способствует процессу интеркаляции лития в материал – “хозяин”. Одним из таких материалов является диоксид титана, в частности, его структурные формы: анатаз и рутил. Однако получить совершенный в смысле доступности “гостевых” позиций материал, как правило, не представляется возможным. Поэтому для их активации применяют различные способы воздействия на их состояние, в частности, допирование, термическое и лазерное воздействие.

Показано, что лазерное облучение исследуемого материала импульсами лазера, работающего в режиме модулированной добротности с энергией в импульсе $E = 0,02 - 0,04$ Дж и частотой следования импульсов $f = 28$ Гц, приводит до возникновения в приповерхностном слое областей термоупругих напряжений и, соответственно, до изменения параметров решетки и флуктуаций длин связи $Ti^{4+} - O^{2-}$. Использование облученного диоксида титана, как катодного материала в ЛИТ, увеличивает их удельные энергетические и емкостные характеристики при определенных режимах лазерного облучения.

В таблице 1 представлены данные о структуре и электрохимических свойствах облученного TiO_2 , которые свидетельствуют о наличии оптимальных параметров лазерного облучения, при которых удельные емкость и энергия достигают значений, что на 47 % превышают указанные величины для необлученного TiO_2 .

Таблица 1.
Результаты исследований серии образцов TiO_2 концерна “Aldrich”,
облученных импульсным лазером.

Энергия в импульсе (Дж) и время облучения (мин)	Параметры решетки, Å		Гостевая нагрузка Li^+	Удельная емкость, А·час/кг	Удельная энергия, Вт·час/кг	СРК, Å
	<i>a</i>	<i>c</i>				
Исходной	3.7884	9.5086	1.87	626.52	1403.39	95
0,02 (4,5)	3.7874	9.5057	1.43	479.55	1040.61	95
0,02 (5,0)	3.7878	9.5039	2.65	887.50	2076.75	93
0,02 (5,5)	3.7866	9.5027	1.78	594.87	1344.41	93
0,03 (4,5)	3.7884	9.5034	2.07	694.07	1575.53	95
0,03 (5,0)	3.7872	9.5054	2.32	776.14	1862.73	94
0,03 (5,5)	3.7873	9.5050	2.12	676.19	1514.67	95
0,04 (4,5)	3.7874	9.5042	2.11	705.22	1636.12	94
0,04 (5,0)	3.7866	9.5016	1.47	492.05	1131.71	94
0,04 (5,5)	3.7877	9.5033	3.5	1171.60	2659.51	95

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ЗОЛЕЙ ЗОЛОТА НА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Перевезенцева Д.О., Миронец Е.В., Коршунов А.В.

Национально исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, Томск, 634050, пр. Ленина, 30, dop@anchem.chtd.tpu.ru

Наночастицы золота обладают ценными электрофизическими, оптическими, каталитическими свойствами. Они находят широкое применение для создания различных оптических и электрохимических сенсоров [1]. Известно большое число работ, посвященных электрохимическому определению биологически активных веществ на электродах, модифицированных коллоидным золотом (КЗ). Вместе с тем, детального исследования влияния степени дисперсности золей золота на их электрохимическую активность не проводилось, механизм формирования электрохимического сигнала в золях до конца не выяснен. В связи с этим целью работы было установление зависимости электрохимической активности КЗ от их дисперсного состава.

Золи Au получали методом химического восстановления с использованием цитрата натрия в отсутствие высокомолекулярных стабилизаторов при мольных соотношениях $\text{HAuCl}_4\text{:Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7=1:0,25-1:40$. Определение характеристик золей проводили при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии, спектрофотометрии, рН-метрии, кондуктометрии, инверсионной вольтамперометрии с использованием твердых углеродсодержащих электродов: графитового, стеклоуглеродного и сажевого.

Показано, что электрохимическая активность золей Au определяется их дисперсным составом. При соотношениях $\text{HAuCl}_4\text{:Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7=1:0,25$ образуются золи с размерами частиц 90-100 нм, которые электрохимически не активны. Увеличение соотношения $\text{HAuCl}_4\text{:Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ до 1:40 способствует снижению размеров частиц в золях до 5-20 нм, которые проявляют электрохимическую активность. Найдено, что наибольшей электрохимической активностью обладают свежеполученные золи при значительном избытке цитрата, максимум распределения которых приходится на 5-12 нм. Частицы в свежеполученных золях подвержены агломерированию и росту, что отражается на их электрохимическом поведении. В течение суток после получения электрохимический сигнал в золях уменьшается в 10 раз, что обусловлено ростом частиц. При хранении золя в течение 2 недель золи становятся неактивными, при этом дисперсная фаза представлена крупными агломератами, состоящими из частиц сферической формы. Электропроводность золей Au уменьшается в течение первых суток, что свидетельствует об уменьшении доли ионной и увеличении доли металлической форм золота в золе за счет роста частиц. Изучено влияние центрифугирования золей на их электрохимические характеристики. Показано, что электропроводность и электрохимический сигнал в золях изменяются с изменением соотношения в них восстановленной и окисленной форм золота.

Таким образом, электрохимическая активность золей Au зависит от их дисперсности, а также от соотношения в них металлической и ионной форм золота.

1. Вертелов Г.К., Оленин А.Ю., Лесичкин Г.В. // Ж. аналит. химии. 2007. Т. 62. С. 903-915.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ In(III) ИЗ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОКАРБАМИД И ТИОЦИАНАТ-ИОНЫ

Петрова Т.П., Стародубец Е.Е., Матвеева О.С., Шапник А.М.

Казанский государственный технологический университет,
Россия, Казань, ул. К. Маркса, 68, *manushya@inbox.ru*

На электроосажденном индиевом электроде методом вольтамперометрии изучено влияние тиокарбамида (Thio) и тиоцианат-ионов на электровосстановление комплексов In(III) из кислых сульфатных растворов. Распределительные диаграммы формирования комплексов в растворе в зависимости от концентрации лигандов были рассчитаны с использованием известных значений констант устойчивости при помощи программного пакета Microsoft Excel' 2000. Кроме того, методом функционала плотности в версии PBE, используя современный высокоэффективный программный пакет Priroda 5.1, были выполнены модельные квантово-химические расчеты ряда комплексов в газовой фазе.

Исследование проводили при pH 2.7, которое позволяет частично подавить гидролиз и предотвратить выпадение осадка гидроксида индия. Анализ вольтамперограмм раствора, содержащего 0.01 M $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0.1 M Thio на фоне 0.5 M сульфата натрия, показал, что в области потенциалов -0.8...-1.0 В Thio ускоряет электровосстановление аквакомплексов In(III) . Это может быть связано с адсорбцией тиокарбамида на индиевом электроде и образованием промежуточного поверхностного комплекса Me-Thio-Me^{n+} , в котором молекула Thio выполняет роль электронного мостика, а также разрядом комплексов, во внутреннюю координационную сферу которых наряду с молекулами H_2O входят молекулы Thio, а именно моноотиокарбамидных комплексов $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Thio}]^{3+}$, доля которых в исследуемом растворе достигает ~ 40%.

При добавлении SCN^- -ионов в раствор и увеличении их концентрации от 10^{-4} M до 10^{-1} M электродный потенциал неполяризованного индиевого электрода смещается в область более отрицательных значений, что может быть связано с замещением молекул воды в $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ или тиокарбамида в $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Thio}]^{3+}$ и образованием более устойчивых моноотиоцианатных комплексов индия(III). Вид записанных катодных вольтамперограмм показал, что в области потенциалов -0.8...-1.0 В небольшая добавка SCN^- -ионов (10^{-4} M) полностью нивелирует ускоряющее действие Thio на электродный процесс. Причиной этого может быть предпочтительная адсорбция отрицательно заряженных тиоцианат-ионов на положительно заряженной поверхности индиевого электрода. Если предположить, что адсорбируемый SCN^- -ион ориентируется к поверхности электрода атомом азота, то образование химической связи SCN^- -иона с диффундирующим к электроду аквакомплексом In(III) затруднено. Согласно квантово-химическим расчетам, тиоцианатный комплекс энергетически менее выгоден, чем изотиоцианатный и сделан вывод, что SCN^- -ион координируется с ионом индия(III) через атом азота. В этом случае перенос заряда между поверхностью металла и комплексным ионом затруднен, что вызывает ингибирование катодного процесса.

При концентрации 0.1 M SCN^- -ионов наблюдается резкое увеличение скорости процесса электровосстановления комплексов индия. Это связано с формированием в объеме раствора аквамоноотиокарбамидного комплекса индия $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Thio}]^{3+}$, который является более лабильным по сравнению с аквакомплексом индия(III).

ИМПЕДАНСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ НИОБИЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛ-ИМИДАЗОЛИЯ

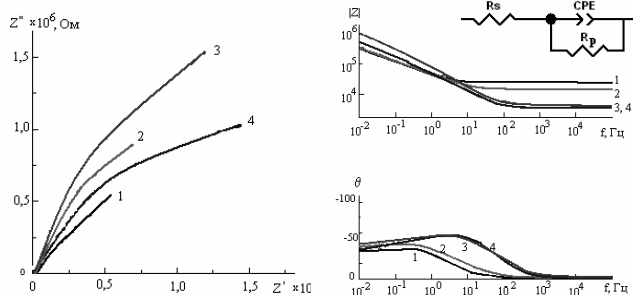
Пименова А.М., Гришина Е.П., Кудрякова Н.О.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1, ampim@mail.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – низкотемпературные расплавы солей – в последнее несколько лет привлекают все большее внимание благодаря сочетанию таких свойств, как нелетучесть, термическая и электрохимическая стабильность, слабая смешиваемость с водой. Эти соединения являются удачной заменой токсичных органических растворителей, традиционно используемых в процессах экстракции, катализа, биокатализа и в гальванотехнике. Электрохимики рассматривают ИЖ как идеальные электролиты для электрохимических устройств, включая суперконденсаторы, топливные ячейки, фотогальванические ячейки, электроды и пр. Однако на сегодняшний день нет достаточной информации о поведении конструкционно-важных металлов, в частности ниобия в ИЖ.

В данной работе с применением метода электрохимической импедансной спектроскопии и гравиметрии изучено влияние аниона (Br^- , Cl^- , BF_4^- , PF_6^-) на коррозионное поведение ниобия в расплавленных при комнатной температуре солях 1-бутил-3-метилимидазолия (ионных жидкостях).

Импедансные измерения проводили при температуре 20°C на приборе Solartron SL 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer в диапазоне частот переменного тока $0.01\text{--}10^5$ Гц. Для оценки развития процесса коррозии измерения проводили в течение 3 ч с интервалом 0.5 ч. Полученные экспериментальные данные обрабатывались при помощи программ ZPlot и ZView. Интерпретация сводилась к моделированию эквивалентных электрических цепей адекватно описывающих полученные экспериментальные данные.



На рисунке приведены диаграммы Найквиста и Боде, а также эквивалентная электрическая цепь, описывающие коррозионное поведение ниобия (2 ч экспозиции) в солях BMIm^+ : (1) Br^- , (2) Cl^- , (3) PF_6^- , (4) BF_4^- . R_s – сопротивление электролита, элемент CPE – отражает гетерогенность поверхности электрода, R_p – поляризационное

сопротивление. Установлено, что величина R_p возрастает во времени во всех исследуемых расплавах, что обусловлено взаимодействием металла со следами воды и образованием резистивных слоев, достаточно устойчивых к воздействию анионов ионной жидкости. Однако по степени агрессивности ионные жидкости можно расположить в ряд Br^- , Cl^- , PF_6^- , BF_4^- .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения химии наук о материалах РАН №8 «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности».

РОЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ МЕДИ (II) ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

Плохов С.В.¹, Велиева Ю.В.², Корнев Р.А.²

¹Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,

²ФГУП «Нижегородский завод им. М.В. Фрунзе»,
Нижний Новгород, 603950, пр. Гагарина, 174, himlab@nzif.ru

Недостатком промышленного использования тарtratно-трилонатных растворов химического меднения для металлизации отверстий печатных плат является большое количество отходов в виде отработанных электролитов и промывных вод. Наиболее токсичным и ценным компонентом этих растворов являются ионы Cu(II), для извлечения и повторного использования которых в виде металла перспективно совместно использовать ионный обмен и электролиз.

Целью данной работы являлось установление закономерностей комплексообразования, а также возможности и закономерностей электроосаждения меди из отработанных щелочных тарtratно-трилонатных растворов химической металлизации.

В исследованиях использовали электролиты (pH 12,75), моделирующие по составу отработанные тарtratно-трилонатные растворы, которые готовили из следующих компонентов, г/л: CuSO₄·5H₂O (в пересчёте на Cu²⁺) до 5,1; формальдегида 15-20; K₂Na-виннокислого 120-125 и трилона Б 20-25, а также муравьинокислого натрия (до 40) и метилового спирта (до 2,0), являющихся продуктами окисления восстановителя.

Методами pH-метрического титрования, ПМР релаксации и спектроскопии электронных переходов в области λ=500-1000 нм, а также с помощью расчётов ионных равновесий через константы диссоциации установлено образование ионами Cu(II) в тарtratно-трилонатных растворах полилигандного комплекса с мольным соотношением Cu(II):tart²⁻:Y⁴⁻:OH⁻=1:1:1:1. Предложена реакция образования смешаннолигандного комплекса совместно с образованием гидроксотрилонатного комплекса меди (II):



Потенциодинамическим методом установлены закономерности электровосстановления меди. Показано, что при электровосстановлении ионов меди из раствора, содержащего два комплекса меди (II) наблюдается деполяризация катодного процесса по сравнению с двухлигандными электролитами, что вызвано ослаблением связей металл-лиганд в трёхлигандном комплексе. Вид потенциодинамической катодной поляризационной кривой данного раствора свидетельствует, что осаждение меди идёт преимущественно из трёхлигандного комплекса. Ещё более высокая катодная деполяризация (около 0,5В) наблюдается при введении в раствор, содержащий гидроксо-тарtratно-трилонатный комплекс, формальдегида. Диссоциация восстановителя, приводящая к образованию анионов метиленгликоля и их специфической адсорбции на поверхности электрода с увеличением её отрицательного заряда, способствует более лёгкому вхождению ионов Cu²⁺ в двойной электрический слой и отщеплению лигандов.

ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТЯХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ

Попова С.С.

Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета,
Россия, Энгельс, 413100, пл. Свободы, 17, *tep@techn.sstu.ru*

Использование твердых нанодисперсных веществ и развитие нанотехнологий тормозится в связи с отсутствием в литературе сведений о фундаментальных исследованиях в пограничных областях физики, химии и других наук. В этом плане весьма перспективным является метод электрохимического внедрения металлов в твердые электроды, который позволяет формировать в матрице электрода фрагменты структуры размером от отдельного атома (при образовании твердых растворов) до многоатомных молекул (в случае образования в структуре твердого раствора интерметаллических соединений). Метод обеспечивает создание материалов с элементами наноструктурирования, в которых формирование уникальных функциональных свойств происходит на различных уровнях структуры - не только на нано-, но и на микроуровне. При этом возможно формирование многофункциональных наноматериалов, для которых обнаружено взаимное влияние электрических, магнитных, термических, механических, химических, оптических свойств. Преимущество процесса электрохимического внедрения в том, что уже на начальном этапе электровыделение металлов протекает через образование ад-ионов и их превращение в ад-атомы и диффузию ад-атомов по вакансиям в глубь электрода, то есть на наноразмерном уровне. Объединяясь в ансамбли, ад-атомы образуют наноструктуры, свойства которых будут зависеть не только от особенностей кристаллической решетки металла электрода, но и от концентрации дефектов на его поверхности и в объеме, от возможности перехода в разновалентное состояние внедряющихся атомов вследствие обмена электронами с атомами металла электрода. Помимо решения практически важных задач направленного изменения структуры и свойств синтезируемых материалов, такие исследования, несомненно, внесут дополнительный вклад в развитие представлений о механизме периодических (колебательных) окислительно-восстановительных процессов, обусловленных способностью компонентов металлической матрицы проявлять переменную валентность, в том числе и в сложных оксидных системах на их основе, о фазовых превращениях, о кинетике и механизмах твердофазных реакций. Среди наиболее перспективных объектов для промышленного применения можно выделить соединения внедрения на основе сплавов меди, висмута, свинца, таллия, РЗЭ, титана, алюминия со щелочными и щелочноземельными металлами. Однако кинетика и механизм процессов, протекающих при формировании такого типа сплавов, изучены недостаточно. В настоящей работе обобщены экспериментальные данные по кинетике и механизму процессов катодного внедрения лития, кальция и бария в сплавы меди, алюминия и титана со свинцом, висмутом, таллием, РЗЭ (лантан, неодим, самарий, иттербий, европий). Установлено, что внедрение переходных (свинец, таллий, висмут), щелочных (щелочно-земельных) металлов и РЗЭ возможно на всю глубину исходной металлической матрицы. При внедрении переходных металлов из водных растворов в составе продуктов обнаружены, помимо твердых растворов и интерметаллидов, оксиды металлов. Найдено, что электрохимическое взаимодействие металлов переходной валентности при катодном внедрении сопровождается возникновением синергетического эффекта. Обработка растворов солей в магнитном поле способствует структурированию не только раствора, но и формируемого сплава на наноразмерном уровне. Эти эффекты могут быть использованы при разработке совмещенной технологии получения кислородсодержащих сплавов как перспективных электродных материалов, способных выполнять функции и анода и катода в источниках тока, альтернативных литиевым. Электроды такого типа показали высокие электрические характеристики и хорошую циклируемость по щелочному (или щелочноземельному металлу).

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА НА АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ

Протасова И.В., Белова С.С.

Воронежский государственный университет,
Россия, Воронеж, 394006, Университетская пл., 1, protasova@chem.vsu.ru

Важным в теоретическом и в практическом плане является исследование поведения меди в растворах электролитов в широком диапазоне pH. Универсальная буферная смесь (УБС, ацетатно-фосфатно-боратный раствор) имеет значительную буферную емкость, однако УБС имеет сложный анионный состав и следует ожидать участия ее компонентов в анодных реакциях. Задачей настоящей работы являлось изучение влияния компонентов универсальной буферной смеси на анодное растворение и пассивацию меди.

В работе методом линейной вольтамперометрии при 298 К изучено анодное растворение меди в деаэрированных ацетатно-боратно-фосфатных растворах с концентрацией каждого аниона 0,02 моль/л и pH 1,8 ÷ 11,9, а также в растворах, содержащих один тип анионов с концентрациями от 0,01 до 2 моль/л при pH 4,1 и 12,5. Использованы стационарный и вращающийся дисковые медные электроды ($\text{Cu} \geq 99.99\%$).

Показано, что изменение pH в широком диапазоне и сложный анионный состав электролита определяют смену контролирующей стадии при переходе от сильноокислых к нейтральным и щелочным растворам. В растворах с $\text{pH} < 4.1$ кинетическая стадия – анодное окисление меди с участием ионов гидроксидов до двухзарядного состояния. Ионы Cu^{2+} , частично Cu^+ , связанные в растворимые комплексы с компонентами раствора определяют диффузионный перенос продуктов окисления меди в раствор. Затруднение диффузии может создавать осадок трудно-растворимых фосфат - содержащих комплексов меди на поверхности электрода [1]. В растворах с $\text{pH} > 4.1$ адсорбция OH^- или воды приводит к образованию адсорбционных гидроксидов одновалентной меди, которые затем гидролизуются и в растворе распадаются. При более положительных потенциалах они дегидратируются с образованием фазы Cu_2O , что и обуславливает пассивацию меди. В нейтральных и щелочных растворах, так же, как и в чисто щелочных, имеет место ускорение анодного процесса в области активного растворения, однако в области пассивности наблюдается уменьшение анодного тока с увеличением pH. В случае ацетатных и боратных щелочных растворов анодный процесс во всей исследованной области потенциалов ускоряется по сравнению с чисто щелочным раствором и растворами УБС, тогда как в фосфатных щелочных растворах анодные токи во всей области потенциалов существенно снижаются по сравнению со всеми другими исследованными растворами. Такой характер анодного процесса может быть обусловлен возможным встраиванием находящихся в растворе анионов в адсорбционные гидроксо-комплексы [2]. Вероятно, образующиеся промежуточные ацетат- и борат-содержащие адсорбционные соединения хорошо растворимы и активируют анодный процесс, тогда как для фосфат-содержащих растворов характерно образование труднорастворимых соединений с продуктами окисления меди, устойчивость которых растет с увеличением pH.

1. Подгорнова Л.П., Кузнецов Ю.И. и др. // Защита металлов. 2003. Т. 3. С. 248-252.
2. Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 1984. Т. 3. С. 359-372.

О КАЧЕСТВЕ ОСАДКОВ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОЙ МЕДИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМАХ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ

Пятачков А.А., Пятачкова Т.В., Еришова Т.В., Юдина Т.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, rem@isuct.ru

Как известно, по своей структуре и свойствам медь, полученная химическим восстановлением, отличается как от меди, осажденной электролитически, так и от меди металлургической. Так, например, удельное сопротивление для монолитной меди составляет $1,7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, а для меди, осажденной химическим способом с использованием классической схемы подготовки поверхности – $3,8\text{--}26 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Такое высокое сопротивление химических покрытий является ключевой проблемой при металлизации и обусловлено оно недостаточной толщиной формирующихся пленок и наличием в их составе оксидов металлов. В свою очередь, указанные параметры зависят от условий подготовки поверхности и состава электролита меднения.

Нами разработан раствор модифицированной сенсibilизации, в состав которого кроме солей Sn^{2+} и Sn^{4+} входит сорбент. Предложенный раствор позволил значительно снизить (до величины менее 1%) содержание оксидов в покрытии, при этом улучшились такие параметры процесса меднения как скорость осаждения и максимальная толщина осадка, которую можно получить за один цикл металлизации. Исследование возможности получения толстых слоев путем повторного активирования свежесосажденного покрытия показало, что после классической схемы подготовки за один цикл меднения возможно получение осадка толщиной 4 мкм, а после использования модифицированной сенсibilизации – 6 мкм (см. рисунок).

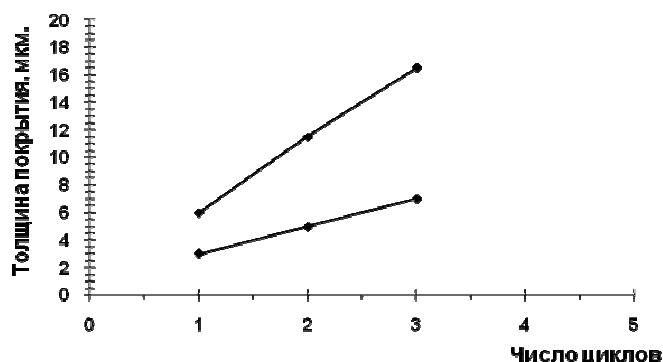


Рис. Наращивание толщины меди при подготовке поверхности: 1 – по классической схеме; 2 – по модифицированной схеме.

После обработки в растворе модифицированной сенсibilизации образуется большее количество активационных центров, которые равномерно распределены по поверхности, благодаря чему формируются качественные по внешнему виду, сплошности и адгезии пленки меди.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ, ДОПИРОВАННЫХ ИМИДАЗОЛЬНЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

Раменская Л.М., Краева О.В., Гришина Е.П.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, ул. Академическая, 1, *ok.suniya@mail.ru*

Низкотемпературные ионные жидкости (ИЖ) состоят практически из свободных носителей заряда – объемных, как правило, органических катионов и неорганических или органических анионов. Поэтому, непроводящие полимеры, наполненные ИЖ, приобретают ионную проводимость. С другой стороны, снижение диэлектрических свойств ухудшает эксплуатационные характеристики полимерных материалов, используемых в качестве электроизоляторов.

В работе изучали влияние ИЖ на диэлектрические свойства полимеров. В качестве ИЖ использовали соли 1-бутил-3-метилимидазолия $[bmim]^+[X]^-$ с различными анионами, X: $[Cl]^-$ (хлорид), $[(CF_3SO_2)N]^-$ (трифлат) и $[CF_3CO_2]^-$ (трифторацетат). В качестве полимеров выбраны коммерческие образцы полимерных пленок из полиэтилена (PE, 140 мкм), полипропилена (PP, 20 и 150 мкм), полиэтилентерефталата (PETF, 23 мкм) (лавсан), политетрафторэтилена (PTFE, 10 и 355 мкм) (тефлон), поливинилхлорида (PVC, 255 мкм) и гидратцеллюлозы (НС, 30 мкм) (целлофан). Наполнение полимерных пленок проводили из тонкого слоя ИЖ в течение 72 часов (время максимального набухания σ) при 25°C или при 80°C (1 ч.) затем при 25°C (71 ч.). Ионную жидкость с поверхности пленки удаляли этиловым спиртом.

Кондуктометрическим методом с помощью измерителя иммитанса Е7-20 в двухэлектродной ячейке с гладкими Pt электродами ($S=1.32 \text{ см}^2$) определяли значения удельного объемного сопротивления исходных (ρ_0) и конечных (ρ_t) пленок при 25°C, постоянном напряжении переменного тока (u) 0.04, 0.1 или 0.5 V, в интервале частот переменного тока (f) 25 Гц÷1 МГц. Рассчитывали значения удельной объемной электропроводности (σ) и относительного изменения σ пленок ($\Delta\sigma=(\sigma_t-\sigma_0)/\sigma_0$).

Значения σ_0 ($f=2 \text{ кГц}$) исходных полимерных пленок изменяются в ряду $PP(20) \sim PETF < PE < < PTFE(10) < PTFE(355) \sim PP(150) \sim PVC \sim НС$ от $15 \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ ($u=0.5 \text{ V}$) до $0.3 \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ ($u=0.04 \text{ V}$) и определяются количеством примесей. Проводимость конечных пленок уменьшалась ($\Delta\sigma < 1$) или увеличивалась ($\Delta\sigma > 1$) из-за десорбции примесей или сорбции ИЖ: ($\Delta\sigma < 1$) в ряду $PE > PVC > PP(20) > PETF$ уменьшается, ($\Delta\sigma > 1$) в ряду $PP(150) < PTFE(355) < < PTFE(10) < < < НС$ увеличивается. В $[bmim]^+[X]^-$ значение $\Delta\sigma$ для НС пленок составило 3.3×10^3 (9.5 для PTFE) и возрастало во время хранения и с увеличением температуры сорбции в 2-3 раза.

Таким образом, пленки из синтетических полимеров устойчивы к солям 1-бутил-3-метилимидазолия и сохраняют свойства диэлектриков. Пленки НС сорбируют галоидные соли 1-бутил-3-метилимидазолия (до 50% от первоначальной массы) и приобретают свойства твердых полимерных электролитов высокой проводимости.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности» и гранта РФФИ № 06-03-96345-р-центр-а.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ КАТОДНОМ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛА

Рахымбай Г.С., Шохаетова Р.Ж., Аргимбаева А.М., Курбатов А.П.

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
Казахстан, Алматы, ул. Карасай батыра, 95 а

Известно, что устойчивость металлического магния определяется наличием на поверхности электрода пассивирующей пленки, т.е. структура, проводимость и растворимость компонентов этой пленки определяют стабильность осажденного магния. Однако, магний разряжается в более отрицательной области потенциалов, чем многие известные растворители. Поэтому при электролизе, наряду с магнием, восстанавливаются компоненты электролитной системы, что, свою очередь, приводит к образованию пассивирующей пленки. В связи с этим, целью исследования является анализ поверхностной пленки на различных подложках (Al, Ni) в системе $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ – диметилсульфоксид (ДМСО).

Из поляризационных кривых, полученных в области потенциалов от 0 до (-3,0)В видно, что природа подложки сильно влияет на выделение магния: на алюминии волна восстановления магния сдвинута в более отрицательную область потенциалов, чем на никеле. Это, по всей видимости, связано с наличием на поверхности алюминия окисной пленки, которая снижает его активность.

В области потенциалов до выделения магния на поляризационной кривой наблюдаются несколько волн, которые указывают на протекание процессов восстановления растворителя с последующей пассивацией поверхности электрода.

Чтобы подтвердить наличие пленки на поверхности электрода, проводились электронно-микроскопические исследования поверхности электродов в различных областях потенциала и рентгеноспектральный анализ поверхностной пленки. Выяснилось, что пленка, образованная в ходе катодной поляризации электрода, имеет неоднородную структуру по строению и составу. Структура пленок на различных подложках неодинакова. На никелевом электроде наблюдается равномерная пленка, покрытая трещинами и разломами, а на подложке из алюминия – темный фон и белые пятна. По результатам рентгеноспектрального анализа в пленке имеются такие элементы, как магний, хлор, сера и материалы подложки. Присутствие серы подтверждает, что молекулы ДМСО подвергаются восстановлению, а присутствие хлора в пленке, обуславливается, по-видимому, восстановлением перхлоратного иона.

Поскольку процесс восстановления растворителя продолжает идти и сопровождается выделением магния, пленка со временем растет. Прирост пленки идет также за счет взаимодействия осажденного магния с растворителем и примесями. Для того, чтобы оценить толщину пленки после осаждения магния, был применен метод атомно-абсорбционного анализа. По результатам атомно-абсорбционного анализа магний полностью не растворяется в анодном процессе, корродируя и осаждаясь на поверхности в виде соединений.

На основании полученных данных можно сделать вывод о предварительной электрохимической реакции, сопровождающейся пассивацией электрода. Поскольку эта стадия предшествует как выделению магния, так и дальнейшему разложению молекул растворителя, дальнейший перенос заряда происходит через объем образовавшейся пленки.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИЦИНСКИХ ТИТАНОВЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Родионов И.В.

Саратовский государственный технический университет,
Россия, Саратов, 410054, ул. Политехническая, 77, iv.rodionov@mail.ru

Возможность получения и практического использования электрохимических оксидных покрытий на медицинских изделиях типа титановых имплантатов, функционирующих в костных структурах, является весьма актуальной, т.к. создаваемые на поверхности изделий металлооксидные слои способны обеспечить повышенный уровень их биосовместимости и адаптации к окружающим условиям.

В связи с этим проведены исследования по формированию оксидных покрытий на имплантатах из титана BT1-00 и титанового сплава BT16 методом анодирования.

Получение анодно-оксидного покрытия на предварительно подготовленных (промывка, пескоструйная обработка корундовым абразивом, УЗ обезжиривание) изделиях осуществлялось в сернокислом электролите, концентрацией 200 г/л H_2SO_4 с добавкой 50 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при значениях анодной плотности тока 2,0 А/дм², температуры электролита 40⁰С и продолжительности процесса 0,3 ч.

Установлено, что полученные покрытия состоят, в основном, из нестехиометрического диоксида TiO_2 с присутствием небольшого количества других биоинертных оксидных фаз – TiO , Ti_2O_3 , CuO . При этом толщина покрытий составляет ~ 50 мкм, пористость – 30%, размер пор – 12-20 мкм, адгезия – 29 МПа. Шероховатость и морфологическая гетерогенность оксидированной поверхности находятся на высоком уровне и соответствуют показателям параметров микронеровностей – $R_a=1,1-1,35$ мкм, $R_{max}=5,50-6,20$ мкм, $S_m=10,0-14,0$ мкм.

Испытаниями *in vivo* доказано, что титановые имплантаты с разработанными анодно-оксидными покрытиями на основе диоксида TiO_2 успешно адаптируются к тканям организма, не вызывают существенных воспалительных реакций биоструктур, прочно соединяются с костью. Поэтому использование электрохимических пленок, получаемых анодированием титана и его сплавов, в качестве функциональных покрытий на медицинских изделиях позволяет расширить спектр областей применения как оксидных покрытий, так и технологий их формирования (рис.).

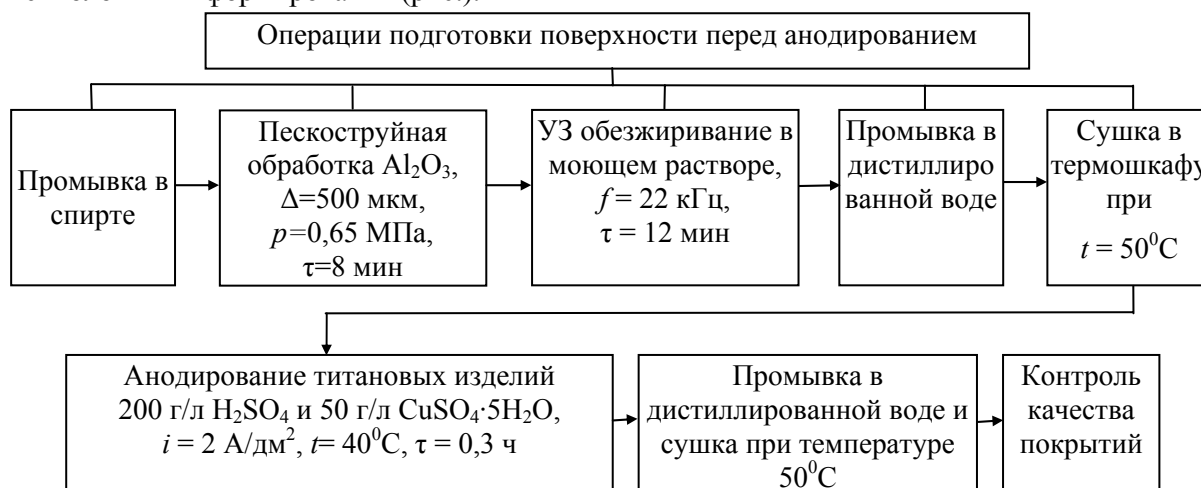


Рис. Технологическая схема получения анодно-оксидных биосовместимых покрытий на медицинских титановых имплантатах.

Таким образом, разработанная электрохимическая технология позволяет получать оксидные покрытия на титане и его сплавах с физико-химическими и механическими свойствами, характеризующими совместимость поверхности изделий с биоструктурами.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АНОДИРОВАННЫХ ТИТАНОВЫХ ОСТЕОФИКСАТОРОВ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

Родионов И.В., Анников В.В., Попова С.С.

Саратовский государственный технический университет,
Россия, Саратов, 410054, ул. Политехническая, 77, *iv.rodionov@mail.ru*

Остеофиксаторы широко применяются в травматологии и ортопедии при лечении различных костных патологий опорно-двигательного аппарата и наиболее часто выполняются из титановых сплавов ВТ6, ВТ16. Повышенная эффективность функционирования остеофиксаторов может достигаться за счет создания на их поверхности биосовместимого анодно-оксидного покрытия, получаемого обработкой в сернокислом электролите концентрацией 200 г/л H_2SO_4 при режимах $i = 2-3 \text{ А/дм}^2$, $t = 40^\circ\text{C}$, $\tau = 0,3-0,9 \text{ ч}$. При этом наиболее важной характеристикой биосовместимости анодированных остеофиксаторов является их коррозионная устойчивость в средах организма. Поэтому, целью работы было исследование изменения коррозионных потенциалов поверхности анодированных титановых изделий в физиологическом растворе до и после их функционирования в организме.

Измерение установившегося коррозионного потенциала образца после его выдержки в физиологическом растворе в течение 20 мин производилось относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения (н.х.с.э) при различных температурах раствора. Исследования проводили в два этапа: сначала определяли значения потенциалов анодированных остеофиксаторов до их клинических испытаний в костях конечностей лабораторных животных (кроликов), затем повторно измеряли потенциалы после 45 суток испытаний образцов с их удалением из костей. На основании полученных результатов выявлено изменение потенциала анодированной Ti поверхности в зависимости от коррозионного воздействия жидкой биосреды организма на изделия в течение 45 суток. Установлено, что после испытаний *in vivo* происходит повышение значений бестоковых потенциалов остеофиксаторов в физиологическом растворе, обусловленное образованием на поверхности анодно-оксидного покрытия пленки белковых структур, имеющей некоторые защитные свойства и обнаруженной в результате гистологического исследования границы «остеофиксатор – биоткань» (табл.).

Таблица.

Влияние температуры физиологического раствора 0,9% NaCl (pH=7,4) на бестоковые потенциалы анодированных титановых остеофиксаторов до и после 45 суток их клинических испытаний.

Материал изделий	Условие получения анодно-оксидного покрытия	Температура раствора, °С									
		25		30		35		40		45	
		Бестоковый потенциал анодированной поверхности, В (н.х.с.э)									
		до исп.	после исп.	до исп.	после исп.	до исп.	после исп.	до исп.	после исп.	до исп.	после исп.
Ti сплав ВТ6	электролит 200 г/л H ₂ SO ₄ ,	0,15	0,19	1,16	0,20	0,18	0,20	0,19	0,21	0,18	0,21
Ti сплав ВТ16	$i = 2 \text{ А/дм}^2$, $t = 40^\circ\text{C}$, $\tau = 0,3 \text{ ч}$	1,17	0,20	0,17	0,20	0,19	0,20	0,19	0,22	0,17	0,22

К ВОПРОСУ ОБ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЕ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ

Румянцева В.Е., Балмасов А.В., Семенов В.Е., Румянцева К.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, rem@isuct.ru

В настоящее время бетон и железобетон являются основными конструкционными материалами для возведения зданий и сооружений различного назначения. Железобетон представляет собой сочетание бетона и стальной арматуры, монолитно соединенных и работающих в конструкции как единое целое. Совместная работа материалов в железобетоне обеспечивается прочным сцеплением бетона с арматурой, относительной близостью коэффициентов линейного расширения обоих материалов. Бетоном обычно воспринимаются сжимающие усилия, а арматурой – растягивающие. Долговечность бетона и железобетона, т.е. их способность сохранять требуемые свойства в течение заданного времени, имеет большое значение в обеспечении безопасности жизнедеятельности человека. Критерий долговечности зависит, прежде всего, от конструктивных особенностей сооружения, условий эксплуатации, а также состава материалов. Реальные условия эксплуатации осложняются наличием коррозионных факторов, влияющих как на поведение бетона, так и арматуры. Металлические элементы конструкций подвергаются одновременно воздействию механической нагрузки и коррозии. Растягивающие и сжимающие напряжения приводят к значительному увеличению скорости коррозии, и, как следствие, потере прочности конструкции в целом. Для защиты металлических элементов от коррозии можно снизить агрессивность коррозионной среды (вводить в состав бетона ингибиторные добавки), либо применить защитные лакокрасочные, конверсионные, гальванические покрытия. Метод получения фосфатных пленок, который состоит в образовании на поверхности стальной арматуры малорастворимых фосфатов железа, марганца или цинка, является химическим, растворы не содержат дефицитных, токсичных и экологически опасных веществ. Применение горячего фосфатирования крупногабаритных изделий весьма затруднительно, поэтому изучался процесс получения фосфатных пленок при 15-30° С из раствора на основе препарата МАЖЕФ, причем в условиях невысоких требований к качеству подготовки поверхности. С этой целью в состав раствора были введены органические серосодержащие добавки и поверхностно-активные вещества. Они, адсорбируясь на активных центрах поверхности, выступают в качестве ингибирующих агентов. В результате потенциал стали смещается в положительную область, что свидетельствует о повышении ее коррозионной стойкости.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ СИНТЕЗ-ТОПЛИВА

Савельева Е.Д., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, 394026, ул. Московский пр., 14, *shalimov_yn@mail.ru*

Проблема ресурсосбережения, а, в частности, углеводородов, как основного топлива современной энергетики, может быть решена только при условии успешного поиска систем регенерации продуктов, полученных за счет солнечной энергии. Самые скромные экономические расчеты показывают, что энергоресурсы на Земле за счет фотосинтеза в растительном мире на два порядка превышают количество энергии, вырабатываемое альтернативными источниками энергии (ветровые установки, гелиоэнергетические, гидротермальные и др.).

Однако их нерациональное использование не только лишает человечество практически неисчерпаемого источника энергии, но и создает условия для ухудшения экологической обстановки на Земле.

Не случайно, на решение этой проблемы за рубежом затрачиваются колоссальные средства. Для сравнения, в России на решение этой проблемы затрачивается 0,1 % от капитальных вложений США или Японии.

Довольно эффективный способ переработки отходов, содержащих углеводородные компоненты можно осуществить с помощью газогенераторов. Однако газификация топлива не позволяет эффективно использовать технологию гидрирования топлива. С другой стороны с использованием процесса гидрирования можно изменить состав синтез-топлива и его теплотворную способность.

Особенностью конструкции пиролизного реактора, в котором синтезируется топливо, является использование системы дозирования компонентов в изолированном объеме капсулы. В реакторах классического типа водород поступает в камеру по мере его расходования. В принятой компоновке реактора загрузка компонентов осуществляется непосредственно перед началом процесса и поэтому водород аккумулирован в гидридной форме (алюмо-боргидриды). Производство таких носителей осуществляется по электрохимической технологии.

Специально сформированные стержни из сплава алюминий-бор подвергаются электрохимической обработке для формирования пористой структуры. Затем происходит электрохимическое насыщение водородом электродов на катоде.

В зависимости от режима обработки изменяется объем окклюдированного водорода.

Такие электроды обеспечивают более эффективное гидрирование при более низких температурах реактора за счет атомарного водорода, образующегося при термическом разложении гидридов.

Таким образом, полученные электрохимические системы могут найти широкое применение в низкотемпературных реакторах синтеза топлива экономически более выгодных, чем существующие в настоящее время системы.

РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ХЛОРИДНО-БОРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ОСАЖДЕНИИ СПЛАВОВ РЕНИЙ-ТЕЛЛУР

Салахова Э.А., Меджидзаде В.А., Гасанов Ч.А.

Институт Химических Проблем им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
Азербайджан, Баку, АЗ 1143, пр. Г. Джавида, 29, elza_salahova@mail.ru

Распределение тока на поверхности электрода имеет чрезвычайно важное значение при решении многих задач в самых разнообразных областях электрохимии.

К факторам, которые определяют качество электролитического осадка, помимо структуры, следует отнести и равномерность распределения его на поверхности изделия. Для равномерности распределения металла по поверхности электрода используется рассеивающая способность электролита.

Ток при прохождении через электролитическую ячейку, как правило, неравномерно распределяется на поверхности электрода. В практике нанесения электролитических покрытий невозможно найти такие условия, при которых распределение тока в процессе электроосаждения металлов было бы совершенно равномерным по всей поверхности покрываемого образца. В зависимости от условий электролиза и состава электролита распределение тока может быть более или менее равномерным. Для практических целей большой интерес представляют методы непосредственного изучения распределения металла на поверхности электрода. Широкую известность из числа непосредственных способов измерения рассеивающей способности получил способ Херинга и Блюма.

Рассеивающая способность (РС) электролита является одним из важнейших технологических показателей, характеризующих равномерность распределения тока и толщины гальванического осадка на поверхности покрываемых изделий.

С целью выявления наиболее благоприятных условий для получения равномерных покрытий халькогенидов рения, нами предпринята попытка оценить, хотя бы в первом приближении, плотности тока и температуры на РС хлоридно-боратного электролита.

Опыты проводились в прямоугольной ячейке Херинга и Блюма, изготовленной из плексиглаза, термостатированной с точностью $\pm 0,2^\circ \text{C}$. Катодом служили пластинки из никеля $4,0 - 4,5 \text{ см}^2$, анодом – пластинки из платины. Для определения РС объем электролита составлял 50 мл. Для сплава рений-теллур, полученного из хлоридно-боратного электролита, использовали электролит состава (моль/л): $0,05 \text{ NH}_4\text{ReO}_4 + 0,003 \text{ TeO}_2 + 3 \text{ HCl} + 0,05 \text{ H}_3\text{BO}_3$; плотность тока $1,2 \text{ А/дм}^2$, продолжительность электролиза 30 минут. При изменении величины одного из параметров, значение остальных сохранялось постоянным. Полученные результаты показали, что рассеивающая способность ванны во всех случаях оказалась положительной. Установлено, что с увеличением плотности тока РС электролита увеличивается. Также с увеличением температуры электролита РС электролита несколько увеличивается. Это, по-видимому, связано с тем, что с повышением температуры электропроводность электролита растет, что улучшает распределение катодного тока. Это, в свою очередь, обеспечивает равномерное распределение осадка на поверхности электрода. Наилучшая РС в хлоридно-боратном электролите имеет место при плотности тока $1,2 \text{ А/дм}^2$, температуре 75°C .

НОВЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ РЕНИЯ

Салахова Э.А., Меджидзаде В.А., Новрузова Ф.С., Сейидова К.Ф.

Институт Химических Проблем им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
Азербайджан, Баку, АЗ 1143, пр. Г. Джавида, 29, elza_salahova@mail.ru

Всесторонний интерес к рению возрос в последние годы в связи развитием современной техники. Рост производства рения обусловлен комплексом его уникальных свойств. Большую ценность представляет коррозионная стойкость рения, который служит основой успешного использования его в гальванотехнике для нанесения антикоррозионных покрытий.

Целью настоящей работы являлась электрохимическое получение тонких пленок рения из хлоридно-боратного электролита, а также исследование закономерностей их катодного осаждения. Нами электрохимическим методом были впервые получены тонкие покрытия рения из хлоридно-боратного электролита.

Исследовано влияние концентрации рения в электролите, температуры, кислотности раствора и скорости развертки на электроосаждение рения. Найден оптимальный режим и состав электролита для получения качественных осадков рения из хлоридно-боратного электролита. Циклические вольтамперные кривые снимали с помощью потенциостата П-5827М и двухкоординатного регистратора ПДП4-002. В качестве рабочих применялись платиновые и рениевые электроды площадью 0,15 см², электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, анодом - платиновая пластинка площадью 4 см². Кислотность раствора определялась рН-метром 673М со стеклянным электродом. Температура электролита регулировалась с помощью термостата ИН. Нами были сняты поляризационные кривые осаждения рения на платиновом катоде при различных концентрациях перрената аммония. Установлено, что с ростом концентрации рения в электролите, катодные поляризационные кривые смещаются в положительную сторону, и восстановление рения ускоряется. При электролизе более концентрированных растворов рения на катоде образуются блестящие, равномерные осадки серосеребристого цвета толщиной до 5 мкм. Первые следы рения на платиновом электроде появляются при потенциале -0,1 В (х.с.э.) и на анодных циклических вольтамперных кривых рения наблюдается одна волна, отвечающая окислению рения. Начальный потенциал окисления рения составляет +0,5В и кривые имеют отчетливо выраженный максимум, величина которого пропорционально содержанию рения в осадке. Вольтамперные кривые анодного растворения рения в соляной кислоте практически совпадают по току и по потенциалам с кривыми в сернокислой среде. Это позволяет предположить, что химизм электродных процессов при электроокислении рения в этих кислотах один и тот же. На анодных кривых спад тока после максимума обусловлен пассивацией рения, по-видимому, вследствие образования на его поверхности окисных пленок. При снятии поляризационных кривых было замечено, что в кислых растворах осадок рения на электроде приобретал черный цвет, а иногда наблюдались оттенки красного цвета, что говорит о наличии на поверхности электрода двуокиси или трехокиси рения. На электроосаждение рения заметное влияние оказывает температура электролита. Было изучено влияние температуры хлорид-боратного электролита на электроосаждение рения. Установлено, что с повышением температуры электролита восстановление рения ускоряется, так же меняется высота волны его анодного растворения. Качественные покрытия рения толщиной 5 мкм получают при температуре +75° С.

ОЧИСТКА ВОДЫ И СТЕРИЛИЗАЦИЯ ИНСТРУМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОКАНАЛЬНОГО РАЗРЯДА В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТРУБКЕ

Самитова Г.Т., Гайсин Ал.Ф., Мустафин Т.Б.

Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева,
Россия, Казань, ул. К. Маркса, 10, zfkstu@yandex.ru

Большое количество исследований посвящено проблеме очистки и обеззараживания воды с помощью различных типов газовых разрядов. Обеззараживающее действие электрического разряда в воде связано с несколькими факторами влияния на микроорганизмы. Свободные атомы и активные радикалы окисляют любое вещество. При этом происходит распад аминокислот и белка, деполяризация нуклеиновых кислот и расщепление других биологически активных веществ. Это приводит к стерилизации растворов и помещаемых в электролит инструментов. Кроме того, непосредственное действие на микроорганизмы оказывают ударная волна и ультрафиолетовое излучение разряда в жидкости. Обеззараживающее действие продолжается длительное время после прекращения разрядной обработки.

В последние годы особый интерес представляют нетрадиционные источники плазмы, в которых одним из электродов является электролит. Целью наших исследований является изучение взаимодействия плазмы многоканального разряда (МР) с поверхностями жидких сред. В результате экспериментальных исследований были разработаны способ и устройство очистки воды и стерилизации инструментов в трубке с пористым электролитом и использованием многоканального разряда. С целью изучения изменений в жидкости, обработанной МР с жидким катодом, были сняты также ЯМР-Н спектры трихлорметана.

В результате обработки в жидкости изменились соотношения примесей, содержащих метановые группы. При этом радикалы ОН увеличились почти в два раза, а метановые группы уменьшились в четыре раза. Аналогичный эффект был отмечен ранее в работе Ал.Ф.Гайсина в случае, когда паровоздушный разряд горел между металлическим и электролитическим электродами. Анализ экспериментальных данных показал, что активные центры участвуют в химических реакциях всего объема трубки. Происходит изменение состава и содержания среды, что, в свою очередь, влияет на состояние обрабатываемых поверхностей, находящихся в трубке с пористым электролитом.

Анализ экспериментальных данных многоканального разряда в трубке с пористым электролитом показал, что МР можно использовать для очистки и стерилизации инструментов, а также расщепить другие биологически активные вещества в больших объемах. В данной работе для очистки воды и стерилизации инструментов предлагается многоканальный разряд, где пористый электролит не создается искусственным путем, а образуется за счет воздействия многоканального разряда.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований, установлено эффективное воздействие многоканального разряда для очистки воды и стерилизации инструментов в пористой среде как непроточных, так и проточных объемах.

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРИДОВ ХРОМА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ

Сапина И.А., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, Московский пр., 14, *shalimov_yn@mail.ru*

Согласно классической теории [1] образования гидридов переходных металлов для элементов IV периода должен наблюдаться «водородный пробел», однако, нами было установлено, что хром образует гидриды состава CrH и CrH₂ (в достаточно редких исключениях). Причем, склонность к образованию новых гидридов наиболее четко проявляют электролитические металлы и сплавы. Характерной особенностью этих образований является постоянство температуры их разложения, а также небольшой разброс энергии связи металл-водород.

Как было установлено в работе [2] образование гидридов происходит по дефектам структуры. Концентрация этих дефектов носит закономерный характер и обусловлена локальной плотностью тока на отдельных участках электрода.

Установлена взаимосвязь количества поглощаемого водорода с плотностью тока и химическим составом электролита. Экспериментальное определение объемов поглощаемого водорода производилось методом вакуумной экстракции и сравнивалось с величиной и положением пика внутреннего трения на кривой зависимости $Q^{-1}(T)$. Установлено, что наибольшей склонностью к наводороживанию обладают покрытия, полученные из электролитов, содержащих низковалентные соединения хрома. Высказано предположение, что в стандартных электролитах (на основе хромовой кислоты) образование атомарного хрома вероятнее всего протекает через гидридную фазу. Помимо этого было установлено, что электролитические покрытия, полученные из сульфатных электролитов, имеют включения из основных соединений хрома (гидроксидов хрома).

Физико-механические свойства покрытий, полученных из стандартных электролитов (модуль упругости, микротвердость), довольно значительно превосходят таковые, полученные из электролитов на основе трехвалентного хрома. Отличительной особенностью электролитических покрытий на основе хрома является большая вероятность образования «водородных ловушек» в структуре металла. Их наличие затрудняет процесс экстракции водорода в полном объеме. Для исключения этого явления целесообразно использовать импульсные режимы электролиза, обеспечивающие в «жестких» режимах получение большого числа центров кристаллизации. В этом случае структура осадка является более совершенной, исключающей возможность образования закрытых туннелей и лабиринтов, удерживающих молекулярный водород.

1. Маккей К. Водородные соединения металлов. - М.: Мир, 1968. – 244 с.
2. Гранкин Э.А. Влияние условий электролиза и термической обработки на внутреннее трение и коррозионную стойкость электролитического хрома. / Дис.... канд. техн. наук. Воронеж: ВПИ, 1973. – 116 с.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА ЧЕРЕЗ «ДВОЙНОЙ» ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ ПРИ АНОДНОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛОВ

Сапова Е.Л., Шалимов Ю.Н.

ФГУП НКТБ «Феррит»,

Россия, Воронеж, 364066, ул. Московский проспект, 179/4, *shalimov_yn@mail.ru*

Вопрос о поглощении анодно-поляризованным электродом водорода в процессе электрохимической обработки некоторых металлов вызывает интерес в силу двух причин:

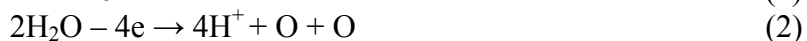
1. Водород поглощают определенная группа металлов (весьма ограниченная).
2. Классическая электрохимия не объясняет переноса протона на положительно заряженный электрод при сверхбольшом смещении от положения равновесия.

Что касается специфики поглощения водорода некоторыми металлами, то типичным их представителем является титан и сплавы на его основе. Титан легко взаимодействует с водородом в широком интервале температур с образованием соединений переменного состава. Непосредственное взаимодействие атомарного или молекулярного водорода на поверхности электрода невозможно в связи с отсутствием этих компонентов.

Поэтому можно предположить. Что взаимодействие титана (свободного) осуществляется непосредственно с протонами водорода.

Перенос протона через двойной электрический слой вероятнее всего осуществляется по безбарьерному механизму. Согласно температура безбарьерного перехода составляет всего 298-310 К.

При анодном растворении титана на электроде протекают сопряженные процессы по предполагаемой схеме:



Поскольку последние три реакции (3,4,5) сопровождаются значительным тепловым эффектом ($Q_{\text{H}_2\text{O}} \sim 245$ Ккал/моль, $Q_{\text{O}_2} \sim 117$ Ккал/моль), возникающий в приповерхностном слое градиент температур будет определять тепловой поток (движущую силу) в направлении поверхности раздела. При этом вероятность перехода протонированного водорода (иона H^+) вглубь металла увеличивается. Поскольку свободных пробег иона H^+ вглубь металла будет ограничен возможным взаимодействием со свободными электронами с образованием атома водорода. Его взаимодействие с атомами металла приводит к образованию нового соединения гидрида.

Таким образом, в процессе анодной обработки, концентрация ионов H^+ по глубине постепенно снижается.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ НА АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ

Саянова В.В.

Уфимский государственный авиационный технический университет,
Россия, Уфа, ул. К. Маркса, 12, *vilija08@mail.ru*

Для установления закономерностей и механизма высокоскоростного анодного растворения жаропрочных сплавов необходимо выявить влияние природы компонентов сплава и их количественного соотношения и структуры сплавов на анодное растворение при высоких плотностях тока. Исследовалось влияние структуры сплавов на анодное растворение сплавов ЖС-6КВИ, ЖС-30М, ЖС-26У, ЖС-32ВНК в электролитах: 15% NaCl, 15% NaNO₃, 15%NaCl+6%NaNO₃, 15%NaCl+3%Ba(NO₃)₂. Изучалась микроструктура сплавов до и после анодной обработки, измерялась высота микронеровностей, в отдельных случаях на металлографических шлифах после электрохимической обработки измерялась глубина микрорастворивания по межзеренным границам.

Исследуемые сплавы отличаются различным содержанием легирующих компонентов и количеством упрочняющей γ' -фазы.. Сопоставление исходной микроструктуры исследуемых сплавов показывает близкую картину поверхности для сплавов ЖС-32ВНК, ЖС-26У. Микровыравнивание поверхности при ЭХРО происходит наиболее легко для мелкозернистых никельхромовых сплавов с менее выраженной анизотропией свойств и наименьшим количеством γ' -фазы. Очевидно, общность в электрохимическом поведении сплавов ЖС-30М и ЖС-6КВИ тоже обусловлена близостью их исходных микроструктур - более крупнозернистая структура, которая характеризуется большим количеством включений. Исследованные характеристики электрохимической обрабатываемости данных сплавов также близки. Изучение качества поверхности показало, что при поляризации в 15% NaCl ионизация начинается с границ зерен и сопровождается растрогом по границам зерен. На фотографии микроструктуры чётко обнаруживается растрог поверхности по границам зёрен и выделение γ' -фазы. В составных электролитах границы зерен пассивируются и скорость растворения границ и основы зерен выравнивается, микрорастворивание практически отсутствует. Наименьшая высота микронеровностей обнаружена при высокоскоростном растворении сплавов ЖС-30М, ЖС-6КВИ в растворе нитрата натрия. После ЭХО в 15% NaNO₃ на поверхности сплавов формируется тонкая и ровная пленка, плотно прилегающая к исходной структуре.

ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ, ОБЛАДАЮЩИЙ МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Семенов Я.С.¹, Попова С.К.¹, Кузьмин С.М.², Чуловская С.А.², Холодков И.В.³

¹Якутский государственный инженерно-технический институт,
Россия, Якутск, 677009, ул. Строителей, 8, yansemenov@mail.ru

²Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1

³Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, vip@isc-ras.ru

Композиционные материалы с комплексом заданных характеристик на основе высокодисперсных металлических систем находят широкое применение во многих областях физики, механики, электроники и т.д. Однако, для предсказания свойств получаемых материалов необходимо всестороннее изучение явлений, протекающих на границах раздела фаз.

Целью данной работы является применение методов мессбауэровской и ИК-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ) для определения типов химических взаимодействий в областях на границах раздела полиэтилен ПЭ 80 – высокодисперсный магнетит (ВДМ).

Из данных мессбауэровской спектроскопии следует, что на границе раздела полимерная матрица - ВДМ образуется химическое соединение FeC. При этом изменяется соотношение различных форм железа в частицах магнетита.

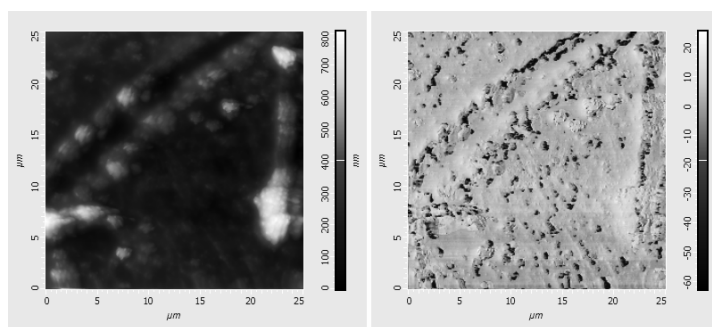


Рис. Характерный вид изображения образца, полученного методом АСМ.

Данные АСМ свидетельствует о изменении структуры и химического состава полимера вблизи частиц наполнителя. Изменение состава поверхности на картине фазового контраста можно наблюдать в виде четко обозначенных пятен. Так как картина распределения высот (левые снимки) не совпадает с картиной фазового контраста (правые снимки) можно сделать вывод, что частицы наполнителя лежат внутри полимера. При этом увеличение концентрации наполнителя приводит к увеличению числа частиц в поверхностном слое полимера. Согласно ИК спектрометрии, в композите появляются полосы вблизи 1700 см^{-1} (валентные колебания группы C=O) и около 3500 см^{-1} (валентные колебания группы O-H).

Таким образом, вокруг частиц магнетита формируется переходная область, стабилизирующая высокодисперсное состояние магнетита в полимерной матрице. Последнее является принципиально важным для создания магнетика с высокой коэрцитивной силой.

ОЦЕНКА ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОТООБРАЗУЮЩИХ ГАЗОВ В ВОЗДУХЕ МОДИФИЦИРОВАННЫМ НАНОПОРИСТЫМ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

Силина Ю.Е., Горшунова В.П., Спиридонов Б.А., Федянин В.И.

Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, Московский пр-т, 14, *chemvstu@mail.ru*

Одним из современных направлений анализа является использование органических реагентов, иммобилизованных на твердых носителях, применяемых для разработки оптических чувствительных элементов для твердофазной спектрофотометрии, визуального тестирования и волоконно-оптических сенсоров. Основная проблема, возникающая при разработке оптических элементов, заключается в выборе носителя для иммобилизации реагента, в качестве которых распространение получили ионообменники, кремнеземы, целлюлоза, пенополиуретаны. Однако приоритет сохраняется за упорядоченными массивами наноструктур, основанными на самоорганизации. Примером самоорганизующихся структур являются мембраны анодированного оксида алюминия, который представляет собой гексагональную упаковку цилиндрических пор, расположенных перпендикулярно плоскости пленки. Уникальная пористая структура, параметры которой возможно варьировать в процессе электролиза, позволяет использовать пленки пористого Al_2O_3 в качестве матрицы для синтеза различных гетеро структур.

Цель работы – получение нанопористого оксида алюминия (ПОА) с однородным распределением пор по размерам матрицы и разработка тест-устройства для определения общего содержания кислотообразующих газов в воздухе на его основе.

Для получения пленок ПОА применяли методику двухстадийного анодного окисления. Алюминиевую фольгу (А 999) толщиной 60 мкм полировали до зеркального блеска алмазными пастами, отжигали в течение 30 мин при 300°C . Анодное окисление алюминия осуществляли в растворе сульфосалициловой кислоты с концентрацией 0,6 моль/дм³ при плотности анодного тока 1 А/дм² и времени электролиза 40 минут в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока. Анод – Al, вспомогательный электрод – платиновая пластина.

Полученную матрицу ПОА модифицировали в течении 24 ч эквимольной смесью водно-спиртовых растворов 4-(4-диметиламинофенилазо) бензолсульфоната и 3',3'-дибромтимолсульфоталеина с концентрацией 0,0100 г/мл. Модифицированные матрицы промывали дистиллированной водой; сушили при температуре 50°C в течение 30 мин. Приращение массы пленок оценивали гравиметрическим методом.

Установлено, что синтезированные пленки (тест-полоски) проявляют видимое изменение окраски при переходе из нейтральной газовой фазы (золотистая) в кислую (кирпично-красная), щелочную (голубая) и, наоборот, характеризуются способностью к регенерации, высокой износоустойчивостью, быстрым временем реакции. Предел обнаружения тест-полосок соответствует уровням ПДК_{р.з.} большинства приоритетных токсикантов, изменяющих содержание кислотообразующих газов в воздухе. Обнаружению аналитов способствует не только специфичность хромогенного реагента, но и их возможное разделение из газозводушных смесей в каналах матрицы.

Разработанные тест-полоски могут быть применены для контроля технологических процессов, скрининга пищевых продуктов, а также установления времени начала их порчи. Надежность тест-способа более 70%, относительная погрешность воспроизведения морфологии поверхности и структуры пленки при заполнении пор не превышает $\pm 2,4\%$.

Работа выполнена при поддержке Рособразования (номер Госрегистрации 01200952213).

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaPO}_3$

Соколов И.А., Мурин И.В., Крийт В.Е., Пронкин А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия, Санкт-Петербург, 199034, Университетская наб., 7-9

Исследование концентрационной зависимости электропроводности в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ – показало, что максимальной проводимостью обладает стекло состава $0,55\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,45\text{P}_2\text{O}_5$ (таблица 1) [1]. Дальнейшее увеличение электропроводности ограничено областью стеклообразования.

Таблица 1.
Электрические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ [1].

Содержание Na_2O , мол %	d , г/см ³	$[\text{Na}^+] \cdot 10^2$, моль/см ³	$-\lg \sigma$, Ом ⁻¹ см ⁻¹			$\lg \sigma_0$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	E_σ , эВ
			25 ⁰ С	100 ⁰ С	200 ⁰ С		
37,5	2,43	1,62	11,0	8,25	6,0	2,55	1,60
40	2,45	1,78	10,5	7,85	5,65	2,60	1,55
45	2,46	2,08	9,8	7,3	5,25	2,55	1,46
50	2,5	2,45	9,1	6,75	4,75	2,75	1,40
55	2,52	2,82	8,8	6,5	4,5	2,78	1,37
57,5	2,53	3,03	8,7	6,4	4,45	2,80	1,36

Увеличить проводимость можно либо за счет уменьшения энергии активации электропроводности, либо возрастанием числа носителей тока, либо за счет одновременного влияния этих факторов [2]. Введение ионов SO_4^{2-} сопровождается возрастанием объемной концентрации ионов натрия, которые являются носителями тока и падением энергии активации электропроводности (таблица 2).

Таблица 2.
Электрические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaPO}_3$.

Содержание NaPO_3 , мол %	d , г/см ³	$[\text{Na}^+] \cdot 10^2$, моль/см ³	$-\lg \sigma$, Ом ⁻¹ см ⁻¹			$\lg \sigma_0$, Ом ⁻¹ см ⁻¹	E_σ , эВ
			25 ⁰ С	100 ⁰ С	200 ⁰ С		
100,0	2,50	2,48	9,0	6,75	4,95	2,5	1,38
95,0	2,54	2,56	8,45	6,65	4,85	1,8	1,25
90,0	2,57	2,67	7,8	5,8	4,15	2,15	1,18
85,0	2,62	2,79	7,0	5,15	3,55	2,3	1,10
80,0	2,66	2,90	6,7	4,9	3,4	2,25	1,06
77,5	2,69	2,97	6,6	4,8	3,35	2,2	1,04

В результате максимальная проводимость в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaPO}_3$ (при 25° С) возрастает примерно в 700 раз (на 2,4 порядка), что обусловлено перераспределением щелочных ионов между фосфатной и сульфатной составляющей структуры стекла.

1 Нараев В.Н., Пронкин А.А. // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. №4. С. 517-523.

2 Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 2. - Санкт-Петербург: Изд. СПбГУ, 2010. 1000 с.

О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ПРОТЕКТОРНЫХ МИКРО И НАНОПОКРЫТИЙ

Соловьёв А.А., Рябухин А.Г.

Южно-Уральский государственный университет,
Россия, Челябинск, 454080, пр. Ленина, 76, asolovev@mailgate.ru

Известно, что протекторная защита активно применяется в кораблестроении: для защиты корпуса судна от коррозии в морской воде, на него крепится кусок цинка ниже ватерлинии. Так же, анодное покрытие продолжает защищать покрываемый металл, даже будучи повреждённым.

Протекторная защита осуществляется, фактически, и для случая металлических конструкций с покрытием из более химически активного металла в воздушной атмосфере, поскольку при обычных условиях на любых поверхностях распределена атмосферная влага. При этом создаётся гальваническая пара, где влага служит ионным проводником.

С применением защитных анодных гальванических покрытий связана проблема рационального использования их рабочей массы. Так, в ряде случаев срок службы оцинкованных деталей значительно меньше времени работы активной массы нанесённого цинка. Очевидным выходом является замена сплошного анодного покрытия дискретным, распределённым на поверхности защищаемой конструкции определённым образом, капельными микро- или нанопротекторами.

При оптимизированных характеристиках (радиус действия, масса капли, и т.д.) подобное покрытие могло бы обеспечивать эффективную защиту вкуче с рациональным использованием активной массы протектора.

Основываясь на выше сказанном, нами было выдвинуто предположение о возможности использования протекторной защиты и в атмосферных условиях. С целью использования ряда микропротекторов, равномерно защищающих поверхность, были проведены расчеты зоны защиты от единичной капли цинка на поверхностях Fe и Cu.

Обнаружено, что радиус защиты единичного микропротектора весьма велик. Это позволяет утверждать о перспективности протекторов микро (нано) размера, капельной формы для анодной защиты.

КОНДУКТОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТОВ СРЕДЫ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Строгая Г.М.¹, Иванов С.Н.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7

²Ивановский государственный университет,
Россия, Иваново, 153025, ул. Ермака, 39, *serg_ivan@inbox.ru*

Реакционная способность реагентов в жидкой фазе определяется природой, особенностями строения молекул, их конформационным составом, а также природой и структурой самого растворителя. Влияние эффектов среды на катализируемый молекулами воды гидролиз замещенных производных аренсульфоновых кислот удобно изучать **кондуктометрически** по увеличению электрической проводимости раствора за счет образующихся в процессе гидролиза ионов. В воде и водных растворах органических растворителей гидролиз аренсульфонилхлоридов протекает по схеме (1):



В избытке растворителя скорость процесса, протекающего по псевдопервому порядку, пропорциональна скорости образования ионов, что позволяет использовать для расчета констант скоростей первого порядка **k** уравнение (2):

$$-\ln \left| \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right| = b_0 + kt_1 \quad (2)$$

Преимущество **кондуктометрии** как бесконтактного метода состоит в удобстве использования метода Гуггенхейма, при котором нет необходимости измерять параметр реакционной смеси (R_∞) при завершении реакции. Метод предполагает измерение большого массива данных по сопротивлениям R_1 в текущий момент времени t_1 и R_2 в момент времени $t_1 + \Delta$; Δ -постоянный интервал времени между парами точек кинетической кривой; b_0 -постоянный коэффициент. Константу **k** находят регрессионной обработкой данных с использованием оригинального оптимизирующего алгоритма, реализованного в авторской программе «Гуггенгейм-Кинетика» в сочетании с МНК. Алгоритм позволяет находить оптимальное значение Δ и соответствующую ему константу скорости. В нем реализована также возможность обрезания начального и конечного участков кинетической кривой, что позволяет выбрать для расчета оптимальную часть кривой (обычно это диапазон $0.2 \leq \alpha \leq 0.8$, где α - степень превращения).

Кондуктометрический метод удобен для снятия температурной зависимости констант по 5-6 температурам, что позволяет получать прецизионные активационные параметры процесса в водно-органических растворителях различного состава.

Результаты работ по гидролизу орто-замещенных бензолсульфонилхлоридов позволяют утверждать, что чувствительной характеристикой, отражающей влияние среды и наличие реакционноспособных конформеров, является концентрационный градиент активационных параметров (АП) процесса. В области больших концентраций воды АП изменяются резко немонотонно при изменении концентрации неводного компонента. Объемная вода в определенных узких диапазонах изменения x_2 становится комплементарной сольватационным комплексам одного из нескольких гидролизующихся конформеров реагента, что находит отражение в появлении экстремумов на концентрационной зависимости АП. Условия, при которых соблюдается такая комплементарность, сугубо индивидуальны, причем положение экстремума на оси состава определяется строением конформера, индивидуальностью его гидратной оболочки.

Таким образом, кондуктометрия является прецизионным инструментом, позволяющим выявлять эффекты среды в гидролитических процессах с участием конформеров реагентов, как, например, при гидролизе аренсульфонилхлоридов.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ КОРРОЗИЮ ЖЕЛЕЗА, СТАЛИ И СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ

Строгая Г.М., Львова О.О.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, *serg_ivan@inbox.ru*

Во всём мире проблема коррозии металлов стоит очень остро. Часто разрушение металла происходит в результате электрохимической коррозии. Проблема защиты изделий от коррозии решается нанесением на них металлических защитных электролитических и химических покрытий. Их защитные свойства определяются стойкостью осаждаемого металла и наличием дефектов, нарушающих сплошность покрытия. В случае наличия пор возникает гальваническая пара: металл покрытия – металл основы.

Электрохимическая коррозия, возможная при контакте электролитических никелевых покрытий с другими металлами хорошо изучена, меньше исследована контактная коррозия химических никелевых покрытий (Ni-P). Данные о влиянии химических сплавов никеля на коррозию других металлов носят лишь фрагментарный характер.[1]

В данной работе исследовано влияние различных сред на электрохимическую коррозию при контакте Ni-P, Ni-Zn-P, Ni-W-P, Ni-Mo-P, Ni-Mn-P покрытий с железом, сталью 10 и сплавами алюминия: Д16 и Амг-6, дано описание процесса коррозии, влияние на него природы легирующих металлов, их содержание и термообработки покрытий.

Для установления закономерностей коррозии металла основы при контакте с Ni-P-Ме покрытием построены электрохимические ряды. Для максимального охвата различных областей применения покрытий исследованы различные среды – морская вода (pH=6,1) и водопроводная вода г. Иваново (pH=6,4), растворы 0,1 Н HCl (pH=1,7), 0,1 Н HNO₃ (pH=1,5), 10% NaCl (pH=5,8), 0,1 Н NaOH (pH=13,2). Установлено, каким образом изменение среды влияет на интенсивность коррозии. В растворе щёлочи все покрытия при контакте с железом и сталью являются анодными, в других растворах – катодными. Моделируя процесс электрохимической коррозии путём построения коррозионной диаграммы из поляризационных кривых системы: металл-основа – покрытие, определили стационарную плотность тока коррозионных элементов в системе, являющуюся количественной мерой пористости покрытия.

По значению максимального тока коррозии рассчитаны относительные показатели коррозии: токовый, глубинный, изменения массы.

Установлено, что на коррозионную стойкость образцов с покрытием включение легирующих металлов оказывает более значительное влияние, чем увеличение содержания фосфора в покрытии.

Выяснено, что после термообработки на поверхности покрытий образуется прочная окисная плёнка, которая дополнительно защищает изделия от коррозии.

Рассмотрено влияние концентрации вводимых в покрытие металлов. С увеличением содержания легирующего металла, коррозионная стойкость повышается.

По результатам исследований сделаны выводы о целесообразности нанесения тех или иных химических сплавов никеля в зависимости от среды эксплуатации изделий.

1. Строгая Г.М., Мухина А.Е., Юдина Т.Ф. Исследование химически осажденных сплавов Ni-Zn-P, Ni-Mo-P, Ni-W-P, Ni-Mn-P. // Сб. тез. конф. «Коррозия металлов и антикоррозионная защита». Москва. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2006. С. 86.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СУЛЬФОНАТА НА ПРОЦЕСС ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ

Строгая Г.М., Обрезкова Ю.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, *serg_ivan@inbox.ru*

Электрохимическое осаждение сплавов довольно подробно изложено в технической литературе и широко используется в промышленности. Значительно меньше изучены процессы нанесения сплавов химической металлизацией, т.е. путем восстановления ионов металлов в водных растворах с помощью растворенного восстановителя. Такой метод имеет большое преимущество по сравнению с электролитическим осаждением сплавов, он обеспечивает возможность получения равномерного по толщине покрытия одного и того же состава на всех участках сложнопрофилированных изделий. На кафедре электрохимии ИГХТУ в последние годы исследуются [1] процессы химического осаждения сплавов Ni-Me-P, где Me-это металлы, индивидуально не восстанавливаемые гипофосфитом, так как они не обладают каталитической активностью по отношению к реакции окисления восстановителя (гипофосфита). Выяснено, что скорость осаждения таких сплавов в большинстве случаев более низкая, чем Ni-P. Кроме того, растворы химической металлизации являются термодинамически неустойчивыми системами и подвержены самопроизвольному разложению.

В данной работе исследовали влияние добавки на основе сульфоната на скорость осаждения сплавов Ni-Mn-P, Ni-W-P, Ni-Mo-P, Ni-Zn-P, на стабильность раствора и внешний вид покрытия. Осадок наносили на алюминиевые сплавы Д-16 и АМГ-6. Покрытия наносили в щелочных цитратно-аммиачных растворах при температуре 70 ± 1 и 80 ± 1 °С. Использовали добавку двух модификаций, выпускаемых промышленностью, «жидкую» и «сухую». Стабильность растворов оценивали методом искусственного инициирования процесса восстановления металла в объеме раствора путем повышения температуры до кипения и введением в раствор катализатора- Pd(II).

Выяснено, что «жидкая» добавка способствует ускорению осаждения Ni-P, Ni-Mo-P, Ni-W-P, Ni-Zn-P и практически не оказывает влияния на осаждение Ni-Mn-P. В частности при осаждении Ni-P скорость при 80°С возрастает с 11,2 до 15,3 мкм/час, при восстановлении Ni-Mo-P при 70°С скорость увеличивается с 6,3 до 11 мкм/час.

«Сухая» добавка, не зависимо от температуры раствора, тормозит осаждение сплавов.

Оба теста на стабильность раствора показали, что «жидкая» добавка увеличивает устойчивость растворов в 1,3-1,8 раз. Проведены производственные испытания растворов на устойчивость. При периодической корректировке раствора основным компонентом было покрыто сплавами (толщиной 9 мкм) 10 партий без ухудшения качества покрытия и уменьшения скорости. В растворе даже после этого не наблюдали самопроизвольного разложения, и он остался пригодным для дальнейшей работы.

Осадки, полученные в растворах с добавкой сульфоната, имеют более красивый внешний вид, повышенную отражательную способность.

Расчет коэффициентов полезности добавки в растворах металлизации показали целесообразность использования «жидкой» добавки сульфоната для улучшения технологических характеристик процесса химического осаждения сплавов.

1. Строгая Г.М., Мухина А.Е., Юдина Т.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2005. Т. 48. №1. С. 56-58.

СИСТЕМНЫЕ ПИКИ И СДВИГ НУЛЕВОЙ ЛИНИИ В МЕТОДЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФЕРЕЗА ПРИ РАЗНОНАПРАВЛЕННОМ ДВИЖЕНИИ РАЗДЕЛЯЕМЫХ ИОНОВ И ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОГО ПОТОКА

Сурсякова В.В.^{1,2}, Калякин С.Н.¹, Бурмакина Г.В.¹, Рубайло А.И.^{1,2}

¹Учреждение Российской академии наук

Институт химии химической технологии СО РАН,
Россия, Красноярск, 660049, ул. К. Маркса, 42

²Сибирский федеральный университет,

Россия, Красноярск, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79, viktoria_vs@list.ru

При разделении анионов методом капиллярного электрофореза при разнонаправленном движении анионов и электроосмотического потока (ЭОП) на электрофореграммах наблюдаются дополнительные пики, соответствующие каждому разделяемому аниону. Их появление на электрофореграммах не предсказывается линейной теорией электромиграции, поэтому данные пики не интерпретируются в литературе как системные.

Нами было установлено, что при использовании гидродинамического давления для регулирования ЭОП [1] электрофоретические подвижности анионов практически не зависят от электроосмотической подвижности, в то время как электрофоретические подвижности дополнительных пиков увеличиваются с ростом скорости ЭОП. Это можно объяснить, если предположить, что дополнительные пики являются системными и возникают на выходном торце капилляра при прохождении через него зоны каждого разделяемого иона. При этом возникшая системная зона переносится к детектору ЭОП.

Формирование системных пиков было изучено с использованием динамической модели капиллярного электрофореза [2]. Было найдено, что подобные пики, а также сдвиг нулевой линии, формируются тогда, когда за пределами капилляра изменяются различным образом электрофоретические подвижности катиона (К) и аниона (А) фонового электролита и разделяемого иона (Х). Если электрофоретическая подвижность меняется в большей степени для аниона фонового электролита, чем для разделяемого аниона, то наблюдается положительный системный пик в концентрационной шкале, а если наоборот, то отрицательный (рис. 1). Если электрофоретическая подвижность катиона фонового электролита за пределами капилляра меняется в меньшей степени, чем подвижность аниона фонового электролита, тогда наблюдается уменьшение концентрации фонового электролита сразу после маркера ЭОП (рис. 1 а), если наоборот, наблюдается увеличение концентрации фонового электролита (рис. 1 б), при одинаковом изменении подвижностей, сдвига базовой линии нет (рис. 1 в, г).

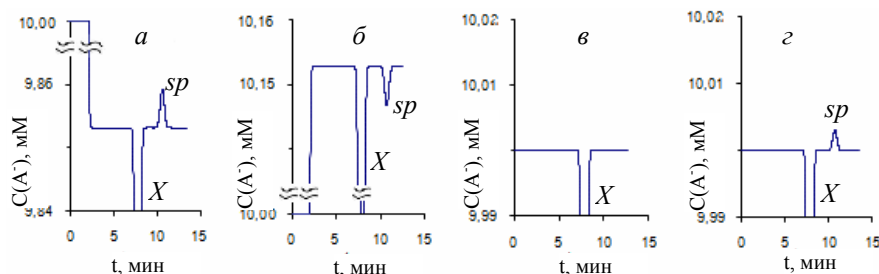


Рисунок 1. Модельные электрофореграммы. sp – системный пик.

1. Калякин С.Н., Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. // Ж. аналит. Химии. 2009. Т. 64. С. 415-420.

2. Sursyakova V.V., Kalyakin S.N., Burmakina G.V., Rubaylo A.I. // J. Sib. Fed. Univers. Chem. 2008. №1. P. 136-141.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Li – TiS₂

Суслов Е.А., Бушкова О.В., Титов А.Н., Антонов Б.Д.

Учреждение Российской академии наук

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 20/22, suslov@el.ru

Литиевые электрохимические системы, обладающие уникально высокой энергоемкостью, представляют наибольший интерес как основа для аккумуляторов различного назначения. В качестве материалов катода в них в настоящее время используются (или рассматриваются как перспективные) соединения переходных металлов общей формулы Li_xM_aX_b (где М – переходный металл, X=O, S, Se), способные обратимо интеркалировать значительные количества ионов щелочных металлов (≥ 1 моль на 1 моль матричной фазы) без ее заметного искажения. Стабильность структуры Li_xM_aX_b при интеркаляции обеспечена наличием сильных ионно-ковалентных связей между атомами М и Х. Интеркалаты представляют собой ионно-электронные проводники, в которых ионный транспорт обеспечивается подвижностью Li⁺ в двумерном межслоевом пространстве или туннелях структуры, а перенос электронов обусловлен участием *d*-электронов переходного металла. Поскольку диффузия Li⁺ в интеркалатах сопряжена с переносом электронов, то очевидно, что наибольшую скорость электрохимических реакций интеркаляции/деинтеркаляции (а, соответственно, и процессов заряда/разряда аккумулятора) можно ожидать лишь от фаз, обладающих высоким уровнем электронной проводимости. В связи с этим, объектом исследования в данной работе является система на основе TiS₂ – соединения с металлическим типом проводимости. Фазовая диаграмма этой системы до сих пор достоверно не установлена.

В качестве исходных веществ для синтеза интеркалатов Li_xTiX₂ стехиометрических составов $x=1; 2; 3$ использовали TiS₂ и металлический литий. Стеклообразную ампулу с исходными реагентами, помещенными в пробирку из химически инертного к литию BeO, вакуумировали до остаточного давления 10⁻⁶ мм рт. ст. и запаивали, после чего реакционную смесь подвергали термообработке при 230° С (12 сут.). Интеркалаты промежуточных составов Li_xTiSe₂ с шагом $\Delta x = 0,1$ синтезировали из TiSe₂ и Li_xTiSe₂ ($x = 1, 2$ или 3 , соответственно). Стехиометрические количества указанных соединений смешивали, гомогенизировали и прессовали в таблетки, после чего помещали в стеклянную ампулу, вакуумировали и запаивали. Синтез Li_xTiSe₂ вели при 230° С (21 сут.). Все операции проводили в сухом аргоновом боксе с регенерируемой атмосферой UNILAB MBRAUN (остаточное содержание воды и кислорода менее 0,1 ppm). Синтезированные продукты подвергали рентгеноструктурному анализу (дифрактометр Rigaku с вертикальным гониометром, CuK_α-излучение, $2\theta=5\div 70^\circ$). Для уточнения вида фазовой диаграммы использовали данные измерений ЭДС ячейки Li | Li⁺ | Li_xTiS₂, выполненных с использованием твердого полимерного электролита. В результате было установлено образование ряда твердых растворов внедрения в интервале $0 \leq x \leq 0,2$ на основе структуры TiS₂, области твердых растворов ($0,8 < x < 1,6$) на основе соединения LiTiS₂ (что отвечает заполнению ионами Li⁺ всех октаэдрических позиций структуры) и области твердых растворов ($2,6 \leq x \leq 3$) на основе соединения Li₃TiS₂ (что соответствует дальнейшему полному заполнению ионами лития тетраэдрических позиций). Существование соединения Li₂TiS₂ не подтвердилось.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области (проекты № 09-08-00073, № 10-03-96047-р_урал_а), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №19 «Химические аспекты энергетики», Целевой программы поддержки междисциплинарных проектов УрО РАН, а также Фонда содействия отечественной науке.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ ТВЕРДЫХ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ХИТ

Сухова Г.И.¹, Патрушева Т.Н.², Чудинов Е.А.¹

¹Сибирский государственный технологический университет,
Россия, Красноярск, 660049, пр. Мира, 82

²Сибирский федеральный университет,
Россия, Красноярск, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Сложные оксиды составляют большую группу материалов для функциональных схем микроэлектроники. Такие материалы как высокотемпературные сверхпроводники, магнитные, сенсорные, оптические, а также ионные проводники являются перспективными для создания нового поколения приборов и устройств. В связи с этим проблема создания пленочных оксидных материалов и изучения их свойств весьма актуальна. Для получения оксидных материалов для химических источников тока нами был разработан и использован экстракционно-пиролитический метод, который позволяет синтезировать продукты с высокой степенью чистоты, гомогенным химическим и морфологическим составом, субмикронным размером зерен. В отличие от твердофазного синтеза использование органических растворов приводит к снижению температурных и временных параметров процесса получения нужной фазы материала. Использование растворной технологии позволяет получить равномерный гранулометрический состав материалов.

Твердые электролиты $\text{BiSr}_{1.5}\text{O}_3$ и LiBiSrO были получены по следующей технологической схеме. Экстракция висмута и стронция проводилась из одно-молярных растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. При этом катионы висмута переходят в органическую фазу, а в водной фазе остаются примесные атомы. Экстракт отделялся от водной фазы. Его заданная концентрация уточняется методом атомной абсорбции. Экстракты с уточненной концентрацией смешивались в соотношении $\text{Bi}:\text{Sr} = 1:1,5$. Таким образом был получен гомогенный раствор $\text{Bi} - \text{Sr} - \text{карбоксилат}$. Для получения гомогенных паст растворы карбоксилатов упаривались в тигле на электрической плитке под зонтом в вытяжном шкафу. Паста содержала карбоксилаты висмута и стронция. Полученную пасту подвергали пиролизу при оптимальной температуре для получения монофазы (700°C , 1 час). Для получения пленок раствор карбоксилатов наносили на подложку методами погружения, центрифугирования, подвергали пиролизу и повторяли эти операции в цикле для получения пленок достаточной толщины ($0,1 - 1 \text{ мкм}$). Окончательный отжиг пленок производили при 500°C , при этом получалась монофаза. Твердый электролит $\text{BiSr}_{1.5}\text{Cl}_2\text{O}_4$ получен по аналогичной технологической схеме. Проводилась экстракция стронция и висмута. SrCl_2 растворяли в этиловом спирте. Полученные растворы смешивали в мольном соотношении $1:0,5:1$. При этом образуется золь висмута и стронция в органическом растворе. Упариванием золя были получены гомогенные пасты. После пиролиза при 500°C получены порошковые материалы желтого цвета. Отжиг в оптимальных условиях (700°C , 1 час) дал монофазный порошок. Раствор был нанесен на подложку для получения пленок методом центрифугирования. В целом, пленки были сплошные. Введение примесных элементов, которые повышают температуру пиролиза, приводило к получению гладких поверхностей. Ион хлора в кристаллической решетке занимает положение между слоями перовскита (слоистая структура), тем самым расширяя ее и облегчая возможность прохождения иона.

Таким образом, в работе с помощью растворной экстракционной нанотехнологии получены оксидные материалы с субмикронным размером зерен для использования в химических источниках тока и микроэлектронике.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ LiFePO_4 ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

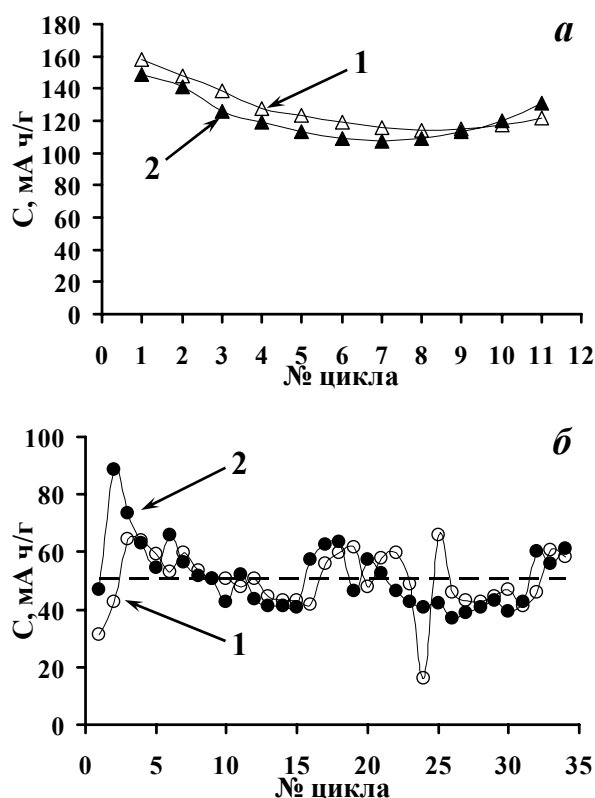
Сычева В.О., Чуриков А.В., Гридина Н.А., Бурмистрова Н.А., Буланова Т.Ю.

Институт Химии Саратовского государственного университета

им. Н.Г. Чернышевского,

Россия, Саратов, 410012, ул. Астраханская, 83, churikovav@inbox.ru

В настоящее время наиболее перспективным катодным материалом для Li-ионного аккумулятора считается фосфат железа-лития LiFePO_4 , что обусловлено его низкой ценой, стабильностью, нетоксичностью. Основным препятствием широкому использованию LiFePO_4 является его низкая электронная проводимость и низкий коэффициент диффузии лития, что существенно ограничивает глубину проработки частиц. Повышение эффективности использования материала возможно путем разработки и модифицирования синтетических методик и создания композиционных электродных материалов. В настоящей работе применялась твердофазная механохимическая технология получения LiFePO_4 , включающая многоступенчатую механическую активацию и термообработку смеси прекурсоров. Характеризация синтезированного материала проводилась методами



Эволюция зарядной (1) и разрядной (2) емкости при циклировании в интервале 2.5–4.3 В в режиме C/10: (а) – материал LiFePO_4 ; (б) – в расчете на 1 г композита 30% LiFePO_4 + 65% углерод + 5% PTFE (пунктир – теоретическое значение).

рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Электрохимические свойства композитных электродов были изучены методом циклирования постоянным током при варьировании условий. В качестве электролита использовался 1М LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана. Начальная разрядная емкость составляла 150 mAh в расчете на 1 г LiFePO_4 (рисунок а). При этом был обнаружен эффект вовлечения углеродного материала в зарядно-разрядный процесс (рисунок б): композиты с повышенным количеством электропроводной добавки показывали более высокую емкость, чем можно было ожидать, исходя только из содержания активного материала. В расчете на фосфат железа-лития начальная емкость достигала 300 mAh/g , что существенно выше теоретического значения 169 mAh/g для LiFePO_4 . Дальнейшая работа будет направлена на детальное изучение этого интересного эффекта.

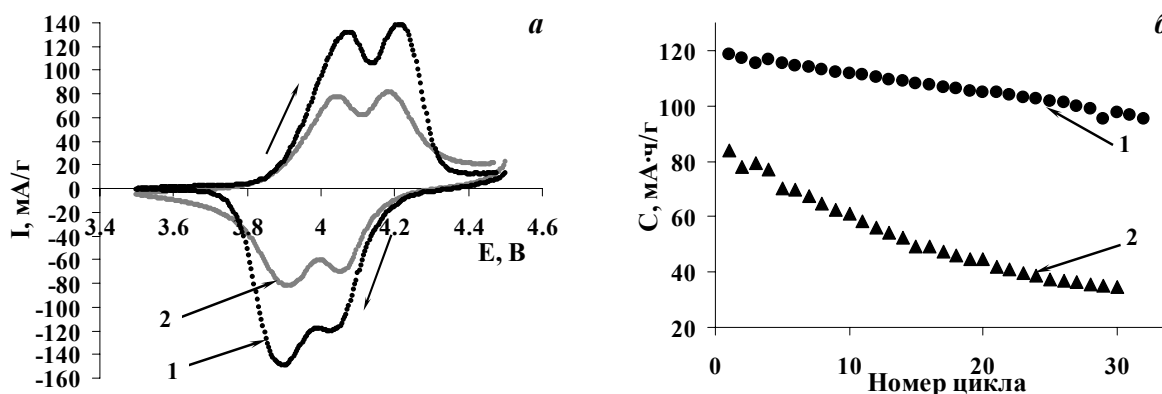
Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», государственный контракт № П2438) и РФФИ (проект №10-03-00301).

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ ШПИНЕЛЕЙ

Сычева В.О., Чуриков А.В., Никоноров П.Г., Николайчук А.Н., Малышева И.В.

Институт Химии Саратовского государственного
университета им. Н.Г. Чернышевского,
Россия, Саратов, 410012, ул. Астраханская, 83, churikovav@inbox.ru

Литий-ионные аккумуляторы имеют наиболее высокие энергетические показатели среди перезаряжаемых электрохимических систем, однако цена единицы энергии пока слишком высока. Известно, что удешевление возможно за счет замены катодного материала LiCoO_2 на менее дорогие вещества, к числу которых относятся оксидные соединения Li-Mn-O со структурой шпинели. Достоинствами литий-марганцевых шпинелей являются высокая теоретическая емкость (148 мА·ч/г при полном извлечении лития), высокий разрядный потенциал (около 4 В), приемлемая электропроводность, нетоксичность. Основной проблемой систем Li-Mn-O является деградация материала при циклировании и при хранении в электролите. Стабилизацию шпинелей осуществляют двумя основным путями: 1) замещение части электроактивного марганца на атомы переходного металла; 2) развитие методик синтеза, позволяющих контролировать размер частиц и морфологию поверхности материала. Сочетание этих двух приемов модифицирования при разработке катодных материалов позволяет существенно повысить эксплуатационные показатели литий-марганцевых шпинелей, что и было осуществлено в данной работе, объектами исследования которой являлись кобальт-замещенные шпинели состава $\text{LiMn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$, полученные методом расплава-насыщения и золь-гель методом. Электрохимическое тестирование исследуемых материалов методом циклической вольтамперометрии (ЦВА, см. рисунок) показало, что более предпочтителен метод расплава-насыщения – полученный материал имеет гораздо более высокую и стабильную емкость. Начальная разрядная емкость материала составляла 120 мА·ч/г при средней скорости снижения 0.7 мА·ч/г за цикл, что сопоставимо с лучшими литературными данными.



(а) ЦВА при скорости 0.1 мВ/с и (б) изменение циклируемой емкости для шпинелей $\text{LiMn}_{1.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$, синтезированных методом расплава-насыщения (1) и золь-гель методом (2). Электролит 1 М LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», государственный контракт № П2438) и РФФИ (проект №10-03-00301).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНАМИ

Тесакова М.В.¹, Попов И.А.¹, Балмасов А.В.², Ефимова С.В.², Парфенюк В.И.^{1,2}

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, vip@isc-ras.ru

Реакция электрохимического восстановления кислорода, используемая в водородно-кислородных топливных элементах, сопровождается сильной поляризацией катода, поэтому для ее реализации требуются достаточно активные катализаторы. В качестве катодных материалов в электрохимических источниках тока возможно использование макрогетероциклических соединений и их металлокомплексов. Поскольку водородно-кислородные топливные элементы с жидким электролитом работают почти исключительно на растворах щелочей, исследование электрохимических свойств тетрапиразинопорфиразинов проводили в растворе 0.1 моль/л КОН.

Исследования электрохимических и электрокаталитических свойств порфиразинов выполнены методом циклической вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде. Измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. Рабочий электрод представлял собой углеграфитовый стержень, боковая поверхность которого заизолирована фторопластовой оболочкой. На торцевую поверхность электрода, диаметром 8 мм, наносили экстремально тонкий слой активной массы катализатора. В состав активной массы катализатора входило исследуемое макрогетероциклическое соединение. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Поляризующим электродом служил платиновый электрод.

Циклические вольтамперограммы получали при скорости развертки потенциала 20 мВ/с и различных скоростях вращения электрода (0, 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400 об/мин).

Определены значения окислительно-восстановительных потенциалов для процессов, протекающих на вращающемся дисковом электроде, модифицированном исследуемыми макрогетероциклическими соединениями, связанных с превращениями органического лиганда, центрального иона металла и электровосстановления кислорода.

Установлено, что при введении исследованных соединений в состав активной массы, нанесенной на поверхность графитового электрода, происходит увеличение электрокаталитической активности в реакции восстановления молекулярного кислорода по сравнению с использованием немодифицированного углеродного носителя.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

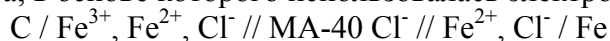
Трунов А.М.¹, Уминский М.В.²

¹Одесский национальный морской университет,
Украина, Одесса, 65029, ул. Мечникова, 34

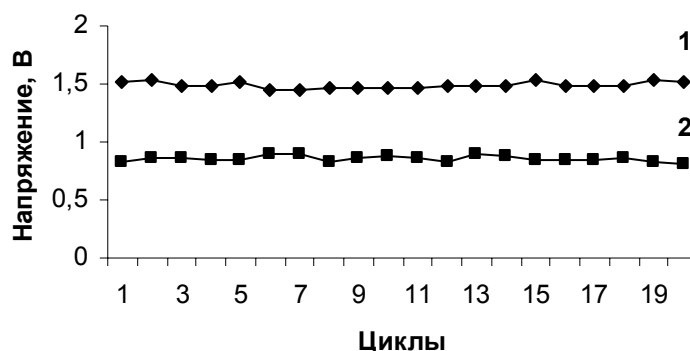
²Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
Украина, Одесса, 65000, ул. Дворянская, 2,
trunovam@ukr.net, trunov_am@paco.net

Непрерывное получение электротока от преобразователей солнечных энергии требует использования недорогих перезаряжаемых электрохимических устройств.

Для разработки таких устройств перспективной может быть электрохимическая система на основе соединений железа, которая не предполагает применение дорогих и, что особенно важно, экологически опасных активных веществ (соединения свинца, никеля, кадмия, ванадия или хрома). Авторы предлагаемую систему назвали “Iron Battery”. Суть предложения опубликована в Интернете по адресу www.paco.net/~trunov/battery. Способность “Iron Battery” к перезаряду была проверена на примере устройства, в основе которого использовалась электрохимическая система:



В устройстве применялись анионообменная мембрана MA-40 в хлоридной форме, соли FeCl_3 и FeCl_2 , железная просечная фольга, графитовая пластина. Активная площадь мембраны MA-40 составляла порядка 10 см^2 . Для повышения электропроводности электролита вводилась добавка NaCl . Ток заряда составлял 20 мА, ток разряда 40 мА. Время заряда 1 час, время разряда 30 мин. На рисунке отражены значения напряжения при завершении циклов заряда (1) и разряда (2).



Выполнена оценка объемной характеристики электрохимического устройства “Iron Redox Battery” мощностью 1 кВт с параметрами: количество электрохимических элементов в батарее 20, площадь электродов в электрохимическом элементе 10000 см^2 , напряжение 20 В, ток 50 А, время работы 1 час. В расчете на электролитную часть получен параметр $3,3 \text{ кВт ч/м}^3$. Величина этого параметра для “Vanadium Redox Battery” и “Iron-Chromium Redox Battery” при оценке их работы в режиме без циркуляции электролита оказалась несколько ниже ($2,5 \text{ кВт ч/м}^3$). Принимая во внимание соотношение стоимости соединений ванадия, хрома и железа, можно прогнозировать наименьшую стоимость в случае “Iron Redox Battery” при прочих равных конструкционных затратах.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ Et_4NBF_4 В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

Тюнина Е.Ю.¹, Чекунова М.Д.², Афанасьев В.Н.¹

¹Учреждение Российской академии наук, Институт химии растворов РАН, Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1, tey@isc-ras.ru

²Ивановский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, Иваново, 153000, ул. 8 Марта, 20, marchekunova@mail.ru

Разработка новых неводных электролитов является основным способом повышения энергоемкости ионисторов - нового класса электрохимических приборов хранения энергии, превосходящих по своим характеристикам традиционные Ni-Cd и Li-ионные аккумуляторы. Для осуществления этого необходимо изучение различных физико-химических свойств электролитов, в качестве которых наиболее эффективны растворы сложных ионофоров в пропиленкарбонате, и выявление взаимосвязи между состоянием ион-молекулярных форм в растворах и процессами их переноса. Данная работа посвящена исследованию процессов переноса заряда в растворах тетрафторбората тетраэтиламмония (Et_4NBF_4) в пропиленкарбонате (ПК), в области концентраций, реально применяемых в ионисторах.

Электропроводность в области концентраций 0.16 - 1.4 моль/кг при температурах 253.15, 273.15, 293.15, 313.15, 333.15 К измерялась на установке, включающей автоматический цифровой мост переменного тока Р-5083. Измерения сопротивления растворов проводили на пяти различных частотах в интервале 1-10 кГц с последующей экстраполяцией на бесконечную частоту. Для поддержания стабильности температуры с точностью лучше, чем 0,005 К применялся метод двойного термостатирования. Относительная погрешность определения электропроводности (χ) составляла 0,1%.

Изотермы зависимости $\chi = f(m)$ растворов Et_4NBF_4 в ПК имеют традиционный вид с максимумом электропроводности, причина появления которого - повышение вязкости растворов. Концентрационная зависимость удельной электропроводности в исследуемых растворах может быть описана в рамках эмпирического соотношения Кастела-Амиса. Температурная зависимость удельной электропроводности в исследуемых растворах подчиняется экспоненциальному уравнению Аррениуса, об этом свидетельствуют линейные зависимости $\ln \chi = f(1/T)$ ($R=0,997$), и может быть интерпретирована в рамках теории Эйринга. Энергия активации миграции ионов практически определяется скоростью перескоков молекул растворителя в соседние положения равновесия. Этот процесс сходен с элементарным процессом вязкого течения, который заключается частично в образовании вакансий (незанятого равновесного положения) и частично в перескоке молекулы жидкости в эту вакансию, что подтверждено сходным характером концентрационных зависимостей активационных параметров.

Сравнение концентрационных зависимостей энергий активации молярной электропроводности для электролитов LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , Et_4NPF_6 , Et_4NBF_4 в ПК, показало, что при концентрации растворенного вещества, равной 0.6 моль/кг, раствор Et_4NBF_4 в ПК обладает наименьшей энергией активации процесса переноса заряда, что и обеспечивает востребованность его применения в ионисторах.

Таким образом, в растворах Et_4NBF_4 в пропиленкарбонате в исследованных интервалах концентраций и температур реализуется ион-миграционный механизм переноса заряда.

242

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРААЗААРЕНОПОРФИРАЗИНА

**Филимонов Д.А., Турчанинова И.В., Базанов М.И., Карпова Ю.Г.,
Ефимова С.В.**

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, daf81@mail.ru

Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе изучено окислительно-восстановительное поведение ряда производных тетрапиразинопорфиразина и тетра-2,3-хиноксолинопорфиразина. Строение исследуемых соединений приведено на рисунке.

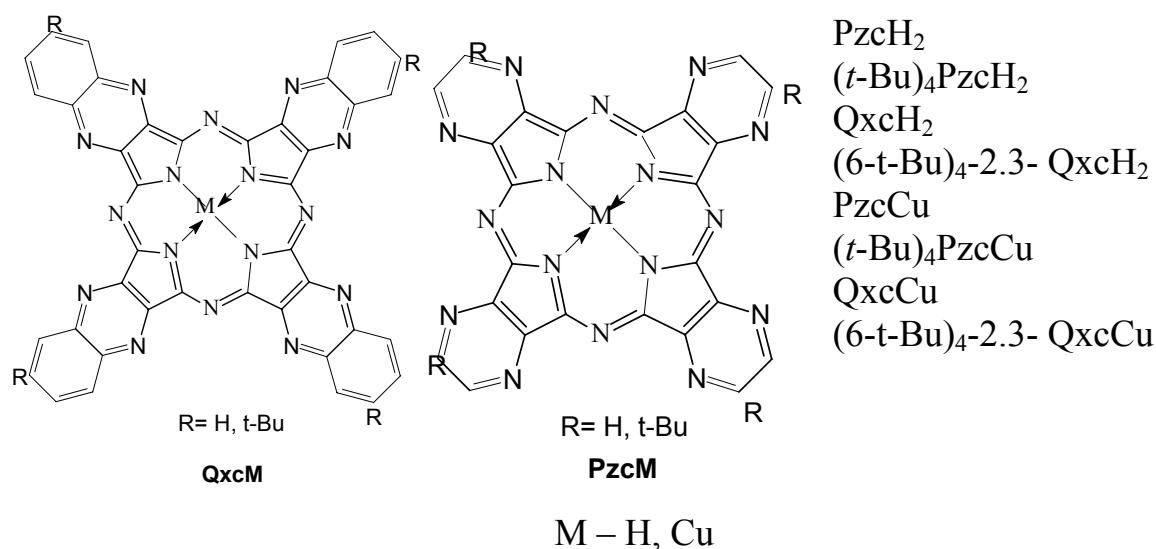


Рис. Структуры исследованных комплексов.

Электрохимические и электрокаталитические исследования были выполнены с использованием метода циклической вольтамперометрии в щелочном растворе (0,1 М КОН) в интервале потенциалов +0,5 ÷ -1,5В.

Установлено, что для исследованных соединений существуют фиксированные области потенциалов протекания редокс-процессов, связанных с превращением иона-комплексобразователя, органического лиганда и молекулярного кислорода. Процессы электровосстановления органической части молекулы протекают через ряд последовательных стадий образования радикальных и ионных форм. Для комплексов с медью наблюдаются дополнительные редокс-превращения, связанные с центральным ионом металла. Выполнен расчет эффективного числа электронов для наблюдаемых процессов.

Дана оценка электрокаталитической активности соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Оценка электрокаталитического действия комплексов проведена с использованием значений потенциалов полуволны первой стадии процесса восстановления дикислорода ($E_{1/2}^{O_2}$).

Все из исследованных соединений проявляют значительный электрокаталитический эффект в процессе восстановления дикислорода.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Филимонов Д.А., Турчанинова И.В., Базанов М.И., Ефимова С.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, *daf81@mail.ru*

Тетрапиразинопорфиразиновые комплексы представляют интерес в качестве модельных соединений – катализаторов процесса электровосстановления молекулярного кислорода. В литературе имеется ряд научных работ по этому направлению [1-3], однако, нередко они ограничены по числу объектов и методов исследования, что затрудняет разработку теоретических основ подбора электрокатализаторов для электродов с воздушной (кислородной) деполяризацией.

В работе детально исследовано электрохимическое поведение металлокомплексов в щелочном растворе (0,1 М КОН) в интервале потенциалов 0,5 ÷ -1,5 В и скоростях сканирования от 5 до 100 мВ/с. Активная масса рабочего электрода включала: углерод технический элементный, фторопласт и исследуемый комплекс в соотношении 7:2:1.

Установлено, что для исследованных соединений существуют фиксированные области потенциалов протекания редокс-процессов, связанных с превращениями иона-комплексобразователя, органического лиганда и молекулярного кислорода. Процессы электровосстановления органической части молекулы протекают через ряд последовательных стадий образования радикальных и ионных форм. Наблюдаются также редокс-превращения, связанные с центральным ионом металла. Выполнен расчет эффективного числа электронов для наблюдаемых процессов. Оценка электрокаталитического действия комплексов проведена с использованием значений потенциалов полуволны первой стадии процесса восстановления дикислорода ($E_{1/2}^{O_2}$).

1. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Катализ и электрокатализ с металлопорфиринами. - М.: Наука, 1982. 168 с.
2. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Быстрицкая Е.В. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. - М.: Наука, 1987. 384 с.
3. Karl M. Kadish, Eric Von Coemelbecke, Guy Royal. Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media. / The Porphyrin Handbook 2000. V. 8. Chart. 55. P. 1-114.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЕМКОСТЬ La_xMnO_2 –ЭЛЕКТРОДА ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ЕГО ЛИТИЕМ

Францев Р.К., Попова С.С.

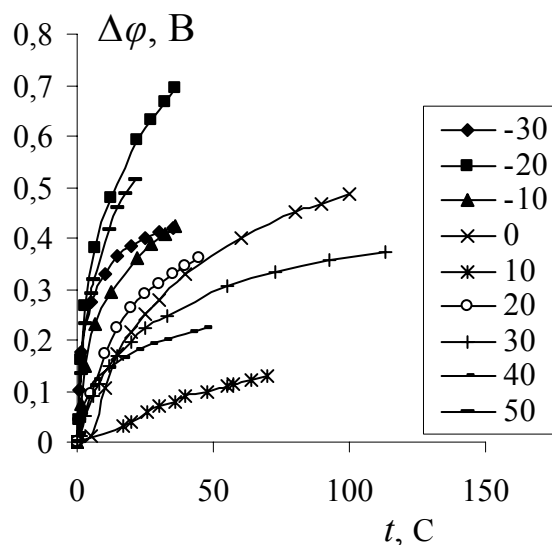
Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета,
Россия, Энгельс, пл. Свободы, 17, deinblick@yandex.ru, tep@techn.sstu.ru

Внедрение ионов лантана в подрешетку марганца с образованием фазы La_xMnO_2 улучшает циклическую стабильность катодного материала, однако, с ростом x , электрохимическая стабильность понижается [1, 2].

Для определения кинетических параметров электродного процесса предобработки лантаном и выбора оптимальных условий модифицирования проведен анализ кривых бестокового потенциала $\text{La}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ –электрода, полученного при различных температурах диапазона $-30 \div 50^\circ \text{C}$.

Величина $\Delta\varphi$ на рис. 1 рассчитывается как разность значений потенциала в момент выключения тока φ_0 и в момент времени t после выключения поляризующего тока φ_t . Поскольку $\Delta(\Delta\varphi)/\Delta t$ представляет собой угловой коэффициент наклона касательной к кривой $\Delta\varphi - t$ в каждой заданной точке, то для определения величины $\Delta(\Delta\varphi)/\Delta t$ на кривой $\Delta\varphi = \varphi_t - \varphi_0, t$ проводятся касательные в нескольких точках, равноотстоящих друг от друга на минимальный, удобный для расчетов отрезок. Отсюда, учитывая фактор шероховатости $\lambda=100$, рассчитываем среднюю емкость электрода по формуле:

$$C = \frac{i}{(\Delta(\Delta\varphi)/\Delta t) \cdot \lambda}$$



t, °C	C, Ф/см ²
-30	0,00126
-20	0,00037
-10	0,00075
0	0,00158
10	0,00312
20	0,00072
30	0,00152
40	0,00039
50	0,00033

Рис. 1. Зависимость разности значений потенциалов $\Delta\varphi$ от времени t после отключения.

Табл. 1. Значения средней емкости в зависимости от температуры.

1. Yi Tingfeng, Zhou Anna, Zhu Rongsun, Hu Xinguo. // Rare Materials. 2008. V. 27. P. 496-501.
2. J.Tu, X.B.Zhao, D.G.Zhuang, G.S. Cao, T.J. Zhu, J.P. Tu. // Phys. B. 2006. V. 382. P. 129-134.

МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА Li^+ В ТВЕРДОМ ПОЛИМЕРНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ДИАКРИЛАТ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ – LiClO_4

Хатмуллина К.Г., Тулибаева Г.З., Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В.

Учреждение Российской академии наук
Институт проблем химической физики РАН,
Россия, Московская обл., Черноголовка, 142432, пр. акад. Семенова, 1, *a.s@icp.ac.ru*

Методом спектроскопии электрохимического импеданса, ДСК-анализа, ИК-спектроскопии и квантово-химического моделирования изучен механизм транспорта ионов Li^+ в твердом полимерном электролите (ТПЭ) на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ДАк-ПЭГ) (Aldrich). Пленки ТПЭ получали методом радикальной полимеризации ДАк-ПЭГ ($M_n=575$) при различном содержании соли LiClO_4 (0, 10, 15, 20, 25 мас.%) в присутствии инициатора – перекиси бензоила.

В полимере имеется 2 типа центров координации ионов: Li^+ – эфирные и карбонильные атомы кислорода, которые, как показывают квантово-химические расчеты, образуют более прочные связи с ионом Li^+ . Поэтому наиболее энергетически выгодный тип комплексов Li^+ с полимером будет включать одну карбонильную группу и 3 соседних эфирных группы.

На рис.1 представлена зависимость температуры стеклования и удельной проводимости ТПЭ при 20°C от полуширины (δ) пика поглощения карбонильной группы ДАк-ПЭГ ($\sim 1722 \text{ см}^{-1}$). Уширение пика $\text{C}=\text{O}$ колебаний вызвано появлением нескольких карбонильных групп в координационной сфере Li^+ . Поэтому оно отражает наличие взаимодействий полимерных цепочек через ион Li^+ .

Резкое увеличение δ , начиная с концентрации 20 мас.% соли, свидетельствует о наиболее сильных межцепочечных взаимодействиях, индуцированных ионом Li^+ . Это находит отражение в максимальном увеличении температуры стеклования этих образцов (рис.1а). δ растет примерно как массовая доля LiClO_4 в степени 3.5. То есть изменения в строении ТПЭ носят характер фазового перехода. Можно полагать, что при 25 мас.% LiClO_4 начинается реализоваться объемная сшивка трех полимерных цепочек, что приводит к снижению проводимости (рис.1б).

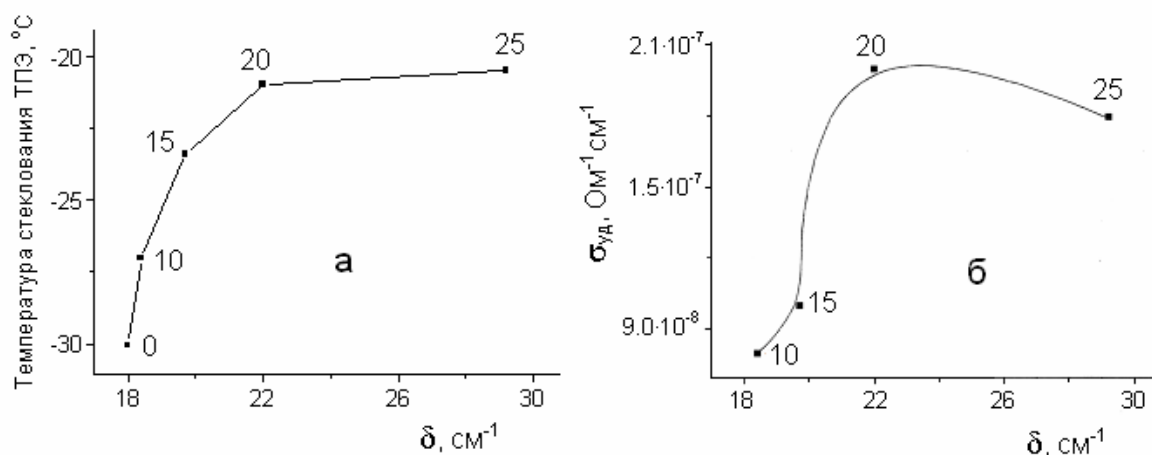


Рис. 1. Зависимость а) температуры стеклования ТПЭ; б) удельной проводимости ТПЭ при 20°C от полуширины пика поглощения карбонильной группы ДАк-ПЭГ. Цифры у графика – концентрация соли LiClO_4 в мас.%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №10-03-00862.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ TiO_2 НА ПРОВОДИМОСТЬ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Хатмуллина К.Г., Ярмоленко О.В., Богданова Л.М., Шувалова Н.И.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН,
Россия, Московская обл., Черноголовка, 142432, пр. акад. Семенова, 1, oyarm@icp.ac.ru

Синтезированы и исследованы новые нанокомпозитные полимерные электролиты (НПЭ) для литий-полимерных источников тока, содержащие добавки мелкодисперсного TiO_2 . В качестве полимерной матрицы использован сополимер олигогидроксиэтилакрилата (ММ=2500) и диакрилата полиэтиленгликоля (ММ=575) в молярном отношении 1:3. Радикальную полимеризацию олигомеров проводили в присутствии соли LiClO_4 (20 мас.%) и инициатора перекиси бензоила.

Для изучения влияния на ионную проводимость были приготовлены НПЭ с добавкой TiO_2 (60 нм) в количестве 1, 5 и 10 мас.%. Ионная проводимость ($\sigma_{\text{уд}}$) была измерена методом электрохимического импеданса в интервале температур от 20 до 100° С. Была рассчитана эффективная энергия активации (E_a) ионной проводимости всех составов НПЭ. Результаты представлены на рис. 1 и в табл. 1.

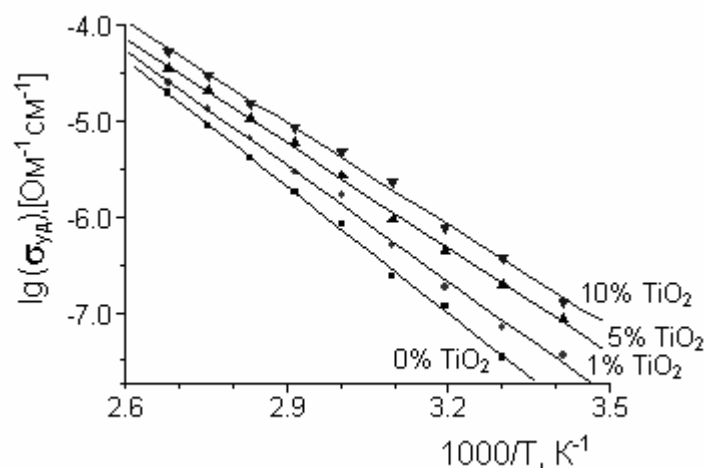


Рис. 1. Зависимость проводимости от температуры в координатах Аррениуса при различном содержании TiO_2 .

Таблица 1.

Зависимость электрохимических характеристик НПЭ от концентрации TiO_2 .

Характеристики ТПЭ	Концентрация TiO_2 , мас.%			
	0	1	5	10
$\sigma(30^\circ\text{C}), \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	3.4×10^{-8}	7.1×10^{-8}	1.9×10^{-7}	3.7×10^{-7}
$\sigma(100^\circ\text{C}), \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	2.0×10^{-5}	2.5×10^{-5}	3.5×10^{-5}	5.4×10^{-5}
E_a , кДж/моль	84.6 ± 1.5	77.1 ± 1.8	70.0 ± 1.4	67.8 ± 1.5

Из рис.1 и табл.1 видно, что ионная проводимость НПЭ растет линейно при увеличении концентрации TiO_2 , а её энергия активации уменьшается на 20 мас.% и достигает 67.8 ± 1.5 кДж/моль у НПЭ с введением 10 мас.% TiO_2 . Улучшение транспортных свойств электролита можно объяснить с помощью модели гетерогенного допирования. Согласно этой модели увеличение проводимости может быть связано с кислотно-основным взаимодействием по Льюису между поверхностью оксидной наночастицы и полимерными цепями, а также анионами литиевой соли.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №10-03-00862.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Целуйкин В.Н., Неверная О.Г., Василенко Е.А.

Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета,
Россия, Саратовская обл., Энгельс, пл. Свободы, 17, tseuikin@mail.ru

Открытие фуллеренов привело к появлению нового направления в химии. Молекулы фуллеренов имеют замкнутую оболочку при обилии кратных связей. Они способны принимать до шести электронов без разрушения структуры, поэтому вызывают интерес их электрохимические свойства. В настоящей работе ставилась цель получить композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе никеля с фуллереном C_{60} в качестве дисперсной фазы и исследовать закономерности их осаждения.

При наличии в сульфатно-хлоридном электролите никелирования частиц фуллерена поляризационные кривые сдвигаются в положительную сторону. Кривые катодной поляризации показывают, что введение в электролит никелирования частиц фуллерена облегчает катодный процесс: КЭП выделяется при менее отрицательных значениях E , чем чисто никелевое покрытие во всей изученной области потенциалов. Увеличение токов при осаждении композиционных покрытий в сравнении с “чистым” никелем указывает на то, что скорость процесса электровосстановления возрастает.

Перенос частиц дисперсной фазы к катоду может протекать через стадию адсорбции на их поверхности катионов осаждаемого металла. Адсорбированные на частицах ионы участвуют в мостиковом связывании дисперсной фазы с поверхностью катода. Это связывание ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между частицей и катодом, т.е. усиливает адгезию. Фуллерен C_{60} , будучи акцептором электронов, в растворе электролита при пропускании тока должен быть склонен к приобретению отрицательного заряда. Это, в свою очередь, должно способствовать адсорбции на нем катионов никеля, так что, в конечном итоге, укрупненные дисперсные частицы, двигаясь к катоду, встраиваются в кристаллическую решетку электролитического осадка.

По результатам потенциостатических исследований были построены зависимости $\lg(i/t) - t^2$ и $\lg(i/t^2) - t^3$, из которых следует, что процесс осаждения никеля протекает по механизму трехмерного зародышеобразования, а в случае КЭП никель- C_{60} новую фазу образуют двумерные зародыши. Вероятно, изменение механизма зародышеобразования происходит вследствие включения в осадок дисперсных частиц фуллерена, содержащих на поверхности адсорбированные катионы никеля.

При осаждении в гальваностатическом режиме потенциалы сдвигаются в положительную сторону при введении фуллерена в электролит никелирования. На гальваностатических кривых в начальный момент времени наблюдается скачок потенциала, а затем процесс переходит в стационарный режим. Данный скачок можно объяснить тем, что при включении тока в первый момент времени необходимы большие затраты энергии на образование зародышей металла. Далее электрохимический процесс переходит в стационарный режим и токи стабилизируются. По результатам гальваностатических исследований была рассчитана поляризационная ёмкость двойного электрического слоя, значения которой снижаются при переходе от никелевых покрытий к КЭП никель- C_{60} . Это можно объяснить тем, что дисперсные частицы фуллерена достаточно крупные и их вхождение в двойной электрический слой увеличивает его размеры.

Таким образом, можно заключить, что введение дисперсных наночастиц фуллерена C_{60} в сульфатно-хлоридный электролит никелирования облегчает процесс электроосаждения и способствует формированию композиционных покрытий.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕВОЙ ФОЛЬГИ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОЙ ИЗ АЦЕТАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Целуйкина Г.В., Василенко Е.А., Соловьева Н.Д., Целуйкин В.Н.

Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовский государственный технический университет

Россия, Саратовская обл., Энгельс, пл. Свободы, 17, *tep@techn.sstu.ru*

В настоящее время проявляется повышенный интерес к проблеме интенсификации процесса формирования никелевой фольги, используемой в производстве электродов никель-кадмиевых аккумуляторов.

Используемый в настоящее время сульфатно-хлоридный электролит позволяет вести процесс при катодных плотностях тока до 10 А/дм².

В настоящей работе для получения никелевой фольги использован разбавленный ацетатно-хлоридный электролит никелирования состава в г/л: Ni(CH₃COO)₂·4H₂O – 118; NiCl₂·6H₂O – 6; pH=4,5; t=50 °C [1], позволяющий вести процесс электроосаждения в стационарных условиях при *i*_к до 30 А/дм², pH до нужного значения корректировали уксусной кислотой. Температуру поддерживали с помощью термостата UTU. Анодами служили пластины из металлургического никеля, помещенные в чехлы из ткани полипропилен. Катодом служила титановая пластина, тщательно отполированная. После проведения процесса образец никелевой фольги толщиной 50 мкм отделяется от поверхности катода. Для полученных образцов определяли микротвердость, предел прочности, пористость, измеряли коэффициент трения (табл. 1).

Таблица 1.

Влияние катодной плотности тока на величину выхода по току процесса формирования никелевой фольги и ее физико-химических свойств.

Катодная плотность тока, <i>i</i> _к , А/дм ²	Выход по току, %	Микротвердость, Н, кг/мм ²	Предел прочности, σ, кг/мм ²	Коэффициент трения, f	Пористость, шт·см ⁻²
12	46	206	62	0,18	0
13	75	206	62	0,18	0
14	64	274	82	0,15	0
17	50	297	83	0,14	0
20	38	236	71	0,17	0

Микротвердость изучаемых покрытий увеличивается с увеличением плотности катодного тока от 12 до 17 А/дм² и уменьшается при дальнейшем увеличении плотности тока. Зависимость микротвердости от плотности тока, потенциала катода при электроосаждении объясняется изменениями размеров зерен и концентрацией включений, в том числе водорода (в различной форме). Рассчитанная величина выхода по току для процесса формирования никелевой фольги увеличивается с увеличением плотности катодного тока от 12 до 17 А/дм² и уменьшается с увеличением *i*_к до 20 А/дм². Большему значению величины микротвердости соответствует меньшая величина коэффициента трения (таблица 1). Измеренные свойства никелевой фольги являются структурночувствительными, мелкозернистые структуры обладают повышенной микротвердостью, меньшей величиной коэффициента трения и пористости, что подтверждается результатами микроструктурного анализа.

1. Пеганова Н.В., Цупак Т.Е. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2003. №4. С. 60-65.

ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ И ПРЕДЕЛЬНАЯ МОЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ Et_4NBF_4 В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

Чекунова М.Д.¹, Тюнина Е.Ю.², Афанасьев В.Н.²

¹Ивановский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, Иваново, 153000, ул. 8 Марта, 20, marchekunova@mail.ru

²Учреждение Российской академии наук, Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 153045, ул. Академическая, 1, tey@isc-ras.ru

В последние годы появился и широко используется новый класс электрохимических приборов хранения энергии – ионисторов. Одним из наиболее важных физико-химических свойств растворов, оказывающих влияние на их работоспособность, является электропроводность. Данная работа посвящена исследованию процессов переноса заряда в разбавленных растворах тетрафторбората тетраэтиламмония (Et_4NBF_4) в пропиленкарбонате (ПК), перспективных для использования в ионисторах. Электропроводность измерялась в трехэлектродной ячейке на установке, включающей автоматический цифровой мост переменного тока Р-5083. Измерения сопротивления растворов проводили на пяти различных частотах в интервале 1-10 кГц с последующей экстраполяцией на бесконечную частоту. Применение метода двойного термостатирования позволило поддерживать стабильность температуры с точностью лучше, чем 0.005 К. Относительная погрешность определения электропроводности составляла 0,1%. Кондуктометрические данные системы Et_4NBF_4 - ПК в области больших разбавлений были проанализированы с использованием модели Ли-Уитона [1] в редакции Петубридже [2], учитывающей диэлектрическое насыщение растворителя при его взаимодействии с электролитом. Предельная электропроводность λ_0 , константа ассоциации K_a и дистанционный параметр R были определены, используя программу «cond» [3]. Полученные данные по константам ассоциации свидетельствует о том, что тетрафторборат тетраэтиламмония в пропиленкарбонате практически полностью диссоциирован, что связано с достаточно высоким значением диэлектрической проницаемости растворителя. Используя найденные значения λ_0 соли и литературные данные по предельной электропроводности иона тетраэтиламмония в пропиленкарбонате [4], рассчитаны значения предельной электропроводности тетрафторборат-иона, а также произведение Вальдена для ионов при температуре 25° С. Рассчитанный радиус Стокса иона тетраэтиламмония близок к значению кристаллографического радиуса, что свидетельствует о незначительной сольватации данного иона в ПК. Эффективный радиус иона BF_4^- меньше кристаллографического, что может быть связано с изменением радиуса движущегося иона вследствие изменения структуры растворителя вблизи иона, приводящее к несовпадению значений микро- и макровязкости. Таким образом, электростатические взаимодействия ион-ион и ион-растворитель в исследуемых растворах незначительны вследствие небольшой напряженности электрического поля вокруг ионов Et_4N^+ и BF_4^- .

1. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. V. 75. №2. P. 1128-1132.
2. Сафонова Л.П., Пацация Б.К. Деп. в ВИНТИ 22.05.91. № 2081-В-91. Иваново. 1991. 5 с.
3. Pethybridge A.D., Taba S.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 1. 1980. V. 76. P. 368-375.
4. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н.. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. - М.: Химия, 1989. 256 с.

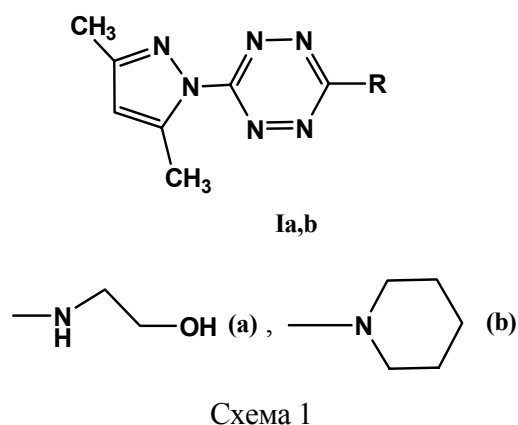
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ-ОКИСЛЕНИЯ 3-(3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-6-R-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОВ

**Черданцева Е.В.¹, Матерн А.И.¹, Булдакова Л.Ю.², Янченко М.Ю.²,
Ишметова Р.И.³, Русинов Г.Л.³**

¹Уральский государственный технический университет-УПИ
Россия, Екатеринбург, 620002, ул. Мира, 19, к-3, dev@mail.ustu.ru

²ИХТТ УрО РАН,
Россия, Екатеринбург, 620990, ул. Первомайская, 91

³ИОС им. И.Я. Постовского УрО РАН,
Россия, Екатеринбург, 620041, ГСП-147, ул. Академическая /С. Ковалевской, 22/ 20



Изучены кинетика и механизм электрохимического восстановления-окисления 3-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-6-R-1,2,4,5-тетразинов **1 a, b** на стеклоуглеродном электроде ($S=0.21 \text{ см}^2$) в водно-ацетонитрильных растворах (схема 1). Вольтамперограммы регистрировали на полярографе ПУ-1. Фон-электролит—смесь 0.5М водного раствора Na_2SO_4 и CH_3CN (4:1). Концентрации рабочих растворов солей металлов и тетразинов 10^{-3} моль/л.

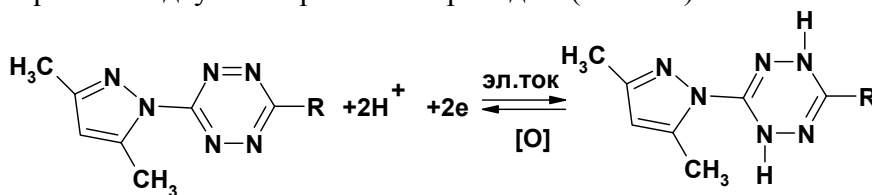
Электрохимические характеристики восстановления – окисления тетразинов **1 a-b** приведены в таблице.

Таблица.

Вольтамперные характеристики восстановления - окисления тетразина **1 a, b** ($\text{tz} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{tz}$, $\mu=1.2$, $\text{pH}=7.0\pm 0.1$, $t=25.0\pm 0.1^\circ\text{C}$, $D^{1/2} = (5.5\pm 0.7)\cdot 10^{-6}$).

$V_p, \text{ В/с}$	Экспериментальные данные				Расчетные данные					
	$E, \text{ В}$		$i, \text{ мкА}$		$\frac{\alpha}{\beta}$	$E_{\text{равн}}, \text{ В}$	$i_{\text{кат}}, \text{ мкА}$ необр.	$i_{\text{анод}}, \text{ мкА}$ необр.	$K_{\text{сп}} \cdot 10^{-10}, \text{ см/с}$	\bar{X}
	кат	анод	кат	анод						
1a										
0.020	-0.63	-0.35	58.0	30.0	0.23 ± 0.06	-0.59	58.1	30.4	(0.8 ± 0.1)	$\frac{0.27}{0.43}$
0.040	-0.70	-0.13	58.0	40.0	0.17 ± 0.07	-0.52	58.6	42.8		
0.060	-0.73	-0.25	74.0	40.0		-0.55	74.4	39.6		
1b										
0.020	-0.65	-0.38	88.0	38.0	0.18 ± 0.03	-0.53	86.6	37.4	(1.9 ± 0.2)	$\frac{0.32}{0.35}$
0.040	-0.70	-0.18	112.0	48.0	0.17 ± 0.04	-0.54	113.2	46.5		
0.060	-0.70	-0.05	98.0	44.0		-0.41	102.3	43.7		

Установлено, что тетразины **1 a, b** восстанавливаются и окисляются необратимо до дигидротетразина. с двухэлектронным переходом (схема 2).



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ТИТАНА BT1-0 И ТИТАНОВОГО СПЛАВА BT6 С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Черняева Е.Ю., Амирханова Н.А.

Уфимский государственный авиационный технический университет,
Россия, Уфа, 450000, ул. К. Маркса, 12, chernyaevaelen@mail.ru

Электрохимическая обработка металлов и сплавов основана на высокоскоростном анодном растворении при высоких плотностях тока, при малом межэлектродном зазоре и высокой скорости потока электролита.

В зоне обработки анода температура вследствие джоулева нагрева не превышает 50-60⁰С. Поэтому данный метод наиболее приемлем для получения деталей из металлов и сплавов из «объемных» наноструктурных материалов, в частности, ультрамелкозернистых материалов. Исходя из этого, актуальным является исследование высокоскоростного растворения УМЗ структур в сравнение с крупнозернистой.

Проводились поляризационные исследования на вращающемся дисковом электроде с использованием потенциостата ПИ-50-1.1, со скоростью развертки потенциала 50 мВ/сек. Измерения проводились относительно потенциала насыщенного хлорсеребряного электрода.

Сравнение поляризационных кривых для титана BT1-0 и титанового сплава BT6 в растворах на основе NaCl, KBr и NaNO₃, показали, что во всех электролитах сплавы с ультрамелкозернистой структурой начинают растворяться при более отрицательных значениях электродного потенциала и с более высокими скоростями по сравнению со сплавом с крупнозернистой структурой. Выявлено, что в растворе KBr титан BT1-0 растворяется в активной области, в растворе NaNO₃ — в области анодно-анионной активации, в растворе NaCl ионизация титана BT1-0 не происходит вплоть до 5 В. Сплав BT6, содержащий легирующие компоненты Al и V, ионизируется в области анодно-анионной активации в растворах KBr и NaCl. В растворах NaNO₃ ионизация сплава не происходит вплоть до 12 В.

Более высокие плотности тока сплавов с ультрамелкозернистой структурой можно объяснить тем, что ультрамелкозернистые материалы, полученные методом равноканального углового прессования, характеризуются высоконерасовесными границами зерен со специфической дефектной структурой, а также повышенной плотностью дислокаций внутри зерна. Пограничные участки, являющиеся местами скопления дислокаций и примесей, образуют так называемые «оксидные центры с повышенной потенциальной энергией». Ионы хлора и брома, адсорбируясь на поверхности по скоплению дислокаций (как по границам, так и внутри зерна), легко диффундируют, вытесняя кислород, и взаимодействуют с металлом, переводя его в ионном состоянии в раствор. Нитрат ионы менее подвижны и, адсорбируясь на этих же активных центрах, способствуют пассивации поверхности сплава.

Изучение влияния температуры на высокоскоростное анодное растворение титана BT1-0 и титанового сплава BT6 показало, что в активирующих электролитах ионизация сплавов с увеличением температуры, в большинстве случаев, происходит при более отрицательных потенциалах как для крупнозернистой, так и для ультрамелкозернистой структур. Ионизация сплавов с ультрамелкозернистой структурой, вследствие большого количества дефектов по границам зерен, происходит при более отрицательных потенциалах, чем для крупнозернистой структуры, как при низких, так и при высоких температурах.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ЛИТИЙ-ИОННОМ АККУМУЛЯТОРЕ

Чудинов Е.А, Кедринский И.А.

Сибирский государственный технологический университет,
Россия, Красноярск, 660049, пр. Мира, 82, *five_project@mail.ru*

Для идентификации процессов, протекающих на углеграфитовом электроде литий-ионного аккумулятора, авторами предложено использовать вариант метода кривых заряжения, представляющий собой прерывистый гальваностатический электролиз постоянными порциями электричества, что позволяет идентифицировать его как кулоностатическое титрование. Метод родственен кулоностатическому методу, но отличается многократным повторением инъекции заряда. Особенностью проведения электролиза является измерение после каждой порции электричества трёх потенциалов: E_n - потенциала в конце инъекции заряда, перед разрывом цепи, E_m - потенциала сразу после разрыва цепи и E_c - стационарного потенциала, устанавливающегося после завершения релаксационных процессов в системе «электрод – электролит». Кроме того, перед началом электролиза измерялся потенциал неполяризованного электрода E_{ox} .

Ближайшее рассмотрение результатов электролиза в классическом случае снятия кривых заряжения и в нашем случае обнаруживает принципиальное различие в имеющих место при этом явлениях. В классических экспериментах потенциал электрода после размыкания цепи определяется концентрацией хемосорбированных поверхностью электрода молекул водорода и/или кислорода, выделяющихся в ходе электролиза. Эта концентрация пропорциональна количеству пропущенного электричества. При этом степень заполнения поверхности электрода сорбированными частицами возрастает, что позволяет использовать уравнения сорбции и связать потенциал электрода с количеством пропущенного электричества (уравнение Фрумкина). Подчеркнём ещё раз, что потенциал электрода определяется продуктами реакции электролиза. В связи с этим информационную нагрузку несёт только E_c (в наших аббревиатурах) и потенциал электрода перед размыканием цепи, E_n , в этих экспериментах не измеряется.

В нашем случае определяющее потенциал вещество находится в растворе, электрод блокируется продуктами его восстановления, обладающими свойствами диэлектрика. В результате E_c остаётся постоянным до завершения полного блокирования поверхности, а поляризация электрода E_n растёт вследствие уменьшения площади поверхности электрода, доступной процессу электролиза. Таким образом, информационными являются оба потенциала.

Процесс восстановления компонентов электролита с последующим формированием фазы со свойствами изолятора по отношению к электронам и твёрдого электролита по отношению к ионам представляет собой типичную электрохимическую реакцию, осложнённую образованием новой фазы. Количественное рассмотрение этого процесса должно учитывать наличие на зарядной кривой $E_n - Q$ двух участков:

а) на первом участке происходит восстановление, например SO_2 , причём имеет место уменьшение площади электродной поверхности, обеспечивающей перенос электронов и рост, в связи с этим, поляризации электрода;

б) на втором участке возникают условия для протекания тока за счет транспортировки ионов лития в электрод с последующим распределением его по объёму электродной матрицы.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Чудинов Е.А., Кедринский И.А.

Сибирский государственный технологический университет,
Россия, Красноярск, 660049, пр. Мира, 82, *five_project@mail.ru*

Для изучения процесса электрохимического восстановления SO_2 авторами предложено использовать вариант метода кривых заряжения, названный авторами кулоностатическим титрованием и отличающийся измерением в ходе титрования электрода порциями электричества потенциалов под нагрузкой E_n , после снятия нагрузки E_m , и стационарный E_c . Показано, что получаемые этим методом кривые заряжения имеют два участка. Первый участок относится к электрохимическому восстановлению SO_2 с блокированием поверхности электрода слоем продуктов, обладающих свойствами диэлектрика и твёрдого электролита. На втором участке происходит интеркаляция иона лития в матрицу углеродного электрода. Выведено уравнение, связывающее потенциал электрода с количеством электричества, прошедшим в ходе электролиза, и учитывающее сокращение площади активной поверхности электрода в ходе покрытия его слоем продуктов. Показано соответствие экспериментальных данных этому уравнению. Найдено, что значение количества электричества, отвечающего точке перегиба на кривой $E_c - Q$, позволяет рассчитать площадь поверхности электрода. Знание этой величины позволило установить зависимость механизма электродного процесса восстановления SO_2 от плотности тока электролиза. При токе ниже $0,1 \text{ мкА/см}^2$ истинной поверхности замедленной стадией является перенос электрона, при более высоком токе - процесс димеризации радикалов.

Используя для рассмотрения заполнения поверхности новой фазой аналогию с сорбционными процессами, можно представить кинетику этого процесса как химическую реакцию. В нашем случае это будет необратимая реакция первого порядка. Примем за начальную концентрацию исходную площадь поверхности S_0 . В принципе правильнее говорить о концентрации вакантных мест на поверхности $S_0/S_{\text{ед}} = C$, где $S_{\text{ед}}$ – площадь поверхности, занимаемая одной молекулой при формировании поверхностного слоя. Однако общность рассуждений не изменится и при использовании S_0 . Тогда s - величина площади поверхности, занятой к моменту t , и $(S_0 - s) = S$ – текущее значение незаполненной поверхности.

Для случая необратимой (односторонней) реакции первого порядка имеем уравнение $dS/dt = k(S_0 - s)$ интегрирование которого даёт: $-\ln(S_0 - s) = kt + C$. При $s = 0$, когда $t = 0$, имеем $-\ln S_0 = C$ и $S_0/(S_0 - s) = e^{kt}$ и $kt = \ln[S_0/(S_0 - s)]$. Но $S_0 - s = S$. Тогда $S_0/S = e^{kt}$ и $S = S_0 e^{-kt}$.

Принимая то, что наиболее затруднённой стадией передачи электрона, перепишем уравнение Батлера-Фольмера для силы тока на данной площади электрода при больших поляризациях в виде $i = i_0 \exp(\alpha(E_0 - E_n) F/RT)$, где E_0 – начальный и E_n – текущий потенциал. Отсюда $S = i / (i_0 \exp(\alpha(E_0 - E_n) F/RT))$. Приравнявая значения для S , получаем: $S_0 \exp(-kt) = i / i_0 \exp(\alpha(E_0 - E_n) F/RT)$.

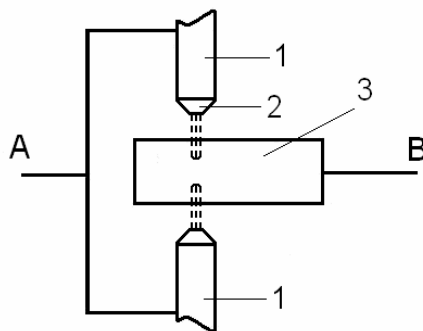
Логарифмируя, получаем: $\ln S_0 - kt = \ln i / i_0 + \alpha(E_0 - E_n) F/RT$, откуда следует, что зависимость $(E_0 - E_n)$ от t имеет линейный характер. Но t пропорционально $\ln(S_0/(S_0 - s))$ и должна существовать линейная зависимость в координатах $(E_0 - E_n) - \ln(S_0/(S_0 - s))$. Поскольку количество электричества Q отвечает доле покрытия поверхности, то в эксперименте надо ожидать для первого участка зарядной кривой наличие линейной зависимости $(E_0 - E_n) - (\ln(Q_0/(Q_0 - Q)))$.

МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ МАТЕРИАЛОВ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОКАНАЛЬНОГО РАЗРЯДА МЕЖДУ ДВУМЯ СТРУЯМИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Шакирова Э.Ф., Гайсин Ал.Ф., Мустафин Т.Б.

Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева
Россия, Казань, ул. К. Маркса, 10

Предлагаемый процесс локального удаления металла с помощью многоканального разряда, горящего между струями электролита и обрабатываемой деталью, использован для удаления заусенцев с кромки изделия, очистки и полировки внутренних поверхностей деталей (трубок), прошивки отверстий в металле, резки и сварки металла, а также маркировки деталей. Структурная схема процесса представлена на рис.1. Струя электролита (рис.1) под давлением $P_3 = 3 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^4$ Па подается через сопло 1 внутреннего диаметра d на обрабатываемый участок детали 3. Kontakтами источника питания являются обозначения А и В. Для исключения короткого замыкания сопло закрыто диэлектрическим наконечником 2.



Используя плотности тока $j = 10 - 30$ А/м², увеличивая время обработки, можно прошивать отверстия в различных материалах. В таблице приведены некоторые результаты процесса прошивки отверстий в металлах разрядом с жидким катодом из 10% раствора NaCl.

Таблица.
Результаты процесса прошивки отверстий в изделиях.

Материал детали	Средний диаметр отверстий, мм	Толщина детали, мм	Ток разряда, А	Время обработки, мин
Медь М1	1	1	1	2
Медь М1	2	5	2	9
Ст. 20	3	4	1	18
Титана 48Т2	3	4	2	12,5
Титана 48Т2	2	5	1	25

Увеличение плотности тока, т. е. разрядного тока при неизменном диаметре d наконечника, уменьшает длительность процесса прошивки отверстия. Однако этим путем можно сократить время только до некоторой величины, поскольку при дальнейшем росте тока разряд гаснет, и процесс обработки переходит в режим электрохимической обработки (ЭХО) – режим электролиза. В режиме ЭХО из-за резкого увеличения плотности тока электролит быстро греется, время обработки также увеличивается, а потребляемая от сети мощность резко растет. При ЭХО необходимо обеспечить полное или частичное исключение побочных химических реакций, анодное растворение металла только в зоне обработки, т.е. наличие высоких локализирующих свойств; протекание на всех участках обрабатываемых поверхностей заготовки электрического тока расчетного значения. Естественно, электролитов такого универсального назначения не существует. Поэтому приходится применять компромиссное решение в зависимости от используемой операции ЭХО, природы материала и т. д.

РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИЙ БЕЗМЕМБРАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ

Шалимов Ю.Н.^{1,2}, Романов М.С.²

¹Воронежский государственный технический университет,
Россия, Воронеж, 394026, ул. Московский пр., 14

²ФГУП НКТБ «Феррит»,

Россия, Воронеж, 364066, ул. Московский пр., 179/4, *shalimov yn@mail.ru*

В настоящее время электрохимические газогенераторы широко применяются в различных отраслях науки и техники. Однако, серьезной проблемой в создании подобных реакторов является сложность регулирования их теплового режима. Работая на максимальной мощности, электрохимический газогенератор довольно быстро переходит в режим термокинетической неустойчивости, отчего снижается производительность, экономичность и надежность.

При практической реализации и математическом описании процессов газогенерации постоянно возникает необходимость учета тепловых эффектов. Мы установили, что причин возникновения тепловых эффектов на электродах может быть несколько. Джоулевы теплоты, теплоты Пельтье, теплоты молизации газов, теплоты гидратации и дегидратации – это целый ряд компонентов, которые определяют общий температурный эффект.

Улучшение токораспределения в электролитах и стабилизация теплового режима электрохимического газогенератора осуществляется при помощи импульсного режима питания электродных систем.

Структурная схема варианта разработанной конструкции установки с разделением анодного и катодного пространств и использованием трубчатых электродов, изготовленных по специальной технологии, представлена на рис. 1.

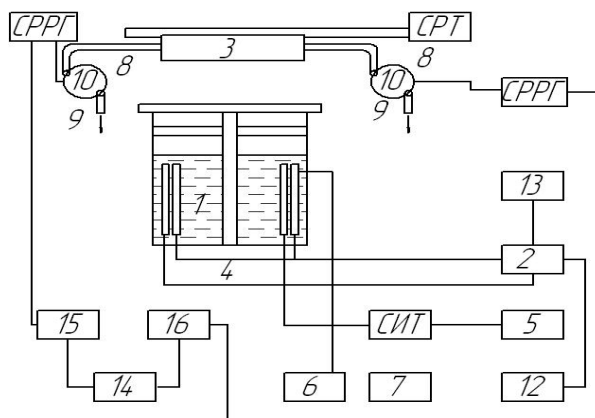


Рис. 1. Структурная схема установки физической модели реактора:

1 – реактор; 2 – источник импульсного тока; 3 – холодильник; 4 – термометр сопротивления; 5 – электронный самописец; 6 – коммутатор; 7, 14 – электронный потенциометры; 8, 9 – датчики входа и выхода; 10, 11 – датчики расхода водорода и кислорода; 12 – источник постоянного тока; 13 – синхрогенератор; 15, 16 – интеграторы; СРТ – система регистрации отбираемой теплоты; СРРГ – схема регистрации расхода газов; СИТ – схема измерения температуры электрода.

Электрохимические газогенераторы топлива и окислителя, электродные системы которых работают в импульсных режимах, оказываются в эксплуатации более надежными, экономичными и долговечными.

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ВИТАМИНА С И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ

Шаповал Г.С., Кругляк О.С., Нестюк Н.В.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
Национальной академии наук Украины,
Украина, Киев, 02660, ул. Мурманская, 1, *radical@list.ru*

Определение активности известных и потенциальных антиоксидантов является актуальной и важной задачей [1]. Электрохимические методы являются достаточно информативными и прогрессивными для определения антиоксидантной активности, особенно те из них, в которых используют для получения информации процесс взаимодействия антиоксидантов с активными формами кислорода [2].

Особый интерес представляет определение суммарной антиоксидантной активности биологически активных веществ, известных и потенциальных антиоксидантов, так как в организме, как правило, они оказывают совместное действие.

В работе представлен разработанный нами [3] и использованный для определения суммарной антиоксидантной активности аскорбиновой кислоты и серосодержащих аминокислот – цистеина, ацетилцистеина и метионина, а также трипептида глутатиона, метод импульсной дифференциальной вольтамперометрии. Метод позволяет при определенной скорости развертки по потенциалу и скважности импульса на медном электроде в 0,1 М водном NaCl наблюдать одновременно волны двухэлектронного восстановления кислорода, перекиси водорода и одноэлектронного восстановления гидроксильных радикалов. По влиянию биологически активных веществ на морфологию этих вольтамперных кривых можно судить об относительной антиокислительной и антирадикальной активности исследуемых соединений, а также о возможности их комплексообразования с растворенным кислородом.

В работе установлено снижение высоты пиков волн интермедиатов восстановления кислорода в присутствии исследуемых веществ и сделано заключение о взаимодействии последних с гидроксильными радикалами и перекисью водорода, что свидетельствует об их антирадикальной и антиокислительной активности. На основании катодного сдвига потенциала восстановления молекулярного кислорода под влиянием исследуемых веществ сделано заключение об их комплексообразовании с кислородом.

Определены ряды относительной величины индивидуальной антиокислительной и антирадикальной активности биологически активных веществ и аскорбиновой кислоты, а также антиоксидантная активность этих веществ при совместном присутствии.

Обнаружен синергетический эффект суммарного действия исследуемых биологически активных веществ и аскорбиновой кислоты, который согласуется с исследованиями совместного действия этих соединений в биологических системах.

1. Хасанов В.В., Рыжова Г.Л., Мальцева Е.В. // Химия растительного сырья. 2004. №3. С. 63-75.
2. Korotkova E.I., Avramchik O.A., Angelov T.M., Karbainov Y.A. // Electrochim. Acta. 2005. V. 51. №2. P. 324-332.
3. Громова В.Ф., Шаповал Г.С., Миронюк И.Е. // Журнал общей химии. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 828-831.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И КОБАЛЬТА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Шарлай Е.В., Рябухин А.Г.

Южно-Уральский государственный университет,
Россия, Челябинск, 454080, пр. им. В.И. Ленина, 76, sharlayev@rambler.ru

Как известно, аморфное состояние твердого тела характеризуется отсутствием кристаллической анизотропии, энергетически разнородных дефектов типа дислокаций, вакансий, двойникования и т.д., что приводит к значительному отличию механических, физических и химических свойств подобных объектов от обычных кристаллических тел. Особенности структуры аморфных сплавов (металлических стекол), вернее, ее почти полное отсутствие, обеспечивает уникальность их коррозионного и, в частности, электрохимического поведения.

В данной работе было исследовано электрохимическое поведение металлических стекол нескольких марок (7421, 2нср, 20нср, 5бдср, 71кнср, 84кхср) в 4 М КОН. Образцы аморфной ленты были получены на Ашинском металлургическом заводе.

Для исследования электрохимического поведения сплавов в щелочи применялась трехэлектродная ячейка прижимного типа. Площадь рабочей поверхности исследуемых образцов составляла 21,6 мм². Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – цилиндрический пористый никелевый электрод с эквивалентной площадью 1,4·10⁴ см². Подготовка рабочей поверхности образцов состояла в обезжиривании и последующем просушивании.

Потенциодинамический режим обеспечивался потенциостатом ПИ-50-1 (погрешность регулирования потенциала ±0,5 мВ) и программатором ПР-8. Опыты проводились при комнатной температуре, а для марок 71кнср и 84кхср – в интервале температур 20...70 С. Деаэрирование перед опытом не производилось.

У всех исследованных сплавов на основе железа $\varphi_{см}$ лежит в области -0,9...-1 В (по НВЭ), тогда как у сплавов на основе кобальта он гораздо положительнее (для 71 кнср $\varphi_{см} \approx -0,6$ В, а для 84 кхср $\varphi_{см} \approx 0,2$ В (по НВЭ)), что свидетельствует более высокой пассивируемости сплавов на основе кобальта. Причем, с увеличением содержания кобальтовой основы, сплав становится менее электроактивным.

Сравнение всех шести исследованных сплавов показало, что наиболее электроактивен среди них аморфный сплав 5бдср, имеющий значительную анодную активную область растворения и соответствующую катодную. По коррозионной стойкости сплавы можно разместить в следующий ряд: 84кхср > 71кнср > 20нср > 7421 > 2нср > 5бдср. В целом, аморфные сплавы на основе кобальта превосходят по коррозионной стойкости сплавы на основе железа. Среди легирующих элементов наибольшее положительное влияние на коррозионную стойкость оказывают добавки фосфора, никеля и хрома. Отрицательно сказывается на стойкости сплавов добавка ниобия в отсутствие таких элементов как хром и титан, а также наличие марганца.

Для каждого сплава предложены схемы анодных процессов, с учетом их необратимости рассчитано число электронов, участвующих в реакциях, сделан вывод о механизме образования продуктов при потенциалах анодных пиков, выведены температурные зависимости координат анодных максимумов вольтамперограмм.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КЭП ЦИНК – КОЛЛОИДНЫЙ ГРАФИТ В РЕВЕРСИВНОМ РЕЖИМЕ

Шевченко Т.Ю., Соловьева Н.Д., Краснов В.В., Попова Н.Е.

Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовский государственный технический университет

Россия, Энгельс, Саратовская обл., пл. Свободы, 17, tep@techn.sstu.ru

Интерес к применению токов для электроосаждения металлов и для обработки поверхности, отличных от постоянного, вызван широкими возможностями, которые при этом открываются для управления структурой, свойствами и качеством осадков [1]. Применение нестационарного электролиза позволяет получить равномерное распределение металла по поверхности изделия, уменьшить или исключить в составе электролита ПАВ, снизить наводороживание покрытия и материала основы, интенсифицировать технологический процесс. Электроосаждение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из перспективных направлений гальванотехники, так как обеспечивает повышение срока службы, коррозионной стойкости изделий [2]. Использованию нестационарного тока применительно к КЭП в литературе уделяется мало внимания.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния реверсивного режима электролиза на коррозионную стойкость композиционных электрохимических покрытий цинк – коллоидный графит.

Электроосаждение КЭП проводилось на стальную основу (сталь 45) из кислого электролита цинкования состава: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 310 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - 75 г/л, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ - 30 г/л при t 25° С. Добавка коллоидного графита ($C_{\text{колл}}$) вводилась в виде дисперсии в количестве 0,5 - 5 мл/л. Катодные плотности тока изменялись от 2,5 до 4 А/дм². При использовании реверсивного режима анодная плотность тока составляла 1 А/дм². Соотношение $t_k/t_a = 20/1$ секунд. Поляризация осуществлялась с помощью потенциостата IPC-Pro. Толщина наносимого покрытия составляла 15 мкм.

Сравнительный анализ покрытий, полученных при стационарном и нестационарном режимах, показал, что использование реверсивного тока при осаждении КЭП позволяет повысить равномерность покрытия, уменьшить размер зерна металлической матрицы.

Анализ коррозионной стойкости электроосаждаемых покрытий путем снятия на них потенциодинамических кривых в 3% растворе NaCl при скорости развертки потенциала 4 мВ/с показал, что КЭП на основе цинка, полученные путем нестационарного электролиза, имеют в 1,5 раза большую защитную способность, чем цинковое покрытие.

В результате проведенных исследований было установлено, что оптимальной концентрацией коллоидного графита в растворе электролитов является 2 мл/л. При данной концентрации $C_{\text{колл}}$ и использовании реверсивного тока получаемые покрытия более равномерны и обладают большей защитной способностью.

Таким образом, импульсные режимы электролиза открывают еще более широкие перспективы управления электродными процессами при электроосаждении металлов и КЭП.

1. Гамбург Ю.Д. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2003. №4. С. 60-65.

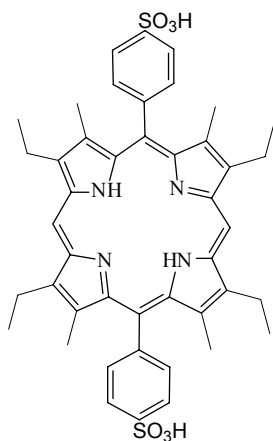
2. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. – М.: Химия, 1977. 270 с.

СПЕКТРОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА pH-ОТКЛИКА ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ, ДОПИРОВАННОЙ ПОРФИРИНОМ

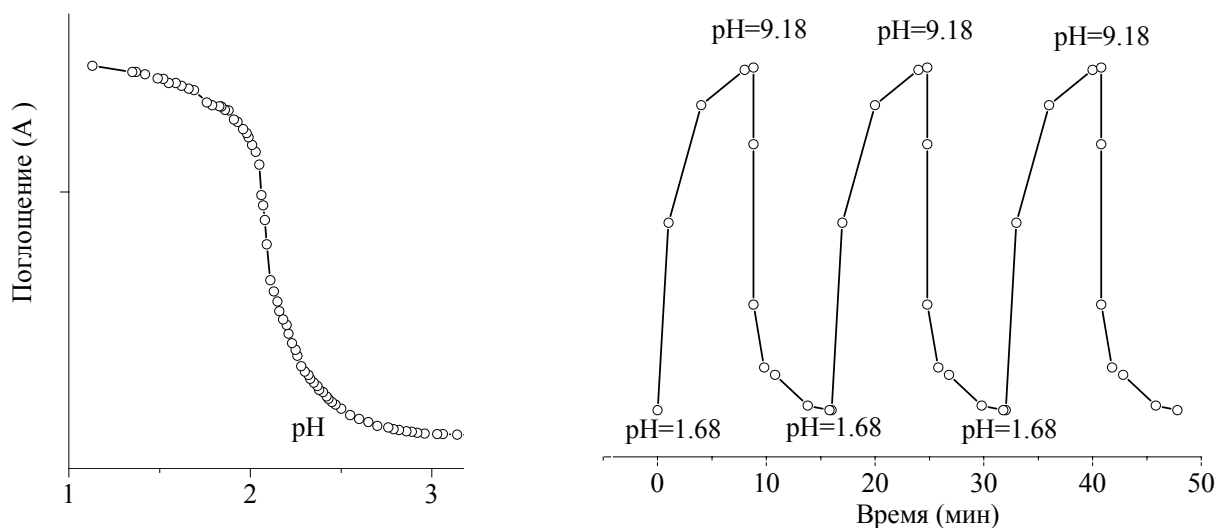
Шейнин В.Б.¹, Агеева Т.А.², Семейкин А.С.², Койфман О.И.²

¹ Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1

² Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, vbs@isc-ras.ru



Спектропотенциометрическим методом исследован оптический pH-отклик размерноselectивной протонпроводящей ацетатцеллюлозной пленки допированной 5-(4-сульфотенил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтил-21Н,23Н-порфином (в качестве pH-чувствительного компонента и преобразователя химического сигнала в оптический) модифицированной хитозаном. Хитозан взаимодействует с обоими компонентами, и позволяет управлять структурой и гидрофильностью полимерной матрицы, а также состоянием порфирина в результате связывания сульфатных групп протонированными аниногруппами полиэлектролита. Показано, что пленка обладает свойствами pH-сенсорного материала, который характеризуется достаточно быстрым, обратимым и пропорциональным оптическим откликом на изменение активности ионов водорода водных растворов в интервале pH 1.5 - 2.5.



Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров» и гранта РФФИ 09-03-97530-р_центр_а.

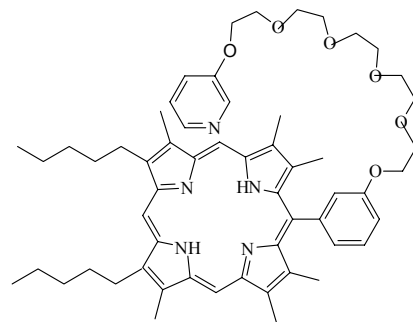
СПЕКТРОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ pH-ЗАВИСИМОЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ ПОРФИРИНА-СКОРПИОНА

Шейнин В.Б.¹, Раткова Е.Л.², Семейкин А.С.², Любимова Т.В.²

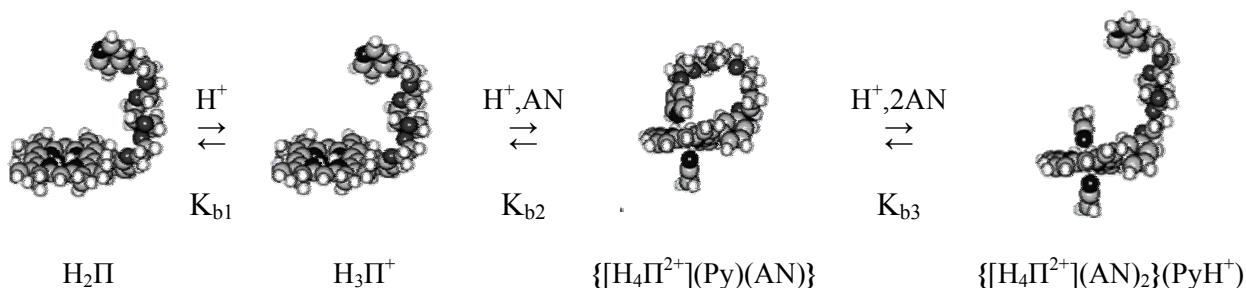
¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН,
Россия, Иваново, 150045, ул. Академическая, 1

²Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, vbs@isc-ras.ru

Порфирины представляют собой перспективные строительные блоки для создания разнообразных супрамолекулярных хромофорных систем, которые сейчас активно исследуются как биомиметические модели и молекулярные устройства различного назначения. Концепция pH-управляемой молекулярной самоорганизации была реализована на базе порфириновой платформы в молекуле-«скорпионе» (H₂P), снабженной гибким полиэтиленоксидным хвостом с концевым пиридилом.



В результате спектропотенциометрического исследования [1] системы H₂P-НСlO₄-ацетонитрил, были обнаружены три обратимые ступени протонирования H₂P (см. рисунок). Два первых протона последовательно присоединяются к внутрициклическим атомам азота порфириновой платформы. Присоединение второго протона запускает самосборку внутримолекулярного комплекса с хвостовым пиридилом и одной молекулой ацетонитрила {[H₄P²⁺](Py)(AN)}. Третий протон присоединяется к атому азота хвостового пиридила, в результате чего внутримолекулярный комплекс разрушается и образуется трикатион {[H₄P²⁺](AN)₂}(PyH⁺). Измеренные значения lgK_{b1}, lgK_{b2} и lgK_{b3} составили 13.28 ± 0.01, 10.60 ± 0.06 и 8.65 ± 0.02, соответственно.



При изменении pH ацетонитрильного раствора молекула-«скорпион» машет хвостом !
(AN-молекула ацетонитрила).

1. Sheinin V.B., Semeikin A.S., Ratkova E.L., Lubimova T.V. // *Macroheterocycles*. 2009. V. 2. P. 168-171.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 09-03-97530-р_центр_а.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРДИАКРИЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ ЭТИЛЕНКАРБОНАТА

Шестаков А.Ф., Тулибаева Г.З., Хатмуллина К.Г., Ярмоленко О.В.

Институт проблем химической физики РАН,
Россия, Московская обл., Черноголовка, 142432, пр. акад. Семенова, 1, *a.s@icp.ac.ru*

Получены полимерные электролиты (ПЭ) на основе полиэфирдиакрилата (ПЭДА), соли LiClO_4 и этиленкарбоната (ЭК). Исследована их удельная проводимость ($\sigma_{\text{уд}}$). Найдена экстремальная зависимость значения $\sigma_{\text{уд}}$ при введении ЭК, которая сначала падает на порядок величины по сравнению с исходной системой, а начиная с соотношения $\text{Li}^+:\text{ЭК}$ (1:3) $\sigma_{\text{уд}}$ увеличивается и возрастает на 3 порядка при $\text{Li}^+:\text{ЭК}$ (1:6).

Для понимания необычного влияния добавки ЭК на проводимость системы ПЭДА– LiClO_4 –ЭК было проведено квантово-химическое изучение методом функционала плотности РВЕ энергии строения смешанных комплексов Li^+ с ЭК и донорными группами (карбонильными и эфирными) полимерной цепи. При этом цепь ПЭДА моделировалась олигомером $\text{H}-((\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O})_n-\text{CH}_3$, $n \leq 4$.

Таблица 1.
Проводимость ПЭ при различном соотношении $\text{Li}^+:\text{ЭК}$ при 20°C.

$\text{Li}^+:\text{ЭК}$ в ПЭ	$\sigma_{\text{уд}}$, См/см
1:0	4.2×10^{-7}
1.5:1	5.2×10^{-8}
1:2.0	1.4×10^{-7}
1:3.4	3.9×10^{-6}
1:4.7	9.4×10^{-6}
1:5.8	1.3×10^{-4}
1:7.4	1.9×10^{-4}
1:9.0	7.1×10^{-4}

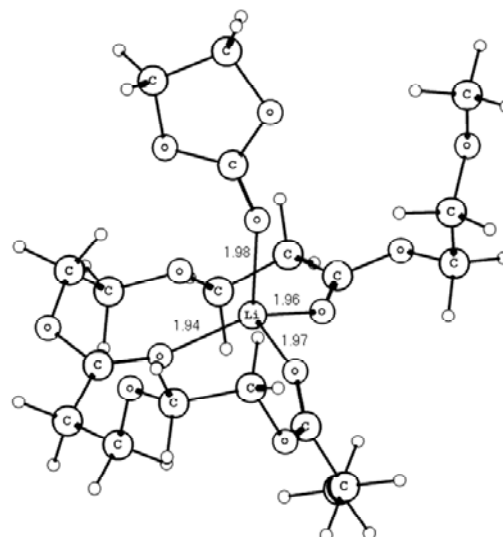


Рис.1. Комплекс Li^+ с 1 молекулой ЭК и 3-мя звеньями ПЭДА.

Было найдено, что при большом содержании ЭК (3-4 молекулы на 1 ион Li^+ и выше) образуются структуры с координационным числом Li^+ 5 и 6 с бидентантной координацией полимерной цепи. Однако эти структуры нестабильны относительно перехода Li^+ в сольватную оболочку из молекул ЭК.

При малом содержании ЭК (1-2 молекулы на 1 ион Li^+) возникает более прочное связывание иона лития с полимерной матрицей за счет увеличения степеней свободы ЭК лиганда. Это видно из сокращения расстояний $\text{Li}-\text{O}$ с полимерной матрицей на 0,02-0,04 Å в комплексе $\text{H}-((\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O})_3\text{CH}_3-\text{Li}^+-\text{ЭК}$ (см. рис. 1) по сравнению с комплексом $\text{H}-((\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O})_4\text{CH}_3-\text{Li}^+$.

Вычисленные константы ЯМР для всех типов смешанных комплексов сопоставимы с имеющимися экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №10-03-00862.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА КОБАЛЬТ-НИКЕЛЬ ИЗ ОКСАЛАТНЫХ РАСТВОРОВ

Шеханов Р.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, shekhanov@mail.ru

В ходе исследований были изучены семь электролитов для нанесения сплава кобальт-никель, причем пять из них содержали добавку щавелевокислого аммония. В первых трех электролитах концентрация никеля и кобальта была одинаковой, концентрация оксалата аммония в первом электролите превышала концентрацию этой же добавки во 2-ом, 3-ем электролитах в 1,5 раза. Второй и третий составы электролитов отличались друг от друга разной добавкой для регулирования pH электролита: уксуснокислый натрий и борная кислота. В четвертом электролите концентрация кобальта была увеличена в 6,75 раз по сравнению с 1, 2, 3 электролитами, а никеля в 5,75 раз. В 5-ом электролите концентрация кобальта была увеличена в 2,7 раза, а концентрация никеля уменьшена в 4 раза. Шестой электролит отличался от 5-го добавкой щавелевокислого аммония такой же концентрации, как во 2-ом, 3-ем электролитах. Седьмой электролит отличался от предыдущего только буферной добавкой, борная кислота здесь была заменена уксуснокислым натрием. Покрытия осаждали на медные образцы при плотности тока 0,5; 1; 3 А/дм², при этом определяли рассеивающую способность (РС), с помощью угловой ячейки Хулла и выход по току (ВТ) электролитов при толщине покрытия 6 мкм.

Из 1-го электролита процентное соотношение компонентов сплава, установленное потенциометрическим методом: Со – 54,6%, Ni – 45,4%. РС – 38%. Получена зависимость микротвердости от плотности тока 5700; 6600; 8250 МПа при плотностях тока 0,5; 1; 3 А/дм² соответственно. Определен выход по току, %, при 0,5; 1; 3 А/дм² 72, 68, 50. Со – 56,4%, Ni – 43,6 %. РС – 39%. Микротвердость 6800; 7300; 8200 МПа при плотностях тока 0,5; 1; 3 А/дм² соответственно. ВТ, %: 62, 58, 40. Для 3-го электролита Со – 68,41%, Ni – 31,6 %. РС 40%. Микротвердость 6700; 5000; 5500 МПа. ВТ, %: 73, 58, 52. Для 4-го электролита Со – 75,8%, Ni – 24,2 %. РС 58%. Микротвердость 4200; 5600; 8000 МПа. ВТ, %: 95, 92, 72. Для 5-го электролита Со – 65,04%, Ni – 34,96 %. РС 35%. Микротвердость 5700; 5400; 6100 МПа. ВТ, %: 97, 95, 90. Для 6-го электролита Со – 67,8%, Ni – 32,2 %. РС 42%. Микротвердость 8650; 8250; 8800 МПа. ВТ, %: 50, 38, 36. Для 7-го электролита Со – 64,4%, Ni – 35,6 %. РС – 29%. Микротвердость 7650; 7650; 8200 МПа. ВТ, %: 80, 70, 67. При плотности тока 2 А/дм², катодная поляризация из электролита № 1 составляет 0,926 В, из электролита №2 — 1,049 В, из электролита №3 — 0,962 В, из электролита №4 — 0,723 В, из электролита №5 — 0,802 В, из электролита №6 — 0,948 В, из электролита №7 — 0,931 В. Наибольшей катодной поляризацией обладают электролиты №: 1, 2, 3, 6, 7, т. к. в данных электролитах присутствует комплексообразующая добавка – щавелевокислый аммоний. Наивысшее значение выхода тока при 1 А/дм² наблюдается в электролитах №4, 5, 7. Этим электролитам можно рекомендовать интервал рабочих плотностей тока от 0,5 до 3 А/дм², при использовании больших значений плотностей тока может наблюдаться ухудшение внешнего вида покрытий и образование пригаров. Исследование состава сплава от плотности тока и от толщины покрытия, показало, что повышение плотности тока сопровождается снижением Со в сплаве, а с увеличением толщины покрытия практически не изменяется его состав.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО ИЗ КОМПЛЕКСНОГО ОКСАЛАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Торопов И.В., Юдина Т.Ф., Калинин А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, shekhanov@mail.ru

Вследствие высокой катодной поляризации и незначительного перенапряжения водорода процесс электроосаждения никеля, как и других металлов группы железа, весьма чувствителен даже к небольшим изменениям кислотности. В никелевых электролитах изменение величины pH на одну единицу может вызвать изменение выхода по току на десятки процентов. Чтобы предупредить резкие колебания концентрации ионов водорода, в никелевые электролиты вводят буферные соединения, чаще всего борную кислоту. В свою очередь pH никелевого электролита сильно влияет на структуру и механические свойства осадков. При содержании 1,2 г/л железа никелевые покрытия, полученные из сульфатных растворов, начинают растрескиваться уже при достижении толщины в 0,005-0,01 мм.

Покрытия сплавом никель-железо используются в радиоэлектронной промышленности в качестве магнитомягких материалов. Для нанесения этих сплавов обычно используют кислые электролиты, обладающие относительно низкой рассеивающей способностью и недостаточной стабильностью из-за окисления солей железа (II). Нами показано, что использование оксалатных комплексов железа предотвращает нестабильность электролитов железнения. Для электроосаждения сплава никель-железо типа пермаллоя нами предложен электролит следующего состава (г/л): $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -1, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -10, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -50, H_3BO_3 -20, органическая добавка – 0,3. pH - 6.2. Температура 18-25° С, катодная плотность тока 0,5-10 А/дм². Содержание железа в покрытии порядка 20-30%. Покрытия получались хорошего качества, и растрескивания не наблюдалось.

Равновесные концентрации частиц в растворе рассчитывали при помощи программы RRSU. Константы устойчивости оксалатных комплексов, приведенные в справочной литературе при ионной силе 0,5, затем были пересчитаны на нулевую ионную силу с помощью уравнения Дэвис, а затем на более высокие ионные силы по уравнению Васильева.

Анализируя результаты расчета ионных равновесий, можно сделать вывод, что железо (II) и никель (II) при значениях pH от 1,5 до 4 находится в растворе в основном в виде частиц FeC_2O_4 и NiC_2O_4 , которые представляют собой осадок, что обуславливает нестабильность оксалатных комплексных растворов в этом интервале pH ($\text{PP}(\text{FeC}_2\text{O}_4)=2 \cdot 10^{-7}$, $\text{PP}(\text{NiC}_2\text{O}_4)=4 \cdot 10^{-10}$). В более кислых растворах доля частиц FeC_2O_4 и NiC_2O_4 постепенно убывает и возрастает количество ионов - Fe^{2+} и Ni^{2+} . С ростом pH возрастает доля высококоординированных растворимых комплексов железа (II) и никеля (II). Начиная с pH= 8 возрастает количество частиц $\text{Fe}(\text{OH})_2$, которые могут выпадать в осадок ($\text{PP}=1 \cdot 10^{-15}$), и нарушать стабильность электролита. При том же значении pH образуются растворимые аммиачные комплексы никеля (II) и раствор электролита продолжает оставаться стабильным.

Таким образом, стабильность раствора ограничивается условиями образования высококоординированных комплексов железа (область стабильности 1-10 г/л $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH - 3÷8). Эксперименты подтверждают указанный вывод.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ

Шеханов Р.Ф., Румянцева К.Е., Догадкина Е.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 153000, пр. Ф. Энгельса, 7, *shekhanov@mail.ru*

В ходе исследований были изучены различные электролиты для нанесения сплава цинк-никель, с различными неорганическими и органическими добавками. В первую очередь, после стабильности электролита, оценивались механические свойства и коррозионные свойства покрытий. Лучшими с точки зрения эксплуатационных свойств растворов электролитов цинкования (выход по току, рассеивающая способность) были признаны цинкаты растворы. Однако использование в качестве легирующего компонента – никеля – оказалось проблематичным, ввиду нестабильности раствора, вызванного гидратообразованием никеля. Были опробованы сульфатные и хлористые цинк содержащие растворы с добавками пирофосфата калия, щавелевокислого аммония и сульфаминовокислого никеля. Наибольшие значения величин поляризации и рассеивающей способности оказались у электролитов с добавкой щавелевокислого аммония и сульфаминовокислого никеля.

Рассеивающая способность электролитов была определена в ячейке Херинга-Блюма. Для хлористого электролита 15-20%, пирофосфатного электролита она составила 20-25%, для сульфаматного около 30%, для оксалатного около 50%. Выход по току при катодной плотности тока 1 А/дм^2 составил для оксалатного электролита 52%, для пирофосфатного и хлористого 95%, сульфаматного 97%.

Методом атомно-абсорбционного анализа установлено, что при электроосаждении при катодной плотности тока 1 А/дм^2 из пирофосфатного электролита осадки содержат 14-16% никеля, из предложенного нами хлористого с комплексообразующими добавками - 7-9%. С ростом катодной плотности тока в интервале $1-5 \text{ А/дм}^2$ для пирофосфатного электролита количество никеля в осадке увеличивается до 36%, из хлористого электролита - до 25%, из сульфаматного электролита существенного изменения состава сплава не происходит – 14-18%.

Известно, что увеличение поляризации ведет к соответствующему измельчению структуры осадка. В то же время, чем меньше размер зерна, тем больше его твердость. Как следствие, по микротвердости цинк-никелевые покрытия превосходят цинковые. Вероятно, это связано с особенностями структуры сплава Zn-Ni - при образовании твердых растворов и интерметаллических соединений, как это характерно и для металлургических сплавов, микротвердость возрастает из-за большого числа дефектов в структуре сплава. Самая высокая микротвердость была получена из электролитов с добавкой щавелевокислого аммония (6000-6500 МПа). Для пирофосфатного электролита она составила около 5000 МПа, а для сульфаматного электролита (4000-4500 МПа).

Методом построения коррозионных диаграмм и определения тока коррозии пары покрытие – железо установлено, что коррозионная стойкость цинк-никелевых покрытий в 10-15 раз превышает коррозионную стойкость цинковых.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о том, что существует принципиальная возможность получения цинк-никелевых покрытий с лучшими физико-механическими и антикоррозионными свойствами по сравнению с цинковыми.

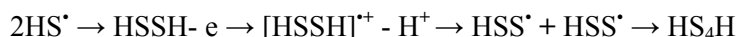
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОЙ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ

**Шинкарь Е.В., Охлобыстина А.В., Охлобыстин А.О.,
Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.**

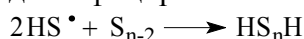
Астраханский государственный технический университет,
Россия, Астрахань, 414025, ул. Татищева, 16, berberova@astu.org

В последнее время область нанотехнологии обеспечивает развитие перспективных направлений в различных сферах человеческой деятельности. Известно, что наночастицы придают веществам и материалам принципиально новые свойства и обуславливают их новое поведение. «Размерный эффект» проявляется в изменении электронного строения, структуры, проводимости, реакционной способности, механических и физико-химических показателей веществ.

В работе представлены результаты исследования реакций электрохимически активированных молекул H_2S , RSH ($R=n-Alk$) и H_2S_n с органическими соединениями, приводящих в качестве параллельного протекающего процесса к получению наноразмерных частиц серы, широко используемой в производстве полимерных материалов. Электрохимическая активация сероводорода, тиолов и сульфонов до катион-радикалов и их последующая фрагментация с отрывом протона способствуют генерированию тиольных и полисульфидных радикалов:

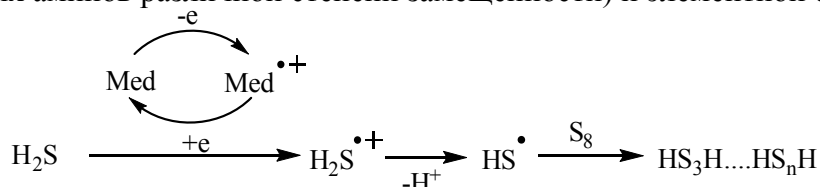


В условиях электролиза H_2S , RSH ($R=-i-C_3H_8$, $-C_4H_9$, $-C_6H_{13}$) и H_2S_n с органическими соединениями (ароматическими, непредельными и гетероциклическими) наряду с серопроизводными исходных субстратов получены высшие сульфаны ($n>8$) и сера, идентифицированная методом РФА:



Для снижения энергозатрат при формировании наносистем на основе серы были использованы основания Льюиса (триметил-, триэтиламин). Основной реагент способствует генерации из молекулы H_2S тиолат-аниона, электрохимическое окисление которого до тиольного радикала протекает при потенциале на 1,46 В ниже, чем сероводорода.

Предложен также новый способ получения наноразмерных частиц серы при электрохимическом окислении H_2S в присутствии органических электромедиаторов (ароматических аминов различной степени замещенности) и элементной серы:



Сера, образующаяся при деструкции полисульфанов, образует наноразмерные ассоциаты (до 100 нм). Разработанный метод электросинтеза серы с участием серосодержащих молекул позволяет регулировать длину сульфидной цепи, а, следовательно, размерность образующихся наноразмерных ассоциатов серы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 09-03-00677а, грант № 09-03-12122-офи-м), грант Президента РФ для поддержки молодых ученых МК 3044.2009.3

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Шипунов Б.П., Ворошилова Т.Ю., Стась И.Е.

Алтайский государственный университет,
Россия, Барнаул, пр. Ленина 61, sbp@mc.asu.ru

Процесс выделения водорода, в том числе на ртутном электроде, относится к классике электрохимических объектов исследования. Высокое перенапряжение выделения водорода из водных солевых растворов описывалось многими исследователями. Именно поэтому ртутный и ртутнопленочный электрод продолжают использовать в вольтамперометрических исследованиях и анализе. Поскольку в этих методах происходит совместное выделение металла и водорода, представлялось интересным определить вклад тока выделения водорода и его зависимость от состава раствора. Особое внимание было уделено чистоте используемой ртути и растворов. Контроль проводился методом инверсионной вольтамперометрии. Ртутный электрод представлял утопленную каплю ртути, контакт к которой осуществлялся с помощью спектрально чистого угольного стержня. Используемая ртуть была предварительно очищена вакуумной дистилляцией и дополнительно очищалась выдержкой в растворе нитрата натрия при потенциале + 1,2 В для удаления примесей. Растворенный кислород предварительно отдувался очищенным азотом. Измерения проводились без перемешивания по «рубашкой» азота. Исследования проводились в растворах хлорида цезия и хлорида натрия концентрацией от 0,1 до 0,001 М. Состав раствора был выбран исходя из существенной разницы в размерах катионов и их склонности к гидратации. Поляризационные кривые измерялись в потенциостатическом режиме по общеизвестной методике и строились в координатах $E - \lg I$. По наклону линейного участка определялся коэффициент переноса для реакции разряда ионов водорода.

Анализ полученных поляризационных кривых выявил два участка существенно отличающихся по величине наклона. Излом наблюдался для всех растворов при потенциалах -1,1...-1,15 В (НХСЭ). Следует отметить, что при потенциалах положительнее - 1,1 В скорость выделения водорода во всех растворах достаточно мала. Вычисленные значения коэффициентов переноса для реакции выделения водорода существенно отличаются от общепринятого (0,5) и составляют для растворов хлорида цезия 0,013...0,035, в растворах хлорида натрия – в два раза меньше. С увеличением концентрации значение коэффициента переноса возрастает в обоих исследуемых растворах. Рост имеет линейную зависимость от логарифма концентрации. При дальнейшем увеличении концентрации зависимость вырождается и практически исчезает зависимость коэффициента переноса от природы катиона. Низкие значения коэффициентов переноса в данной области потенциалов отвечают большому значению потенциального барьера и отсутствием значительного числа дефектов в структуре ДЭС, формируемой, в основном, молекулами воды. При увеличении концентрации происходит, в соответствии с моделью Л.И. Кришталлика, возможность безбарьерного или неактивационного переноса электронов через границу раздела. Таким же образом сказываются и размеры катиона фона.

Излом и резкое увеличение скорости выделения водорода для всех растворов наблюдаются для потенциалов отрицательнее -1,1 В. Появляется хорошо выраженный второй линейный участок поляризационной кривой. Появление второго участка, с коэффициентом переноса существенно ближе к 0,5 по нашему мнению можно объяснить сменой механизма, вызванного началом десорбции водорода с поверхности электрода, что отмечается визуально.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Широкий В.Л.¹, Петкевич С.К.¹, Рудаков Д.А.¹, Поткин В.И.¹, Юдицкий В.А.²,
Костюк Н.Н.³, Перегудова С.М.⁴*

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
Беларусь, Минск, 220072, ул. Сурганова, 13

²УП «КБТЭМ-ОМО»,
Беларусь, Минск, 220763, Партизанский пр., 2

³Белорусский государственный университет,
Беларусь, Минск, 220050, пр. Независимости, 4

⁴Институт элементоорганических соединений РАН,
Россия, Москва, 117813, ул. Вавилова, 28

Кластерные соединения бора - это перспективные объекты для экстракции радиоизотопов в условиях агрессивных сред и в качестве агентов борнейтрон-захватной терапии рака. Нами разработаны электрохимические подходы к синтезу металлокарборанов $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$ ($M = Cu^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Ni^{4+}$). Разработан электрохимический метод галогенирования бис(дикарболлил)кобальта(III), в результате которого получены дигалогенпроизводные соединения $Me_4N^+[8,8'-X_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$ ($X = Cl, Br, I$) [1], которые обладают высокой устойчивостью по отношению к сильным кислотам и окислителям. В условиях электрохимического бромирования в среде метанола в присутствии бромида натрия были получены бромпроизводные бис(дикарболлил)железа(III) $Me_4N^+[8-Br-3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{10})(1,2-C_2B_9H_{11})]^-$ и $(Me_4N^+)_2[8,8'-Br_2-3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^{2-}$. Окончательным продуктом электрохимической модификации было дибромдиметильное производное $Me_4N^+[7,4'-(CH_3)_2-8,8'-Br_2-3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$. Строение синтезированных соединений бис(дикарболлил)железа(III) подтверждено данными РСА [2, 3].

Нами разработаны удобные, экологически чистые и технологичные электрохимические способы получения β -дикетонатов переходных и непереходных металлов (железо, кобальт, никель, хром, медь, самарий, диспрозий, уран, цинк, индий). Эти комплексы перспективны для нанесения металлсодержащих покрытий из газовой фазы.

При электролизе изотиазолкарбоновой и изоксазолкарбоновой кислот с использованием анодов из меди, железа, никеля и кобальта получены соответствующие производные этих металлов.

Синтезировано и изучено методом ЦВА электрохимическое поведение ферроценил- и цимантренилтрихлораллилкетонов – синтонов для получения физиологически активных веществ.

1. Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Книжников В.А., Бажанов А.В., Вечер Е.И., Майер Н.А., Поткин В.И., Рябцев А.Н., Петровский П.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Еременко И.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2004. С. 2448-2451.

2. Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Книжников В.А., Поткин В.И., Майер Н.А. // Доклады НАН Беларуси. 2004. Т. 48. С. 59-61.

3. Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Книжников В.А., Поткин В.И., Майер Н.А., Старикова З.А. // Доклады НАН Беларуси. 2009. Т. 53. С. 60-63.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГАЛОГЕН- И РОДАНОПРОИЗВОДНЫХ 7,8-ДИКАРБАУНДЕКАБОРАТНЫХ АНИОНОВ

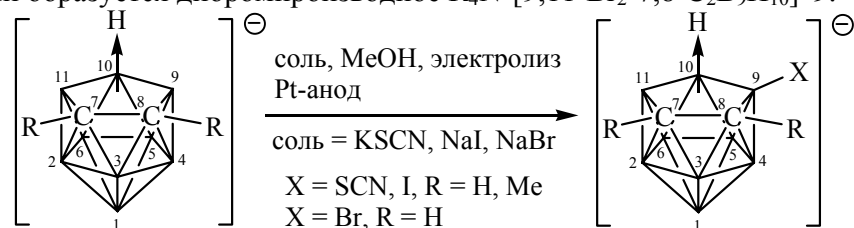
Широкий В.Л.¹, Рудаков Д.А.¹, Поткин В.И.¹, Ядровская В.А.², Корякин С.Н.²,
Ульяненко С.Е.²

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
Беларусь, 220072, Минск, ул. Сурганова, 13

²Учреждение Российской академии медицинских наук
Медицинский радиологический научный центр РАМН,
Россия, Обнинск, 249036, ул. Королева, 4

Дикарбаундекаборат-анион – один из перспективных борсодержащих кластеров для целей борнейтрон-захватной терапии (БНЗТ) рака. Поэтому создание новых подходов для функционализации этого аниона является важной задачей органической химии.

Мы разработали электрохимический способ тиоцианирования, иодирования и бромирования 7,8-дикарба-*нудо*-ундекабората, $K^+[7,8-C_2B_9H_{12}]^-$ **1**, и его С-замещенных производных, $K^+[7-R^1-8-R^2-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ ($R^1 = CH_3$, $R^2 = H$ **2**; $R^1 = R^2 = CH_3$ **3**). Тиоцианирование и иодирование калиевых солей **1** и **3** протекает до монозамещенных соединений выделенных в виде алкиламмонийных солей $R_4N^+[9-X-7-R^1-8-R^2-7,8-C_2B_9H_9]^-$ ($X = SCN$, $R^1 = R^2 = H$ **4**, CH_3 **5**; $X = I$, $R^1 = R^2 = H$ **6**, CH_3 **7**) [1-3]. Иодирование соли **2** заканчивается образованием двух региоизомеров $R_4N^+[9-I-7-CH_3-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ и $R_4N^+[11-I-7-CH_3-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ в соотношении 1:1 [2]. Бромирование соли **1** протекает через монобромзамещенное соединение $R_4N^+[9-Br-7,8-C_2B_9H_{11}]^-$ **8**, а при более длительном бромировании образуется дибромпроизводное $R_4N^+[9,11-Br_2-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ **9**.



В условиях диафрагменного электролиза тиоцианирование и иодирование соли **1** можно остановить на стадии монозамещенных продуктов, тогда как в случае бромирования реакция преимущественно протекает через образование соединения **9**. В случае иодирования синтез диiodпроизводного $R_4N^+[9,11-I_2-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ **10** можно осуществить при кипячении анолита с избытком иода [4].

Ввиду перспективности серосодержащих соединений бора для целей БНЗТ, изучены токсичность и основные фармакокинетические свойства водорастворимой соли $Na^+[9-SCN-7,8-C_2B_9H_{11}]^-$ на мышцах-самцах линии F1 с имплантированной под кожу бедра меланомой В-16. Определено, что доза соединения 35 мг/кг, достаточная для реализации БНЗТ, является нетоксичной. Установлено, что соединение $Na[11-^{131}I-9-SCN-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ быстро поступает в кровь, где через 1 ч его концентрация составляет 12,8 % от введенного количества в пересчете на 1 г ткани. Максимум накопления препарата в опухоли и внутренних органах, таких как почки, селезенка, а также в коже и мышце, наблюдается через 3-6 ч после введения.

1. Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Поткин В.И., Майер Н.А., Брагин В.И., Петровский П.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кисин А.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. С. 1553-1556.
2. Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Поткин В.И., Дикусар Е.А., Брагин В.И., Петровский П.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кисин А.В. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 324-328.
3. Широкий В.Л., Рудаков Д.А., Бажанов А.В., Залесская Е.Г., Поткин В.И., Майер Н.А., Тимофеев С.В., Петровский П.В., Брегадзе В.И. // Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 242-245.
4. Рудаков Д.А., Поткин В.И., Ланцова И.В. // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 813-817.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ-БРФФИ X08P-065.

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Шульга Г.И., Колесниченко А.О., Скринников Е.В., Шульга Т.Г.

Южно-Российский государственный технический университет
Новочеркасский политехнический институт,
Россия, Ростовской обл., Новочеркасск, 346428, ул. Просвещения, 132

Структурированием фрактальных структур водорастворимых технологических смазочных материалов наночастицами порошковых металлов повышали эффективность механической обработки. У таких материалов проявлялся также новый комплекс свойств: универсальность применения в различных технологических процессах, повышение стойкости к воздействию грибов и микроорганизмов.

Между наноструктурированными порошками металлов, фрактальными структурами, контактирующими поверхностями трибосистем действуют дисперсионные (ван-дер-ваальсовы) силы и ионно-электростатические взаимодействия. На действие этих сил оказывает существенное влияние прослойки жидкостей и проявление расклинивающего давления при перекрытии поверхностных зон наночастиц.

На механизм смазочного действия водорастворимых технологических материалов оказывают существенное влияние электрохимические процессы, происходящие на контактирующих поверхностях на микро-, и наномасштабах.

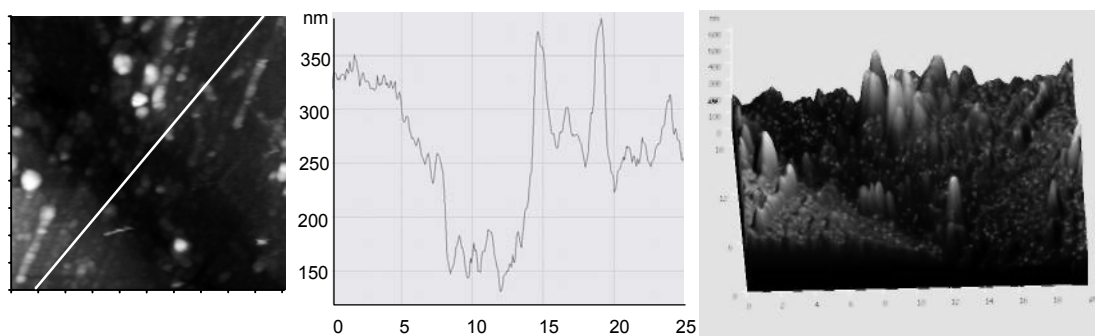


Рис. 1. Исследования нанопленок в трибосопряжениях методом латеральных сил: а – сканирование поверхности нанопленки; б – шероховатость пленки по линии на поверхности (а); в – трехмерная модель трущейся поверхности.

В качестве нанокомпонентов, структурирующих фрактальные кластеры водорастворимого смазочного материала РВ-18, использовали нанопорошки меди, цинка, бронзы. Исследовали нанопленки, генерируемые на контактирующих поверхностях, при испытании 3-процентного водного раствора смазочного материала РВ-18 в течение 1 мин на торцевой машине при трении пары кольцевой образец с наружным диаметром 16 мм и высотой 17 мм из стали 40Х – диск из стали 08ЮОСВ2А диаметром 30 мм и 2 мм, при частоте вращения шпинделя $21,5 \text{ мин}^{-1}$ и осевых нагрузках 1800 – 2200 Н.

Для исследования на атомно-силовом микроскопе Solver HV нанопленок, был использован метод латеральных сил (МЛС). Данный метод позволяет определять топографию трущихся поверхностей и силу трения между кантилевером и нанопленками, генерируемых в трибосопряжении. На рис. 1 приведены исследования методом латеральных сил нанопленок, образующиеся в трибосопряжении, при трении пары, приведенной выше. Из рис. 1 следует, что при осевой нагрузке 2100 Н начинался процесс схватывания контактирующих поверхностей, о чем свидетельствует увеличение шероховатости на дорожках трения контактирующих поверхностей (рис. 1 б) и их адгезионное взаимодействие (рис. 1 в).

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И ЭЛЕКТРОДНОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТОВ ЛИТИЯ

Щелканова М.С.¹, Белков Д.В.¹, Пантюхина М.И.¹, Подкорытов А.Л.²

¹Учреждение Российской академии наук

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 20

²Уральский государственный университет,

Россия, Екатеринбург, ул. Ленина, 51, *Pantyukhina@ihte.uran.ru*

Повышенный интерес к решению мировой энергетической проблемы связан с уменьшением энергетических запасов (уголь, нефть, газ и т.п.) на планете. В связи с постоянным увеличением энергопотребления необходимы альтернативные источники энергии. Среди них важное место могут занять химические источники тока (ХИТ). Основным рабочим телом ХИТ является сепаратор, материалом которого традиционно служит твердый электролит (ТЭЛ). С этой целью нами была предпринята попытка изучения электрических и электродноактивных свойств малоизученных фаз состава Li_8ZrO_6 , $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, которые могут быть использованы в качестве материала сепаратора в ХИТ.

На температурной зависимости проводимости для Li_8ZrO_6 наблюдается ярко выраженное увеличение проводимости в области температур 673 – 703 К. Энергия активации высокотемпературного участка составила 78,0 кДж/моль, а низкотемпературного – 109,6 кДж/моль. Для выяснения природы изменения электропроводности нами был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА) и рентгеноструктурный анализ в интервале температур 293 – 893 К. На дериватограмме наблюдается эндотермический эффект, минимум которого соответствует температуре 703 К. Высокотемпературный РСА также подтвердил, что в интервале температур 673 – 823 К происходит перестройка в структуре Li_8ZrO_6 . Полагаясь на данные работы для соединений с идентичной структурой [1], можно предположить, что в интервале температур 673 – 703 К происходит плавление литиевой подрешетки. Для цирконата состава $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ проводимость носит обычный аррениусовский характер, без выраженных изломов и скачков. Энергия активации во всем изученном температурном интервале 673 – 873 К составила 79,4 кДж/моль.

Экспериментальные данные по ядерно-магнитному резонансу указывают на то, что в образце $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ионы Li^+ являются неподвижными (на шкале частот ЯМР) по крайней мере до температур 510 К, в то время как в Li_8ZrO_6 литий характеризуется довольно высокой подвижностью, характерной для суперионного состояния, особенно при $T > 550$ К. Оба этих факта хорошо согласуются с данными по проводимости для обеих фаз. Кроме того, в обоих образцах при повышении температуры литий начинает постепенно занимать второй тип позиций, вероятно, с более легкими путями для миграции. Эти выводы подтверждаются данными по скорости спин-решеточной релаксации ^7Li . Грубая оценка энергии активации для диффузии Li^+ в Li_8ZrO_6 , полученная из анализа зависимости $T_1^{-1}(T)$ дала значение $E_a \sim 0.4$ эВ.

Методами химического анализа была исследована устойчивость к растворам минеральных кислот цирконатов лития состава: Li_8ZrO_6 , $\text{Li}_{7,94}\text{Mg}_{0,03}\text{ZrO}_6$, $\text{Li}_{7,98}\text{Sr}_{0,01}\text{ZrO}_6$ и $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ и показана возможность применения электродов на основе недопированных цирконатов лития в ионометрии.

1. Muhle C., Dinnebier R.E., Wullen L.V., Schwering G., Jansen M. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 874.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА АЛЮМИНИИ

Щербаков А.И., Чернова Г.П., Скворцова И.Б.

Учреждение Российской академии наук
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН,
Россия, Москва, 119991, Ленинский пр., 31

Анодирование алюминия широко применяется в технике для защиты от коррозии, с декоративными целями и для придания поверхности высокой твердости. В последние годы открылась новая возможность использования оксидных пленок, получаемых при анодировании (анодном окислении) алюминия. Анодирование позволяет через самоорганизованное образование окисла создавать регулярные и когерентные поверхностные структуры с размерами ячеек до 200 нм.

Сам оксид при формировании путем анодирования может образовывать регулярную пористую структуру с диаметром пор от единиц до десятков нанометров. В дальнейшем эти поры заполняют различными наполнителями и получают наноразмерный материал с уникальными физическими свойствами. Прежде всего, это касается создания новых полупроводниковых, оптических, а также магнитных приборов. Во всех случаях стоит задача получения регулярной наноразмерной пористой оксидной пленки на алюминии.

Оксидные пленки состоят из двух слоев: тонкого беспористого оксидного слоя барьерного типа (толщиной 0,01-0,03 мкм), непосредственно примыкающего к металлу, и пористого слоя, представляющего собой основной массив оксида, представленный плотной упаковкой оксидных ячеек в виде гексагональных призм с центрально расположенными порами, направленными по нормали к поверхности пленки и спаянных по боковым граням.

Размеры и регулярность пор зависят от раствора, в котором происходит анодирование, от его электрохимических параметров и температуры. Не менее важную роль, особенно в регулярности ячеек, играет чистота и структура алюминия. Поверхность сформированных пленок изучали на атомно-силовом микроскопе (АСМ).

На образцах алюминия, анодированных в 10% H_2SO_4 при 5-20 mA/cm^2 , формируется нанотекстура в виде шестигранных пор, окруженных шестигранными выступами оксида. Минимальный размер пор 15 нм. Для установления механизма зарождения пор проведены исследования формирующегося оксида методом фотоэлектрической поляризации. Исследования показали, что зарождение пор обусловливается пересыщением приповерхностного слоя катионными вакансиями и их сегрегации с образованием зародышей пор.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРИТЕЛЯ

Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Куркин Г.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, Москва, Миусская пл., 9, *yulyart@mail.ru*

В работе установлено, что для растворов некоторых ионных жидкостей (ИЖ) в ацетонитриле (АН), также как и для растворов неорганических солей в воде и в смешанном растворителе вода-ацетонитрил, при повышении температуры удельная электропроводность (ЭП) κ возрастает прямо пропорционально предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП κ_{∞} растворителя (отношению абсолютной диэлектрической проницаемости ко времени дипольной диэлектрической релаксации), т. е. описывается выражением:

$$\kappa = K \kappa_{\infty}.$$

Коэффициент пропорциональности K в этом выражении показывает какую долю составляет ЭП раствора от предельной ВЧ ЭП растворителя. На рис. 1 показано, что на единую кривую в координатах $\kappa - \kappa_{\infty}$ укладываются экспериментальные значения ЭП для различных по природе электролитов и растворителей. Это означает, что удельная ЭП растворов рассматриваемых электролитов в воде и в ацетонитриле тесно связана с диэлектрическими характеристиками растворителей, которые определяют их предельную ВЧ ЭП.

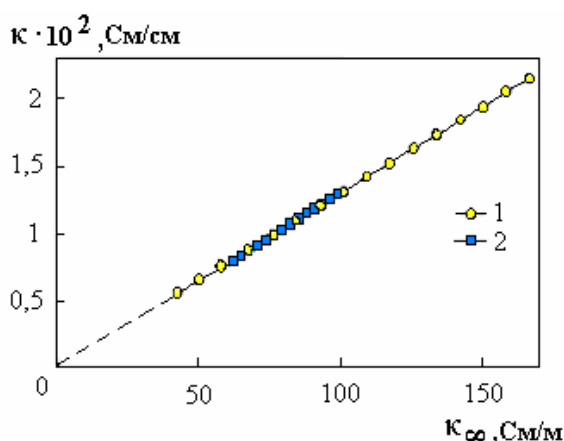


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП 0,1 М растворов NaCl в воде (1) и ИЖ-II в ацетонитриле (2) от предельной ВЧ ЭП растворителей.

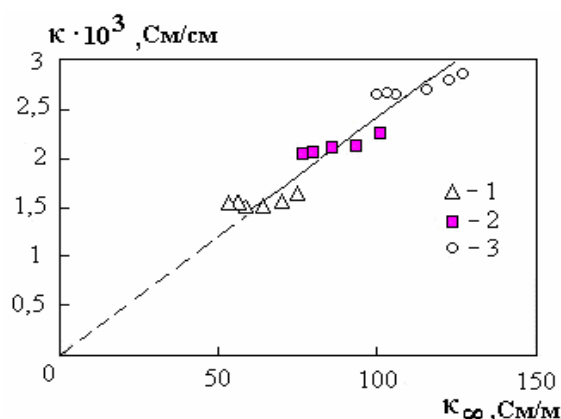


Рис. 2. Зависимость удельной ЭП 0,025М раствора ИЖ-II от предельной ВЧ ЭП смеси АН-вода при температурах: 1 – 20, 2 – 35, 3 – 50° С.

Удельная ЭП разбавленных растворов гидрофильной ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметансульфонат (трифлат) (ИЖ-II) исследована в широком интервале составов смешанного растворителя АН-вода. Показано, что во всем исследованном интервале концентраций и температур при увеличении температуры и изменении состава смешанного растворителя удельная ЭП растворов ИЖ-II возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП смешанного растворителя, рис. 2.

Для растворов гидрофобных ионных жидкостей – 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}амида (ИЖ-I) и 1-октил-3-метилимидазолий трифлата (ИЖ-III) рассматриваемая пропорциональность сохраняется при повышении температуры и неизменном составе смешанного растворителя.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗО-ТРАНС-ТЕТРАМЕТИЛТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С МЕТАЛЛАМИ.

Юрина Е.С., Петров А.В., Базанов М.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Россия, Иваново, 150000, пр. Ф. Энгельса, 7, *avp75@inbox.ru*

Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства мезо-транс-тетраметилтетрабензопорфирина и его производных с металлами. Данное исследование является продолжением работ, проводимых на кафедре аналитической химии ИГХТУ по изучению электрохимических и электрокаталитических свойств металлокомплексов порфирина и других представителей макрогетероциклических соединений. Синтез комплексов осуществлялся на кафедре ТТОС Ивановского государственного химико-технологического университета Якубовым Л.А., Галаниным Н.Е.

Циклические I-E-кривые были измерены в 0,1 М растворе КОН при 25° С в атмосфере аргона и дикислорода в интервале потенциалов 0.5 ÷ -1.4 В и скоростях сканирования от 5 до 100 мВ/с. Каталитические композиции включали углерод технический элементный, фторопласт и исследуемый комплекс в соотношении 7:2:1. Для оценки электрокаталитического действия комплексов были использованы значения потенциала полуволны первой стадии процесса восстановления дикислорода ($E_{1/2}^{O_2}$).

Для всех исследованных соединений на катодном и анодном ходе циклических I-E-кривых наблюдается ряд максимумов. На основании имеющихся в настоящее время литературных данных по изучению электрохимических свойств комплексов, имеющих близкие структурные элементы и исследованных в аналогичных условиях, была проведена идентификация наблюдаемых окислительно-восстановительных процессов. Определены области потенциалов и установлено соответствие катодных и анодных максимумов, отвечающих последовательному протеканию одноэлектронных процессов, связанных с превращениями как иона комплексообразователя, так и органического лиганда.

Установлено, что введение различных металлов в молекулу порфирина приводит к изменению электрокаталитической активности соединений в процессе восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе. Увеличение электрокаталитической активности прослеживается в ряду соединений следующим образом:



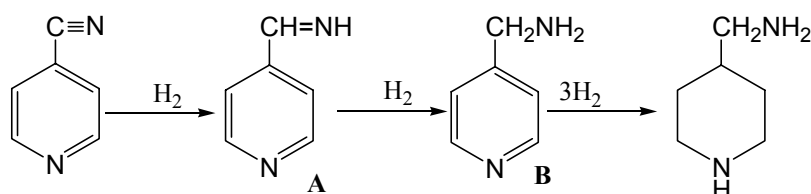
Полученные значения окислительно-восстановительных потенциалов, связанных с превращениями металла-комплексообразователя, органического лиганда и молекулярного кислорода, могут войти в банк данных по физико-химическим параметрам органических комплексов с металлами.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ 4-ЦИАНПИРИДИНА В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Соболева Е.А., Иванова Н.М., Кирилюс И.В., Закарин С.З.

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан»
Республика Казахстан, Караганда, 100008, ул. Алиханова, 1

Ранее выполненными исследованиями было показано, что на электрокаталитическое восстановление N-гетероцикла в пиридиновых производных сильное влияние оказывает природа заместителей. В частности, в присутствии электроноакцепторных заместителей пиридиновое кольцо не восстанавливается. Нитрильная группа также относится к таким заместителям, однако образование при её восстановлении аминокислотных заместителей может способствовать гидрированию пиридинового кольца:



Исследования по электрокаталитическому восстановлению 4-цианпиридина проведены в диафрагменном электролизёре на катоде, активированном скелетными катализаторами, в водно-щелочной среде католита (2% раствор NaOH) и в присутствии органических растворителей при силе тока 2 А и температуре 40°C. Выполненные эксперименты с применением для активации катода никеля Ренея показали, что добавление органических растворителей (этанола, этиленгликоля, и диоксана) в соотношении 1:5 заметного влияния на восстановление 4-цианпиридина не оказывает – поглощение водорода так же, как и в водно-щелочном католите, не превышает 55% (от теоретически рассчитанного на восстановление нитрильной группы и пиридинового кольца). При гидрировании 4-цианпиридина в среде 2%-го раствора Na_2SO_4 с добавлением борной кислоты поглощение водорода несколько возрастает (до 60%), что указывает на прохождение в водно-щелочной среде католита частичного гидролиза 4-цианпиридина. Уменьшению протекания данного побочного процесса способствует также снижение температуры реакционной среды.

Наилучшую каталитическую активность при гидрировании 4-цианпиридина показал скелетный никель – средняя скорость процесса в его начальный период составила 9,8 мл H_2 /мин., поглощение водорода при исчерпывающем гидрировании – 54,2%. При этом его активность в этом процессе начинает снижаться только после восьмикратного применения одной и той же навески катализатора. Несколько меньшие значения указанных параметров получены при использовании скелетного кобальта – 8,7 мл H_2 /мин. и 53%, соответственно. Проведенные хроматографические анализы показали присутствие двух продуктов гидрирования – 4-метиламинопиридина (В) и в небольшом количестве 4-метиламинопиперидина. При гидрировании 4-цианпиридина на скелетном цинке идёт селективное восстановление нитрильной группы с образованием промежуточного продукта А, поглощение водорода составило 19%. Электрохимическое восстановление 4-цианпиридина (без использования катализатора) на медном катоде в водно-щелочной среде католита проходит с незначительным поглощением водорода (8,5%). Исследованная зависимость степени конверсии вещества от плотности тока описывается следующим уравнением: $\alpha = 0,069 \cdot i + 0,139$.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Argimbayeva A.M. 69
 Абатуров М.А. 70, 71
 Аветисов Д.Г. 62
 Агеева Т.А. 21, 260
 Александровский О.А. 133
 Алексеева О.В. 14
 Алиев З.М. 86
 Алиев З.С. 87
 Алиева Н.А. 72
 Амирханова Н.А. 73, 74, 75, 252
 Андреев О.Л. 41
 Аникин Я.А. 76
 Анисимова О.С. 32, 33
 Анников В.В. 218
 Антонов Б.Д. 235
 Антонова Н.А. 77
 Антонова С.Г. 78
 Антонович Ю.Ф. 33
 Аписаров А.П. 119
 Аргимбаева А.М. 216
 Арефьев И.М. 79, 80
 Арефьева Т.А. 79, 80
 Артемкина Ю.М. 12, 81, 82, 273
 Афанасьев В.Н. 241, 250
 Ахмедов М.А. 83
 Ахмедов Ш.В. 84
 Ахметов Т.З. 183

Б

Бабаева М.А. 85, 86
 Бабанлы Д.М. 155
 Бабанлы К.Н. 87
 Бабанлы М.Б. 87, 88, 155
 Бабанлы Н.Б. 88
 Багаутдинова Л.Н. 89, 118
 Багровская Н.А. 14, 15
 Баешов А. 129, 130
 Базанов М.И. 4, 38, 39, 96, 97, 243, 244, 274
 Баклан В.Ю. 90
 Балмасов А.В. 5, 44, 219, 239
 Балмасова О.В. 91
 Барбин Н.М. 92
 Баринов Н.Н. 145
 Батаев И.А. 110, 111
 Бахвалов В.Г. 93

Бейлина Н.Ю. 67, 134
 Белевцова Т.В. 94
 Белкин П.Н. 6, 36
 Белков Д.В. 271
 Белова С.С. 213
 Беляев С.В. 150, 151
 Белякова Н.В. 16
 Берберова Н.Т. 77, 95, 266
 Бердников Е.А. 174
 Березин Д.Б. 97
 Березин М.Б. 96
 Березина Е.В. 170, 187
 Березина Н.М. 4, 96, 97
 Беренгартен М.Г. 127
 Бобанова Ж.И. 123
 Богданова Л.М. 247
 Богданова О.А. 17, 98
 Богданович Е.Н. 99
 Богдановская В.А. 30
 Богдасhev Н.Н. 100
 Бондарев Н.В. 94, 112
 Брамин В.А. 101
 Братков И.В. 133
 Бродский В.А. 102
 Брысенкова Н.В. 103
 Будзуляк И.М. 207
 Булавин В.И. 104, 105
 Буланова Т.Ю. 237
 Булдакова Л.Ю. 251
 Бурашникова М.М. 156
 Бурмакина Г.В. 234
 Бурмистрова Н.А. 237
 Бурухина Т.Ф. 106
 Бушкова О.В. 235
 Бык М.В. 51

В

Вавилова С.Ю. 20
 Валиотти А.Б. 18, 19
 Вандышев В.Н. 107, 108, 109
 Варенцов В.К. 110, 111
 Варенцова В.И. 110, 111
 Варченко В.В. 112
 Василенко Е.А. 248, 249
 Васильева В.И. 135, 186
 Васильев О.Д. 90
 Вашурин А.С. 113

Велиева Ю.В.	211	Деньщиков К.К.	26, 204
Винокуров Е.Г.	7, 106	Дергунова Н.Д.	157
Винокурова И.М.	114, 115	Джамбек А.А.	128
Вишневская Ю.П.	51	Джамбек О.И.	128
Войт А.В.	145	Дикусар А.И.	8, 46
Волкович А.В.	40	Догадкина Е.В.	23, 42, 265
Вольфович Ю.М.	43	Донцов М.Г.	23, 24
Воробьев А.Ю.	116	Доспаев М.М.	129, 130
Ворошилова Т.Ю.	267	Дхан З.М.	57
Ву Яохуань	117	Дышин А.А.	132
Вьюгин А.И.	113	Дьяков И.Г.	131
Вьюнник И.Н.	104		
Г		Е	
Гайсин Аз.Ф.	29, 178	Елисеева О.В.	132
Гайсин Ал.Ф.	29, 89, 118, 178, 223, 255	Ермаков А.И.	56
Галеева А.К.	183	Ершова Т.В.	34, 67, 133, 134, 214
Галиев В.Э.	73, 74	Ефимова С.В.	4, 239, 243, 244
Галиуллин К.Ф.	75		
Галушко М.О.	119	Ж	
Гамаюнова И.М.	152	Жильцова А.В.	135, 186
Гарасько Е.В.	20	Жилыева Е.И.	17, 98, 136
Гасанов Ч.А.	221	Жукова И.Ю.	137
Гасанова Ф.Г.	85, 86		
Глазунов А.В.	4	З	
Глебов В.В.	120, 121, 122	Загуменнов В.А.	138
Глухова А.П.	242	Зайков Ю.П.	119
Глуценко В.Ю.	145	Зайцев П.М.	139, 140
Годлевский В.А.	170, 187	Закарин С.З.	275
Гологан В.Ф.	123	Замятина Н.И.	187
Голубь А.С.	49	Зарцын И.Д.	54
Гончаренко Е.А.	139	Захарова Э.А.	190
Горшунова В.П.	116, 124, 228	Звягинцева А.В.	25, 141
<u>Гребень В.П.</u>	125	Зданович С.А.	28, 142, 143, 144
Гридина Н.А.	237	Земляков Ю.Д.	55
Гридчин С.Н.	264	Земскова Л.А.	145
Гришина Е.П.	21, 27, 210, 215	Зерина Т.А.	146
Громадский Д.Г.	126	Зингель Э.М.	147, 148
Губарев Ю.А.	113	Золоторевский В.И.	146
Гульцева М.А.	153	Золотухина Е.В.	149
Гуляева Е.С.	127		
Гусева М.И.	67	И	
Гусейнов Ф.Н.	87	Ибишев К.С.	150, 151
Д		Ибраева Ж.Ш.	168
Давыдов А.Д.	54, 55, 56	Иванищев А.В.	50, 152
Даулетбай А.	169	Иванищева И.А.	50
Демеев Б.Б.	206	Иванов С.Н.	231
Демьянцева Н.Г.	22	Иванова Н.М.	9, 275
		Иванова О.В.	55, 56
		Иванова С.Б.	153
		Иванова Ю.Б.	154
		Ивашку С.Х.	123

Измайлова М.Ю.	26, 204	Корнев Р.А.	211
Изотов В.Ю.	126	Коршунов А.В.	166, 208
Иловайский А.И.	191, 192	Корякин С.Н.	269
Ильин В.И.	102	Косилов А.Т.	116
Ильницкий Р.В.	207	Костюк Н.Н.	268
Имамалиева С.З.	155	Краева О.В.	215
Инасаридзе Л.Н.	5	Крамаренко А.В.	105
Иноземцева Е.В.	156	Краснов В.В.	259
Исаев А.Б.	72	Красный Д.В.	139, 140
Исаков А.В.	119	Крестниковская Е.А.	167
Ишков Ю.В.	128	Крийт В.Е.	229
Ишметова Р.И.	251	Кругляк О.С.	257
К		Кудреева Л.К.	168, 169
Kurbatov A.P.	69	Кудрявцев К.В.	77
Каган Е.Ш.	137	Кудрякова Н.О.	27, 210
Казакбаева Б.	169	Кузнецов С.А.	170
Казаринов И.А.	156	Кузьмин С.М.	20, 22, 28, 142, 143, 144, 227
Кайдалова Т.А.	145	Кукоз Ф.И.	120
Калинин А.В.	264	Кулакова Е.В.	9
Калиновский И.А.	200, 201	Куликова Г.А.	171
Калужина С.А.	199	Куликова Д.И.	172
Калякин С.Н.	234	Куликова Д.М.	172
Каневский Л.С.	70, 71	Курбангалиева А.Р.	174
Капустин Ю.И.	159	Курбатов А.П.	168, 169, 183, 216
Каргина Н.А.	150, 151	Куркин Г.С.	273
Карелов С.В.	32, 33	Курявый В.Г.	145
Каримов Д.Р.	97	Кусманов С.А.	173
Каримова Л.М.	129, 130	Кутнякова Ю.Б.	75
Карпенко М.А.	160	Л	
Карпова Ю.Г.	243	Лапшина И.А.	157
Касаткина Е.А.	34	Латыпова Л.З.	174
Касаткина И.В.	30	Лебедев С.Н.	100
Кашпаров И.И.	137, 157	Лебедева Н.Ш.	113
Кашпаров И.С.	137	Леденков С.Ф.	107, 109
Кедринский И.А.	253, 254	Лененко Н.Д.	49
Кизим Н.Ф.	55, 56	Лисицын Ю.А.	175, 176
Кириллос И.В.	9, 275	Литвинов Ю.В.	10
Кисилenko П.Н.	159	Ловцова Л.Г.	177
Ковалев В.Е.	158	Логинов Н.А.	29, 178
Койфман О.И.	260	Логинова О.Н.	179
Колесников А.В.	159	Лозовая О.В.	30
Колесников В.А.	102	Лосева М.В.	180, 181
Колесниченко А.О.	270	Луковцев В.П.	146
Колзунова Л.Г.	125, 160	Лыков П.В.	101
Колпакова Н.А.	78	Львова О.О.	232
Комаров А.О.	161	Любимова Т.В.	261
Комарова О.А.	100	Любовская Р.Н.	17, 98, 136
Конакбаева Э.Г.	162, 163	Любовский Р.Б.	17, 98, 136
Конарев А.А.	164, 165		
Коновчук Т.В.	166		

М

Макордей Ф.В.	90, 128
Макрушин Н.А.	182
Максимов А.И.	31, 47
Малахова О.В.	183
Маленко П.И.	184, 185
Малыхин М.Д.	135, 186
Малышев В.П.	130
Малышева И.В.	238
Мамяченков С.В.	32, 33, 203
Манерцев А.А.	187
Манин Н.Г.	188
Маров М.Н.	189
Мастюков Ш.Ч.	89
Матвеева О.С.	209
Матерн А.И.	251
Матюшин М.А.	34
Махмудова М.А.	87
Медведев Г.И.	182
Меджидзаде В.А.	221, 222
Мекаева И.В.	55, 56
Мендкович А.С.	193
Мержа А.Н.	190
Меркулова В.М.	191, 192
Милаева Е.Р.	117, 242
Миленина Е.С.	35
Мирзоева Р.Дж.	88
Миронец Е.В.	208
Михайлов М.Н.	193
Михалин А.А.	43
Молчанов. А.С.	107
Морозова А.П.	194, 195
Мудров А.Н.	21
Мурин И.В.	229
Мустафин Т.Б.	223, 255
Мустьяца О.Н.	196, 197
Мухачёва Т.Л.	36, 131, 161
Мушина А.Е.	198

Н

Наурызбаев М.К.	162, 163, 168, 169, 206
Нафикова Н.Г.	199
Небольсин В.А.	116
Неверная О.Г.	248
Неверов И.В.	167
Невский О.И.	23
Немов В.А.	200, 201
Нестюк Н.В.	257
Нефедов А.Н.	162, 163
Нечаев В.Н.	35

Нечаев Г.Г.	202
Нечвоглод О.В.	203
Никифорова Т.Е.	15
Никишин Г.И.	191, 192
Николайчук А.Н.	238
Никоноров П.Г.	238
Новиков В.Т.	26
Новиков Д.В.	26, 204
Новиков Ю.Н.	49
Новрузова Ф.С.	222
Носков А.В.	37, 38, 51, 76, 205
Носкова Г.Н.	78, 190
Нурманова Р.А.	206

О

Обрезкова Ю.Н.	233
Омарова К.О.	83
Оразымбетова А.Б.	183
Осипова В.П.	77
Остафийчук Б.К.	207
Охлобыстин А.О.	266
Охлобыстина А.В.	266

П

Пантюхина М.И.	271
Парфенюк В.И.	10, 11, 14, 20, 28, 38, 59, 61, 142, 143, 144, 171, 205, 239
Парфенюк Е.В.	171
Патрушева Т.Н.	236
Перевезенцева Д.О.	166, 208
Перегудова С.М.	268
Петкевич С.К.	268
Петренко В.И.	46
Петров А.В.	39, 274
Петрова Т.П.	209
Петроченкова И.В.	40
Пименова А.М.	21, 27, 210
Плешкова Н.В.	82
Плохов С.В.	210
Подкорытов А.Л.	271
Помогаев В.М.	40
Попов И.А.	38, 205, 239
Попова Н.Е.	259
Попова С.К.	227
Попова С.С.	66, 212, 218, 245
Попович Д.И.	207
Поткин В.И.	268, 269
Присяжнюк Ю.В.	121
Пронкин А.А.	229
Пророкова Н.П.	20

- | | | | |
|------------------|-----------------|------------------|-----------------------|
| Протасова И.В. | 213 | Смолянинов И.В. | 266 |
| Пшеничников В.В. | 75 | Соболева Е.А. | 275 |
| Пятачков А.А. | 214 | Соколов И.А. | 229 |
| Пятачкова Т.В. | 214 | Соловьёв А.А. | 230 |
| Р | | | |
| Радкевич Ю.Б. | 153 | Соловьева Н.Д. | 249, 259 |
| Раменская Л.М. | 215 | Сорокин В.В. | 24 |
| Расковалов А.А. | 41 | Спиридонов Б.А. | 48, 63, 116, 149, 228 |
| Раткова Е.Л. | 261 | Старикова Т.А. | 18, 19 |
| Ратушинская Н.Н. | 122 | Стародубец Е.Е. | 209 |
| Рахымбай Г.С. | 216 | Стась И.Е. | 267 |
| Ревина А.А. | 140 | Степанов А.А. | 49 |
| Родзик И.Г. | 125 | Строгая Г.М. | 198, 231, 232, 233 |
| Родионов И.В. | 217, 218 | Сурмелева К.В. | 139, 140 |
| Романов М.С. | 256 | Сурсякова В.В. | 234 |
| Рубайло А.И. | 234 | Суслов Е.А. | 235 |
| Рудаков Д.А. | 268, 269 | Сухов А.В. | 176 |
| Румянцева В.Е. | 180, 181, 219 | Сухова Г.И. | 93, 236 |
| Румянцева К.Е. | 42, 219, 265 | Сыроешкин М.А. | 193 |
| Русаков А.И. | 193 | Сычева В.О. | 50, 60, 237, 238 |
| Русинов Г.Л. | 251 | Т | |
| Рычагов А.Ю. | 43 | Тарасевич М.Р. | 30 |
| Рябухин А.Г. | 230, 258 | Тастанова А.М. | 162, 163 |
| С | | | |
| Савельева Е.Л. | 220 | Темиргазиев С.М. | 150, 151 |
| Салахова Э.А. | 221, 222 | Тесакова М.В. | 38, 205, 239 |
| Салимов З.Э. | 88 | Титов А.Н. | 235 |
| Самитова Г.Т. | 223 | Ткаленко Д.А. | 51 |
| Сапина И.А. | 224 | Торопов И.В. | 264 |
| Сапова Е.Л. | 225 | Торунова С.А. | 136 |
| Сафонова Л.П. | 65 | Травин А.Л. | 55, 56 |
| Саяпова В.В. | 226 | Трипачев О.В. | 52 |
| Сегин М.Я. | 207 | Трунов А.М. | 240 |
| Седдон К.Р. | 82 | Тулибаева Г.З. | 246, 262 |
| Сейидова К.Ф. | 222 | Турчанинова И.В. | 4, 243, 244 |
| Селиванов Е.Н. | 203 | Тюнина Е.Ю. | 241, 250 |
| Семейкин А.С. | 4, 96, 260, 261 | Тюрин В.Ю. | 117, 242 |
| Семенов В.Е. | 44, 205, 219 | У | |
| Семенов Я.С. | 45, 227 | Ульяненко С.Е. | 269 |
| Сергеев В.А. | 33 | Уминский М.В. | 240 |
| Сергиенко В.И. | 145 | Ушаков А.В. | 152 |
| Сизова Н.А. | 138 | Ф | |
| Силина Ю.Е. | 228 | Фаткуллина Д.З. | 73 |
| Силкин С.А. | 46 | Федоров Ф.С. | 53 |
| Силкин С.В. | 47 | Федосова Н.Л. | 180, 181 |
| Скворцова И.Б. | 272 | Федянин В.И. | 228 |
| Скринников Е.В. | 270 | Федянин Д.О. | 54, 149 |
| Сладких Г.А. | 116 | Филимонов Д.А. | 4, 243, 244 |
| | | Филиппов Ю.В. | 134 |
| | | Флакина А.М. | 136 |

Фоменко Л.А.	177	Шапник А.М.	209
Фомичев В.Т.	53	Шаповал Г.С.	257
Францев Р.К.	245	Шарлай Е.В.	258
Х		Шевелева И.В.	145
Хамзина А.Р.	74	Шевченко Т.Ю.	259
Хатмуллина К.Г.	246, 247, 262	Шейнин В.Б.	64, 154, 260, 261
Хибиев Х.С.	83, 84	Шестаков А.Ф.	246, 262
Хидиров Ш.Ш.	83, 84	Шеханов Р.Ф.	42, 189, 263, 264, 265
Хлюстова А.В.	31	Шилов Г.В.	98
Холодков И.В.	227	Шинкарь Е.В.	95, 266
Хоришко Б.А.	55, 56	Шипунов Б.П.	179, 267
Хохлов В.А.	95	Широкий В.Л.	268, 269
Храмков В.В.	60, 152	Шмуклер Л.Э.	65
Ц		Шохоева Р.Ж.	216
Царев Ю.В.	57	Шувалова Н.И.	247
Целис Ж.-П.	58	Шульга Г.И.	270
Целуйкин В.Н.	248, 249	Шульга Т.Г.	270
Целуйкина Г.В.	249	Шумилова Г.И.	18, 19
Цесиулис Г.	58	Шыхыев Ю.М.	88
Цынцару Н.И.	58	Щадных Н.М.	90
Ч		Щелканова М.С.	271
Чекунова М.Д.	241, 250	Щенников Д.В.	134
Чемезов О.В.	119	Щербаков А.И.	30, 272
Ченоватая Ю.Ю.	182	Щербаков В.В.	12, 81, 82, 273
Черданцева Е.В.	251	Щербинина О.Н.	66
Чернова Г.П.	272	Э, Ю	
Черняева Е.Ю.	252	Элинсон М.Н.	191, 192
Чмутова Г.А.	174	Юданова Е.И.	136
Чудинов Е.А.	236, 253, 254	Юдина Т.Ф.	34, 67, 133, 134, 198, 214, 264
Чуканов И.С.	110	Юдицкий В.А.	268
Чуловская С.А.	14, 20, 28, 59, 142, 143, 144, 227	Юрина Е.С.	39, 274
Чуриков А.В.	50, 60, 152, 237, 238	Юрьев В.А.	116
Чуриков М.А.	60	Юсибов Ю.А.	155
Ш, Щ		Юсин С.И.	110
Шакирова Э.Ф.	255	Я	
Шалимов Д.Л.	61	Ядровская В.А.	269
Шалимов Ю.Н.	10, 16, 35, 48, 61, 62, 63, 99, 103, 114, 115, 158, 220, 224, 225, 256	Янилкин В.В.	13, 174
		Янченко М.Ю.	251
		Ярмоленко О.В.	68, 246, 247, 262

II Международная научно-техническая конференция
**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ**
(Тезисы докладов)

Организационный комитет конференции благодарит за финансовую поддержку:

- Российский фонд фундаментальных исследований (проект 10-03-06039-Г)
- Отделение химии и наук о материалах РАН

ISBN 5-201-10446-0