

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

III Международная научно-техническая конференция

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ



ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

3 - 7 октября 2011 г.

ПЛЕС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

УДК 001.8 : 544.6 (043.2)

Материалы III Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (3-7 октября 2011 г.) / ФГБОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново, 2011. - 171 с. **ISBN 978-5-9616-0413-9**

Компьютерная верстка: Тесакова М. В., Инасаридзе Л. Н.

Тезисы докладов публикуются в авторской редакции

Конференция проводится при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН

ISBN 978-5-9616-0413-9

© «Ивановский государственный
химико-технологический университет», 2011

**Состав оргкомитета
III Международной научно-технической конференции**

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

Председатель:

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

Сопредседатели:

проф. Базанов М.И. — ИГХТУ (Иваново)

проф. Балмасов А.В. — ИГХТУ (Иваново)

Ученый секретарь:

к. т. н. Тесакова М. В. — ИХР РАН (Иваново)

Организационный комитет

проф. Белкин П. Н. - КГУ им. Н. А. Некрасова (Кострома)

проф. Давыдов А. Д. - ИФХЭ РАН (Москва)

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

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

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

проф. Колесников В. А. - РХТУ им. Д. И. Менделеева (Москва)

проф. Кривцов А. К. - ИГХТУ (Иваново)

проф. Кришталик Л. И. - ИФХЭ РАН (Москва)

проф. Тимонин В. А. – ОАО «ВНИИК» (Москва)

проф. Фомичев В. Т. - ВГАСУ (Волгоград)

акад. РАН Цивадзе А. Ю. - ИФХЭ РАН (Москва)

проф. Шалимов Ю. Н. - ВГТУ (Воронеж)

проф. Шарнин В. А. - ИГХТУ (Иваново)

проф. Юдина Т. Ф. - ИГХТУ (Иваново)

Локальный комитет

Кузьмичева Е. В. - ИХР РАН (Иваново)

Кузьмин С. М. – ИХР РАН (Иваново)

Попов И. А. - ИХР РАН (Иваново)

Рябова В. В. – ИХР РАН (Иваново)

Чуловская С. А. – ИХР РАН (Иваново)

Инасаридзе Л. Н. — ИГХТУ (Иваново)

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ – УЧАСТНИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ, КАТАЛИТИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Базанов М.И., До Нзок Минь, Филимонов Д.А., Чугунов В.В.¹, Березина Н.М., Турчанинова И.В., Юрина Е.С., Чикункова Н.В.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, bazanov@isuct.ru

¹Балаковский филиал «Балаковоатомтехэнерго», Балаково, Россия

Интенсивное изучение электрохимических, каталитических, оптических, коррозионных и других свойств с участием порфириновых соединений имеет большое научное и практическое значение. В докладе собраны и проанализированы литературные и экспериментальные данные последних лет по электрохимическим исследованиям окислительно-восстановительного поведения, каталитического и ингибирующего действия различных производных порфирина. Указаны методы и условия проведения электрохимических и коррозионных измерений. На примере более 50 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.

Электрохимические и электрокаталитические свойства порфиринов и их комплексов с металлами были исследованы методом циклической вольтамперометрии на модельном пористом гидрофобизированном электроде. Циклические I-E-кривые были измерены в 0,1М растворе КОН при 298К в атмосфере аргона и дикислорода в интервале потенциалов 0,5 ÷ -1,5 В и скоростях сканирования от 5 до 100 мВ/с. Каталитические композиции включали углерод технический элементный, фторопласт и исследуемое вещество в соотношении 7:2:1. Для оценки электрокаталитического действия комплексов были использованы значения потенциала полуволны первой стадии процесса восстановления дикислорода ($E_{1/2}^{O_2}$).

Сопоставление значений $E_{1/2}^{O_2}$ для соединений в различных рядах порфириновых соединений и их структурных аналогов позволило определить влияние локальных и коллективных эффектов в электрокатализе кислородной реакции и установить основные структурные факторы макрогетероциклических комплексов, которые оказывают наибольший электрокаталитический эффект.

В атмосфере аргона и дикислорода наблюдается ряд катодных и анодных максимумов, связанных с восстановлением (окислением) центрального иона металла, органического лиганда и молекулярного кислорода. Отнесение наблюдаемых на I,E-кривых катодных и анодных максимумов к строго определенным электрохимическим процессам проведено на основании данных, приведенных в литературе для комплексов, близких по химическому строению.

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

Работа выполнена в рамках работ НИИ МГЦ и НИИ ТуК ИГХТУ при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2011годы» (код проекта: 2.1./14169).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РАЗМЕРНАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ: ОТ МАКРО- К МИКРО- И НАНООБРАБОТКЕ

Дикусар А.И.

Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Республика Молдова,
dikusar@phys.asm.md

В докладе представлен обзор исследований, посвященных электрохимическим методам размерной обработки (катодного осаждения и анодного растворения). Электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) – это метод получения деталей машин (как правило, сложной формы и из труднообрабатываемых механическими методами материалов). В этом методе, в основе которого лежит высокоскоростное анодное растворение металлов и сплавов, осуществляется управление формой и размерами получаемых деталей, причем, поскольку метод относится к категории методов макрообработки, определяющим является управление распределением локальных плотностей тока. С точки зрения электрохимии – это управление процессами, протекающими при значительном удалении от состояния термодинамического равновесия. Показаны принципиальные особенности таких процессов, связанные с наличием взаимного влияния процессов переноса (массы, тепла и количества движения), приводящие к возникновению явления термокинетической неустойчивости (ТКН). Приведены примеры применения термокинетических эффектов в технологии электрохимической обработки (повышение рассеивающей способности процесса хромирования, механизмы повышения локализации, наводораживания титановых сплавов, термостабилизация электролитов при ЭХРО).

Показано, что электрохимическая размерная обработка как технология имеет свою внутреннюю логику развития: от макро- к микро- и нанообработке. Приведены результаты исследований взаимосвязи фундаментальных характеристик кинетики электрохимических процессов и технологических показателей электрохимической микрообработки (локализация травления при наличии масок, специфические погрешности формы, роль явления ТКН в достижении требуемой шероховатости поверхности и др.). Рассмотрены особенности двух типов электрохимической микрообработки: при наличии изолирующих масок и упрочняющих электрохимических покрытий. Показаны возможности управления микротвердостью после анодного растворения в различных электролитах, а также роль явления ТКН в механизме удаления материала, а следовательно, управления скоростью микрообработки различных материалов.

Показаны возможности электрохимических методов управления размерами с целью получения наноматериалов (анодным растворением и катодным осаждением). Принципиальной особенностью наноматериалов является размерный эффект – зависимость свойств материала от его размеров. Рассмотрены методы электрохимического темплатного синтеза и возможности электрохимических методов управления этим процессом. Такие методы включают электрохимическое получение мембран (темплатов), а также особенности электроосаждения в поры (в том числе импульсные) с целью управления составом, структурой, скоростью осаждения и величиной AR (отношения высоты слоя и к диаметру поры). Приведены результаты электрохимического наноструктурирования – метода получения наноматериалов, основанного на анодном его растворении применительно к получению нанопористых слоев металлов, сплавов и полупроводников различного химического состава, а также их оптические и др. (например, магнитные и коррозионные) свойства.

МАКРОБИЦИКЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(II) – НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

Долганов А.В., Волошин Я.З.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия, dolganov_sasha@mail.ru

В последние 30 лет в качестве электрокатализаторов получения молекулярного водорода из ионов H^+ интенсивно изучались макроциклические комплексы кобальта(II), в основном, полученных темплатной макроциклизацией соответствующих бис-диоксиматов. В последние несколько лет в качестве электрокатализаторов этого процесса было предложено использовать клеточные макробициклические трис-диоксиматы с инкапсулированным ионом кобальта(II) (Схема 1). Основной проблемой в этом случае является тонкая подстройка

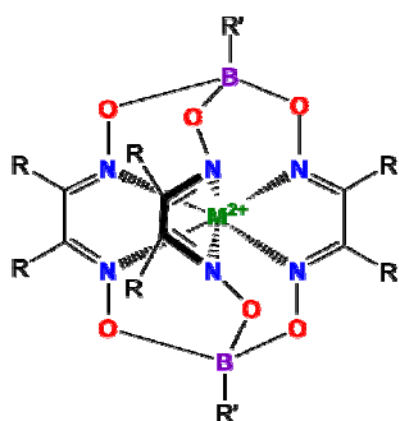


Схема 1

потенциала восстановления электрокаталитически-активного соединения к термодинамическому потенциалу редокс-процесса $2H^+ + 2e = H_2$, позволяющая реализовать его без перенапряжения. Клатрохелаты кобальта(II) являются уникальными соединениями, молекулы которых функционализированы с использованием до восьми заместителей различной природы. Это обуславливает их большой потенциал для тонкой настройки редокс-характеристик инкапсулированного иона кобальта как редокс-активного центра. Варьируя число и электрономерные эффекты этих заместителей в макробициклическом лиганде можно подстраивать их потенциал к зависящему от рК используемой кислоты термодинамическому потенциалу редокс-реакции $2H^+ + 2e = H_2$ в данной системе и смещать его

как в катодную область (используя электронодонорные заместители), так и в анодную область (используя электроноакцепторные заместители).

Нами был изучен широкий круг реберно-функционализированных макробициклических комплексов кобальта(II) с различными электроноакцепторными и электронодонорными заместителями в хелатных фрагментах в качестве электрокатализаторов этого процесса. Все изученные клатрохелаты являются электрокатализаторами восстановления ионов H^+ до молекулярного водорода из растворов различных неорганических и органических кислот (Рис. 1), а эффективность этого каталитического процесса в значительной степени зависит от рК используемой кислоты и редокс-потенциала пары $Co^{2+/+}$ для данного клатрохелатного катализатора. Ключевой стадией каталитического процесса является кислотно-основное равновесие между электрохимически генерированным основанием – комплексом с инкапсулированным ионом кобальта(I) и соответствующей кислотой.

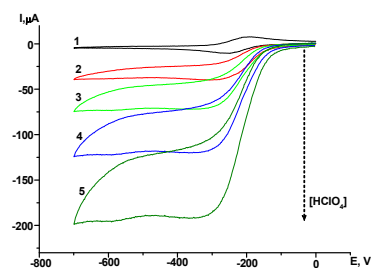


Рис. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 10-03-00837 и 10-03-00613 и РАН (программы 6, 7 и Р7).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МАГНЕТИТА И ЭЛЕКТРОДНЫХ СИСТЕМ НА ЕГО ОСНОВЕ В КИСЛЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

Иванова О.В.

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Тульская обл., Россия
kitt2000@rambler.ru

В рамках изучения взаимодействия магнетита с водными средами проведены рентгенофазовые, гравиметрические, спектрофотометрические, квантово-химические и потенциостатические исследования при $T = 298 \text{ K}$ и $P = 101325 \text{ Па}$ в растворах с $\text{pH} = 0,3\text{--}4$ в отсутствие и при внешней поляризации. В экспериментах использовали поликристаллический магнетит.

Рентгенофазовые исследования показали, что после контакта с водной средой на поверхности магнетита присутствует фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Из результатов потенциометрических измерений установлено, что анионный и катионный состав электролитов не влияет на стационарный потенциал ($E_{\text{ст}}$). Его величина закономерно увеличивается с повышением кислотности: $E_{\text{ст}} = 0,580 - 0,059\text{pH}$ ($r = 0,99$). При этом магнетит растворяется с образованием преимущественно ионов Fe^{3+} . Гравиметрические исследования показали, что магнетит имеет высокую коррозионную стойкость в кислых средах. При $\text{pH} > 2$ относится к группе “совершенностойких” материалов, а при $\text{pH} = 0,3 \div 2$ к “весьма стойким”.

Предложены термодинамическая и концептуальная модели взаимодействия магнетита с водными средами. Концептуальная модель включает два процесса: квазиобратимый обмен фаз по кислороду и необратимый переход ионов железа в водную фазу. Квантово-химическим моделированием системы магнетит-водная фаза показана возможность образования комплексов магнетита с компонентами водной фазы. Высокая скорость растворения магнетита при $\text{pH} < 3$ обусловлена снижением термодинамической устойчивости оксида из-за преимущественного образования поверхностных комплексов, содержащих гидридную связь.

Показано, что при анодной поляризации магнетита на поляризационной кривой в интервале $E_{\text{ст}} \div E_{\text{O}_2}$ наблюдается площадка предельного тока. В этой области потенциалов происходит увеличение толщины слоя $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. По достижении $E > E_{\text{O}_2}$ происходит разрушение слоя магнетита с образованием ионов Fe^{3+} .

Показано, что при смещении потенциала в катодную область плотность тока проходит через максимум при $E = 0,27 \div 0,3 \text{ В}$, а при $E > (-0,4) \text{ В}$ происходит выделение водорода. При этом наблюдается симметрия кривых зависимости плотности тока и парциального тока железа от потенциала. Обнаружено, что при катодной поляризации магнетита плотность тока практически не зависит от скорости вращения электрода, а энергия активации составляет $60\text{--}70 \text{ кДж/моль}$, следовательно, растворение оксида контролируется кинетической стадией.

При решении эксплуатационных проблем магнетитовых анодов разработаны и опробированы: технология получения прочносцеplенных медного и никелевого гальванопокрытий на магнетите для осуществления токораспределения через тело электрода; технология химико-термической обработки поверхности магнетитового анода для повышения его коррозионной стойкости в водных средах.

Кроме того, разработаны новые конструкции: токоподвода к литому магнетитовому аноду; составного магнетитового электрода с формованным активным магнетитовым покрытием. Техническая новизна всех разработок защищена патентами РФ.

РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ХРОМИРОВАНИЯ

Невский О.И., Котов В.Л., Донцов М.Г., Балмасов А.В.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
Россия, ket712@isuct.ru

Две основные цели, преследуемые хромированием – сохранение предварительно подготовленной блестящей поверхности, и повышение сопротивления механическому износу. Причем, последняя цель явно превалирует по степени значимости, учитывая достижения в развитии новых защитно-декоративных материалов. Попытки найти достойную замену износостойкому хрому предпринимаются постоянно. Однако, уникальные свойства этого металла в большинстве случаев не позволяет этого сделать.

Осаждение хрома из растворов его соединений высшей валентности прошло длительный этап исследований, начиная с конца XIX века.

В 1905 г. было установлено, что чистая хромовая кислота практически не восстанавливается в процессе электролиза, в то время как наличие сульфат-иона обеспечивает другое течение процесса, связанное с получением осадка металлического хрома. С начала 20-х годов прошлого столетия начались серьезные работы в области практического хромирования, которые, в свою очередь, явились причиной большого числа теоретических исследований, преимущественно по двум направлениям. Теорию промежуточного восстановления хрома из хромовой кислоты отстаивал Е. Либрайх; столь же аргументировано, для того времени, излагал теорию непосредственного восстановления хрома до металла Е. Мюллер. Огромное число работ, опубликованное в рамках этих теорий должно бы, казалось, привести исследователей к какому-то определенному мнению о природе хромирования, к созданию эффективных электролитов хромирования, востребованных производством. Однако, как и сто лет назад, производственные технологии хромирования опираются на старый, десятилетиями проверенный сульфатный электролит, в той или иной модификации. Незначительно продвинулись и наши знания о механизме осаждения хрома, если иметь ввиду не количество моделей механизма, каждая из которых подтверждена своим фактическим материалом.

Вместе с тем, основанная на доказательной базе, теория хромирования была создана в Советском Союзе в 30-е годы XX века, в Центральной гальваностегической лаборатории. Ее автор, Н.Д. Бирюков с сотрудниками, последовательно опубликовал (в т.ч. в Германии) ряд основополагающих работ, опирающихся на теорию стадийности Либрайха. Теория позволила не только объяснить влияние многих важных факторов на динамику хромирования – она открывала путь к реальному воздействию на отдельные стадии процесса. Теория Либрайха в работах Н.Д. Бирюкова получила существенное развитие. Так, был предложен критерий, отражающий соотношение скоростей двух процессов: электрохимического восстановления металлического хрома и обратного химического процесса окисления, отражающего переход закиси хрома в окись. Причем, была установлена тесная связь между этим критерием и параметрами хромирования: концентрацией серной кислоты в электролите, температурой, выходом хрома по току, и, что особенно важно, со структурой и качеством хромового осадка.

Существенное внимание было уделено выделению водорода на катоде, как одной из главных и определяющих составляющих катодного процесса в целом.

Интересно, что взяв за основу механизм Е. Либрайха, Н.Д. Бирюков не оставлял без внимания идеи Е. Мюллера относительно роли «разделительной диафрагмы», и очевидно пытался найти точки соприкосновения двух основополагающих моделей.

Теория Н.Д. Бирюкова позволила всем наблюдаемым при практическом хромировании явлениям дать объяснения, взаимосвязанные друг с другом. Открывалась перспектива управлять отдельными стадиями чрезвычайно сложного механизма хромирования, как со

стороны влияния на ход химических реакций в приэлектродной зоне, так и на электрохимическую составляющую механизма хромирования. К сожалению, по ряду причин, эта теория была подвергнута замалчиванию. (В основополагающих книгах по гальванотехнике В.И. Лайнера и Н.Т. Кудрявцева изданий 1943 г. и 1953 г. на работы Н.Д. Бирюкова нет ни одного упоминания, в то время как есть ссылки на зарубежные издания, включая немецкие (1943 г.)). После долгой паузы усиленно стали продвигать представления о восстановлении хрома до металла непосредственно из хромовой кислоты по схеме $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^0$, не смотря на вполне обоснованные критические замечания многих исследователей. Мало что изменили появившиеся спустя много лет новые работы Н.Д. Бирюкова, включая его докторскую диссертацию (1966 г.). Хотя и в этот период были разработаны важные направления в области хромирования. Особенно следует отметить работы, как зарубежные, так и отечественные, посвященные роли поверхностных пленок, включая фазовые. В области промышленного хромирования достижения гораздо весомее, что несомненно является следствием таланта инженерного корпуса советских специалистов.

Внимательно изучив данные, приведенные в публикациях и диссертации Н.Б. Бирюкова, сравнивая их с результатами других авторов и наших экспериментов, мы пришли к выводу, что предложенные им концепции в своей основе верно отражают механизм осаждения хрома. Поляризационные кривые, полученные методом циклической вольтамперии, в сочетании со структурночувствительными методами, показали, что процесс действительно стадийный, роль первичных и фазовых пленок трудно переоценить и что необходимо учитывать химическую и электрохимическую составляющую процесса в их взаимосвязи. Учет этих факторов дает реальный практический эффект, пусть пока и не столь значительный. В то же время есть основания полагать, что возможности влияния на ход процесса не столь велики, как бы этого хотелось. По-видимому, это связано с особенностями хромирования, заложенные самой природой. Максимально использовать данные природой возможности – одно из практически важных направлений изучения электролитического хромирования, что было подтверждено нашими соотечественниками.

И еще. Нельзя недооценивать сложность изучения и понятия механизма многофакторных систем – они ни в чем не уступают, например, многим явлениям электронной техники и компьютерным технологиям. В противном случае, многих тайн электрохимии давно бы не существовало.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОЙ МЕДИ И ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ

Парфенюк В.И.^{1,2}, Чуловская С.А.¹, Тесакова М.В.¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии
Растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет
e-mail: vip@isc-ras.ru

Большой интерес к наноразмерным порошкам меди и ее оксидов со стороны научного и промышленного сообщества понятен. Высокая удельная поверхность, особые электрические, каталитические, биологические и другие свойства открывают большие возможности их применения в различных областях науки и техники. Однако, успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от возможностей методов их синтеза, в частности, от того, позволяет ли данный способ получать частицы, удовлетворяющие требованиям конкретной научной или практической задачи. В этом плане определенные преимущества имеет электрохимический синтез, в результате которого металл и его соединения переходят из растворенного состояния на катод в виде различного рода образований. Практическая реализация процесса электросинтеза предполагает знание факторов, влияющих на формирование осадков и определяющих, в конечном итоге, их физико-химические свойства.

Ультрадисперсные (с размерами зерна от 10 до 100 нм) медьсодержащие соединения по сравнению с промышленными (с размерами частиц от 10 микрон и более) медными порошками, обладают рядом особенностей. Первой особенностью полученных порошков являются очень малые размеры частиц, входящих в состав этих порошков и высокоразвитая поверхность. Второй особенностью медьсодержащих порошков, полученных электрохимическим методом из водно-органических смесей, является их химический состав. В медьсодержащих порошках, полученных методом катодного осаждения, кроме оксидов меди (CuO и Cu_2O) присутствует элементная (нольвалентная) медь. Третьей особенностью рассматриваемых систем является их высокая термодинамическая стабильность. Проведенные термогравиметрические исследования показали, что медьсодержащие порошки, полученные электрохимическим методом, сохраняют свою агрегативную и химическую устойчивость до температур 240- 300⁰С.

Указанные свойства позволяют использовать эти соединения для решения различных практических задач. Медьсодержащие порошки, полученные электрохимическим методом, могут быть использованы в качестве активного компонента катализаторов при проведении различных промышленных химических процессов: синтеза метанола из оксида углерода и водорода, алкилирования анилина в восстановительной среде, в реакциях электрофильного замещения ароматических соединений, в процессах парциального окисления спиртов и других. Имея большую удельную площадь поверхности, наноразмерные медьсодержащие порошки увеличивают область контакта с бактериями и вирусами, значительно улучшая бактерицидное действие, что позволяет использовать их при изготовлении биоцидных материалов широкого спектра действия. Добавки ультрадисперсных медьсодержащих порошков к промышленным смазочным материалам улучшают трибологические свойства основы: уменьшается коэффициент трения и увеличивается предельная нагрузка задира. Добавки порошков в ПСМ позволяют использовать исследованные пары трения при больших нагрузках, что невозможно при использовании промышленного ПСМ. Это говорит о том, что при небольших нагрузках при наличии относительно толстого смазочного слоя, порошок не работает, а вступает в действие при наступлении режима сухого трения.

МОДЕЛИ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМЕ МАГНЕТИТ - ВОДНАЯ СРЕДА

Хоришко Б.А.¹, Ермаков А.И.¹, Кизим Н.Ф.¹, Земляков Ю.Д.¹, Давыдов А.Д.²,
Иванова О.В.¹

¹Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им.

Д. И. Менделеева, Новомосковск, Тульская обл., Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

bhorishko@rambler.ru

Система магнетит – водная среда является объектом исследований при решении ряда известных проблем науки техники и технологии. Процессы, протекающие в этой системе весьма сложны, и недостаточно изучены. Одной из причин этого может быть ограниченность знаний о природе и свойствах химических связей, образующихся при взаимодействии оксида с водной средой. Поэтому с целью получения дополнительных сведений о поведении магнитного оксида железа в водных средах различной кислотности, проведено квантово-химическое моделирование комплексообразования в системе магнетит – водная среда. При выборе активных реагентов водной среды учитывали, что основными адсорбатами на активных центрах оксида железа являются молекулы воды и продукты её диссоциации. В качестве их модельных составов приняты гидраты: H_5O_2^+ , H_4O_2 , H_3O_2^- . Рассчитанные структуры и относительная устойчивость гидратов хорошо согласуются с литературными данными. Активные участки поверхности магнетита моделировалась молекулярными кластерами состава Fe_3O_4 , свойства которых зависят от мультиплетности (М) электронного состояния. Наиболее устойчивым оказался кластер при $M = 15$. Все квантово-химические расчеты выполнены неограниченным по спину методом функционала плотности с обменно-корреляционными функционалами B3LYP в базисе 6-31G** (программа Firefly) и PBE в базисе 3Z (программа Priroda), а также в полуэмпирическом приближении PM3 / t_m при $M = 5$ (программа HyperChem 8.0.8.). Во всех случаях проводилась оптимизация геометрических параметров комплексов. Значения энтропии и энергии Гиббса рассчитаны с использованием методов статистической термодинамики для условий: $T=298,15$ К и $P=1,013 \cdot 10^5$ Па. Результаты расчётов свидетельствуют об образовании в рассматриваемой системе комплексных соединений Fe_3O_4 с H_5O_2^+ , H_4O_2 , H_3O_2^- . Начальный этап комплексообразования обусловлен формированием межмолекулярных водородных связей. По мере усиления взаимодействия происходит трансформация комплексов и в продуктах сильного взаимодействия, образуются новые связи: Fe-H, Fe-O, O-H. Оптимальные структуры комплексов, полученные в различных приближениях, несколько отличаются. Оба приближения предсказывают образование в системе Fe_3O_4 - H_5O_2^+ комплексов и с гидридной связью Fe-H и без неё. Согласно полуэмпирическим расчётам наиболее устойчивы комплексы с гидридной связью. Неэмпирические же расчёты свидетельствуют о большей прочности комплексов без гидридной связи. Образующаяся связь Fe-H влияет на перераспределение электронной плотности в кластере магнетита, - возрастает окисленность компонентов обеих подрешёток. Гидридный водород концентрирует электронную плотность в катионной подрешётке оксида. При взаимодействии Fe_3O_4 с молекулами H_2O образуются три новые связи Fe-O, их параметры близки к тем, что имеют подобные связи в исходном кластере магнетита. Сильное взаимодействие в системе Fe_3O_4 - H_3O_2^- приводит к образованию наиболее прочных новых связей Fe-O – длина их наименьшая. Полученные результаты позволили объяснить ряд закономерностей наблюдаемых при исследовании коррозии магнетита и кинетики электродных процессов на его поверхности.

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ – В ОБЪЕДИНЕНИИ УСИЛИЙ ВУЗОВСКОЙ, ОТРАСЛЕВОЙ И АКАДЕМИЧЕСКОЙ НАУК

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

¹ФГУП НКТБ “Феррит”, Воронеж, Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
shalimov_yn@mail.ru

Водород, как топливо, уникален по своим свойствам: имеет высокую теплотворную способность и при окислении не образует вредных веществ. Вместе с тем существует три проблемы, сдерживающие развитие водородной энергетики.

Главная задача – изыскание надежного источника получения водорода по экономически выгодной технологии.

В свободном состоянии водород в заметных количествах не встречается, поэтому наиболее применяемыми способы получения водорода в настоящее время являются следующие:

- 1) пиролиз метана с получением свободного водорода и ацетилена;
- 2) электролиз воды. Электролизное производство водорода широко используется в Канаде для загрузки в ночное время каскадов ниагарских гидроэлектростанций. В России электролизный водород используется в качестве ракетного топлива.
- 3) технологический водород, полученный в реакторах АЭС. И все-таки, развитие водородной энергетики в самом широком смысле этого слова предполагает расширение поиска методов и технологий извлечения свободного водорода непосредственно из воды, как самого неисчерпаемого источника энергоснабжения.

Если обозначить $E_{\text{акт}}$ электрохимического разложения воды через E^m , то общая форма решения может быть определена выражением:

$$E^m = E^{\text{эл}} \cdot |M_1| + E^{\text{гидр}} \cdot |M_2| + E^{\text{в}} \cdot |M_3|, \quad (1)$$

где $E^{\text{эл}}$ – энергия активной электрохимической реакции, $E^{\text{гидр}}$ – энергия гидродинамического вклада, $E^{\text{в}}$ – энергия возбуждения, M_1, M_2, M_3 – матрицы решения задач.

Решение задачи сводится к нахождению минимального значения E^m .

Если для первых двух слагаемых задачи решены, то для энергии (виды и факторы) вопрос решения пока не получен.

Не меньшую проблему представляет собой задача хранения водорода. Известные газгольдерный и баллонный способы не безопасны в связи с высокой текучестью водорода и требуют весьма дорогого технологического оборудования.

В последнее время все больше внимания исследователей привлекают гидридные способы хранения. Здесь следует выделить особый интерес к группе легких металлов легированных редкоземельными металлами. Но основное затруднение вызывает вопрос извлечения водорода, так как оксидные пленки на этих металлах обладают большим потенциалом барьерного слоя. Вместе с тем перспективность этого направления следует считать вполне обоснованной, так как использование некоторых легирующих компонентов (В, In) позволяет резко снизить потенциал барьерного слоя.

Таким образом, при объединении усилий вузовской, отраслевой и академической наук решение проблемы водородной энергетики представляется вполне реальной.

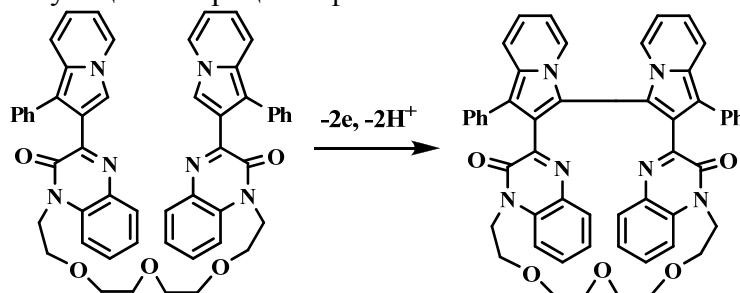
ЭЛЕКТРОХИМИЯ ИНДОЛИЗИНОВ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ БИИНДОЛИЗИНОВ

Янилкин В.В., Настапова Н.В., Калинин А.А., Мамедов В.А.

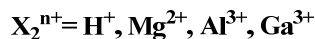
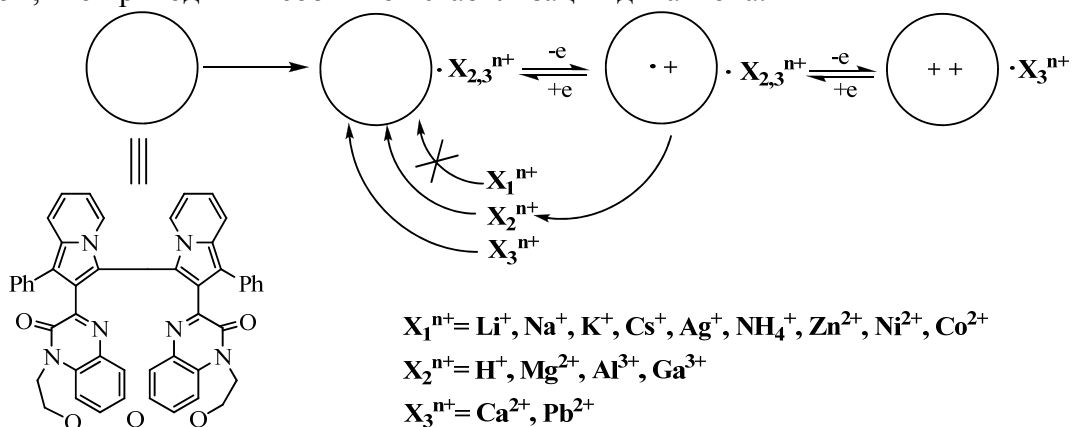
Учреждение РАН Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Российская Федерация, E-mail: yanilkin@iopc.ru

Индолизины π -избыточны и склонны к реакциям окисления, направление процесса зависит от степени замещения в пятичленном цикле. При наличии двух незамещенных положений в моноиндолизинах или одного положения в бисиндолизинах при окислении происходит сочетание образующихся катион-радикалов с образованием поверхностной полимерной пленки. В зависимости от режима формирования получаются редокс-активные или изолирующие пленки.

Окисление бисиндолизинилхиноксалинов, имеющих только одно свободное положение в пятичленном цикле, индуцирует внутримолекулярную дегидроциклизацию с образованием соответствующих гетероциклофанов.



Макроциклические бииндолизины в ДМФА не связывают в заметной степени ионы металлов, а в ацетонитриле и дихлорметане проявляют различную избирательность и различный тип связывания катионов в зависимости от их размера и природы катиона. В ацетонитриле ионы первой группы (X_1^{n+}) не связываются приведенным макроциклом, для ионов второй группы (X_2^{n+}) наблюдается электропереключаемое связывание, а ионы третьей группы (X_3^{n+}) связываются не только исходным соединением, но и его катион-радикалом и дикатионом, что приводит к необычной стабилизации дикатиона.



Разделение на три группы сохраняется и в дихлорметане и для другого гетероциклофана с большей полостью, но состав групп при этом различается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №10-03-00413-а).

ДИНАМИКА МИРОВОГО ИНФОРМАЦИОННОГО ПРОЦЕССА И ЭЛЕКТРОХИМИЯ: НАУКОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Дикусар А.И.

Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Республика Молдова,
dikusar@phys.asm.md

В докладе на основе результатов наукометрического анализа за 1996-2009 годы представлены результаты динамики мирового информационного процесса, включающие: общий вклад в мировой информационный процесс (науку), оцениваемый по доле статей исследователей конкретных стран и регионов, а также по их цитируемости и интегральному показателю (H-фактору).

На основе представленного материала показано, что происходит существенное снижение доли ведущих стран (США, Европы, России) и мощное увеличение роли и влияния развивающихся стран, прежде всего, Китая и Индии. Динамика мирового информационного процесса рассмотрена в разрезе развития различных отраслей знания и показана существенная разница в приоритетах: высокая доля работ в области науки о жизни в ведущих в научном отношении странах (США, Западная Европа, Китай) в сравнении с приоритетом в области физики, химии, материаловедения в странах СНГ.

Приводится детальный анализ динамики научного развития семи стран (США, Китай (ведущие в настоящее время страны в мировом информационном процессе), Россия, Украина, Молдова (страны СНГ), Литва (страна ЕС, одновременно являющаяся бывшей Республикой СССР). Показана роль и динамика международного сотрудничества как ключевого фактора современного развития науки.

Детально рассмотрены особенности развития электрохимии и ее динамика, включая расширение средств информации (журналов), включенных в мировую базу цитирования (SCI) и их импакт-факторы (в настоящее время таких журналов по разделу “Электрохимия” 26). Показана динамика их роли в мировом информационном процессе, а также роль и динамика исследователей конкретных стран.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ХЛОПКОВОГО ВОЛОКНА

Багровская Н.А., Кузьмин С.М., Алексеева О.В.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов
им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия, e-mail: avn@isc-ras.ru

Одним из перспективных методов модификации поверхности является обработка полимеров в растворе электролита, активированного действием плазмы газового разряда при атмосферном давлении. Под воздействием газоразрядной плазмы в растворе электролита образуются радикалы $\text{OH}^\bullet$, свободные атомы водорода и сольватированные электроны, способные инициировать протекание гомогенных и гетерогенных реакций окисления. При подобной обработке полимеров происходит модификация поверхностных слоев материала. Степень изменения поверхности модифицированного полимера количественно можно оценить, используя его адсорбционные характеристики.

Целью данной работы явилось исследование влияния плазменно-растворного модифицирования хлопкового волокна на сорбционно-кинетические характеристики природного полимера.

В качестве объекта исследования использовали хлопковое волокно в виде крученой швейной хлопчатобумажной нити. Обработку природного материала проводили на установке специальной конструкции в водном растворе электролита NaOH , активированном плазмой диафрагменного разряда при атмосферном давлении и температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Длительность плазменно-растворного воздействия была 1с при напряжении 1200В. Опыты по сорбции ионов меди из водных растворов CuSO_4 исходным и модифицированным волокном проводили в статических условиях при 293К и соотношении объема раствора (мл) к массе (г) сорбента равным 100. ИК-спектры образцов волокна, запрессованные в таблетки с KBr , регистрировали на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$.

Изучены кинетика и равновесие процесса сорбции ионов Cu(II) модифицированным хлопковым волокном. Кинетические исследования показали, что время достижения сорбционного равновесия с использованием модифицированных волокон сокращается примерно на одну треть при одновременном увеличении степени извлечения ионов Cu(II) . Установлено, что изотерма сорбции на исходном и модифицированном хлопковом волокне удовлетворительно аппроксимируется уравнением Ленгмюра. Сорбционная емкость ($A_{\text{пр}}$) и удельная поверхность (S) модифицированного волокна по отношению к ионам меди возрастает практически в 2 раза при сокращении времени сорбции ($\tau_{\text{равн.}}$) по сравнению с аналогичными характеристиками для немодифицированного волокна (табл.)

Таблица.

Сорбционные характеристики исходного и модифицированного хлопкового волокна

Сорбент	$A_{\text{пр}}$, моль/кг	K , л/моль	$S \cdot 10^{-3}$, м ² /кг	$\tau_{\text{равн.}}$, мин
Исходное волокно	0,84	38,7	10,2	35
Волокно, модифицированное в плазменно-растворной системе	1,60	43,7	19,4	20

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в процессе модификации хлопкового волокна происходит увеличение доли аморфных областей в структуре целлюлозы и накопление карбонильных групп. Высказано предположение о том, что сорбция ионов меди на волокне осуществляется в результате донорно-акцепторного взаимодействия кислородсодержащих групп полимера с ионами металла.

АНОДНАЯ МОДИФИКАЦИЯ НИТЕПРОВОДНИКОВ МОТАЛЬНЫХ МАШИН

Жиров А.В., Данилов В.В.¹, Выскварко В.Г.¹, Белкин П.Н.

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия

¹Костромской государственный технологический университет, Кострома, Россия

E-mail: belkinp@yandex.ru

Работа посвящена разработке процесса электрохимико-термической модификации технологической оснастки оборудования легкой промышленности, в частности деталей, изнашивающихся нитями в установках текстильного, швейного или иного предприятия.

Упрочнению подвергались нитепроводники мотальных машин типа РВК и ММ. Исходная микротвердость рабочей поверхности изделий, изготовленных из стали 60, измеренная с нагрузкой 50 г, составляла $(2,5 \pm 0,2)$ ГПа, что характерно для необработанного материала. Использование неупрочненного нитепроводника приводит к быстрому износу такой поверхности, следовательно, к росту ее шероховатости и значительной обрывности нитей.

Для повышения долговечности изделия и улучшения его качества нитепроводники подвергали нагреву в водном растворе электролита, содержащем 5 % хлорида аммония и 5 % глицерина. Такой состав отличается от общепринятого меньшей концентрацией компонентов. Содержание хлорида аммония было уменьшено вдвое, чтобы ослабить интенсивность анодного растворения. Добавление углеродсодержащего компонента – глицерина обусловлено требованием уменьшения толщины поверхностного оксидного слоя. Такой слой всегда образуется при анодном нагреве материалов на основе железа в водных электролитах, обладает хорошими антикоррозионными свойствами, но имеет твердость ниже упрочненного материала. В металлических парах трения оксидный слой может обеспечить хорошую прирабатываемость, но для контакта с нитью он нежелателен. Кроме того, наличие углерода в насыщающей среде требовалось и для того, чтобы избежать обезуглероживания обрабатываемой стали, а не для дополнительного увеличения его концентрации в изделии.

Детали нагревались в цилиндрической рабочей камере с продольным обтеканием электролитом. На каждом изделии упрочнению подвергались два участка, которые по очереди погружались в электролит для нагрева и закалки. После погружения в электролит нитепроводники выдерживались 5 мин при напряжении 180 В, что соответствовало температуре 850–900 С по визуальным оценкам. После этого напряжение повышалось до 260 В и через 10 с отключалось, что приводило к объемной закалке изделия в том же электролите. Поверхностная твердость достигала (64 ± 1) HRC, а микротвердость $(5,1 \pm 0,2)$ ГПа. Величина тока составляла 28А на большем участке и 22А на меньшем. При указанном режиме упрочнения затраты энергии не превысили 0,7 кВт·ч на одну деталь. Отпуск нитепроводников после закалки не проводился, поверхность изделий оставалась светлой.

По данным испытаний опытной партии в количестве 12 штук на фабрике № 3 Оршанского льнокомбината (Беларусь) упрочненные изделия позволяют снизить обрывность нитей в 1,5–2 раза, и увеличить ресурс нитепроводников. Полученные результаты указывают на возможность снижения себестоимости ткани и повышения качества производства нитей.

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).

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ

Богданович Е.Н.¹, Токарева И.А.¹, Шалимов Ю.Н.^{1,2}

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

²ФГУП НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия

bogden@list.ru, shalimov_yn@mail.ru

При построении модели предварительно находят парциальные зависимости отдельных компонентов для определения их оптимальной концентрации. Расчет парциальных токов осуществляется по методике, предложенной в [1]. Для аналитического расчета была использована система параметрических уравнений, позволяющая с достаточной точностью определить соотношение между отдельными составляющими раствора. С помощью предложенной ранее методики [2] было проведено моделирование процесса получения сплавов на основе свинцовистых бронз с определенным соотношением компонентов. Как показали результаты эксперимента, хорошая сходимость достигается при достаточно точном поддержании концентрации входящих в раствор компонентов. Для определения этого параметра была использована резонансная магнито-метрическая методика, позволяющая определять непосредственно в объеме электролита концентрацию всех фаз. При этом магнитная восприимчивость отдельных ионов различается настолько сильно, что пики концентраций на графике зависимости концентрации компонентов от частоты резонансного пика отчетливо разделяются, а амплитуда каждого компонента прямо пропорциональна его концентрации. Следует отметить, что речь идет об объемной концентрации компонентов в электролите, но для случая использования сканирующего электрода при формировании трибологического слоя объемная концентрация с хорошим приближением совпадает с концентрацией в приэлектродном слое.

Для получения наиболее достоверной математической модели необходимо учитывать такие факторы как градиент температуры в зоне реакции и его влияние на массоперенос, изменение динамической вязкости и, что особенно важно, влияние газовой фазы на процессы массопереноса. В частности, для электролитов бронзирования (Cu-Pb-Sn) явлением газовой выделения для постоянноточковых режимов можно пренебречь, поскольку перенапряжение выделения водорода (η_{H_2}) имеет высокое значение потенциала. Однако при использовании импульсных режимов с большой скважностью импульсов могут быть достигнуты эти значения в импульсе, так как кислотность среды достаточно высокая (используется борфтористоводородный электролит).

Таким образом, при построении полной модели необходимо учитывать все вышеназванные условия, присущие специфическим процессам.

1. Перелыгин Ю.П. Электрохимия. Распределение тока на катоде при одновременном протекании нескольких реакций. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 1998. – 64 с.
2. Островская Е.Н., Шалимов Ю.Н., Щетинин А.А. Особенности кристаллизации сплавов с ограниченно растворимыми компонентами в условиях импульсного электролиза. - Межрегиональный сборник научных трудов «Литейные процессы». Вып. 2. Магнитогорск: МГТУ, 2002. - С. 75 – 80.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ В ГЕКСАФТОРФОСФАТЕ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

Борзова Е.В.¹, Пименова А.М.¹, Гришина Е.П.^{1,2}, Кудрякова Н.О.¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
borzova_ev@bk.ru

Алюминий – металл, обладающий набором уникальных физико-химических свойств: легко поддается литью и механической обработке, имеет высокую тепло- и электропроводимость, благодаря быстрому образованию прочных оксидных плёнок алюминий устойчив к коррозии. Эти свойства определяют его широкое применение в различных областях промышленности, таких, как машиностроение, самолетостроение и др. Алюминий является востребованным материалом при производстве химических источников тока, солнечных ячеек, конденсаторов. В алюминиевых электролитических конденсаторах используются электролиты на основе органических растворителей, которые токсичны, летучи, имеют относительно низкую электропроводность. В качестве альтернативы таким электролитным системам рассматриваются ионные жидкости (ИЖ), которые обладают высокой термической, химической и электрохимической стабильностью, негорючи, нетоксичны, имеют высокую удельную электропроводность.

В данной работе изучено влияние температуры и времени контакта алюминиевой фольги марки А99 (толщина 100 мкм, удельная емкость 200 мкФ/дм²) с ионной жидкостью - гексафторфосфатом 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImPF₆, содержание примеси воды 0.1 масс.%) на электрические параметры образцов: емкость (C), сопротивление (R), тангенс угла диэлектрических потерь (tg δ). На основании временных зависимостей этих параметров оценивалась коррозионная устойчивость алюминия в BMImPF₆ при различных температурах. Измерения электрических параметров проводили при помощи измерителя иммитанса Е7-20 (частота переменного тока 50 Гц, напряжение на электродах 40 мВ) в термостатируемой ячейке в диапазоне температур 25-85°C. Общее время испытаний 2 ч, периодичность измерений параметров 10 мин.

Установлено, что в исследуемом диапазоне температур наблюдается незначительное увеличение емкости (~3%), снижение сопротивления (~8%), комплексного сопротивления системы (~3%) и tg δ (~20%) во времени. Влияние температуры на измеряемые электрические параметры электродов имеет более сложный характер, как правило, это S-образная зависимость с положительными значениями ΔC/Δt и отрицательными значениями ΔZ/Δt в интервале температур 35-65°C. Температура 85°C характеризуется снижением емкости и увеличением общего сопротивления ячейки. Вероятно, в интервале температур 35-65°C конкурируют процессы формирования и растворения поверхностных пленок на алюминии, при более высоких температурах доминирует процесс формирования резистивного слоя продуктов коррозионного взаимодействия алюминия и ИЖ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ПФИ №8 ОХНМ РАН «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов, радиоэкологической безопасности», проект 1.11.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ С УЧЕТОМ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Ткаленко Д.А., Вишневская Ю.П., Бык М.В.

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев, Украина
vishnevsk@mail.ru

В реальной системе $\text{Fe-H}_2\text{O-SO}_4^{2-}$ при pH от 0 до 5 в широкой области потенциалов ионы железа преимущественно входят в состав комплекса $\text{Fe}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$ и лишь $\approx 10^{-3}$ частей от суммарного количества растворенного железа присутствует в растворе в виде свободных ионов. С использованием выражения для константы нестойкости образующегося комплекса можно определить концентрацию свободных ионов железа и подставить ее в уравнение Нернста для железного электрода. В результате получаем

$$E = \text{const} + b/2 \lg[\text{FeSO}_4]_s - b/2 \lg[\text{SO}_4^{2-}]_s. \quad (1)$$

Подставив выражение для поверхностной концентрации сульфата $[\text{FeSO}_4]_s = i\delta/2FD$ в уравнение (1), получаем

$$E = \text{const}^* + b/2 \lg i - b/2 \lg[\text{SO}_4^{2-}]_s. \quad (2)$$

Выражение (2) можно рассматривать как уравнение поляризационной кривой анодного процесса, в котором учитывается концентрация сульфат-ионов. Из него следует, что наклон вольтамперной характеристики анодного процесса должен составлять 29 мВ/декаду. Из уравнения (2) видно также, что значение потенциалов и, следовательно, положение поляризационной кривой зависит от концентрации сульфат-ионов: при изменении концентрации сульфат-ионов в 10 раз поляризационная кривая должна смещаться в направлении более отрицательных потенциалов на 29 мВ.

При исследовании влияния анионов на величину тока при постоянном потенциале уравнение (2) следует применять в такой форме

$$\lg i = \text{const}^{**} + 2\eta_a/b + \lg[\text{SO}_4^{2-}], \quad (3)$$

где $\text{const}^{**} = -b/2 \lg 10^{-3} - b/2 \lg(i\delta/2FD)$.

Из уравнения (3) видно, что при анодном растворении железа в кислых сульфатных растворах порядок реакции по анионам сульфата составляет 1. Такой вывод подтверждается экспериментальными данными.

Если вместо $[\text{SO}_4^{2-}]_s$ в уравнение (2) подставить выражение $[\text{SO}_4^{2-}]_s = [\text{SO}_4^{2-}]_0 - i\delta/2FD$, получаем

$$E_a = \text{const}^* + b/2 \lg i - b/2 \lg([\text{SO}_4^{2-}]_0 - i \cdot \delta/2F \cdot D) \quad (4)$$

Из (4) следует, что практически через электрод не может быть пропущен ток, превышающий значение, определяемое выражением $i_{\max} = 2FD[\text{SO}_4^{2-}]_0/\delta$. Это означает, что $i_{\max}$ - это предельный ток анодного растворения железа. Такой предельный ток, имеющий диффузионную природу, действительно наблюдается на поляризационных кривых. Плотность этого предельного тока прямо пропорциональна концентрации в растворе сульфат-ионов. Из предложенной схемы также видно, что поляризационные кривые, полученные в растворах с содержанием сульфат-ионов, отличающимся в 10 раз, должны находиться друг от друга на расстоянии $b/2 = 30$ мВ. Наклон анодных поляризационных кривых составляет 30 мВ/декаду. При таком соотношении между тафелевским наклоном и предлогарифмическим множителем в уравнении (4) переход от одной кривой к другой ближайшей при одном и том же потенциале приводит к увеличению плотности тока на один порядок. Это находится в согласии с результатами большинства исследователей, показавших, что порядок анодной реакции по ионам сульфата равен 1.

Работа выполнена в соответствии с программой гранта Президента Украины № GP/F32/065.

КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Волков С.В., Рыбин С.В., Виноградов Е.И.¹, Балмасов А.В.¹

ОАО «Электонд», Сарапул, Россия

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, balmasov@isuct.ru

Алюминиевые оксидные электролитические конденсаторы являются одними из самых распространенных компонентов радиоэлектронных изделий. В связи с расширением сфер применения последних, требования к надежности конденсаторов постоянно возрастают. Основными причинами их отказов является увеличение тока утечки, сопровождающееся повышенным газовыделением, приводящим к разгерметизации корпуса, и развитие коррозионных процессов на анодной фольге и токоотводах. Работоспособность алюминиевых электролитических конденсаторов в широком температурном интервале обеспечивается применением рабочих электролитов на основе органических растворителей, имеющих низкую температуру замерзания и высокую температуру кипения. При выборе оптимальных составов электролитов следует учитывать, что их некоторые компоненты могут вступать во взаимодействие с алюминиевой фольгой. В настоящее время в качестве рабочих растворов алюминиевых электролитических конденсаторов широкое применение получили многокомпонентные электролиты на основе пропиленкарбоната, этиленгликоля и гамма-бутиролактона. Однако коррозионные процессы, протекающие на поверхности алюминия в таких условно безводных электролитах, изучены недостаточно.

Исследования коррозионного поведения алюминия с естественным воздушно-оксидным слоем в электролитах на основе этиленгликоля и гамма-бутиролактона показали, что электролиты на основе гамма-бутиролактона обладают повышенной коррозионной активностью по сравнению с растворами на базе этиленгликоля и способны вызывать образование питтингов. Несмотря на это, в обоих случаях скорость коррозии алюминия не превышала $4 \cdot 10^{-3}$ мм/год. При проведении испытаний в аналогичных условиях на образцах из анодированной фольги было установлено, что скорость коррозии снижается на два порядка по сравнению с алюминием, покрытым естественным оксидным слоем.

Характер анодных поляризационных кривых свидетельствует о возможности окисления органических компонентов электролита. Протекание подобного процесса является весьма нежелательным, поскольку продукты окисления могут вызывать повышение скорости коррозии алюминия и увеличение токов утечки. При использовании в качестве исследуемых электродов образцов предварительно анодированного алюминия величины анодных токов резко снижаются вследствие значительной величины падения электродного потенциала в оксидном слое.

Поляризационные измерения в режиме циклической вольтамперометрии в интервале потенциалов от -1 до +1 В показали, что в процессе циклирования алюминиевого электрода в обоих типах исследованных электролитов имеет место снижение как анодных, так и катодных токов вследствие упорядочения структуры оксидного слоя и повышения его электрического сопротивления. Это свидетельствует о возможности значительного торможения нежелательных процессов разложения компонентов рабочих электролитов путем циклической вольтамперной тренировки.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ИОННЫХ СИСТЕМ В СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Гафуров М.М.

Институт физики им. Х.И. Амирханова и Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН, Махачкала, Россия,
E-mail: malik52@mail.ru

Известно, что ионные системы (ионные растворы и расплавы) содержат кинетические единицы различной природы: индивидуальные ионы; контактные ионные пары; более сложные ион-ассоциированные комплексы (ИАК). При этом структура ионной системы и долевое соотношение между различными кинетическими единицами в ней, подвержено влиянию различных факторов. Структурные изменения могут быть вызваны температурой, высоковольтными импульсными полями, введением элементов инородной фазы и др. Для ионных растворов и расплавов это обстоятельство имеет чрезвычайно важное прикладное значение, имея в виду возможность оптимизации их электрохимических и ион проводящих свойств за счет внешних факторов.

В докладе обобщены результаты некоторых подходов, направленных на поиск путей оптимизации структурно-динамических свойств ионных систем на основе анализа информации об элементарных динамических и молекулярно-релаксационных процессах, получаемой из соответствующих колебательных спектров. Главная проблема оптимизации ион проводящих свойств электролитных систем связана с тем, что сильные кулоновские притяжения между анионами и катионами способствуют образованию в них контактных ионных пар или более сложных ИАК. Эти сложные частицы в силу их электрической нейтральности и малой подвижности не могут участвовать в переносе заряда, и задача состоит именно в подборе методов, обеспечивающих рост числа индивидуальных ионов, не вовлеченных в процесс комплексообразования. В частности, процессы образования ИАК в расплаве могут быть минимизированы, если один тип ионов – катион или анион окажется “заблокированным” и не будет иметь возможности прямого контакта с противоионом. Такая ситуация реализуется, например, если в ионный расплав добавить соединения краун-эфиров, состоящие из макроциклических молекул способных образовывать с катионами или анионами расплава устойчивые комплексы типа «гость-хозяин». В таких системах прямые контакты между противоионами становятся маловероятными, и потому они характеризуются значительно большей ионной подвижностью и другими специфическими структурно-динамическими свойствами. Для некоторых стеклющихся расплавов значительного повышения электропроводности можно добиться, если ввести в их состав мелкодисперсные частицы твердого наполнителя, которые препятствуют образованию ионных пар или более сложных ИАК; кроме того, межфазная граница становится зоной облегченной реориентационной мобильности молекулярного аниона по механизму перекатывающегося волчка. Исследованиями последних лет установлено, что структурно-динамические свойства ионных систем можно изменять воздействием высоковольтных импульсных электрических полей. Мощный гидравлический удар, возникающий в ионной жидкости при высоковольтном электрическом разряде, разрушает ИАК ионной системы, что способствует увеличению концентрации свободных ионов. Более того, при высоковольтном разряде претерпевают изменения и электронные подсистемы молекул и молекулярных ионов, что в свою очередь способствует образованию новых типов межионных координаций в ионной системе.

Таким образом, хотя возможности влияния на структурно-динамические свойства ионных систем достаточно разнообразны, нет универсального метода, обеспечивающего изменения свойств электролитных систем в необходимом направлении.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА

Сидельникова С.П., Глоба П.Г., Мырзак В., Дикусар А.И.

Институт прикладной физики АН РМ, Кишинёв, Молдова

dikusar@phys.asm.md

Темплатный синтез является одним из методов получения мезо- и наноматериалов [1]. В основе указанного метода лежит электроосаждение металла в поры мембраны из изолятора, в частности, оксида алюминия, на одну из сторон которой нанесён проводник. Различные размеры пор при высоких значениях отношения их длины к диаметру (100 – 1000 и более) позволяют получать материалы, обладающие специфическими оптическими, электрическими, магнитными и каталитическими свойствами [2]. Эти материалы могут использоваться для получения нанопроводов и нанотрубок (при растворении мембраны) и в виде нанокомпозитов.

Скорость осаждения в условиях постоянного тока и высота осаждаемого слоя зависят от плотности тока, количества пропущенного электричества и природы металла. Уменьшение скорости осаждения связано с ограничением диффузии разряжающихся ионов к поверхности катода. Применение импульсного тока позволяет в период паузы обеспечить дополнительный подвод разряжающихся ионов и увеличить степень заполнения пор металлом. Однако при достаточно высоких длительностях паузы высота осаждённого слоя, при прочих равных условиях, может снижаться и быть даже меньше чем при осаждении на постоянном токе. Одной из причин снижения скорости заполнения пор металлом является протекание на поверхности в период паузы различных побочных процессов, одним из которых является коррозия [2].

Импульсное электроосаждение Ag, Cu и Bi проводили из растворов следующего состава (г/л):

AgNO₃ – 10, KCNS – 300; CuSO₄ · 5H₂O – 12.5, Na₄P₂O₇ · 10H₂O – 100, pH – 8;
BiNO₃ · 5H₂O – 75, глицерин – 125, KOH – 65, винная кислота – 50, pH – 0,9 – 1,0.

Высота полученного слоя металла измерялась на поперечных срезах образцов мембран с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA. Потенциодинамические кривые снимали с помощью потенциостата PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research).

Длительность импульса при осаждении во всех случаях была постоянной и равна 0,5 с. Длительность паузы – 0,5 – 5 с. Показано, что степень заполнения пор металлом при одинаковых условиях снижается в ряду: Ag, Bi, Cu. На примере электроосаждения меди показано, что в период паузы происходит коррозия с кислородной деполяризацией. Скорость коррозии увеличивается с уменьшением диаметра пор мембраны. Показано что барботирование инертного газа через объем электролита увеличивает скорость заполнения пор металлом.

1. H. He, J. Tao / Electrochemical Fabrication of Metal Nanowires, in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2004. V. 2. №10. P. 755.
2. A. Marlot, P. Kern, D. Landolt // Electrochem. Acta. 2002. V. 48. P. 29.

Финансирование работы осуществлялось в рамках молдово-украинского проекта "Эффекты скорости коррозии наноструктур и нанокомпозитов при их электрохимическом получении и использовании" и проекта STCU # 5050 "Quantum interference effects and thermoelectricity in semimetals nanowires".

ЭЛЕКТРОМЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС НАНЕСЕНИЯ ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ

Ившин Я.В.¹, Угрюмов О.В.²

¹Казанский государственный технологический университет,
Казань, Россия, E-mail ivshin@kstu.ru

²ОАО Ниинефтепромхим, Казань, Россия, E-mail olegugr@neftpx.ru

Покрытия, полученные электромеханохимическим (трибоэлектрохимическим) способом имеют большое преимущество – отсутствует наводороживание стали. Процесс цинкования протекает при интенсивном механическом воздействии на покрываемую поверхность во вращающемся барабане или при помощи двигающейся металлической щетки. Экспериментально установлено, что необходимыми условиями для реализации процесса механохимического цинкования без применения внешнего тока является наличие в электролите ионов цинка и его порошка. Скорость роста покрытия возрастает с увеличением проводимости электролита, концентрации ионов цинка, цинкового порошка и зависит от природы анионов. Все экспериментально полученные результаты позволяют сделать представления о механизме процесса и роли сопряженных электрохимических реакций в процессе формирования покрытия.

Вероятно, что на начальной стадии осаждения цинка на чужеродной основе большую роль играет дофазовое осаждение (undepotential depozition) цинка. Контакт цинкового порошка с поверхностью металла основы приводит к сдвигу ее компромиссного потенциала в отрицательную сторону. Дальнейшее осаждение (цинка на цинк) происходит на механически активированной поверхности за счет электронов, высвобождаемых при протекании сопряженной реакции ионизации мелкодисперсных частиц цинкового порошка, обладающих повышенной поверхностной энергией. При этом в некоторых случаях, судя по очень большим скоростям образования покрытия и его структуре, может происходить захват и заращивание мелких частиц цинкового порошка.

Оценим кинетику процесса осаждения цинка с помощью известного уравнения

$$j = j_0(\exp(\alpha_a n F \eta / RT) - \exp(-\alpha_k n F \eta / RT)).$$

Экспериментально установлено, что скорость электромеханохимического осаждения покрытия в хлоридных и сульфатных растворах соответствует значению катодной плотности токов 0.2 и 0.007 А/см², что соответствует значению катодному перенапряжению около 10 мВ. Согласно справочным данным, плотность тока обмена для цинка в хлоридных растворах более чем на порядок выше, чем в сульфатных электролитах (0.3 и 0.01 А/см²), что и приводит к разным значениям плотности токов при одних и тех же значениях поляризации.

На основании изложенного, можно представить, что процесс механохимического цинкования протекает по электрохимическому механизму и его можно представить следующим образом. За счет механического активирования участка поверхности происходит сдвиг его потенциала в отрицательную сторону, при этом частицы цинкового порошка, находящиеся в контакте с поверхностью компактного цинка, оказываются положительно поляризованными и будут растворяться, что приводит к суммарному значению поляризации для обоих рассматриваемых растворов около 20 мВ. Таким образом, механогальваническое формирование покрытия обусловлено протеканием двух сопряженных реакций - восстановления ионов цинка на механически активированных участках поверхности и ионизации цинка на поверхности частиц порошка. Развивая эти представления, можно предположить, что это некий вариант процесса контактного обмена цинка на цинке, инициируемый механической энергией.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Инасаридзе Л.Н., Балмасов А.В.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, balmasov@isuct.ru

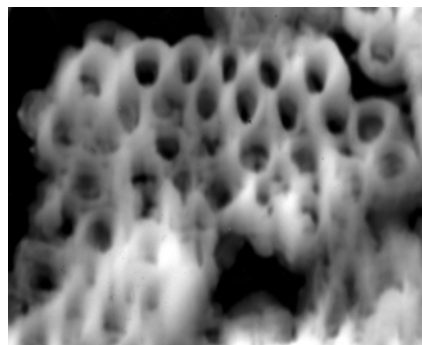
Несмотря на постоянно растущий интерес к электрохимии титана, влияние состава электролита на структуру и физико-химические свойства оксидного слоя, формирующегося на поверхности металлического титана при анодном окислении, изучено недостаточно. Влияние порфиринов и фталоцианинов на анодное поведение титана практически не изучено. Поэтому основной задачей настоящей работы было исследование анодного поведения титана в водно-органических растворах электролитов в присутствии макрогетероциклических соединений с целью определения закономерностей формирования наноструктурированного диоксида титана.

В настоящем исследовании в качестве электролитов для электрохимического окисления титана использовали неводные органические растворители в частности этиленгликоль с добавлением различных добавок.

При электрохимическом оксидировании на поверхности титана образуется пористая пленка диоксида титана, представляющая собой массив нанотрубок, ориентированных перпендикулярно металлической подложке. На рис. показана поверхность пленки диоксида титана, полученной в процессе электрохимического оксидирования при поддержании постоянного напряжения 20В. После процесса окисления полученные пленки промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Термическую обработку оксидных пленок проводили на воздухе при температуре 523 К.



×30000



×132000

Микрофотографии поверхности пленки диоксида титана, полученной в этиленгликоле в растворе NH_4F , после анодного окисления в течение 24 ч.

С целью повышения фотоэлектрохимических свойств пленок диоксида титана в растворы анодирования дополнительно вводили добавки макрогетероциклических соединений. Полученные данные фото-ЭДС приведены в таблице.

Состав раствора	V _{фэп} , мВ для времени термообработки, мин		
	0	30	60
ЭГ+2,5 г/л NH_4F	-1	-30	-32
ЭГ+2,5 г/л NH_4F +0,15 г/л фталоцианин кобальта (PcCo)	-7	-58	-59
ЭГ+2,5г/л NH_4F +0,05г/л дейтеропорфирин (DtPh)	-0,3	-35	-39

Как следует из полученных результатов, в наибольшей степени увеличению фотоответа способствует добавка фталоцианина кобальта.

СОЛЬВАТАЦИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ КОНТАКТНЫХ ИОННЫХ ПАР В НОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ХИТ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ, ИОННАЯ ДИНАМИКА

*Третьяков Д.О.,¹ Горобец М.И.,¹ Кириллов С.А.,¹ Присяжный В.Д.,¹
Гафуров М.М.,² Рабаданов К.Ш.,² Атаев М.Б.²*

¹Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины,
Киев, Украина

²Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН и Аналитический центр коллективного
пользования ДНЦ РАН, Махачкала, Российская Федерация

Растворы солей лития в диметилсульфоне $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ перспективны как электролиты для среднетемпературных литий-ионных химических источников тока (ХИТ) благодаря устойчивости этого растворителя по отношению к электродным материалам и способности обеспечивать высокие скорости электродных процессов. Хотя использование $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ в электрохимической практике было начато в 1994 г., сведения о физико-химических свойствах и строении растворов солей лития в $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ практически отсутствуют. В настоящей работе представлены результаты исследований фазовых диаграмм, изотерм электропроводности, спектров комбинационного рассеяния (КР), структуры и динамики смесей диметилсульфона с типичными ионогенными добавками: нитратом LiNO_3 , перхлоратом LiClO_4 и бис-трифторметансульфонилимидом лития, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

Фазовая диаграмма системы LiNO_3 - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ является простой эвтектической и описывается закономерностями, свойственными идеальным растворам. В системе LiClO_4 - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ фиксируется наличие сольватов. На фазовой диаграмме системы $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ присутствует широкая область переохлаждения. Склонность растворов $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ к переохлаждению связана с тем, что в них, как следует из данных КР, бис-трифторметансульфонилимид-анион присутствует в двух конформациях: цисоидной и трансидной.

Концентрационные зависимости электропроводности растворов LiClO_4 - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ и $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ обнаруживают наличие отчетливых максимумов, типичных для растворов сильных электролитов. Для растворов LiNO_3 - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ подобное поведение нехарактерно.

Для суждения о структуре и динамике смесей диметилсульфона с солями лития были исследованы спектры КР в области колебаний анионов и молекул растворителя и рассчитаны временные корреляционные функции (ВКФ) процессов, происходящих в растворах на пикосекундных временах. В частности, по ВКФ найдены времена модуляции колебаний τ_ω , которые для ионных пар отождествляются со временами взаимодействия анионов с катионами, а для сольватов - со временами взаимодействия молекул растворителя с катионами. Оказалось, что в системах LiNO_3 - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ и LiClO_4 - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ при больших концентрациях соли присутствуют ионные пары, а в системе $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ - агрегаты $\text{Li}^+[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2^{2-}$. В растворах LiClO_4 и $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в диметилсульфоне катионы окружены молекулами растворителя, тогда как в растворах LiNO_3 - $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ какие-либо признаки сольватации катионов лития отсутствуют.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОКТАЭТИЛПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ

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

Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: smk@isc-ras.ru

Применение электрохимических методов исследования, таких как импедансная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, вращающийся дисковый электрод с кольцом, полярография и других позволяют получить надёжную информацию, обосновано подходить к выбору соответствующего объекта для дальнейшего практического применения.

В данной работе исследовано электрохимическое поведение 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (ОЭП) и его комплексов (рис.) в осушенном этиловом спирте методом электрохимического импеданса в диапазоне частот от 0.1 до $2 \cdot 10^7$ Гц.

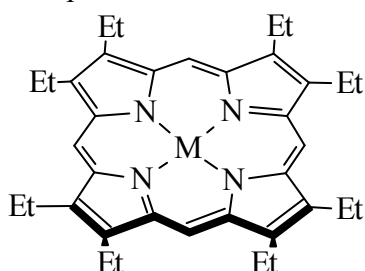


Рис. М = H₂, Zn, Cu.

Выбор объекта исследования обусловлен тем, что характеристики данных соединений в различных средах охарактеризованы с достаточной степенью достоверности. В частности, охарактеризовано окислительно-восстановительные потенциалы этих соединений, рассчитаны молярные объёмы, оценены параметры кристаллической решётки и проводящие свойства в твёрдой фазе, предложен механизм каталитического процесса с участием ОЭП при электровосстановлении кислорода. Следует отметить, что

наличие в ОЭП восьми алкильных заместителей способствует сравнительно высокой растворимости этого порфирина и его производных в широком ряду органических растворителей, при этом сами этильные группы не участвуют в электрохимических превращениях.

Как показала серия проведенных экспериментов, в высокочастотном диапазоне (10^6 - 10^7 Гц) введение порфиринов не изменяет вид годографа, однако, в низкочастотном диапазоне (0.1-10 Гц) имеются существенные различия. При этом вид годографа указывает на протекание электрохимической реакции в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Для интерпретации спектров импеданса предложена эквивалентная схема, каждый элемент которой связан с определенными физико-химическими процессами, протекающими в электрохимической ячейке

Анализ полученных данных позволил сделать вывод об изменении структуры двойного электрического слоя в присутствии порфирина и участии исследованных порфиринов в электрокаталитическом процессе на поверхности электрода.

О ВОЗМОЖНОСТИ КОРРЕКТИРОВКИ РАСТВОРА ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ ТИТАНА VT1-0

Кузьмичева Е.В.¹, Донцов М.Г.², Парфенюк В.И.¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

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

Известно, что более высокое качество поверхности, как при химическом полировании, так и при электрохимическом, достигается в свежих растворах при низкой концентрации ионов растворенного металла. После определенного срока эксплуатации полирующие растворы утилизируют и заменяют свежеприготовленными. Это вызвано тем, что пленки, формирующиеся в процессе растворения в отработанном растворе, обладают электрофизическими и химическими свойствами отличными от свойств пленок, образующихся в свежеприготовленном растворе. В свою очередь, на свойства пленок большое влияние оказывает концентрация исходных реагентов и продуктов коррозии у поверхности металла.

Целью работы являлось повышение работоспособности раствора для химического полирования титана VT1-0, т.е. увеличение площади поверхности, которую можно обработать (отполировать) в литре электролита с требуемым конечным качеством. Для химического полирования титана использовали раствор, содержащий $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ и $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$.

Предварительные исследования показали, что изменение концентрации фторид ионов в пределах от 60 до 100 г/л, оказывает большее влияние на скорость растворения и потенциал коррозии титана, чем изменение содержания в растворе солянокислого гидроксиламина в интервале рабочих концентраций 200 – 300 г/л. Следовательно, работоспособность раствора химического полирования будет определяться, в основном, содержанием свободных фторид-ионов. Ввиду того, что в процессе растворения титана происходит рост pH раствора, за счет протекания реакций восстановления гидроксиламина до аммиака и выделения водорода, корректировку раствора проводили фтористоводородной кислотой. На рисунке показано влияние корректировки раствора на качественные показатели поверхности после обработки и скорость растворения титана.

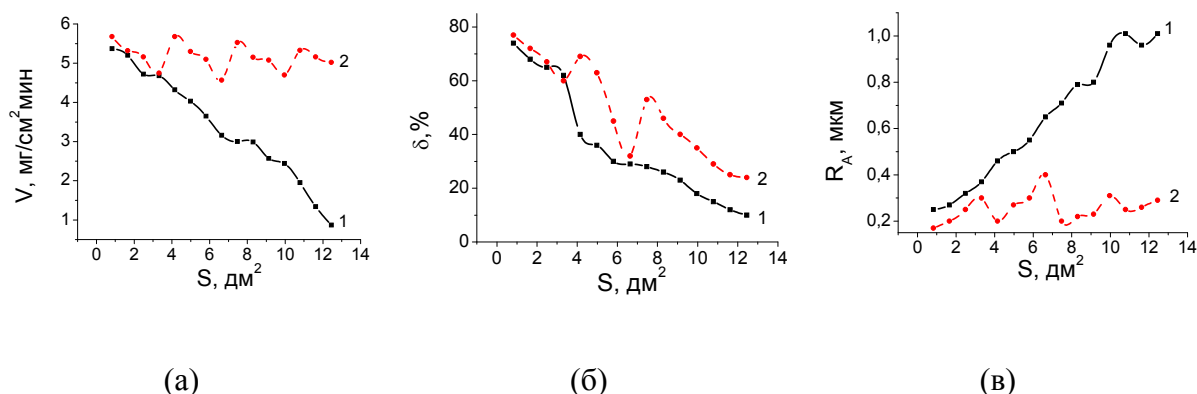
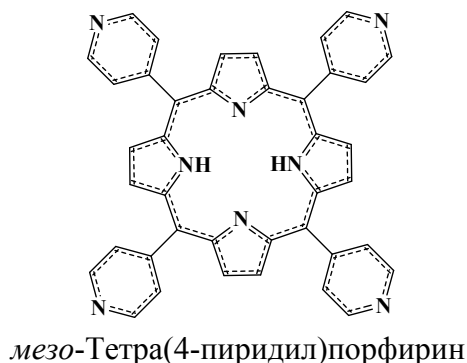
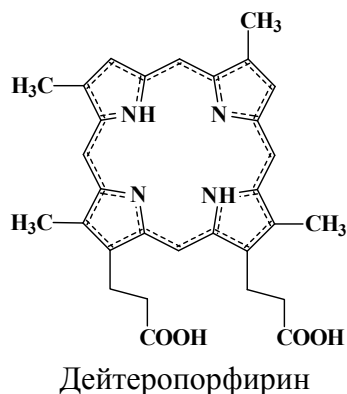


Рис. Зависимость скорости растворения (а), степени блеска (б) и шероховатости (в) поверхности титана от площади обработанной поверхности в растворе, содержащем $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 200 г/л, NH_4F 50 г/л и HF (40%) 60 мл/л: 1 – без корректировки; 2 – с корректировкой: добавление 15 мл/л HF после обработки 3,32 дм² поверхности титана в литре раствора в течение 2 мин при 80°C.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕЗО-ТЕТРА(4-ПИРИДИЛ)ПОРФИРИН И ДЕЙТЕРОПОРФИРИН

Ларионов А.В., Копан И.И., Бакланов А.В., Балмасов А.В., Голубчиков О.А.
ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, golubch@isuct.ru



Работа посвящена исследованию влияния добавок мезо-тетра(4-пиридил)порфирина и дейтеропорфирина к стандартному электролиту никелирования на качество гальванических покрытий. Базовый состав электролита: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, NaCl – 15 г/л, условия никелирования: $t = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,2 - 4,5$, $j_k = 0,5 - 3,5 \text{ А/дм}^2$. Концентрацию порфиринов варьировали в широком диапазоне. Поскольку в работе использовали кислые электролиты с высоким содержанием Ni^{2+} , допускалась возможность протонирования и координации порфиринов. В работе однозначно доказано, что ни протонирования по атомам азота координационного центра порфиринов, ни их координации никелем не происходит.

В ходе исследования регистрировались катодные поляризационные кривые, которые позволили установить оптимальные условия получения высококачественных никелевых покрытий. С помощью профилометра определена шероховатость поверхности покрытий, полученных из стандартного электролита и электролита с переменными добавками порфиринов. Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности осадков (рис.). Определены светоотражательная способность, внутренние напряжения покрытий и рассеивающая способность электролитов.

Показано, что при введении порфиринов имеет место увеличение катодной поляризации, что способствует образованию высококачественных гальванических покрытий. Установлено, что и тетрапиридилпорфирин, и дейтеропорфирин проявляют эффект блескообразования и являются выравнивающими добавками. Это проявляется в снижении шероховатости поверхности и изменении ее морфологии.

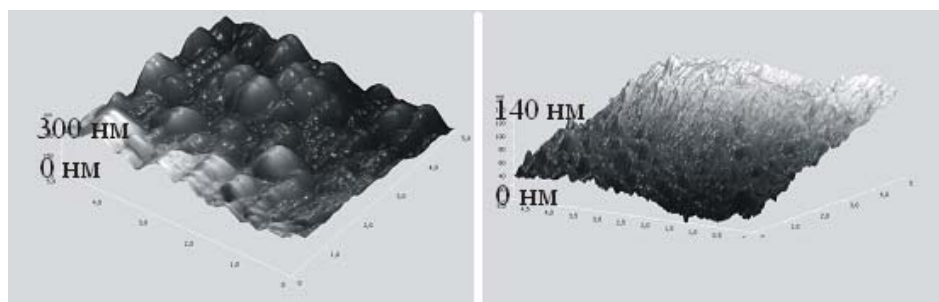


Рис. Морфология поверхности никелевых покрытий, полученных из стандартного (слева) и модифицированного (справа) электролитов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ 5-АЛКОКСИ- И 5-АРИЛТИОПРОИЗВОДНЫХ 3,4-ДИХЛОР-2(5H)-ФУРАНОНА

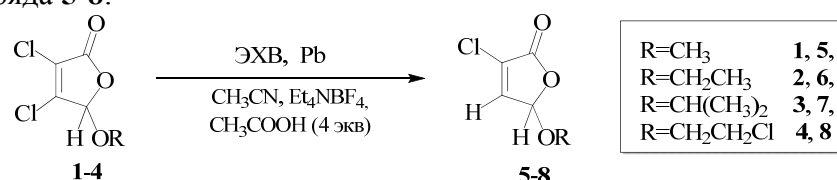
Латыпова Л.З.¹, Янилкин В.В.², Курбангалиева А.Р.¹, Бердников Е.А.¹, Чмутова Г.А.¹

¹Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета, Казань, Россия, E-mail: Liliya.Latypova@ksu.ru

²Учреждение РАН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия, E-mail: yanilkin@iopc.ru

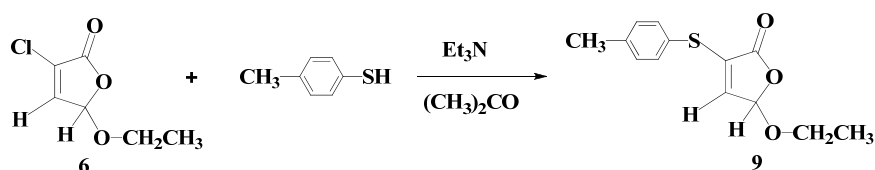
Гетероциклические соединения, содержащие ненасыщенный γ -лактонный фрагмент, широко распространены в природе и эффективно используются в органическом синтезе для получения соединений самого разного структурного типа с практически полезными свойствами (фунгициды, гербициды, пестициды, а также целый ряд лекарственных препаратов различного действия).

Данная работа посвящена исследованию процессов электрохимического восстановления 5-алкокси- и 5-арилтиопроизводных 3,4-дихлор-2(5H)-фуранона методами циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза и квантовой химии с целью получения монохлорпроизводных. Показано, что при электрохимическом восстановлении 5-алкоксипроизводных **1–4** на свинцовом электроде в ацетонитриле в присутствии уксусной кислоты с высокой селективностью образуются 3-монохлорпроизводные 2(5H)-фуранонового ряда **5–8**:

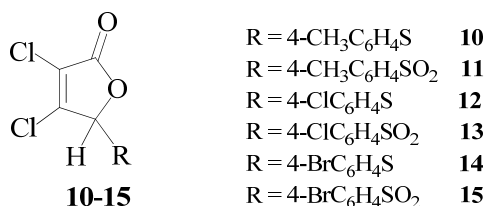


Совокупность экспериментальных и теоретических данных позволяют предложить ЕЕ_DC-механизм процесса восстановления, согласно которому происходит тандемный перенос двух электронов с элиминированием хлорид-иона на стадии диссоциативного переноса второго электрона и последующее протонирование.

Показана возможность введения тиогруппы в третье положение лактонного цикла на примере реакции продукта восстановления **6** с *пара*-тиокрезолом в присутствии триэтиламина как основания. В результате получен новый 3-*n*-толилтио-5-этокси-2(5H)-фуранон **9**:



Электрохимическое поведение мукохлорной кислоты **10** и ее тиоэфиров **11–15** существенно отличается от 5-алкоксипроизводных. В случае 5-арилтиопроизводных происходит конкурентное элиминирование хлорид-ионов и тиолят-ионов, с преобладанием последнего процесса.



Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК 14.740.11.1040).

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ H^+ , ГЕНЕРИРОВАННЫХ СИЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ, В ПРИСУТСТВИИ КЛАТРОХЕЛАТОВ КОБАЛЬТА(II) С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ РЕБЕРНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Долганов А.В.¹, Мухина Ж.В.², Лебедь Е.Г.¹, Волошин Я.З.¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,

Москва, Россия

dolganov_sasha@mail.ru

Известно, что эффективность электрокаталитического восстановления ионов H^+ до молекулярного водорода в растворах кислот, в значительной степени определяется потенциалами восстановления и химической устойчивостью катализаторов этого процесса (в частности, комплексов кобальта(II)). Протекание реакции в области стандартного потенциала E^0 для редокс-процесса $2H^+ + 2e^- = H_2$ в данной системе позволяет снизить, а, в случае некоторых электрокатализаторов, и полностью устранить перенапряжение восстановления ионов H^+ и сделать его более термодинамически благоприятным. Модификация макробициклического трис-диоксиматного лиганда предоставляет возможность тонко и в широком диапазоне регулировать редокс-потенциал пары $Co^{2+,+}$ и достигнуть оптимальной, с точки зрения продуцирования молекулярного водорода, его величины. В частности, эти потенциалы могут быть смещены в область низких величин путём введения электроноакцепторных заместителей в хелатирующий фрагмент клатрохелатного лиганда.

В настоящей работе изучено восстановление ионов H^+ , генерированных хлорной и трифторметансульфоновой кислотами в апротонных растворителях (ацетонитриле и дихлорметане), при использовании клатрохелатов кобальта(II) как электрокатализаторов. Установлено, что эти комплексы являются эффективными электрокатализаторами процесса восстановления при потенциалах, близких к потенциалу редокс-системы $2H^+/H_2$. По данным циклической вольтамперометрии (ЦВА) во всех случаях прибавление к раствору клатрохелата кобальта(II) соответствующей кислоты приводит к резкому увеличению тока прямого процесса восстановления $Co^{2+/+}$ при отсутствии пика обратного процесса. Такой вид вольтамперограмм характерен для эффективных электрокаталитических процессов с выходом по молекулярному водороду близким к количественному (был определён газохроматографически). Изученные реакции восстановления имеют первый порядок по концентрации катализатора и второй порядок по концентрации соответствующей кислоты; для всех изученных электрокаталитических реакций определены величины их констант скоростей и энергии активации.

В целом, функционализация реберных хелатирующих фрагментов макробициклических лигандов позволяет тонко регулировать редокс-потенциал клатрохелатов кобальта(II) как электрокатализаторов и успешно решить проблему продуцирования молекулярного водорода из ионов H^+ без перенапряжения.

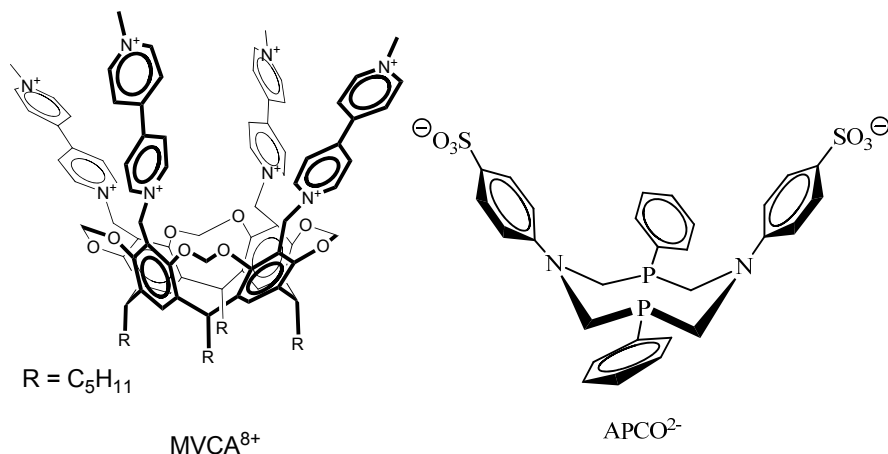
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 10-03-00837 и 10-03-00613 и РАН (программы 6, 7 и Р7).

ЭЛЕКТРОПЕРЕКЛЮЧАЕМЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАВИОЛОГЕНОВОГО КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНА

*Насыбуллина Г.Р., Янилкин В.В., Настапова Н.В., Зиганишина А.Ю., Коршин Д.Э.,
Спиридонова Ю.А., Карасик А.А.*

Учреждение РАН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Российская Федерация, E-mail: yanilkin@iopc.ru

С целью создания супрамолекулярных систем с электропереключаемыми свойствами исследовано связывание комплексного тетрааниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ и дианиона амфифильного 1,5-бис(*пара*-сульфофенил)-3,7-дифенил-1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктана (APCO^{2-}) октационом амфифильного тетраметилвиологенового каликс[4]резорцина (MVCA^{8+}) в средах с различным содержанием воды и ДМСО на фоне NaClO_4 или NaCl . Для $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в среде ДМСО- H_2O (60 об. % ДМСО)/0.1 М NaClO_4 наблюдается обратимое редокс-переключаемое связывание MVCA^{8+} – исходное соединение связывает с образованием супрамолекулярного 1:1 комплекса, а его восстановленные формы MVCA^{4+} и MVCA не связывают тетраанион. Переключение связывания происходит и при обратимом одноэлектронном окислении $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Комплекс и восстановленные формы адсорбируются на поверхности стеклоуглеродного электрода с образованием наноразмерных полислоистых пленок.



В случае APCO^{2-} состав комплекса зависит от соотношения $\text{MVCA}^{8+}:\text{APCO}^{2-}$, среды и фонового электролита. В 30%-ном ДМСО при соотношении 1:1 образуется 1:1 комплекс с переносом заряда ($\lambda_{\text{max}} = 480$ нм), аналогичный 1:1 комплекс с APCO^{2-} ($\lambda_{\text{max}} = 482$ нм) преимущественно образует и модельное соединение – метилвиологен MV^{2+} . Донорно-акцепторное взаимодействие осуществляется между акцепторными виологеновыми единицами и азотцентрированными электронодонорными фрагментами APCO^{2-} . Увеличение содержания APCO^{2-} в растворе приводит к дополнительному связыванию одной (30 об. % ДМСО, NaClO_4) или двух (30% ДМСО, вода, NaCl) его молекул гидрофобными фрагментами MVCA^{8+} . В водной и водно-ДМСО средах комплексы агрегируют с образованием нерастворимых осадков. В среде 30% ДМСО/ NaCl осуществлено селективное обратимое электропереключение из связанного состояния в несвязанное одной из трех связанных частиц APCO^{2-} при восстановлении MVCA^{8+} до MVCA^{4+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №10-03-00207-а).

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С НЕПОДВИЖНЫМИ ЗАРЯЖЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Носков А.В.

Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: avn@isc-ras.ru

При протекании тока в электрохимических системах возникают концентрационные изменения. При этом вблизи границ раздела в общем случае формируются слои пространственного заряда, имеющие толщину порядка дебаевской длины L_D . Если толщина диффузионного слоя L такова, что $L_D \ll L$, то вне указанных слоев выполняется локальная электронейтральность. В этом случае при феноменологическом описании транспортных процессов точное уравнение Пуассона может быть заменено приближенным условием электронейтральности. Такая модель широко используется при моделировании переноса заряженных частиц в растворах, твердых электролитах, ионно-электронных проводниках, мембранных системах.

Для оценки того, в какой мере может быть использовано это приближение, обычно поступают следующим образом. Сначала решают систему диффузионно-миграционных уравнений переноса совместно с условием электронейтральности с заданными краевыми условиями. В результате находят распределения концентраций частиц и электрического потенциала по толщине диффузионного слоя (пленки, мембраны). Затем полученное выражение для распределения потенциала подставляют в уравнение Пуассона, что позволяет получить выражение для плотности пространственного заряда.

При протекании тока через растворы электролитов величина плотности объемного заряда пропорциональна малой величине $(L_D/L)^2$ и быстро (по экспоненциальному закону) убывает с расстоянием от электрода, что и оправдывает использованное приближение. Однако при токах, близких к предельному, объемный заряд убывает с расстоянием плавным образом и поэтому использованное приближение, предполагающее электронейтральность, неприменимо.

В случае электрохимических систем, содержащих подвижные и неподвижные заряженные частицы (т.н. фиксированный фон), при достаточно больших токах генерируется объемный заряд, кривая распределения которого имеет максимум. Положение, высота и ширина этого максимума зависят от величины тока. При этом в такого рода системах отсутствует эффект обеднения приэлектродного слоя электроактивными ионами.

В случае неоднородного распределения неподвижных заряженных частиц формируемый пространственный заряд может менять знак внутри образца. В работе [1] приводится аналитическое решение подобной задачи в условиях линейного распределения фиксированного фона. Полученные в [1] результаты согласуются с результатами численных расчетов, проведенных в [2] и не учитывающих приближение локальной электронейтральности.

1. Гуревич Ю.Я., Носков А.В., Харкац Ю.И. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. №2. С. 383-387.
2. Moleon J.A., Moya A.A. // J. Electroanal. Chem. 2008. Vol. 613. Is. 1. P. 23-34.

ВЛИЯНИЕ БОКОВЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ПОРФИРИНА НА СОСТОЯНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ Pt ЭЛЕКТРОД/РАСТВОР

Попов И.А., Чуловская С.А., Кузьмин С.М., Семейкин А.С., Парфенюк В.И.

Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: smk@isc-ras.ru

Широкое исследование тетрафенилпорфина (H_2TPP) и его производных вызывает интерес в связи с перспективностью использования этих соединений в качестве основных компонентов материалов, используемых в экстракции, качественном и количественном анализе нелинейной оптике, в различных областях молекулярного дизайна и медицины. При этом, для создания материалов для химических источников тока, сенсоров, фотоэлементов существенное значение имеют электрохимические и электрокаталитические свойства этих соединений. В связи с этим, целью данной работы является исследование методом импедансной спектроскопии влияния боковых заместителей $-OC_4H_9$ (R_1) и $-OC_{10}H_{21}$ (R_2) тетрафенилпорфина на состояние межфазной границы Pt электрод/раствор в условиях протекания электрохимического процесса.

Измерения электрохимического импеданса выполнены на анализаторе Solartron 1260A. В процессе эксперимента потенциал рабочего электрода относительно вспомогательного изменяли в диапазоне $-1.5 \div +1.0$ В. Полученные результаты обрабатывались при помощи 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.

В исследуемом диапазоне потенциалов рабочего электрода в среде диметилформамида с перхлоратом тетрабутиламмония в качестве фоновой соли необратимых превращения тетрафенилпорфина и его производных не происходит. Однако, присутствие исследованных порфиринов в растворе оказывает влияние на протекание электрохимических процессов на границе электрод/раствор, вследствие чего характеристики импеданса системы в присутствии порфирина заметно изменяются (рис.).

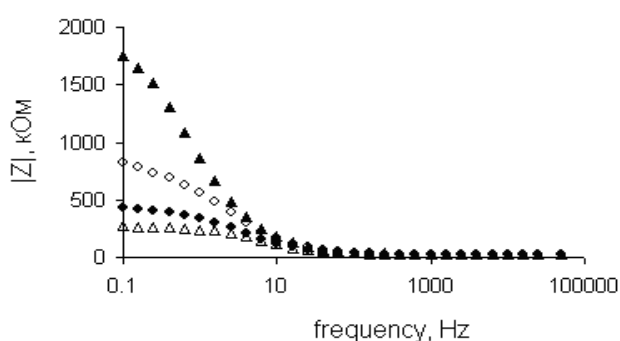


Рис. Спектр модуля импеданса для чистого растворителя (●) и в присутствии: H_2TPP (▲); H_2TPP-R_1 (○); H_2TPP-R_2 (△) при потенциале рабочего электрода -0.9 В.

Вид годографа импеданса позволяет предположить, что в рассматриваемом случае процессы на границе раздела фаз протекают в режиме смешанной кинетики.

Для количественного анализа полученных спектров импеданса была предложена эквивалентная схема, состоящая из сопротивления раствора (R_s), соединенного последовательно с распределенной емкостью (CPE) и сопротивления диффузионного слоя (импеданс Варбурга W_s). Распределенная емкость шунтирована фарадееским сопротивлением переноса заряда (R_p), характеризующим скорость

электрохимического процесса на электроде. Выявлено влияние бокового заместителя на характеристики эквивалентной схемы.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЦИНКА С НИКЕЛЕМ И МЕДЬЮ

Попова С.С., Пономаренко С.И., Колбасин П.Н., Ченцова Е.В.

Энгельсский технологический институт (филиал) ГОУ ВПО Саратовского государственного
технического университета

Энгельс, Саратовской области, Россия

E-mail: tep@techn.sstu.ru

Установленная нами ранее сильная зависимость состояния межфазной границы от природы сольватационных эффектов послужила основанием для проведения исследований по определению оптической плотности растворов состава, г/л: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 60, $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}- 25)$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 28, Na_2SO_4 - 60, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ - 50. В области pH от 4 до 6 энергия активации процесса электровыделения цинка и никеля в сплав неоднозначно зависит от потенциала. При pH= 4 смещение E от -0,9 до -1,5 В сопровождается возрастанием энергии активации от ~38 до 153 кДж/моль, что согласуется с предположением о затрудненности стадии разряда молекул воды, входящей в состав сольваток комплексов, в условиях конкурирующей адсорбции глицинатных и аква- комплексов ионов никеля. В растворах с pH =5 и 6 минимум энергии активации смещается в область $E_k = -1,0$ В и соответственно -1,2 В. Это указывает на сильное влияние структурных превращений в растворе. В связи с этим была исследована оптическая плотность растворов $(\text{ZnSO}_4 + \text{NiSO}_4)$ и $(\text{ZnSO}_4 + \text{CuSO}_4)$ с добавками Na_2SO_4 и глицина до и после электровыделения Zn, Ni (Cu) в сплав.

Оптическая плотность D растворов сильно снижается с увеличением тока i поляризации. Зависимость D-i имеет волнообразный, колебательный характер. D максимальна при длине волны $\lambda = 410$ нм и при длинах волн 710, 810 резко падает от $\sim 1,500 \pm 0,025$ ед. до $\sim 0,720 \pm 0,020$ ед. и соответственно $\sim 0,310 \pm 0,010$ ед. Минимальное значение D $\sim 0,055 \pm 0,015$ ед. зафиксировано при $\lambda = 510$ нм. Наиболее сильные изменения D с включением тока происходят при $\lambda = 310, 510$ и 610 нм. Это можно объяснить высокой чувствительностью глицинатных комплексов Zn^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} к силе светового потока. Действительно, колебания D с увеличением λ ослабевают: при $\lambda > 800$ нм и амплитуда затухающих колебаний $D(\lambda)$ перестает зависеть от плотности тока. При увеличении времени электроосаждения сплава Zn-Cu до 60 мин. при pH = 4 периодический, колебательный характер зависимостей $D = f(i, \lambda)$ сохраняется, зависимости $D = f(\lambda)$ при $i = \text{const}$ и $D = f(i)$ при $\lambda = \text{const}$ лежат в той же области значений, как и при электролизе в течение 10 мин, и сохраняют тот же релаксирующий характер. Это еще раз подтверждает доминирующее влияние на скорость образования осадков сплавов и их структуру процессов, протекающих в растворе и обусловленных присутствием в нем глицинатных комплексов Zn^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} , состав и структура которых, а соответственно процессы диффузии и электропереноса их в двойной электрический слой очень чувствительны к pH как в объеме раствора, так и в приэлектродном слое. При исследовании влияния сил молекулярного трения в растворах смеси $\text{ZnSO}_4 + \text{CuSO}_4$ с добавками Na_2SO_4 и глицина на кинетику электровыделения Cu и Zn в сплав, наиболее сильный поляризующий эффект зафиксирован при $i_k = 30$ мА/см². Линейный спад потенциала во времени указывает на омический характер затруднений в процессе роста слоя осадка. При плотностях тока 30...125 мА/см² и длительности процесса 1,2,3 часа характер зависимостей $D = f(i, t)$ при $\lambda = \text{const}$ и $D = f(\lambda)$ при $i = \text{const}$, $t = \text{const}$ сохраняется. Но замена Ni^{2+} на Cu^{2+} ведет к значительному увеличению D. Резкое уменьшение величины D в 8-10 раз при $t > 2$ час особенно в области 610...910 нм. Можно предположить сильное истощение раствора по глицинатным комплексам ионов и накопление глицина.

РЕЗОНАНСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОД-ЭЛЕКТРОЛИТ-ИСТОЧНИК ТОКА

Романов М.С.^{1,2}, Шалимов Д.Л.¹, Шалимов Ю.Н.^{1,2}

¹ФГУП НКТБ “Феррит”, Воронеж, Россия

²Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru

Рассматривая систему электрод-электролит источник питания необходимо иметь в виду, что в некоторых случаях становится вероятным совпадение некоторых параметров электрохимической ячейки с параметрами источника питания. Авторы этой работы столкнулись с этим явлением при исследовании процессов золочения корпусов конденсаторов для посадки кристалла. Результатом исследования этого процесса явилось создание систем питания, обеспечивающих устойчивую работу электролизера при всех режимах получения качественных покрытий.

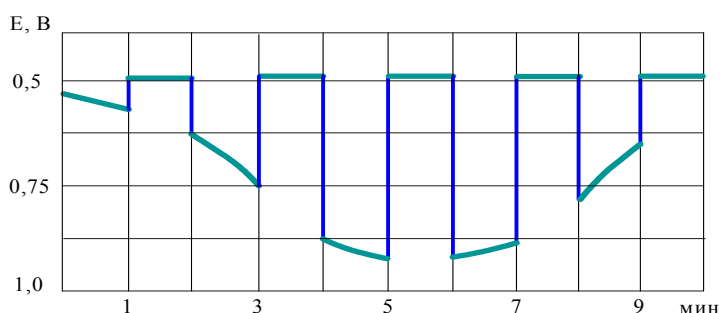


Рис. 1. Хронопотенциограмма напряжений при электроосаждении золота в импульсных режимах электролиза

Как следует из рисунка, огибающая импульсов колебания показывает, что система переходит в резонанс на инфранизких частотах, при этом было установлено, что наблюдения резонансных явлений наиболее вероятно на частотах кратным 50 Гц. Исследования структуры покрытий полученных в режимах, когда наблюдался резонанс, показала, что при его наличии формируются порошковое золото, имеющее очень плохую адгезию к основе. Более глубокое изучение этого процесса показало, что в условиях резонанса наблюдается химическое восстановление золота на основе корпуса и поэтому можно предположить. Что на электроде протекают два процесса: электрохимическое восстановление компонента за счет источника и химическое за счет увеличения концентрации в зоне реакции компонента до значений, при которых возможно химическое восстановление.

Для устранения этого явления нами были “вырезаны” из диапазона частот следования те частоты, на которых мог наблюдаться резонанс. Следует отметить, что эти явления характерны для разбавленных электролитов (с малой концентрацией основного компонента) и наблюдается в основном для источников питания с относительно большим выходным сопротивлением.

Таким образом, можно сделать вывод, что резонансные явления возникают лишь в определенных условиях (адекватность R_{oe} источника и определенных значений параметров электрохимической ячейки). Описанное явление отличается от автоколебательного процесса в электрохимических системах тем, что декремент затухания огибающей волны резонанса имеет малое значение в отличие от процесса автоколебаний где система переходит в возбуждение через относительно большие промежутки времени.

ПАССИВАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рыбин С.В., Волков С.В., Виноградов Е.И.¹, Балмасов А.В.¹

ОАО «Электонд», Сарапул, Россия

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия, balmasov@isuct.ru

Алюминий нашел широкое применение в современной радиоэлектронике при производстве электролитических конденсаторов. Это обусловлено способностью алюминия к пассивации и униполярной проводимостью пленки оксида алюминия, находящейся в контакте с электролитом.

Одним из критериев оценки работоспособности электролитических конденсаторов является проведение испытаний на воздействие повышенной температуры среды без электрической нагрузки. Данный вид испытания характеризует стабильность оксидного слоя под воздействием повышенной температуры и рабочего электролита, и стабильность самого рабочего электролита при взаимодействии с оксидом алюминия. Компоненты рабочих электролитов могут взаимодействовать с оксидным слоем на алюминиевой фольге, частично разрушая его и заполняя имеющиеся в нем поры. Процессы, приводящие к уменьшению защитных свойств оксидного слоя на аноде конденсатора, вызывающие увеличение токов утечки, принято называть «расформовкой». Повышение температуры при хранении приводит к увеличению скорости коррозионных процессов.

Повышение требований к стабильности электрических параметров в широком диапазоне температур (от -60 до $+125^{\circ}\text{C}$) в течение длительного срока эксплуатации обусловило переход от водных рабочих растворов к электролитам на основе органических растворителей. Для обеспечения стабильной работы высоковольтных алюминиевых оксидных электролитических конденсаторов в качестве рабочих сред нашли применение многокомпонентные растворы на основе гамма-бутиролактона – условно безводные электролиты. Вместе с тем небольшое количество воды в составе рабочего электролита является необходимым условием надежной работы конденсатора. Это обусловлено тем, что вода принимает непосредственное участие в процессе формирования анодного оксида при эксплуатации конденсатора.

Исследования влияния концентрации воды в рабочем электролите на основе гамма-бутиролактона на изменение электрических параметров модельного высоковольтного алюминиевого электролитического конденсатора показали, что малое (менее 1,2%) количество воды в электролите не позволяет происходить процессу формирования анодного оксида алюминия при заряде конденсатора в нормальном режиме. Повышение концентрации воды в рабочем электролите свыше 2,5 % способствует уменьшению перенапряжения реакции выделения водорода, что, в свою очередь, ускоряет сопряженный процесс анодного растворения алюминия. Протекание коррозионного процесса приводит к уменьшению толщины анодной оксидной пленки и ухудшению электрических параметров конденсаторов. Таким образом, для сохранения алюминия в пассивном состоянии и обеспечения надежной работы высоковольтного алюминиевого электролитического конденсатора, содержание воды в рабочем электролите на основе гамма-бутиролактона должно находиться в пределах от 1,5 до 2,5%.

ВЛИЯНИЕ НАПРЯЖЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ФОРМИРОВАНИИ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ФОТОАКТИВНОСТЬ $\text{Ti}|\text{TiO}_2$ -ЭЛЕКТРОДА В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Румянцев П.А.¹, Гришина Е.П.^{1,2}, Кудрякова Н.О.¹, Пименова А.М.¹

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

В настоящее время большой интерес представляют альтернативные источники энергии. В частности, различные преобразователи солнечного света, наиболее перспективными из которых являются фотохимические. Частный случай фотохимического метода - фотоэлектрохимический. Он представляется наиболее перспективным из-за лёгкости формирования р-п перехода (погружением полупроводника в раствор электролита) и высокой степени конверсии η световой энергии. В производстве фотоэлектрохимических ячеек в качестве фотоактивных материалов могут быть использованы оксиды некоторых металлов, обладающие полупроводниковыми свойствами. Одним из перспективных материалов является диоксид титана, который может обеспечить $\eta > 14\%$. В зависимости от способа получения диоксида титана (электрохимический, золь-гель метод, электровакуумное напыление) можно получить полупроводниковый светочувствительный материал с различными свойствами.

Цель данной работы - установление влияния напряжения при электрохимическом формировании диоксида титана на фотоактивность $\text{Ti}|\text{TiO}_2$ -электрода.

Плётка TiO_2 формировалась путём анодирования титана (ВТ1-0) в 0,01 М водных растворах H_3PO_4 или H_3BO_3 при температуре 25 ± 1 и 60°C в течение 10 минут при напряжении 10-70 В. Измерения ЭДС (Е) цепи $\text{Ti}|\text{TiO}_2|$ р-р электролита $|\text{Pt}$ проводили при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$ в фотоэлектрохимической ячейке, выполненной из кварцевого стекла. Платиновый электрод защищён от воздействия света. Для освещения поверхности $\text{Ti}|\text{TiO}_2$ -электрода использовали различные источники света: монохроматические УФ-лампы с $\lambda = 254$ и 366 нм, лампу смешанного света. Измерения ЭДС проводили в 0,5 М водных растворах Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaBr и NaCl .

При освещении электрода значение фотоиндуцированной ЭДС (E_{ph}) превышало значение темновой ЭДС цепей с идентичными $\text{Ti}|\text{TiO}_2$ -электродами в растворе Na_2SO_4 на 220-300 мВ, в растворах галоидных солей - на 140-200 мВ. Наибольшие значения ΔE наблюдались для оксидов, сформированных при напряжениях 10-30 В. С повышением температуры раствора при электрохимическом формировании оксидной плёнки величина ΔE_{ph} уменьшается в 3-5 раз.

УФ освещение ($\lambda = 254$ нм) $\text{Ti}|\text{TiO}_2$ -электрода приводит к существенному изменению электрических параметров фотоэлектрохимической ячейки, при этом в наибольшей степени ($\sim$ в 2 раза) происходило изменение величины активного сопротивления R и тока утечки I .

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБАТЫВАЕМОСТЬ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ЖС6У+TiC В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Саяпова В.В., Амирханова Н.А., Устюжанина С.В.

ГОУ ВПО Уфимский государственный авиационный технический университет,
Уфа, Россия
vilija08@mail.ru

Одним из типичных представителей материалов для изготовления лопаток ГТД является жаропрочный никельхромовый литейный сплав ЖС6У. Многочисленные исследования физических свойств свидетельствуют о том, что вблизи температуры кристаллизации данный сплав представляет собой неравновесную смесь компонентов. Введение тугоплавких дисперсных соединений меняет свойства и структуру жаропрочных сплавов. Исследовалась электрохимическая обрабатываемость жаропрочного сплава ЖС6У, упрочнённого карбидом титана, в различных электролитах: 8% NaNO_3 , 15% NaNO_3 , 15% NaNO_3 + 5% NaCl .

Выявлено влияние природы электролита на анодное растворение сплава ЖС6У+TiC: наибольшая скорость съёма наблюдается в комбинированном электролите (рис. 1).

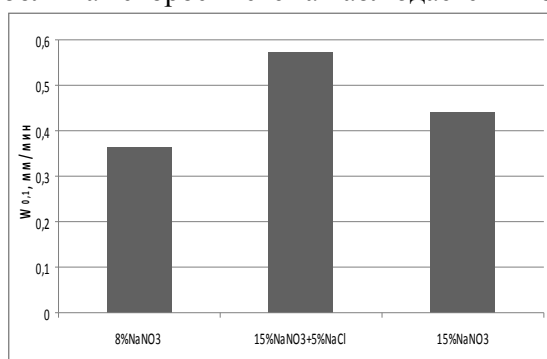


Рис. 1 Скорость съема в различных электролитах

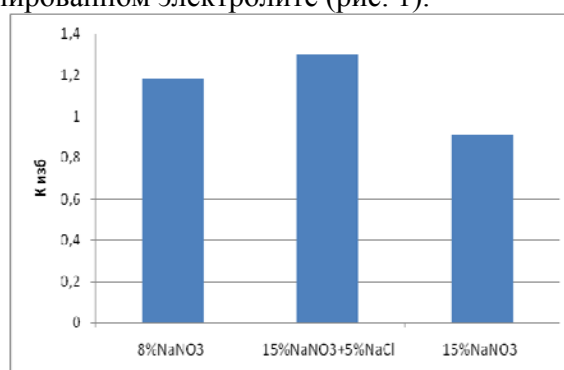


Рис. 2 Коэффициент избирательности для разных электролитов

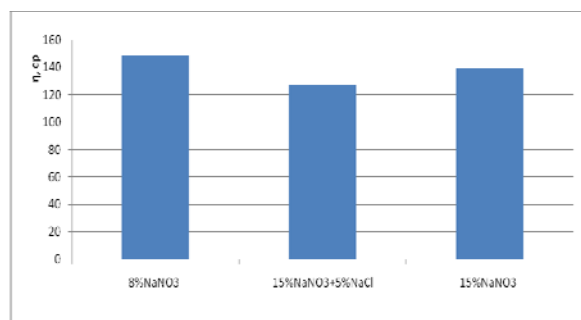


Рис. 3 Выход по току в различных электролитах

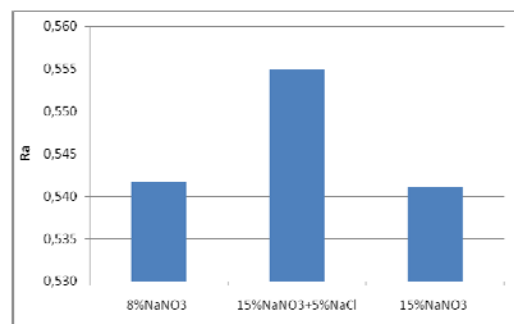


Рис. 4 Высота микронеровностей для разных электролитов

При расчёте выхода по току считалось, что хром ионизируется во всех электролитах в шестивалентной форме. Выход по току, характеризующий производительность процесса, снижается с увеличением концентрации нитрата натрия и с введением NaCl . При растворении сплава в электролите 8% NaNO_3 выход по току находится выше 140%. Неравномерность растворения фаз сплава сильно видна после анодной обработке 15% NaNO_3 + 5% NaCl . Это обусловлено большей скоростью растворения интерметаллидов и карбидов, что ведёт к их дальнейшей дезинтеграции. Высокая точность обработки наблюдается в 15% NaNO_3 , коэффициент локализации равен 0,9.

КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СЕРЕБРА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПАССИВИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ

Семенов В.Е., Балмасов А.В.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, balmasov@isuct.ru

Одними из основных требований, предъявляемых к изделиям из серебра в промышленности, являются высокие оптические характеристики (отражательная способность) и электропроводящие свойства. Хотя серебро обладает большим сопротивлением действию многих агрессивных агентов, оно подвержено воздействию сероводорода и других сернистых соединений. Образующиеся при этом продукты коррозии представляют собой сульфид серебра ($PP(Ag_2S)=6 \cdot 10^{-50}$). Применение сплавов серебра с металлами, имеющими более отрицательное значение стандартного потенциала, в частности, с медью, приводит к снижению устойчивости к коррозионному воздействию. В результате поверхность сплава покрывается сульфидом легирующего металла.

В литературе имеются данные по применению в качестве пассивирующих агентов серебра серосодержащих органических соединений. Одним из наиболее изученных является 2-меркаптобензтиазол (каптакс), который количественно осаждает серебро из щелочных растворов. Ингибирующие свойства каптакса основаны на том, что в процессе обработки в растворах на его основе на поверхности серебра образуется адсорбционная пленка из труднорастворимых соединений. К недостаткам каптакса как пассиватора можно отнести более высокое значение произведения растворимости (ПР) осаждаемого соединения серебра по сравнению с его сульфидом.

Цель работы – создание растворов пассивирования, обеспечивающих формирование на поверхности серебра и сплавов на его основе защитных слоев, обладающих повышенными защитными свойствами.

В качестве пассивирующей добавки (ПД) использовали серосодержащее соединение с двумя сульфидными группами, применяющееся в медицине и количественном анализе, относящееся к классу комплексонов. Его комплексные соединения с серебром обладают рядом важных свойств, таких как высокая устойчивость, низкое значение произведения растворимости, низкая токсичность и др.

Результаты измерений, полученных методом фотоэлектрополяризации, свидетельствуют о том, что поверхностный оксидный слой на серебре обладает полупроводниковыми свойствами. Поверхность необработанного серебра имеет n-тип проводимости, характерный для оксида, содержащего избыточный сверх стехиометрии металл. Это избыточное серебро легко может взаимодействовать с сероводородом, что приводит к потемнению поверхности. После обработки в растворе с добавкой ПД наблюдается смена типа проводимости – изменение знака фотоответа свидетельствует о формировании поверхностного оксида с р-типом проводимости, имеющего недостаток металла относительно стехиометрического состава. Причиной этого является связывание активного серебра в труднорастворимое соединение с ПД. Формирующийся в результате этого поверхностный слой эффективно защищает поверхность серебра от взаимодействия с сероводородом.

Результаты испытаний пассивированной поверхности серебра капельным методом с использованием раствора, содержащего 5 г/л Na_2S , показали, что пленки, полученные из раствора с добавкой ПД, по своим защитным свойствам превосходят пассивные слои, сформированные в растворе на основе хрома (VI) в 5 раз, а в растворе каптакса – в 2,5 раза.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ (ХРОМОВЫХ, СОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭХТО) В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ МИКРООБРАБОТКИ.

Силкин С. А.

Приднестровский госуниверситет им. Т.Г.Шевченко, Тирасполь, Приднестровье
Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Республика Молдова
longamin@rambler.ru

Модификация поверхности металлов электрофизическими и электрохимическими методами с целью придания им специальных функциональных свойств является одним из эффективных методов их обработки, широко распространенных в промышленности. Анодное травление (растворение) этих покрытий с целью получения отверстий или углублений, в том числе, сложной формы, может быть эффективным методом микрообработки таких поверхностей [1,2].

Однако разработка технологий, основанных на использовании анодного травления этих покрытий, требует ответа на ряд принципиальных вопросов.

1. Поскольку покрытия, как правило, представляют собой пленки относительно небольшой толщины, в какой степени известные к настоящему времени электролиты и режимы размерной обработки, разработанные для объемных материалов, применимы к тонким пленкам, более того, полученным по электрохимической технологии.

2. Применительно к упрочняющим покрытиям важен ответ на вопрос сохраняются ли функциональные (например, механические) свойства поверхности после анодной ее модификации и каковы причины изменения поверхностных свойств после травления.

3. Существуют ли размерные эффекты изменения свойств, то есть, изменяются ли свойства в зависимости от глубины обработанной поверхности (объемов удаленного материала).

4. Вследствие относительно малой толщины покрытий и отсутствия припуска под последующую отделочную обработку, если она необходима, определяющую роль для размерной обработки, должно играть достижение низкой шероховатости поверхности, что, в свою очередь, требует ответа на вопрос об общих закономерностях управления ею при микрообработке таких покрытий.

Результаты исследования показали, что анодное растворение рассматриваемых покрытий в электролитах для электрохимической размерной обработки (ЭХРО) (хлоридах и нитратах) практически всегда сопровождается разупрочнением поверхности. Степень разупрочнения зависит от характера образуемой при растворении пленки, гидродинамических условий растворения и степенью влияния термокинетических явлений [3] при растворении.

Изучено влияние условий растворения на шероховатость и профиль поверхности, микротвердость, выход по току растворения, в зависимости от глубины растворенного слоя.

1. Беников В.С., Саушкин Б.П., Дикусар А.И. // Упрочняющие технологии и покрытия 2008. № 6. С. 48-53.
2. Silkin S.A., Petrenko V.I., Dikusar A.I. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2010. 46 (1). С. 1-8.
3. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах. - Кишинев. Штиинца. 1989.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНЕТИТЕ

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

¹Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
им. Д. И. Менделеева Новомосковск, Тульская обл., Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина, Москва, Россия
bhorishko@rambler.ru

Магнетит (Fe_3O_4) является простейшим ферритом. Он обладает полупроводниковыми свойствами и имеет электронную проводимость. В электрохимических технологиях оксид Fe_3O_4 применяется как электродный материал при изготовлении малорастворимых анодов различных конструкций. Конструкции из литого магнетита имеют полость. На стенки полости наносится слой металла, служащий токораспределяющим элементом. Существует проблема получения прочного сцепления гальванических покрытий с поверхностью магнетита. Прежде всего, это связано с комплексообразованием на границе магнетит – водная среда, которое способствует накоплению кислорода в поверхностном слое оксида. Согласно квантово-химического моделирования и экспериментальных данных, накапливающийся кислород достаточно прочно связан с магнетитом и повышает дефектность его пограничного слоя. При этом уменьшается число проводящих цепочек ($\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$), являющихся активными центрами на поверхности Fe_3O_4 . Как результат – значительная разница энергий активации образования центров кристаллизации и их роста на магнетите, обнаруженная экспериментально. Для удаления адсорбированного кислорода была разработана технология подготовки оксида железа перед покрытием, позволившая повысить прочность сцепления медного и никелевого покрытий с магнетитом более чем на порядок (Пат. № 2280108 от 20.07.06.). С целью получения ещё более прочного сцепления была изменена концепция подхода к решению этой задачи. Направлением было выбрано повышение когерентности соединения металл – оксид. Согласно имеющимся сведениям, структуры металлического железа и большинства его оксидов (в том числе и Fe_3O_4) родственны друг другу и кристаллизуются в решетках с почти кратными параметрами. В этом случае взаимное превращение фаз подчиняется принципу ориентационно-размерного соответствия. Решётка новой фазы становится продолжением решётки материнской фазы. Известно, что при небольшом различии параметров решёток по плоскости сопряжения (менее 10%, – в случае железа и его оксидов) ориентирующее влияние материнской фазы приводит либо к появлению слабо деформированных слоёв новой фазы, либо даже к формированию метастабильной кристаллической решётки образующегося вещества. Таким образом, восстановлением магнетита до железа можно получить прочное когерентное соединение оксид-металл. Нанесение гальванического покрытия на металлизированный оксид позволило повысить прочность сцепления материалов более чем в 50 раз. Опробовались два метода восстановления оксида железа, – в атмосфере водорода и катодной поляризацией в растворе электролита. Электрохимический метод оказался более привлекательным. Поэтому были исследованы катодные процессы на магнетите в водных средах, выбран электролит и режим восстановления оксида. Методом планирования эксперимента по Боксу – Уилсону была решена задача оптимизации процесса электрохимического никелирования восстановленного магнетита. Оптимизировалось прочность сцепления материалов. Получена математическая модель, адекватно ранжирующая факторы по их влиянию на параметр оптимизации.

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРИДОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В УСТАНОВКАХ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕЗ-ТОПЛИВА

Ковалев В.Е.¹, Шалимов Ю.Н.²

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Научное конструкторско-технологическое бюро «Феррит», Воронеж, Россия

²Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
Shalimov_yn@mail.ru

В системах искусственного получения топлива широко используется процесс гидрирования с применением катализаторов на основе металлов и их оксидов. В одном из разработанных вариантов установок нами предложена система непрерывного получения гидридных соединений металлов на основе фольги.

Для процесса получения синтетического топлива из отходов, содержащих углеводородные соединения, нами был разработан вариант пиролизной установки, работающей в непрерывном режиме в реактор которой одновременно подаются продукты разложения сложных углеводородов и катализатор, представляющий собой металлическую фольгу, на основе сплава никель-ванадий. Фольговый материал предварительно формируется в виде пористой губки для увеличения его активной поверхности. В дальнейшем, электролитически восстанавливается водород на материале фольги, часть которого образует гидриды ванадия и никеля.

Металлы, образуя гидридные соединения с водородом в пиролизном реакторе, выполняют 2 функции: с одной стороны, они выполняют роль катализатора, а с другой - разлагающиеся при высокой температуре в реакторе гидриды ванадия и никеля выделяют химически активный атомарный водород, который образует связи с молекулами углерода при образовании соответствующего углеводородного топлива.

Для осуществления процесса в непрерывном режиме кольцо из фольги, являясь непрерывным элементом транспорта проходит непрерывный путь по следующим узловым агрегатам:

- Узел подготовки фольги к предварительному наводороживанию. Включает в себя: электролитическую ванну с нейтральным раствором $Al_2(SO_4)_3$ в котором происходит его электрохимическое обезжиривание;
- Узел промывки в проточной обессоленной воде;
- Агрегат подсушки;
- Узел насыщения фольги водородом (катодное насыщение). Отличительной особенностью этого агрегата является импульсный источник питания, работающий в режиме большой скважности импульсов;
- Узел электрохимической отмывки;
- Узел сушки;
- Приемная камера пиролизной установки, являющаяся одновременно шлюзом для перехода в пиролизный реактор;
- Пиролизный реактор;
- Выходная камера-шлюз;
- Далее фольга снова следует в узел подготовки.

Таким образом, в установках такого типа удастся совместить процессы гидрирования топлива с одновременным катализом. Целесообразность использования такой схемы подтверждается результатами эксперимента, так как после прохождения пиролизного реактора на фольге отсутствует следы окисления металла, и она не содержит неэкстрагированного водорода.

ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА В УСЛОВИЯХ ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКОВ

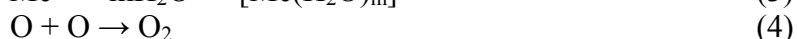
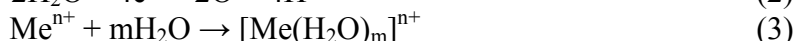
Сукочев А.И.¹, Тириченко Ю.С.², Шалимов Ю.Н.^{1,2}

¹ФГУП НКTB “Феррит”, Воронеж, Россия

²Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

shalimov_yn@mail.ru

В условиях анодной обработки процессы тепломассопереноса играют определяющую роль, поскольку на аноде реализуется несколько реакций:



Реакция (4) протекает с образованием газа (пузырьков кислорода), а реакции (3, 4, 5) сопровождаются выделением теплоты.

В таком случае, теплофизическая задача сводится к классическому варианту – обтекание шаров потоком жидкости. На рис. 1 представлена схема обтекания таких шаров (пузырьков кислорода). Разумеется, такая модель, может быть принята лишь с некоторым приближением.

В общем случае, межэлектродный зазор можно представить в виде пористой структуры, где в слое электролита находятся ассоциаты из пузырьков газа (водород и кислород) различной формы и объема.

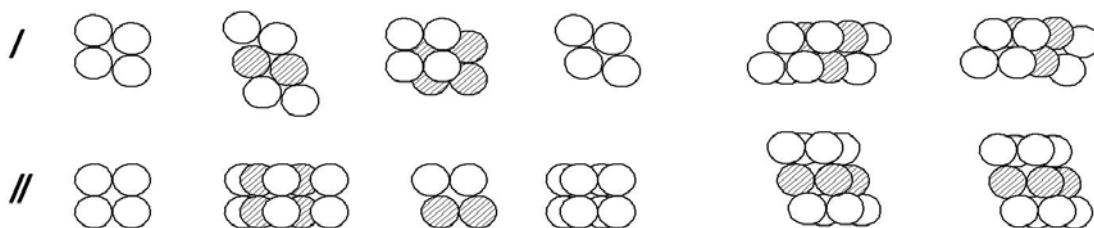


Рис. 1. Модель регулярного расположения шаров, поддерживающих друг друга, в пространстве: I – вид сверху; II – вид спереди.

Термодиффузионный поток, направленный нормально от поверхности анода, оказывает тормозящее действие на процесс доставки ионов-окислителей к поверхности электрода. Ему противодействует миграционный поток, концентрация ионов окислителя в котором может быть увеличена за счет турбулентной составляющей общей массы электролита.

Если обозначить поток ионов необходимых для осуществления нормального процесса высокоскоростного окисления металла через N_0 , то можно записать уравнение баланса потоков в следующем виде:

$$\overline{N}_0 = \overline{N}_{np} + \overline{N}_{мigr} - \overline{N}_{то} + \overline{N}_{тн}, \quad (6)$$

где $\overline{N}_{np}$ - поток ионов за счет механического переноса (скорость потока), $\overline{N}_{мigr}$ - поток за счет электропереноса, $\overline{N}_{то}$ - поток термодиффузионный (встречный), $\overline{N}_{тн}$ - поток за счет турбулентного переноса.

Следует отметить, что вклад турбулентной составляющей потока, довольно значителен. Турбулентный перенос обеспечивается за счет вращения пузырьков газа с адсорбированным на поверхности пузырька ионами-окислителями.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ

Брысенкова Н. В.¹, Шалимов Ю. Н.²

¹ОАО «Концерн «Созвездие», Воронеж, Россия

²ФГУП НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
ng_v@mail.ru

В настоящее время в качестве накопителей водорода всё большее внимание исследователей уделяется гидридам металлов и сплавам, содержащим гидридообразующие компоненты (Ti, Ni, Al, Zr, Hf и др.). Кроме того, для повышения удельной емкости в накопителе является важным наличие дефектов структуры в качестве ловушек водорода. В этом отношении интересными объектами исследования являются аморфные сплавы. Состав сплава подбирается таким образом, чтобы получилась надлежащая упругость диссоциации водорода [1,2].

Накопители должны обладать следующими необходимыми свойствами: количество абсорбированного водорода должно быть наибольшим; теплота образования гидридов должна быть мала, при этом должна сохраняться упругость диссоциации водорода несколько выше, чем при комнатных температурах, для исключения его свободной диссоциации; емкость по водороду не должна меняться во времени; сорбирующая способность не должна ухудшаться в зависимости от загрязнения водородного газа разного рода примесями; абсорбат должен быть дешевым [2].

В качестве таких накопителей (сорбатов водорода) могут выступать аморфные сплавы на основе алюминия. Они отвечают практически всем требованиям перечисленным выше. В качестве легирующих компонентов могут выступать бериллий, бор, ниобий, никель и редкоземельные элементы [2].

Для увеличения удельной емкости водорода в накопителях важным свойством является степень развития поверхности, а именно наличие активных центров адсорбции. Этого можно добиться тремя способами: используя технологию получения катализаторов по методу никеля Ренея [3], осаждение металла при импульсном электролизе [4], либо, как в случае получения алюминиевой фольги, анодного растворения в импульсных режимах [4].

1. Алдошин С.М., Добровольский Ю.А., Тарасов Б. П. // Альтернативная энергетика и экология. 2006. Т. 39. №7. С.25-26.
2. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия. 1987. 328 с.
3. Гаврилова Н. В., Гусев А. Л., Кудряш В. И., Харченко Е. Л., Шалимов Ю. Н. // Альтернативная энергетика и экология. 2008. Т. 52. №8. С.10-26.
4. Литвинов Ю. В. Оптимизация процессов анодного формообразования пористых металлических структур. Дис. ... к.х.н. Иваново.: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 2006. 144 стр.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, ruslanfelix@yandex.ru

Перспективным направлением при разработке новых электролитов для электроосаждения металлов подгруппы железа является использование комплексных соединений. В частности, эффективным способом увеличения рабочего интервала pH может служить введение в электролит оксалата аммония, способного образовывать с ионами d-металлов устойчивые оксалатные и аммиачные комплексы, препятствующие выпадению соответствующих гидроксидов. Немаловажными достоинствами этого соединения являются также дешевизна и возможность разложения оксалатных комплексов в сточных водах.

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения железа, кобальта и никеля, и разработан ряд комплексных электролитов для получения железных покрытий и двойных сплавов железо-никель и кобальт-никель.

С использованием метода симплекс-планирования оптимизирован состав и режим работы оксалатного электролита железнения, проанализировано влияние и режима работы электролита на качество железных покрытий, а также стабильность электролита в процессе электролиза. Для практического применения рекомендован электролит, содержащий 5-7 г/л $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 40-60 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 10-30 г/л $\text{B}(\text{OH})_3$. Поляризационные исследования показали, что торможение катодного процесса при осаждении железа из комплексного оксалатного электролита значительно выше, чем при осаждении из традиционно используемых простых электролитов (хлористых и серноокислых). При этом микротвёрдость железных покрытий примерно в пять раз выше, чем из хлористого электролита. Существенно выше и коррозионная стойкость покрытий, получаемых из разработанного нами оксалатного электролита. В частности, время до появления следов коррозии железа в атмосфере HCl при толщине покрытия 12 мкм для хлористого электролита составляет 20 минут, а для оксалатного – 96 часов (по-видимому, повышение коррозионной стойкости связано с оксалатированием железа).

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения сплавов Fe–Ni и Co–Ni выполнены расчёты ионных равновесий в системе Fe^{2+} – Co^{2+} – Ni^{2+} – $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – CH_3COO^- – $\text{B}(\text{OH})_3$ – NH_3 – Cl^- – SO_4^{2-} . Результаты расчётов позволили выбрать такие соотношения исходных компонентов, при которых поведение исследуемых систем определяется, главным образом, процессами комплексообразования ионов Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} с ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, и при этом доминирующими металлосодержащими частицами являются водорастворимые оксалатные бис- и трис-комплексы $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ и $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{4-}$ (где M = Fe, Co, Ni). Соответствующие концентрационные условия обеспечивают стабильность рабочих электролитов в широких областях значений pH.

При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения сплавов железо–никель и кобальт–никель начальная концентрация $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ варьировалась от 0 до 54 г/л, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 50 г/л, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 6 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – от 50 до 200 г/л, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 10 г/л, $\text{B}(\text{OH})_3$ – от 0 до 30 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 20 г/л, KCl – от 0 до 10 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 60°C. Результаты выполненных исследований показывают, что при соблюдении условий, отвечающих стабильности электролитов, возможно получение доброкачественных мелкокристаллических осадков сплавов Fe–Ni, Co–Ni в интервале плотности тока от 0.5 до 3.0 А/дм² (а в некоторых случаях и более). Покрытия получаются равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Ряд исследованных электролитов можно рекомендовать для практического использования.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВЛИЯНИЯ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА РАВНОМЕРНОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Шувакин А.Е., Помогаев В.М., Волкович А.В.

Новомосковский институт (филиал) РХТУ им.Д.И.Менделеева, Новомосковск, Россия,
pomogaev@mail.ru

В последнее время, как в России, так и за рубежом все больший интерес при электроосаждении металлов представляет применение нестационарного электролиза. Применение реверсивных токов, импульсного электролиза позволяет изменять различные свойства и качество осадка, например, внешний вид, шероховатость и пористость, микротвердость, защитную и коррозионную стойкость. Применение нестационарного электролиза позволяет интенсифицировать процесс, повысить как рассеивающую, так и кроющую способность электролитов. Применение реверсивного тока позволяет получать более равномерные покрытия в том случае, если рассеивающая способность (РС) в анодном процессе меньше, чем в катодном. Ответ на вопрос о влиянии импульсного электролиза на равномерность гальванических покрытий и скорость осаждения металла на труднодоступных участках поверхности неоднозначен.

Целью данной работы является изучение возможности повышения равномерности распределения металла путем применения импульсов тока, наложенных на постоянный ток.

Измерения проводили в стандартной щелевой ячейке Молера с параметрами $L/H=2,35$. В качестве катода использовали десятисекционный катодный блок. Электроды изготавливали из полированных пластин нержавеющей стали 10Х18Н10Т размером 125х9,5х0,5 мм (с обратной стороны они маркированы). Растворимым анодом служил металл, используемый в качестве покрытия, форма анода, его размеры произвольные. Ячейку и катодный блок готовили по ГОСТ 9.309-86.

Измерения проводили при средней катодной плотности тока от 0,5 до 2,5 А/дм², и времени цикла $T = 0,5 - 15$ с. Установлено, что при плотности тока более 2 А/дм² и продолжительности цикла более 5 с на первых, ближних к щели, секциях катода наблюдается образование порошкообразного осадка. В связи с этим сравнение значений рассеивающей способности проводили только при тех режимах осаждения, при которых получали качественные покрытия. Результаты экспериментов показали, что наложение импульсного тока на постоянный позволяет на 5–7% повысить рассеивающую способность электролитов при средней эффективной плотности тока более 1-1,5 А/дм².

Следует отметить, что при плотности тока 0,5 А/дм² РС по металлу ниже, чем при постоянном токе. Это вероятно, связано с тем, что при низких плотностях тока РС по металлу практически не меняется, а с ростом катодной плотности тока наблюдается резкое ее снижение, т.е. положительный эффект от наложения импульса на постоянный ток еще не начинает проявляться.

Таким образом, для электролитов, имеющих поляризационную кривую в форме полувольты с целью повышения рассеивающей способности и равномерности распределения металла целесообразно использование импульсного тока, наложенного на постоянный.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ В КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Абилова М.У., Казанганова М.К., Жаманбаева М.К., Шалдыбаева А.М.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
Восточно-Казахстанский технический университет, Усть-Каменогорск,
Республика Казахстан, abilovs51@mail.ru

Изучение электрохимических параметров разнолигандных систем представляет не только теоретический, но и практический интерес для решения различных задач прикладной электрохимии. Изменение параметров центрального иона при образовании разнолигандных комплексов позволяет управлять не только симметрией координационного полиэдра центрального иона, но и его электрохимическим поведением.

Для получения блестящих покрытий в практике гальванотехники во многих случаях составы электролитов разрабатываются без учета закономерностей образования однородных и разнолигандных комплексов, их устойчивости и строения и взаимного влияния лигандов.

В данном сообщении представлены результаты вольтамперометрического исследования тройной системы $M(Cu)$ - 2,2-дипиридил - аминокислоты (лизин, аланин) на РКЭ и медном дисковом электроде в водных растворах 0,5 М нитрата калия. Концентрация ионов меди поддерживалась постоянной, равной от 10^{-4} до $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, концентрация лигандов изменялась от 10^{-5} до $2 \cdot 10^{-2}$ М, при этом в каждой серии опытов концентрация одного из лигандов оставалась постоянной. Вольтамперограммы получены с использованием трехэлектродной ячейки с разделенным анодным и катодным пространствами на потенциостате-гальваностате IPC-ProM. Площадь медного дискового электрода была 0,0491 см², вспомогательным электродом служил графитовый стержень, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод.

Установлено, что как на ртутном, так и на медном электродах при малых концентрациях лигандов $E_{1/2}$ меди (II) сдвигается в сторону более отрицательных значений, процесс восстановления ионов меди является диффузионно контролируемым двустадийным, одноэлектронным, обратимым. При соотношениях компонентов раствора близких к 1:1:1 восстановление меди протекает необратимо в одну стадию с участием двух электронов, а потенциалы полуволны сдвигаются в сторону более положительных значений. Ранее методами рН-метрии, спектрофотометрии и ИК-спектроскопии было установлено, что в изучаемых системах образуются как однороднолигандные, так и разнолигандные комплексы меди (II), определены их составы и устойчивость.

Известно, что баланс донорно-акцепторных свойств лигандов и характер образующихся σ - или π -связей предопределяют сдвиг потенциала в сторону более положительных или более отрицательных значений. Поэтому электрохимическое поведение ионов меди в комплексном электролите зависит от состава разнолигандной сферы, которая определяется совокупностью многих факторов (соотношения компонентов, ионной силы, рН и т.д.). Лиганды 2,2-дипиридил и аминокислоты (лизин, аланин) являясь поверхностно-активными веществами, влияют на электрохимическое поведение образующихся в растворе комплексов меди, облегчая процесс переноса электронов через хемосорбированные группы.

Таким образом, подбирая условия образования комплексов, можно регулировать электрохимические процессы восстановления металлов в практике гальванопокрытий.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА С КРУПНОЗЕРНИСТОЙ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРАМИ

Амирханова Н.А., Лукьянов А., Гундарев Д., Адашева С.Л.

Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия

Известно, что никелид титана, обладающий памятью формы, в значительной мере становится более пластичным после объемной деформации. Для применения никелида титана с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой необходимо сопоставить его коррозионные свойства в разных коррозионных средах в сравнении с крупнозернистой (КЗ). Изучалась скорость коррозии никелида титана в мартенситном и аустенитном состояниях. Были выбраны следующие коррозионные среды: 1 соляная кислота, 1,3,5 М серная кислота. Скорость коррозии определялась гравиметрически.

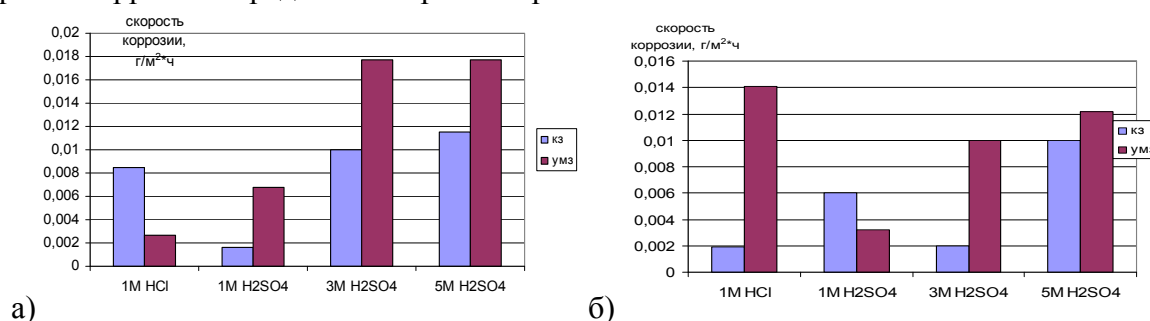


Рис.1. Скорости коррозии для никелида титана в аустенитном состоянии (а) (Ti_{49,4} Ni_{50,6}), в мартенситном состоянии (б) (Ti_{50,6} Ni_{49,4})

Установлено, что в растворе 1М соляной кислоты скорость коррозии УМЗ Ti_{49,4} Ni_{50,6} выше по сравнению с КЗ никелидом титана на 68,8%, что так же подтверждают значения потенциалов коррозии. С увеличением концентрации серной кислоты скорость коррозии исследуемого материала увеличивается. В растворах H₂SO₄ скорость коррозии для УМЗ Ti_{49,4} Ni_{50,6} больше по сравнению с КЗ: 1 М H₂SO₄ – на 76%, 3М H₂SO₄ на 43%, 5М H₂SO₄ на 35 %. Уменьшение разницы в скоростях коррозии между КЗ и УМЗ структурой с увеличением концентрации кислоты связано с пассивирующим действием сульфат-иона.

Скорость коррозии никелида титана в мартенситном состоянии (Ti_{50,6} Ni_{49,4}) в растворе 1 М соляной кислоты больше для УМЗ по сравнению с КЗ на 86,5%. В растворах H₂SO₄ скорость коррозии для УМЗ Ti_{50,6} Ni_{49,4} больше по сравнению с КЗ: 1 М H₂SO₄ – на 47 %, 3М H₂SO₄ на 80 %, 5М H₂SO₄ на 18 %.

Обобщая полученные данные, можно сделать общий вывод, что в агрессивных средах сплав с УМЗ структурой в мартенситном состоянии корродирует с большей скоростью, чем сплав с КЗ структурой, что связано с различной концентрацией дефектов структуры и различием протяженности границ зерен, которая значительно выше.

Для повышения скорости коррозии проводилось электрохимическое полирование. Результаты измерения скорости коррозии после электрохимического полирования образцов никелида титана в растворе 90% уксусной и 10% хлорной кислоты при I=2,99А и U=28В приведены в таблице 1.

	Ti _{49,4} Ni _{50,6} , КЗ	Ti _{49,4} Ni _{50,6} , УМЗ	Ti _{50,6} Ni _{49,4} , КЗ	Ti _{50,6} Ni _{49,4} , УМЗ
m до, г	0,1571	0,1645	0,1571	0,419
m после, г	0,1571	0,1645	0,1571	0,419
Скорость коррозии, гм ² *ч	0	0	0	0

Полученные результаты показывают эффективность электрохимического полирования для защиты никелида титана от коррозии.

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ХИМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Амирханова Н.А.

Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия
Amirhanova@mail.ru

Исследование способов повышения коррозионной стойкости объемных наноструктурных материалов, где основой являются активные металлы: Mg, Ni, по сравнению с крупнозернистыми, позволило выявить общие закономерности влияния активных сред, в которых коррозия сплавов с УМЗ (ультрамелкозернистой) структурой протекает с большей скоростью, чем сплавов с КЗ (крупнозернистой) структурой. Для данных сплавов весьма существенным условием повышения коррозионной стойкости являются пассивирование, оксидирование, химическое и электрохимическое полирование. Выявлено, что пассивационные процессы, происходящие на поверхности УМЗ материалов, более интенсивны вследствие образования равномерной поверхностной пленки. Установлено, что коррозионная стойкость УМЗ сплавов после оксидирования, химического и электрохимического полирования выше по сравнению с крупнозернистыми аналогами.

Выявлен интересный факт, что для сплавов, где основой являются легкопассивирующиеся металлы (Ti, Al), весьма эффективно воздействие путем пассивации, химического и электрохимического полирования. Установлено, что коррозионная стойкость сплавов на основе титана и алюминия с УМЗ структурой после электрохимического полирования в некоторых случаях на порядок выше коррозионной стойкости данных сплавов с КЗ структурой.

На основании комплекса проведенных исследований сделаны обобщенные выводы о том, что для защиты от коррозии УМЗ материалов в зависимости от природы материала необходима обязательная операция: оксидирование, пассивирование, химическое или электрохимическое полирование.

Для всех исследованных материалов определены составы электролитов и режимы обработки, обеспечивающие формирование на поверхности УМЗ материалов защитных пассивных пленок.

СОЛЬВАТАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Афанасьев В.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
e-mail: vna@isc-ras.ru

Разработана новая теория растворов электролитов и неэлектролитов, которая в отличие от метода Дебая-Хюккеля, пригодного лишь для весьма малых концентраций электролитов, позволяет рассчитывать термодинамические свойства растворов в широком интервале параметров состояния. Одной из основных новаций предлагаемой теории является учет зависимости чисел сольватации от концентрации растворенного вещества, а все изменения, происходящие в растворе, связаны с сольватацией стехиометрической смеси ионов электролитов или молекул неэлектролитов. В настоящем докладе предложен строгий термодинамический анализ параметров гидратации атомно-молекулярных частиц. На основе ультразвуковых и денсиметрических измерений с привлечением данных по изобарной теплоемкости исследованы водные растворы электролитов NaNO_3 , KI , NaCl , KCl , MgCl_2 , MgSO_4 и неэлектролитов: мочевины, уротропина и ацетонитрила. Проанализированы структурные характеристики гидратных комплексов: числа гидратации h , собственный объем стехиометрической смеси ионов без гидратных оболочек V_{2h} , сжимаемость β_{1h} и мольный объем V_{1h} воды в гидратных сферах, их зависимости от концентрации и температуры. Показано, что для водных растворов электрическое поле ионов и молекул неэлектролита влияет на температурную зависимость мольного объема растворителя в гидратных сферах более существенно, чем простое изменение давления. Предполагается, что причина этого эффекта может быть связана с изменением диэлектрической проницаемости воды в непосредственной близости к гидратированным ионам или молекулам. Расширен диапазон концентраций для наиболее изученных объектов (NaCl , KCl , KI , MgCl_2) до 4-5 моль/кг растворителя. До границы полной сольватации функции $V_{1h} = f(T)$, $\beta_{1h} = f(T)$ являются линейными с высоким коэффициентом корреляции, а зависимость $Y_{K,S} = f(\beta_1 V_1^*)$ при всех исследованных концентрациях электролитов и неэлектролитов до ГПС позволяют определять значения h и $\beta_h V_h$ по полученным в работе соотношениям. Поведение растворов неэлектролитов не отличается от растворов электролитов, хотя в этих водных системах до ГПС удается проследить различия гидрофобных и гидрофильных взаимодействий.

1. V.N. Afanas'ev, A.N. Ustinov, I.Yu. Vashurina // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 212-223.
2. V.N. Afanas'ev // J. Phys. Chem. B. 2011. (in press).
3. V.N. Afanas'ev, A.N. Ustinov // Electrochimica acta. 2009. V. 54. P.6455-6463.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЙОДИДОВ И ХАЛЬКОЙОДИДОВ ТАЛЛИЯ

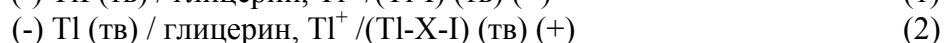
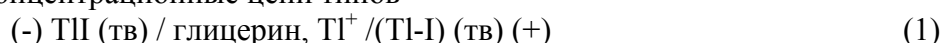
Машадиева Л.Ф., Бабанлы И.М., Гусейнов Г.М., Имамалиева С.З., Бабанлы М.Б.

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

Babanly_mb@rambler.ru

Разработка методик и оптимизация условий получения многокомпонентных фаз и материалов на их основе базируется на данных о фазовых диаграммах и термодинамических свойствах соответствующих систем.

Данная работа посвящена изучению твердофазных равновесий и термодинамических свойств систем Tl-I и Tl-Tl₂X (X-S, Se, Te) методом ЭДС. С этой целью нами были составлены обратимые концентрационные цепи типов



и измерены их ЭДС в интервалах температур 300-360 К (йодиды и тийодиды) и 300-400 К компенсационным методом. Электролитом служил глицериновый раствор соответствующего галогенида калия с добавлением 1 масс.% Tl. Правые электроды готовили из предварительно синтезированных равновесных сплавов исследуемых систем.

Из данных измерений ЭДС при различных составах правых электродов получены полные картины температурно-концентрационных зависимостей значений ЭДС и относительных парциальных термодинамических функций таллия в областях составов Tl-I и Tl-Tl₂X-X, которые позволили контролировать правильность разграничения фазовых областей и уточнить области гомогенности фаз на диаграммах состояния. Установлено, что йодиды таллия – TlI₃, Tl₃I₄ и TlI являются соединениями практически постоянного состава, а халькоиды таллия являются нестехиометрическими фазами: области гомогенности соединений Tl₆SI₄ и Tl₆SeI₄ не превышают 2 мол.%, а соединения Tl₅Se₂I и Tl₅Te₂I имеют широкие поля гомогенности, практически полностью охватывающие области составов Tl₂-_xSe-Tl₅Se₂I (где 0 ≤ x ≤ 0,3), Tl₂Te-Tl₅Te₃-Tl₅Te₂I, соответственно.

На основании диаграмм твердофазовых равновесий установлены потенциалообразующие реакции для вышеуказанных бинарных и тройных соединений, которые позволили рассчитать их стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии из результатов измерений ЭДС (табл.). При расчетах, наряду со значениями парциальных молярных функций таллия использовали справочные данные по стандартным термодинамическим функциям образования халькогенидов и монойодида таллия (табл.).

Стандартные интегральные термодинамические функции
йодидов и халькоидов таллия.

Соединение	$-\Delta_f G_{298}^0$	$-\Delta_f H_{298}^0$	S_{298}^0
	кДж/моль		Дж/(моль·К)
TlI ₃	143±1	135±3	263±4
Tl ₃ I ₄	405±2	392±4	467±6
TlI*	125±1	124±2	128±1
Tl ₆ SI ₄	602±3	595±4	672±10
Tl ₆ SeI ₄	613±4	600±7	702±6
Tl ₅ Se ₂ I	334 ± 2	324 ± 4	497 ± 5
Tl ₅ Te ₂ I	297 ± 2	287 ± 4	511 ± 8

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТАЛЛИЯ В СТЕКЛООБРАЗНОМ As_2Se_3 И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ЭДС

Бабанлы М.Б., Ильяслы Т.М., Мурадова Г.В., Бабанлы Д.М.

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

Babanly_mb@rambler.ru

Халькогенидные стекла на основе мышьяка являются ценными функциональными материалами, обладающими полупроводниковыми, фотоэлектрическими, оптоакустическими и другими полезными свойствами.

В данной работе рассмотрена возможность исследования области стеклообразования и термодинамических свойств стекол системы $\text{Tl}-\text{As}_2\text{Se}_3$ методом электродвижущих сил (ЭДС).

Для проведения исследований были синтезированы сплавы $\text{Tl}_x(\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,6})_{1-x}$ с составами $0 < x \leq 0,5$. Синтез проводили сплавлением исходных простых веществ высокой степени чистоты в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах при 900 К с последующим охлаждением до 600 К и закалкой на воздухе. Для снятия механических напряжений стекла отжигали при 350 К в течение 100 ч.

Исследования проводили в интервале температур 295-360 К измерением ЭДС концентрационных цепей типа:



На основании данных измерений ЭДС построен график концентрационной зависимости ЭДС при 298 К (рис.). Установлено, что в интервале составов $0 < x < 0,33$ (х-мольные доли Tl) ЭДС является непрерывной функцией состава и понижается с увеличением содержания таллия в стеклах, что подтверждает литературные данные о растворении в стеклах $\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$ до ~ 30 мол% таллия.

Из уравнений температурных зависимостей ЭДС рассчитаны парциальные молярные функции таллия в сплавах, с использованием которых вычислены термодинамические функции растворения таллия в стеклах $\text{Tl}_x(\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,6})_{1-x}$ и интегральные термодинамических функции смешения последних (табл.).

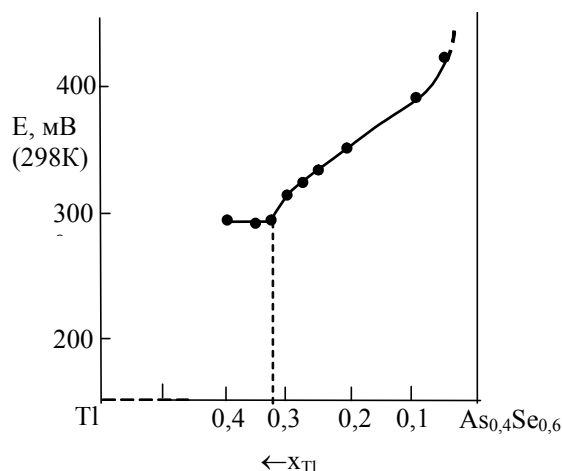


Рис. Зависимость ЭДС концентрационных цепей типа (1) от состава в стеклах $\text{Tl}-\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$ ($T=298\text{K}$)

Таблица.

Стандартные термодинамические функции смешения стекол $\text{Tl}_x(\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,6})_{1-x}$.

Состав	$-\Delta_{\text{см}}G^0(298\text{K})$	$-\Delta_{\text{см}}H^0(298\text{K})$	$\Delta_{\text{см}}S^0(298\text{K}),$ $\text{Дж K}^{-1}\text{моль}^{-1}$
	кДж/моль		
$\text{Tl}_{0,05}(\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,6})_{0,95}$	8,65±0,11	7,22±0,98	4,8±2,0
$\text{Tl}_{0,1}(\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,6})_{0,9}$	10,26±0,11	8,39±0,98	6,3±2,2
$\text{Tl}_{0,2}(\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,6})_{0,8}$	13,20±0,11	10,55±1,00	8,9±2,4
$\text{Tl}_{0,25}(\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,6})_{0,75}$	14,35±0,12	11,48±1,01	9,6±2,5
$\text{Tl}_{0,3}(\text{As}_{0,4}\text{Se}_{0,6})_{0,7}$	15,47±0,12	1,30±1,01	10,6±2,6

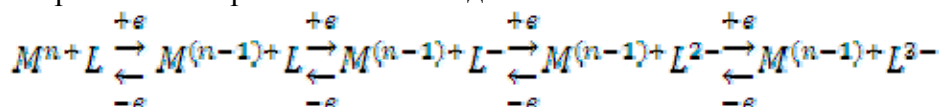
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 5-(3-ПИРИДИЛ)-2,3,7,8,12,18-ГЕКСАМЕТИЛ-13,17-ДИЭТИЛПОРФИНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С МЕДЬЮ(II), КОБАЛЬТОМ(II), ЖЕЛЕЗОМ(III)

Базанов М.И., Березина Н.М., До М.Н., Семейкин А.С.

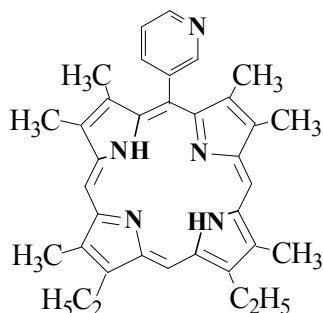
ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, e-mail: sky_berezina@rambler.ru

Методом циклической вольтамперометрии проведено сравнительное исследование электрохимического и электрокаталитического поведения 5-(3-пиридил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфина (I) ($H_2\text{mono-Py[3]P}$) и его комплексов с Cu(II) , Co(II) , Fe(III) в 0,1М растворе КОН.

Процессы электрохимического превращения иона металла и органического лиганда в данных экспериментальных условиях для исследованных соединений являются одноэлектронными и протекают в последовательности согласно схеме:



Для порфирина-лиганда первая стадия не наблюдается, а для комплексов с кобальтом и железом две последних стадий не зафиксированы.



Введение ионов металлов в порфириновый лиганд приводит к смещению редокс-потенциалов в области положительных значений для первой стадии электровосстановления лиганда. Это говорит о том, что процесс комплексообразования облегчает протекание электровосстановления лиганда.

Все исследованные соединения проявляют электрокаталитическую активность в процессе электровосстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе. Причем кобальтовый комплекс оказывается наиболее активным (табл.). Уменьшение величины $E_{1/2}(\text{O}_2)$ и рост значений эффективного числа электронов для процесса электровосстановления молекулярного кислорода наблюдается в ряду:



Соединение	$E_{1/2}(\text{O}_2)$, В	n
$H_2\text{mono-Py[3]P}$	$-0,222 \pm 0.005$	$2,3 \pm 0,1$
$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mono-Py[3]P})$	$-0,203 \pm 0.005$	$2,6 \pm 0,1$
$\text{Co}^{\text{II}}(\text{mono-Py[3]P})$	$-0,092 \pm 0.005$	$3,9 \pm 0,1$
$\text{ClFe}^{\text{III}}(\text{mono-Py[3]P})$	$-0,150 \pm 0.005$	$3,1 \pm 0,1$
УТЭ	$-0,300 \pm 0.005$	$2,0 \pm 0,1$

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ ИГХТУ при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2011 годы»(код проекта: 2.1./14169).

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ЛИТИЯ ОТ СОСТАВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Бойчук А.М., Гасюк И.М., Угорчук В.В.

Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника,
Ивано-Франковск, Украина
e-mail: bojchukam@rambler.ru

Перспективность использования материалов шпинельного типа как катодных элементов ЛИТ определяется их способностью к интеркаляции- деинтеркаляции лития. Такие особенности шпинелей обусловлены наличием сетки окта- и тетра-скоординированных пустот, что позволяет достичь больших значений коэффициента диффузии лития в катодную матрицу. Модификация литий- марганцевой шпинели, в частности замещение части марганца на железо, позволяет избежать изменений структуры в процессе работы ЛИТ. В работе изучена зависимость транспортных свойств лития в зависимости от содержания железа.

Шпинели состава $\text{LiMn}_{2-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$, ($y = 0,1; 0,5; 1,0$) были синтезированы стандартным керамическим методом с использованием порошков Fe_2O_3 , MnO_2 и LiOH марки ЧДА. Окончательная термическая обработка проводилась при температуре 1200°C . Рентгеноструктурные исследования (дифрактометр ДРОН-3, излучение $\text{CrK}\alpha$), подтвердили однофазность всех образцов и принадлежность их к пространственной группе $\text{Fd}\bar{3}m$, характерной для оксидной шпинели.

Электрохимические ячейки с литиевым анодом, органическим раствором электролита и катодом на основе исследуемых материалов разряжались в гальваностатическом режиме при плотности тока 20 мкА/см^2 . Значения удельной емкости находятся в пределах от 200 А ч/кг ($\text{LiMn}_{1,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$) до 146 А ч/кг для образца LiMnFeO_4 . Для оценки коэффициента диффузии лития D_{Li} использован метод гальваностатического прерывистого титрования GITT [1].

Зависимость D_{Li} от потенциала катода для всех образцов представлена на рис. 1.

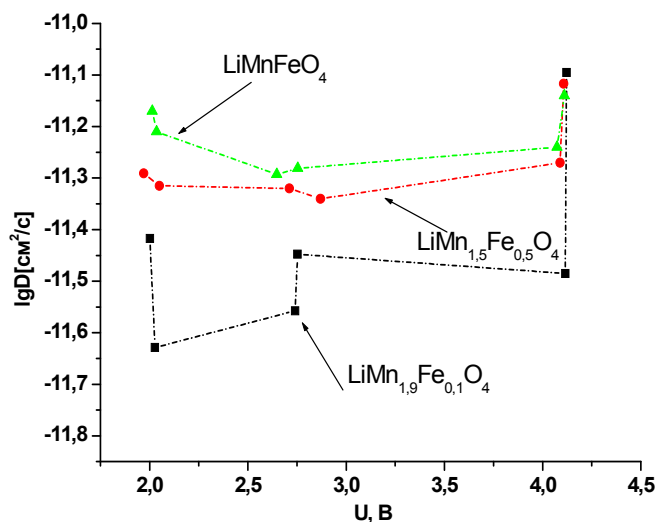


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии от потенциала для всех образцов

Его максимальное значение достигает $10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ при потенциале порядка 4 В для всех образцов и соответствует интеркаляции лития в тетрапозиции шпинельной фазы. При снижении ниже 3 В, коэффициент диффузии увеличивается по мере возрастания количества железа в образцах. Особенно это заметно при потенциалах порядка 2 В. Таким образом, увеличение количества железа в образцах приводит к трансформации разрядных характеристик и появлению новых горизонтальных участков в области более низких потенциалов. Увеличение коэффициента диффузии при этом говорит о интеркаляции лития в кристаллографические позиции, связанные с железом и которые приводят к его восстановлению.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ИОНОГЕННЫХ ПАВ

Бондарев Н.В.¹, Зайцева И.С.²

¹Национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина

E-mail: bondarev_n@rambler.ru

²Национальная академия городского хозяйства, Харьков, Украина

E-mail: inna.zaitseva123@yandex.ru

Важную роль при протекании процессов в мицеллярных растворах играют кислотно-основные равновесия. Впервые количественная оценка влияния электростатического потенциала (заряда) мицеллы на силу индикаторов и "поверхностную кислотность" была дана в работе Хартли [1] при объяснении "белковых" и "коллоидных" ошибок индикаторов.

В условиях полного связывания активных центров поверхности мицеллы обеими формами слабого электролита HA и A^- ($x = \delta$, $\psi_x = \psi_\delta$) уравнение для внутренней константы диссоциации слабого электролита имеет вид [2]

$$K^{int} = \frac{[A^-]_{m,c}[H^+]_{s,c}}{[HA]_{m,c}} = \frac{[A^-]_{m,c}}{[HA]_{m,c}} [H^+]_{w,o} \exp\left(-\frac{F\psi_\delta}{RT}\right) = K^{ac} \exp\left(-\frac{F\psi_\delta}{RT}\right)$$

Здесь $K^{ac} = \frac{[A^-]_{m,c}}{[HA]_{m,c}} [H^+]_{w,o}$ – кажущаяся (*apparent*) константа диссоциации; ψ_δ – значение потенциала Штерна; $[H^+]_{w,o}$ – концентрация ионов в объеме водного раствора.

Тогда

$$\psi_\delta = \frac{2.303RT(pK^{int} - pK^{ac})}{F}$$

Согласно адсорбционно-нейтрализационному механизму образования двойного электрического слоя [2] в мицеллярных растворах ионогенных ПАВ, при распределении слабых органических электролитов (HA) между водной и мицеллярной фазами уравнение, характеризующее влияние первичных эффектов среды (γ_o), равновесных концентраций частиц ($[HA]$, $[A^-]$) и ионной силы раствора (первичного солевого эффекта, γ^*) на Гальвани-потенциал ($\Delta_w^m\phi$) границы раздела водный раствор / мицеллярная фаза катионных ПАВ, имеет вид

$$-\Delta_w^m\phi = \frac{2,303RT}{zF} \left(\lg \gamma_{o,H^+} + \lg \frac{[HA]^m \gamma_{HA}^{*,m}}{[HA]^w \gamma_{HA}^{*,w}} - \lg \frac{[A^-]^m \gamma_{A^-}^{*,m}}{[A^-]^w \gamma_{A^-}^{*,w}} \right)$$

Представлены результаты моделирование влияния кислотно-основных равновесий на Гальвани-потенциал границы раздела водный раствор / псевдофаза катионных ПАВ на примерах равновесий диссоциации карбоновых кислот. Основой модельного подхода являются следующие положения: адсорбционно-нейтрализационный механизм образования двойного электрического слоя; термодинамика равновесий диссоциации кислот в водно-органических растворителях; тетрафениларсоний-тетрафенилборатная гипотеза оценки стандартных энергий Гиббса переноса H^+ из воды в водно-органические растворители; допущение об идентичности стандартного состояния для протона, аниона и молекул кислоты в мицеллярной фазе и в водно-органических растворителях.

1. Hartley G.S. // Trans. Faraday. Soc. 1934. Vol. 30. P. 444-450.
2. Бондарев Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22. № 11. С. 25-29.

НЕЙРОСЕТЕВОЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ КОРОНАТОВ КАЛИЯ (18-КРАУН-6)KCl) В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Бондарев С.Н., Бондарев Н.В.

Национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина

E-mail: bondarev_n@rambler.ru

Определение констант устойчивости комплексов катиона калия с эфиром 18-краун-6 (L) $M^+ + L = LM$ (знак заряда (+) катионов опущен)

$$K_{LM} = \frac{[LM]}{[M][L]}$$

проведено на основе исследования концентрационной зависимости ЭДС гальванических элементов без переноса

Стеклянный электрод (K^+) | KCl + 18C6 | AgCl, Ag

в водно-органических растворителях вода-метанол, вода-пропан-2-ол, вода-ацетонитрил, вода-диоксан, вода-ацетон (0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 мас. доли соответствующего органического компонента) в интервале температур 288 – 318 К.

Методы множественной линейной регрессии (МЛР) и искусственных нейронных сетей (ИНС) применены для прогнозирования влияния водно-органических растворителей на свободную энергию Гиббса (константу) комплексообразования монокоронатов калия. Проведено сопоставление результатов статистического и термодинамического анализа для выявления природы взаимодействий (электростатические, электронодонорные, электроноакцепторные, когезионные) в растворах.

Построение моделей множественной линейной регрессии осуществлено с помощью пакетов SPSS и STATISTICA, нейросетевой анализ данных проведен с помощью пакета Statistica Neural Networks.

На основе полученного уравнения множественной линейной регрессии

$$\Delta G_{LK}^{\circ} = (-35.5 \pm 2.6) + (24.5 \pm 2.6) \cdot \delta_N^2 - (0.9 \pm 0.4) \cdot (1/\varepsilon^N)$$

проведена количественная оценка влияния диэлектрической проницаемости и плотности энергии когезии на устойчивость короната калия в водно-органических растворителях.

Для решения задачи регрессии методами нейросетевого моделирования в работе проанализированы сети следующих типов: линейная сеть (ЛС), радиальная базисная функция (РБФ) и многослойный персептрон (МП). Анализ построенных ИНС показал, что лучшими характеристиками по производительности, точности аппроксимации, способности к обобщению (прогнозированию новых данных) и минимальной ошибке на контрольной выборке обладают многослойные персептроны. Для прогнозирования термодинамики образования монокоронатов калия в водно-органических растворителях использован обученный персептрон МП 4:4-5-1:1, обладающий наименее сложной архитектурой сети (сеть содержит 4 входных нейрона, пять скрытых и один выходной нейрон). Модели обладают высокой прогнозирующей способностью по отношению к изменению свободной энергии ΔG_{LK}° образования монокоронатов калия. Показано, что применение искусственных нейронных сетей вместо аппарата множественной линейной регрессии приводит к расширению прогнозирующей способности количественных моделей.

1. Бондарев С.Н., Бондарев Н.В. // Вестник Харьковского национального университета. 2010. № 932. Выпуск 19(42). С. 70-85.

ВЛИЯНИЕ РАЗМОЛА ГРАФИТИРОВАННЫХ КОКСОВ НА ИХ ОКИСЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ

Братков И.В.¹, Щенников Д.В.¹, Ершова Т.В.¹, Юдина Т.Ф.¹, Бейлина Н.Ю.²

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, E-mail: yudina@isuct.ru

²ФГУП «НИИГрафит», Москва, Россия

Изучено влияние размола графитированного кокса (ГК) марки «Мицубиси» на процесс его окисления. Окисление графита проводили в следующих окисляющих композициях:

1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$

2) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

3) H_2SO_4 + азотсодержащий окислитель (АСО) + азотсодержащий восстановитель (АСВ)

Для изучения процесса окисления нами контролировалось изменение Red-Ox потенциала и температуры системы. Параллельно отслеживалось изменение Red-Ox потенциала в окисляющей композиции без ГК. Установлено, что при добавлении графита происходит падение Red-Ox потенциала системы, вероятно связанное с затратами энергии на окисление графита. Стоит отметить, что падение потенциала наблюдается приблизительно до 10-й минуты окисления, далее происходит рост значений Red-Ox потенциала. Наиболее высокая разность потенциалов в системах с ГК и без него, а, следовательно, и более полное окисление кокса наблюдается для композиции №3.

Окисление графита является экзотермической реакцией, поэтому по изменению температуры системы можно судить об интенсивности процесса. Установлено, что температура системы достигает максимального значения примерно на 5-10-й минуте окисления. Наибольшее значение температурного максимума достигается в композиции №3.

Известно, что на поверхности углеграфитовых материалов присутствуют различные поверхностные группы, в основном это фенольные группы. В процессе окисления происходит образование большого числа функциональных групп на поверхности. Природа и концентрация этих групп оказывает значительное влияние на электрохимическое поведение графитовых материалов. Нами были получены рК-спектры поверхностных групп как исходных ГК, так и окисленных графитированных коксов (ОГК). Установлено, что как время размола, так и природа окислителя оказывают влияние на состав и концентрацию поверхностных групп. С увеличением времени размола исходного ГК с 10 до 30 мин. общая концентрация ионогенных групп на поверхности падает с 0,060 до 0,045 ммоль/г. После окисления происходит рост концентрации поверхностных групп до значений ~0,2-3 ммоль/г. Наряду с этим, на гистограмме рК-спектра появляются пики со значениями рК 2,5-5, которые свидетельствуют о наличии сульфогрупп, а также карбоксильных и карбонильных групп. Природа дополнительного окислителя в окисляющей композиции также влияет на концентрацию поверхностных групп окисленного кокса. Наибольшее значение концентрации ионогенных групп наблюдается на поверхности ОГК, который окисляли в композиции №1.

Оценивали коррозионную активность графитированных материалов по отношению к ламельному железу путем построения коррозионных диаграмм поляризации в 5%-ном растворе NaCl при комнатной температуре. Установлено, что с увеличением продолжительности помола графитированного кокса как до, так и после окисления происходит уменьшение коррозионной активности исследуемых образцов, связанное, очевидно, с агломерацией частиц кокса при определенной степени помола.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАГНИЙ-ЦИНКОВЫХ ШПИНЕЛЕЙ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Бушкова В.С., Угорчук В.В., Бойчук А.М.

Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника,
Ивано-Франковск, Украина
bushkovavira@rambler.ru

Развитие новых технологий и направлений техники ставит повышенные требования к используемым источникам тока. Литий-ионные аккумуляторы имеют наиболее высокие энергетические показатели среди перезаряжаемых электрохимических систем и широко используются в быту и специальной технике. В связи с стремлением к увеличению энергетической емкости электрохимических источников питания на сегодняшний день продолжается экспериментальная апробация возможностей применения катодных материалов различных классов, в частности выделяются шпинельные системы, которые являются перспективными при применении их как катодного материала для электрохимических источников тока благодаря стойкости кристаллической структуры при значительных концентрациях внедрения лития. Особое внимание уделяется исследованию порошковых оксидных наноматериалов.

Целью настоящей работы являлось исследование эксплуатационных характеристик источников тока на основе $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ шпинелей и выяснения перспективы использования данных материалов как катодов литиевых батарей. Магний-цинковые порошки были получены с помощью метода золь-гель с участием автогорения. Фазовый анализ и рентгеноструктурные исследования полученных порошков проведены на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $Cu(K\alpha)$ -излучения. Средний размер частиц был рассчитан по формуле Шеррера и составлял 20-40 нм.

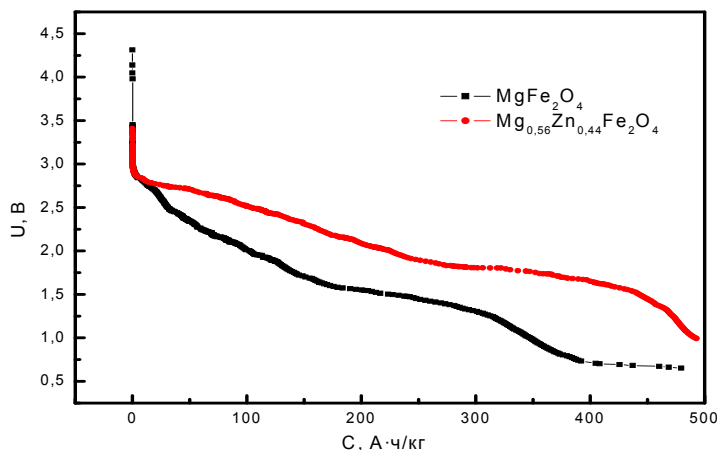


Рис.1. Разрядные кривые электрохимических ячеек.

изготавливался из металлического лития. В качестве электролита был выбран 1 М раствор $LiBF_4$ в γ -бутиролактоне. После герметизации источники тока выдерживались при комнатной температуре в течение 24 часов. Эксплуатационные характеристики электрохимических ячеек определялись при разряде постоянным током 10 мкА. Установлено, что удельная энергия исследуемых источников тока зависит от состава активного материала катода: $E = 710 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$ ($x=0$) и $E = 998 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$ ($x=0,44$).

Для электрохимических исследований были сформированы ячейки в герметичном рукавичном боксе с аргоновой атмосферой, которые содержали литиевый анод и катод. Катод электрохимической ячейки изготавливался из однородной смеси исследуемого материала (88 мас.%), токопроводящей сажи (10 мас.%), связывающего компонента - тефлона (2 мас.%) и ацетона. Пастообразная смесь прессовалась в никелевую сетку размером $10\times 10 \text{ мм}^2$. Анод

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩЕГО СЛОЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Бык М.В., Вензеловский Д.Э., Душейко М.Г.

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»,

Киев, Украина

bmv2000@ukr.net

Сегодня наиболее распространенным видом преобразователей солнечной энергии являются кремниевые фотоэлементы. Однако их создание требует затратного производства больших количеств высокочистого кремния и последующей длительной и дорогостоящей операции легирования.

В последнее время ведутся усиленные поиски замены кремниевого поглотительного слоя на другие материалы. Наиболее перспективными с точки зрения стоимости, не токсичности и доступности сырья являются сульфиды металлов. Однако индивидуальные сульфиды обладают узкой полосой поглощения. Для расширения области поглощения можно использовать сложные комплексные сульфиды. Из испытанных и зарекомендовавших себя комплексных сульфидов наиболее перспективным является сульфид цинка-олова-меди $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Для получения подобных материалов, как и для кремниевых элементов, в основном используются методы вакуумного напыления и высокотемпературный отжиг в парах серы. При этом, однако, очень сложно добиться воспроизводимости равномерности толщины и состава слоя по большой поверхности.

В первых опытах было получено трехслойное покрытие, состоящее из последовательно нанесенных слоев меди, олова и цинка. Которое было отожжено в парах серы при контролируемых температурных условиях без доступа кислорода. Полученное покрытие обладает полупроводниковыми свойствами.

В развитие работы изучена электрохимическая система, содержащая катионы вышеприведенных металлов и анионы тиосульфата, с целью изучения возможности непосредственного электролитического нанесения комплексных сульфидов из растворов.

Полученные из раствора диметилсульфоксида покрытия, после отжига без доступа воздуха, также проявляют полупроводниковые свойства.

Таким образом, предложен новый электрохимический метод получения светопоглощающего слоя фотоэлемента не требующий применения дорогостоящих вакуумных технологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОАО "ПуВи".

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ L- α -АЛАНИНА, L- α -ФЕНИЛАЛАНИНА В СМЕСЯХ ВОДА-ЭТАНОЛ И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С Cu(II)

Вандышев В.Н.¹, Леденков С.Ф.², Буров Д.М.²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

E-mail: vandychev@isuct.ru

Изучение природы межчастичных взаимодействий в растворах биомолекул и их синтетических аналогов является актуальной задачей, так как термодинамические свойства простых структурных элементов (таких как аминокислоты) во многом определяют биологическую активность более сложных химических систем.

В настоящей работе методом потенциометрического титрования исследованы кислотно-основные и комплексообразующие свойства L-изомеров α -аланина и α -фенилаланина в смесях воды с этанолом. Целью исследования было выявление роли факторов, связанных с сольватацией, количественная оценка этих факторов в процессах кислотной диссоциации α -аминокислот и комплексообразования их с медью(II) в водно-спиртовом растворе. Для потенциометрических измерений использовали следующую электрохимическую цепь с переносом. Титрантом являлся раствор NaOH.

стекл. эл-д | NaClO₄ (с=0,1 м/л), HL_(c1), Cu(NO₃)₂ (с2), X_{EtOH} mol.fr. || X_{EtOH} mol.fr., KCl | AgCl, Ag

Из кривых титрования были рассчитаны константы диссоциации аминокислот, а также состав и устойчивость их комплексов с Cu(II) в водном растворе и смесях воды с этанолом. Установлено, что в растворах образуются достаточно устойчивые непротонированные комплексы вида [CuL]⁺ и [CuL₂]. Рассмотрено влияние состава бинарного растворителя на устойчивость комплексов.

Ранее термохимическим методом для водно-этанольных смесей нами были найдены энтальпии переноса ионов меди(II) а также анионов L-аланина, L-фенилаланина, которые являются лигандами в комплексных соединениях. В отдельном эксперименте измерены энтальпии реакций образования указанных выше комплексов. Используя энтальпии переноса и энтальпии комплексообразования, мы рассчитали энтальпии переноса комплексных частиц [CuL]⁺ и [CuL₂]. Полученный массив потенциометрических и термохимических данных, характеризующих сольватацию реагентов и комплексообразование, был проанализирован с позиций сольватационно-термодинамического подхода.

В неводной среде увеличение экзотермичности комплексообразования вызвано преимущественно ослаблением сольватации аланинатового (Ala⁻) или фенилаланинатового лиганда (PhAla⁻). При этом некоторое усиление сольватации комплекса и центрального иона в этаноле не оказывают существенного влияния на комплексообразование, поскольку их сольватационно-термодинамические вклады практически компенсируют друг друга. Аналогичные соотношения между термодинамическими параметрами комплексообразования и сольватации в неводных растворителях наблюдались ранее у других аминокислотных комплексов d-металлов, например глицинатных и тирозинатных.

Практическое применение полученные результаты могут найти при синтезе некоторых координационных соединений, малоустойчивых в водной среде: для этого случая пригодны такие органические растворители, которые более слабо, по сравнению с водой, сольватируют лиганды.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ [18C6 Gly] МЕТОДОМ pH-ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Буров Д.М.¹, Леденков С.Ф.¹, Вандышев В.Н.²

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия, e-mail: oxt705@isuct.ru

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

Для определения устойчивости супрамолекулярных комплексов в растворах наиболее часто применяют метод калориметрического титрования. Однако, калориметрическая методика сравнительно сложна, требует дорогостоящего оборудования и специального программного обеспечения.

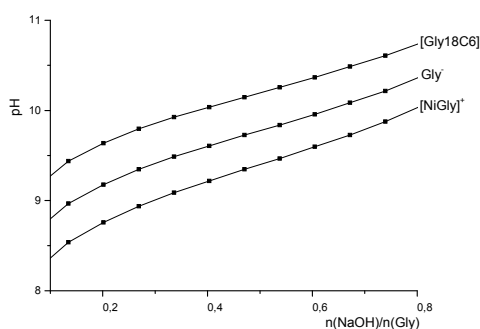
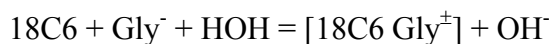
Краун-эфиры образуют молекулярные комплексы с цвиттер-ионами аминокислот благодаря водородной связи между протонированной аминогруппой $-\text{NH}_3^+$ и атомами кислорода макроцикла. Анионы аминокислот подобных комплексов не образуют. Это обстоятельство можно использовать для исследования устойчивости образующихся комплексов методом pH-потенциометрии.

В работе нами изучено комплексообразование глицина (HGly^+) с краун-эфиром 18C6 в бинарных растворителях вода-этанол. Измеряли ЭДС электрохимической цепи:



Раствор в хлорсеребряном электроде сравнения был однороден по растворителю с исследуемым раствором. Параметры уравнения Нернста E^0 и RT/zF находили калибровкой электродной пары по серии стандартных буферных растворов, а также непосредственно до и после опыта по растворам NaOH $c=0,01$ моль/л.

В результате комплексообразования pH раствора изменяется:



Рост pH зависит от устойчивости образующегося супрамолекулярного комплекса, что позволяет рассчитать константу его устойчивости. В присутствии краун-эфира кривая титрования смещается в область более высоких значений pH (см. рис.).

Найденные потенциометрическим методом константы устойчивости комплекса $[18\text{C6 Gly}^+]$ вполне согласуются со значениями, рассчитанными по результатам калориметрического эксперимента¹.

1. E. Matteoli, L. Lepori, T.R. Usacheva, V.A. Sharnin. // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. V. 97. N. 3. P. 811.

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

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОЙ ОБРАБОТКИ ТИТАНА С УЧЕТОМ ДИФфуЗИОННОЙ КИНЕТИКИ

Винокурова И.М., Небольсин В.А.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
vinokurovai@bk.ru

Изучение переноса импульса, тепла и массы в жидких потоках представляет существенный интерес для химической технологии и электрохимии. Электродные процессы при электрохимической обработки металлов обязательно включают в себя, помимо электрохимической реакции, стадии массопереноса, осуществляемые диффузией или конвекцией: отвод продукта анодного процесса (ионов металла) от места реакции - поверхности металла, перенос, частиц деполяризатора катодного процесса к поверхности металла и отвод продуктов катодной деполяризационной реакции от места реакции - поверхности металла в глубь раствора и т. п.

На характеристические параметры анодных поляризационных кривых титана большое влияние оказывает скорость поляризации. Добавление анионов того или иного сорта в водный бромид-хлоридный раствор приводит к смещению потенциалов растворения (конкурирующая адсорбция). Галоидные ионы, так же как и гидроксил-ион, не вступают в окислительно-восстановительные реакции с промежуточными низковалентными частицами, что и приводит к электрохимическому окислению ионов титана до высшей устойчивой степени окисления. В отличие от этого кислородосодержащие анионы могут восстанавливаться, химически взаимодействуя с промежуточными низковалентными частицами. Наблюдаемые экспериментальные различия эффективной валентности в водных растворах нитрат-, хлорат, и перхлорат-ионов связаны, по всей видимости, с изменением реакционной способности этих анионов в реакциях рассматриваемого типа.

Соотношение скоростей электрохимического и химического механизма определяет высокоскоростное анодное растворение окисление титановых сплавов промежуточными низковалентными частицами, а рабочая модель представляется следующим образом:

1) вблизи межфазной границы термодинамически возможно существование промежуточных комплексов с различными степенями окисления входящих в них металлических ионов. Чем выше степень окисления ионов, тем более удалена соответствующая зона от поверхности электрода. Комплексы с низшими степенями окисления адсорбированы на поверхности металла;

2) анионы различного рода, присутствующие в растворе, находятся на различном расстоянии от межфазной границы, зависящем от природы аниона. Что определяется в свою очередь сольватацией анионов в данном растворителе, специфической адсорбцией его на данном металле и поляризуемостью аниона. Эти факторы определяют энергетическое состояние аниона с точки зрения возможности химического взаимодействия с продуктами анодного растворения металла;

3) возможно химическое взаимодействие промежуточных низковалентных частиц с анионом раствора.

Рассмотренные механизмы растворения металла, позволяют качественно объяснить механизмы растворения и моделировать режимы обработки, состав электролита. Таким образом, изучение особенностей характеристик анодных кривых при анализе поведения титановых сплавов, создает необходимость учитывать и вносить поправку на ток возможного сопряженного электрохимического процесса для получения истинных значений токов растворения сплава.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ЭХРО ТИТАНА С ВОДОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

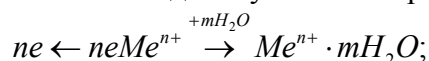
Винокурова И.М., Смоленцев В.П.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
vinokurovai@bk.ru

Электрохимическая размерная обработка титана и его сплавов отличается от анодной обработки других материалов целым рядом особенностей. Высокая плотность анодного тока, использование электродных устройств с большими скоростями протока электролита, особая склонность титана к пассивации создают предпосылки для более глубокого изучения механизма взаимодействия в системе электрод-электролит. В большинстве случаев электрохимическая обработка металлов с водородной деполяризацией при высокой концентрации ионов $H^+ \cdot H_2O$ в растворе концентрационная поляризация, вследствие замедленности переноса водородных ионов к катодным участкам, незначительна. Это обусловлено большой подвижностью водородных ионов, наличием дополнительного перемешивания раствора у катода выделяющимся газообразным водородом и дополнительным переносом водородных ионов к катоду миграцией. В нейтральных растворах при очень больших скоростях коррозии ионная концентрационная поляризация становится заметной.

Электрохимическое растворение металла – сложный процесс, состоящий из трех основных процессов (рис. 1):

1) анодного процесса – образования гидратированных ионов металла в электролите и некомпенсированных электронов на анодном участке по реакции



2) процесса перетекания электронов по металлу от анодных участков к катодным и соответствующего перемещения катионов и анионов в растворе;

3) катодного процесса - ассимиляции электронов какими-либо ионами или молекулами раствора (деполяризаторами), способными к восстановлению на катодных участках по реакции $D + ne = [Dne]$.

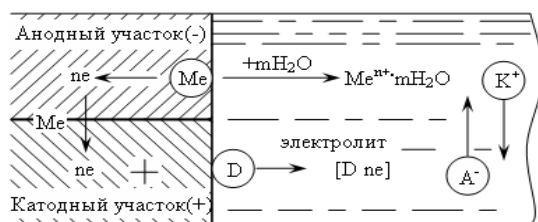


Рис. 1. Схема электрохимического коррозионного процесса.

Неполная тепловая и электрическая релаксация системы электрод электролит обуславливает постепенное нарастание температуры и потенциала. Постоянные экспоненты нарастания будут определяться как параметрами импульсного тока (J , f , Q , τ), так и теплофизическими свойствами электролита.

В условиях импульсного электролиза, когда значение тока в импульсе на много превышает плотность тока в стационарных режимах, значение перенапряжения водорода резко возрастает, поэтому тепловые эффекты должны уменьшаться, что подтверждается результатами наших экспериментальных исследований. Влияние температуры на точность обработки проявляется тем сильнее, чем длиннее канал течения электролита, т.е. размеры участка заготовки вдоль направления движения рабочей седы. При импульсном течении электролита такое ограничение практически снимается.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ФАКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ СЕРЕБРА И МЕДИ

Галанин С.И., Колупаев К.Н.

Костромской государственной технологический университет, Кострома, Россия

E-mail: sgalanin@mail.ru

В последние годы в ювелирно-художественных изделиях, особенно зарубежного производства, всё шире используется разнообразное фактурирование поверхности. Сочетание разнофактурированных с блестящими, матовыми и полуматовыми участками поверхности создаёт неповторимый колорит изделий. Необходимо, однако, отметить, что в отечественных ювелирных изделиях применение фактур весьма ограничено. Во многом это связано с отсутствием технологичного, массового, относительно дешёвого промышленного процесса их получения на поверхности различных металлов и сплавов, в том числе сплавов на основе меди и серебра.

Известных способов получения фактурированной поверхности металла относительно не много. Условно основные из них можно разделить на три группы: механические, электрофизикохимические и термические. На ювелирных предприятиях для получения необходимой высоты микронеровностей поверхности изделий в основном используются различные механические способы обработки. В частности, для получения поверхностей с повышенной шероховатостью используются так называемая «алмазная набивка» и пескоструйная обработка, а для получения художественных фактур – ручное формирование штихелями или другим механическим инструментом. Эти методы обработки поверхности не лишены недостатков и в условиях производства вызывают определенные трудности. Прежде всего, это связано с тем, что в процессе изготовления изделия металл подвергается механическим и термическим воздействиям, под влиянием которых существенно изменяется состояние его поверхности и прилегающего к ней тонкого поверхностного слоя. В этом слое скапливаются инородные включения, внутренние и поверхностные дефекты, концентраторы напряжений. Недостатком является и необходимость обработки каждого изделия отдельно, что значительно увеличивает энерго- и трудозатраты. Существуют также проблемы защиты поверхностей, которые не должны подвергаться воздействию. Кроме того, результат обработки зависит от твёрдости и вязкости обрабатываемого материала, профилированности поверхности и квалификации рабочих.

Альтернативой рассмотренным способам фактурирования поверхности является электрохимическая обработка (травление или растворение) металла. Данный способ позволяет подбором составов электролитов и режимов электролиза регулировать процесс растворения в широких пределах, создавая при этом на поверхности фактуры различного профиля и внешнего вида. Если часть поверхности требуется сохранить не тронутой, она защищается защитными полимерными покрытиями. Эти процессы выгодно отличаются от механической обработки своими технологическими показателями: высокой производительности, отсутствию износа инструмента, высокому качеству обработанной поверхности и др. Кроме того, они позволяют ликвидировать неблагоприятное воздействие механической обработки на металл, так как удаляется некондиционный слой и формируется новая бездефектная поверхность.

Процессы электрохимического и химического формообразования и обработки поверхности изучали главным образом на машиностроительных металлах и сплавах. Имеющиеся данные о закономерностях формообразования сплавов на основе меди и серебра в открытой литературе представлены чрезвычайно скудно и недостаточны для разработки технологического процесса фактурирования их поверхности в условиях неконтролируемых межэлектродных расстояний. Поэтому исследования в данном направлении представляются весьма актуальными. Полученные разнообразные фактуры и режимы их получения позволяют рекомендовать их для производственного использования.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ЦВЕТНЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПЛЁНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ЮВЕЛИРНО-ХУДОЖЕСТВЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Галанин С.И., Колупаев К.Н.

Костромской государственный технологический университет, Кострома, Россия

E-mail: sgalanin@mail.ru

Создание декоративных цветных конверсионных покрытий на поверхности металлов и сплавов, используемых при создании ювелирно-художественных изделий, значительно расширяет возможности дизайнера. При этом очень важна принципиальная возможность формирования устойчивых покрытий как можно более широкой цветовой гаммы на различных металлах и сплавах. Анализ литературных источников показывает, что создание таких покрытий возможно на титане и его сплавах, алюминии и ряде его сплавов, меди и её сплавах, а также на серебре и ряде его сплавов. Эти материалы с успехом могут использоваться и используются при создании широкой номенклатуры ювелирно-художественных изделий: нательные украшения, украшения интерьера, посудная и сувенирная группа и т.д. Другие металлы и сплавы используются значительно реже, или являются аллергенными.

Проведены многочисленные исследования процессов формирования конверсионных покрытий и их свойств позволяют сделать ряд обобщений и выводов.

1. Цвет покрытия определяется составом обрабатываемого материала, составом электролита, продолжительностью и режимом обработки или электролиза, предисторией металла, то есть его микроструктурой. Некоторые конверсионные прозрачные покрытия, как, например, на алюминии и ряде его сплавов, могут в дальнейшем подвергаться окрашиванию различными способами. В этом случае цветовая гамма определяется красителями и, в принципе, не ограничена.

2. Наиболее широкой цветовой гаммой обладают конверсионные покрытия на титане и его сплавах. Цветовая гамма окрашенных покрытий на меди, серебре, алюминии и их сплавах значительно беднее.

3. Особенное внимание при эксплуатации конверсионных покрытий должно уделяться их свето- и коррозионной устойчивости. Большинство покрытий пористы, их состав приводит к постепенному доокислению компонентов покрытий. В результате в течение достаточно короткого промежутка времени (от нескольких часов до нескольких месяцев) они теряют окраску, или наблюдается окисление материала основы. Также возможно с течением времени заполнение пор покрытий грязью и жиром. Всё это приводит к полной потере товарного вида изделий.

4. Защита прозрачными лаками с целью защиты от коррозии и закрытия пор зачастую изменяет первоначальную окраску, а значит и товарный вид изделия. Поэтому по возможности надо стремиться к формированию качественных, устойчивых к внешним воздействиям покрытий, не требующих дальнейшей дополнительной защиты.

5. Для визуального восприятия важна шероховатость поверхности, то есть, нанесено покрытие на фактурированную или полированную поверхность. С увеличением фактурированности поверхности сильнее проявляется окраска металла. При высокой отражательной способности поверхности сложно рассмотреть цвет покрытия, соответственно на фактурированной поверхности цвет проявляется более глубоко, а на полированной поверхности цвета выглядят менее явно.

6. Сильно влияние освещения (дневного или вечернего) на визуальное восприятие формируемых покрытий. Цвета могут значительно изменяться при изменении спектра освещения, что необходимо учитывать при проектировании изделий, особенно многоцветных.

СОЗДАНИЕ ДЕКОРАТИВНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА ЦВЕТНЫМИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ ЗОЛОТА

Галанин С.И., Колупаев К.Н.

Костромской государственный технологический университет
Кострома, Россия, E-mail: sgalanin@mail.ru

Современный дизайн ювелирных изделий немислим без сочетания в одном украшении золота различных цветов. Чистое золото имеет ярко-жёлтый цвет, который изменяется от состава и пробы сплава. В зависимости от состава лигатуры цвет золота может быть жёлтым, белым, красным, розовым, зелёным, синим и чёрным. Различные цвета сплавов на основе золота можно получать несколькими методами: литьём, используя новейшие лигатуры, интерметаллические соединения золота, тонирование изделия из сплава золота открашиванием и гальваническое осаждение цветных золотых сплавов.

Существует множество составов электролитов, из которых можно получать разнообразные оттенки розового, жёлтого, красного, зелёного и других цветов золота. При их использовании можно получать целенаправленно необходимые сочетания цветов для носки в определённое время суток при определённом типе освещения.

Толщина гальванически нанесённого золота зависит от назначения украшения. Золочению подвергаются не только изделия из недрагоценных металлов, но и из серебра и самого золота, для придания различных оттенков изделию. В отечественной промышленности для серебряных брошей, медальонов, серёг толщина покрытий обычно не превышает 1 мкм. Цепочки покрывают слоем 2 мкм. При оптимальном режиме золочения покрытие в 2 мкм формируется ровным, плотным, беспористым и износостойким. Твёрдость покрытия превышает твёрдость любого литого золота более чем в два раза. Золочение золотых изделий производится обычно для их реставрации, а также для придания более эффектного внешнего вида новым изделиям, выравнивания цвета по всей поверхности. Подобную гальваническую операцию принято называть подцветкой изделия.

Цвет играет чрезвычайно важную роль, он часто является жизненно необходимым фактором коммерческого успеха производимой продукции. Воспринимаемый нами цвет предмета зависит от множества факторов, таких как его размер, фактура и текстура поверхности, освещение, цвет и освещённость фона и окружения. Кроме того, цвет является субъективным феноменом и существенно зависит от наблюдателя, что затрудняет его измерение. Художественно-эстетическое восприятие ювелирных изделий из различных сплавов золота определяется в значительной степени их цветом, особенно в последнее время, когда значительно расширилась номенклатура и цветовая гамма сплавов на основе золота, используемых при изготовлении украшений. Однако использование золота трёх оттенков – розового, жёлтого и белого является наиболее распространенным. Их комбинации позволяют создавать интересные, затейливые и красивые сочетания деталей разных цветов. Но не на всех изделиях это сочетание смотрится выигрышно, особенно с учётом освещения. В работе определялась зависимость изменения цвета (розового, жёлтого и белого) золотого гальванического покрытия с различным содержанием легирующих элементов. Цвет определяется как визуально, так и при помощи приборов. Выявлено влияние освещения (дневного и вечернего, тёплого и белого) на цветовые характеристики гальванически нанесённых сплавов золота.

Гальванические покрытия при различном освещении дают разные оттенки цвета. Это существенно влияет на эстетическое восприятие цветовых сочетаний, и может, как выглядеть эффектно, так и портить дизайн изделия в целом. Наиболее различны оттенки получаются при освещении лампой холодного белого света. Эта лампа используется в основном в офисах, учебных заведениях, производственных помещениях и др. Таким образом, изделия с покрытиями различных оттенков наиболее выигрышно смотрятся на работе в офисе.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ФРЕЗЕРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЮВЕЛИРНО-ХУДОЖЕСТВЕННЫХ СПЛАВОВ

Галанин С.И., Колупаев К.Н.

Костромской государственный технологический университет
Кострома, Россия. E-mail: sgalanin@mail.ru

Достаточно большое количество ювелирно-художественных изделий из различных металлов и сплавов в процессе производства подвергаются процессу химического и электрохимического фрезерования сложных неглубоких рисунков на их поверхности. Это могут быть медь и разнообразные сплавы на её основе; различные сплавы на основе алюминия; ювелирные сплавы серебра разных проб и лигатур; нержавеющие и высоколегированные стали, используемые для изготовления столовых приборов и предметов, охотничьих ножей и т.д. В последнее время значительно расширилась номенклатура используемых материалов за счёт привлечения в производство ювелирно-художественных изделий нетрадиционных металлов и сплавов – титана и его сплавов; нержавеющих хромистых сталей без содержания никеля; сплавов серебра с современными безокислительными лигатурами и составами и др.

Фрезерование, на первый взгляд, относительно простой процесс, при котором металл удаляется на относительно небольшую глубину 0,1-0,2 мм на открытых для доступа электролита участках. Точность получения рисунка зависит от материалов, используемых для создания защитных маскирующих покрытий, состава обрабатываемого материала и электролита, а также от режима обработки. Немаловажную роль при этом, во многом определяющую внешний вид изделия, играет шероховатость поверхности обработанного в углублениях металла. Подбором режимов обработки и составов электролитов при фрезеровании конкретного сплава можно обеспечить как блестящую, так и с различной величиной шероховатости или фактурированности результирующую поверхность.

При электрохимическом фрезеровании обработка обычно производится в анодном режиме на неконтролируемых межэлектродных зазорах, в стоячем или слабо перемешиваемом электролите, иногда с покачиванием анодных подвесок.

Форма углубления при этом зависит от соотношения скоростей травления «вглубь» и подтравливания металла под маскирующим покрытием «вбок», скорости газовой выделения, которое может привести к отслаиванию этого покрытия и нарушению рисунка, и ряда других факторов.

Определяющим в получении качественного результата является устойчивость и долговечность маскирующего покрытия в процессе обработки. В качестве маскирующих материалов могут использоваться различные клеящие ленты; лаки, эмали и краски; покрытия, формируемые фотоспособом и т.д. Покрытия должны быть устойчивы как к повышенным температурам, так и не отслаиваться при воздействии образующихся пузырьков газа, так как процесс обработки сопровождается обильным тепло- и газовой выделением. Проведённые исследования показывают, что лучшими защитными свойствами, устойчивостью и долговечностью являются покрытия, сформированные эмалями по дереву и металлу для наружных работ.

Электрохимическое растворение происходит с диффузионным контролем процесса, поэтому существенно зависит от скорости перемешивания электролита или покачивания обрабатываемых деталей. От этого же во многом зависит и показатели обработанной поверхности – её шероховатость, фактурированность и отражательная способность (блеск).

Проведённые исследования при обработке материалов широкой номенклатуры позволили определить диапазоны режимов, позволяющих регулировать конечную шероховатость травленной поверхности в широких пределах. Это даёт возможность воплощения фрезеруемых рисунков с различными дизайнерскими замыслами. Полученные результаты позволяют рекомендовать их для производственного использования.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА МАРГАНЦА (IV) В ЩАВЕЛЕВОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Годунов Е.Б., Горичев И.Г., Артамонова И.В.

Московский государственный технический университет «МАМИ», Москва, Россия
gen225@rambler.ru

Проводился ряд экспериментальных исследований для поиска механизма восстановительного влияния щавелевой кислоты на скорость растворения оксида марганца(IV) с последующим анализом поляризационных кривых в координатах $E-I$ восстановления оксида марганца(IV), осажденного на платиновом электроде. Последние имеют два максимума, которые соответствуют ступенчатому восстановлению, протекающему по схеме: $MnO_2 \rightarrow MnOOH \rightarrow Mn(OH)_2$.

Максимум анодного окисления щавелевой кислоты на платиновом электроде в сернокислых растворах приходится на $E = 1400$ мВ по нормальному водородному электроду. Скорость процесса окисления щавелевой кислоты на оксиде марганца(IV) описывается уравнением (1):

$$I_A = k_A \cdot \left[\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right] \cdot \left[\frac{[HOx^-]}{[HOx^-] + K_2} \right] \cdot \exp \left[\frac{\beta_1 z_1 FE_{ct}}{2RT} \right]. \quad (1)$$

Значения потенциалов максимумов тока зависят от концентрации ионов Mn^{2+} , pH и стехиометрического состава оксида. Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что кинетика растворения оксида марганца(IV) в щавелевокислом растворе определяется количеством активных центров растворения [1], возникающих за счет восстановления MnO_2 , то есть перехода $Mn(IV)$ в $Mn(II)$. Экспериментальная зависимость тока катодного процесса от потенциала в присутствии щавелевой кислоты описывается уравнением (2), которая уменьшает скорость катодной реакции:

$$I_K = k_K \cdot \left[\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right] \cdot \left[\frac{[HOx^-]}{[HOx^-] + K_2} \right]^{-0.5} \cdot \exp \left[\frac{(1 - \beta_2) z_2 FE_{ct}}{RT} \right]. \quad (2)$$

Полученной зависимости величины тока (I) от потенциала (E_{ct}) соответствует реакция: $Mn^{IV}O_2$ (тв.) + $2HOx^-$ (aq) + $3H^+ \rightarrow (Mn^{III}Ox)^-$ (aq) + HOx + $2H_2O$.

Выражение для удельной скорости растворения W при стационарном потенциале можно найти через уравнение (1) и (2), приравняв I и I_+ , найдем величину стандартного потенциала (3):

$$E_{ct} = E^\circ - \left(\frac{3RT}{2F(\beta_1 z_1 + (1 - \beta_2) z_2)} \right) \cdot \ln \left[\frac{[HOx^-]}{[HOx^-] + K_2} \right]. \quad (3)$$

Подставив (3) в (2), получим выражение для удельной скорости растворения W :

$$W = I_{p-рения} = k_K \left[\frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \right] \cdot \left[\frac{[HOx^-]}{[HOx^-] + K_2} \right] \cdot \left(\frac{4(1 - \beta_2) z_2 - \beta_1 z_1}{2(2(1 - \beta_2) z_2 + \beta_1 z_1)} \right). \quad (4)$$

При $\beta_1 z_1 = 0,65$ и $\beta_2 z_2 = 0,5$ уравнение (4) становится эквивалентно эмпирическому уравнению (5), что позволяет объяснить наличие максимумов на кривых W -pH [2]:

$$W = W_0 \cdot ([HOx^-] / ([HOx^-] + K_2)). \quad (5)$$

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М., Химия, 2001. 624с.

Работа выполнена при поддержке государственного контрактов № П 205, №14.740.11.1095, №16.740.11.0679 Программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы», аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2011–2012 гг.» – контракт № 5.3.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА МАРГАНЦА (IV)

Годунов Е.Б., Горичев И.Г., Артамонова И.В.

Московский государственный технический университет «МАМИ»,
Москва, Россия, gen225@rambler.ru

Исследованы кислотно-основные характеристики оксида марганца (IV) по кривым потенциометрического титрования суспензии MnO_2 , HCl и фонового электролита KNO_3 раствором KOH . При расчете использовали уравнения кривых титрования фонового электролита:

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \cdot \gamma \cdot C_{KOH} \cdot \frac{(V_e - V_i)}{(V_0 - V_i)} - K_w = 0$$

и суспензии оксида марганца (IV):

$$a_{H^+}^2 - a_{H^+} \cdot \gamma \cdot C_{KOH} \cdot \left(\frac{(V_e - V_i)}{(V_0 - V_i)} - [H_S^+] \right) - K_w = 0$$

Представленных в координатах $pH-V$, были рассчитаны концентрации ионов водорода $[H_S^+]$, которые адсорбировались на поверхности MnO_2 .

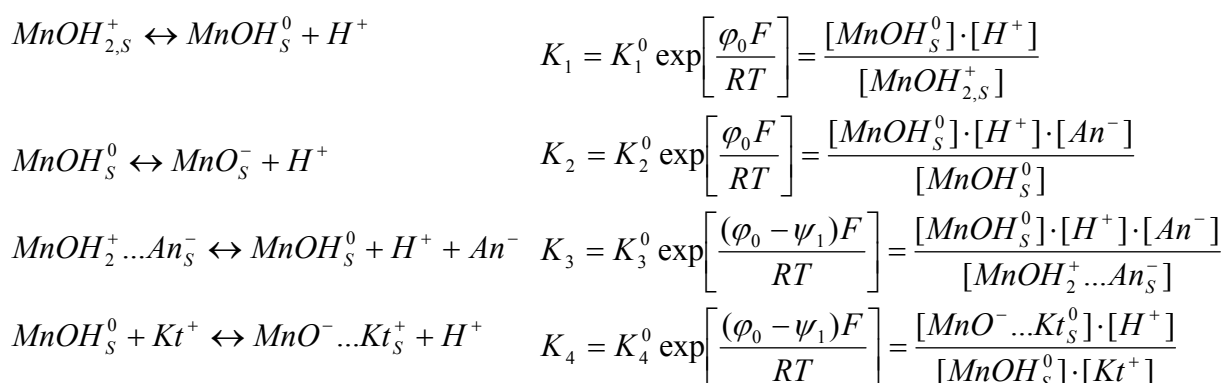
Из полученных даны, используя зависимость заряда от pH , рассчитаны константы кислотно-основных равновесий (см. таблицу).

Таблица

Значения констант кислотно-основных равновесий для разных концентраций фонового электролита

$C(KNO_3)$, моль/л	$pK_1^0 \pm 0,2$	$pK_2^0 \pm 0,2$	$pK_3^0 \pm 0,2$	$pK_4^0 \pm 0,2$	$pH_{Т.Н.З.} \pm 0,2$
0,1	0,5	4,8	1,54	3,33	2,47
0,01	0,60	4,30	1,65	3,25	2,45
0,001	0,9	5,1	1,72	3,2	2,43

Из анализа данных следует, что на границе MnO_2 /электролит существует 4 кислотно-основные равновесия, описываемые следующими уравнениями:



Работа выполнена при поддержке государственных контрактов № П 205, №14.740.11.1095, №16.740.11.0679 Программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.», аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы на 2011–2012 гг.» – контракт № 5.3.

ЗАВИСИМОСТЬ ОПТИМАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА ОТ ТИПА ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ

Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Иваишку С.Х.

Институт прикладной физики Академии Наук Молдовы, Кишинев, Молдова
vgologan@phys.asm.md

В предыдущих работах было показано, что изменение параметров индуктивно-емкостного устройства (ИЕУ) последовательно подключенного к выпрямителю и гальванической ванне влияет на поляризацию катода, а, следовательно, и на структуру и свойства покрытий [1, 2].

При варьировании индуктивности (L) и емкости (C) устройства ИЕУ одновременно с изменением потенциала катода происходит и синхронное изменение спектра переменных составляющих в гальванической цепи.

Оптимальные величины параметров L и C зависят от пульсаций тока источника питания: увеличение амплитуд пульсаций тока при прочих равных условиях осаждения приводит к возрастанию значений $L_{\text{оп.}}$ и $C_{\text{оп.}}$. В качестве оптимальных параметров устройства были приняты те, при которых осаждение покрытия происходило с наименьшим перенапряжением [1, 2]. При осаждении меди из сульфатного электролита с использованием трехфазного выпрямителя в качестве источника питания и подключения к нему ИЕУ, установлено смещение потенциала катода при плотности тока 10 А/дм^2 в положительную сторону на 200 мВ по сравнению со значениями потенциала медных покрытий, полученных от однофазного двухполупериодного выпрямителя. При этих условиях осаждения уменьшаются величины амплитуды переменных составляющих тока и величины индуктивности ИЕУ в 4 раза (с 10 Гн до 2,5 Гн) при той же величине емкости ($C_{\text{оп.}} = 17600 \text{ мкФ}$), что отражается на габаритных размерах, весе и стоимости ИЕУ.

Было также установлено, что медные покрытия, осажденные от трехфазного источника питания при прочих одинаковых условиях электролиза, обладали более дисперсной структурой. При осаждении без ИЕУ на поверхности осадков образовывались сферолиты, которые были меньших размеров по сравнению с кристаллами покрытий, полученных при использовании однофазного источника питания. Подключение ИЕУ к трехфазному источнику питания (с индуктивностью 10 Гн и $C_{\text{оп.}}$) способствовало получению такой же морфологии покрытий, только с более равномерными размерами сферолитов. Однако, при оптимальных параметрах ИЕУ ($L_{\text{оп.}} = 2,5 \text{ Гн}$, $C_{\text{оп.}}$) осаждались покрытия с пластинчатой формой роста.

Аналогичные результаты были получены при электроосаждении хромовых покрытий с использованием выпрямителя ВСЖ-303, аккумулятора типа 12СТ-180Ah, индуктивно-емкостного устройства ИЕУ с оптимальными параметрами. Кроме того, в этом случае повышается выход по току хрома, формируется мелкокристаллическая однородная структура и увеличивается износостойкость осадков.

1. Gologan V.F., Bobanova J.I., Ivashcu S.Ch. Influence of the composition of the solution of the process of copper deposition while using the inductive-capacitive device. / In: Electrolysis: Theory, Types and Application. Nova Science Publishers, Inc. (USA). 2010.

2. Gologan V.F., Bobanova J.I., Ivashcu S.Ch. Peculiarities of chromium deposition with application of an induction-capacitance device. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2008. V. 44. №4. P. 9-16.

LITHIUM POWER SOURCES BASED ON MODIFICATION OF TITANIUM DIOXIDE

Gumenyuk L.M., Budzulyak I.M., Ilnytskyi R.V.

Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ivano-Frankivsk, Ukraine
glmll@i.ua

Synthesis of new cathode materials for lithium power sources (LPS) and modification of already found materials are very important issue for the development of autonomous energy, because rapid development of electronics requires LPS with higher specific energy characteristics (SEC). This work presents research of the influence of binary compounds MnO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , which have the matrix structure of rutile on SEC of LPS based on anatase crystalline structure of titanium dioxide. For this reason the mentioned admixtures in concentration of 1% by mass was added in TiO_2 firm «Aldrich» (particle size 80 nm). Mechanical mixture of powders was being heated to 450 C. SEC we obtained from electrochemical cells formed by the methods described in [1].

Specific energy characteristics of samples are presented in Table 1.

Table 1

№	Electrode material	Time of discharge, h	Average voltage of discharge, V	Specific capacity, A*h/kg
1	TiO_2	244	1,705	546
2	$\text{TiO}_2+\text{ZnF}_2$	230,5	1,878	400
3	$\text{TiO}_2+\text{MnO}_2$	354	1,967	538
4	$\text{TiO}_2+\text{MnF}_2$	360	1,915	585

The highest SEC samples investigated by us based on the inherent LPS TiO_2 doped with MgF_2 . The value of specific capacity for the original anatase and sample number 3 is almost same. It is known [2] that compound MnO_2 dissolves well in TiO_2 . Thus low impurity concentration and good solubility probably cannot cause significant changes of SEC of LPS. ZnF_2 , which is tetrahydrated compound and it is not effective (specific capacity compared with pure TiO_2 has decreased $\sim 20\%$), to improve the electrochemical processes in the titanium dioxide. Time of discharge of electrochemical cells is presented in the table held up to 0,5 V. The processes that occur at heating to 450 C in pure anatase nanopowder and its mixtures with MnO_2 and MgF_2 are almost same. Probably MgF_2 behaves in the structure of TiO_2 as well as manganese dioxide. X-ray structure analysis has showed a reduction of the crystal lattice of intercalated materials in the case of effective admixtures, such as MnO_2 , MgF_2 and for TiO_2 with ZnF_2 we can observe its increasing.

So, the results have shown that 1% of impurity change energy performance of original anatase. This gives reason to expect even better results when changing the concentration of MnO_2 or MgF_2 , or if other not investigated admixtures of rutile crystalline structure.

1. Сегін М.Я., Остафійчук Б.К. // Східно-Європейський журнал передових технологій. 2010. 5/5 (47). С. 4.
2. Kernazhytskyi L., Shimanovskaya V., Gavrillko T. etc. // Zh.nano-elektron.fizyky.2010. Vol. 2. № 2. P.35.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОРОДНО-ЦИНКОВОГО ЭЛЕМЕНТА С КАТОДОМ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Джамбек А. А., Джамбек О. И., Ишков Ю. В.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, Украина

E-mail: odzhambek@ukrpost.ua

Наряду с изучением электрохимического поведения металлокомплексов порфиринов в щелочном растворе, важным является определение макрокинетических характеристик и стабильности работы пористых газодиффузионных электродов на их основе в условиях работы источника тока. В литературе имеется небольшое число работ по испытанию катодов на основе металлопорфиринов в условиях работы металл-кислородного источника тока [5-6]. В связи с этим представляет интерес определение возможности использования данных электрокатализаторов в составе источника тока указанного типа.

Авторами изучено поведение катодов на основе комплексов тетраметоксифенилпорфирина с Co (II) и 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]-порфирина с Fe (III), Co (II) в условиях работы перезаряжаемого кислородно-цинкового элемента.

Испытания кислородно-цинкового элемента в потенциодинамических и гальваностатических условиях проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 с регистрацией напряжения, потенциалов катода и анода, тока, температуры с помощью автоматического потенциометра КСП-4. Основной конструктивной особенностью лабораторного образца перезаряжаемого КЦЭ является горизонтальное расположение электродов, которое позволяет избежать оплывание анодной массы при циклировании.

Анализ результатов испытаний показал, что для всех типов катализатора получена достаточно высокая электрохимическая активность в катодной области. В условиях циклической нагрузки электрохимическая активность и устойчивость электродов зависит как от природы центрального атома, так и структуры лиганда. Испытания электродов на основе данных комплексных соединений в составе кислородно-цинкового элемента показали, что независимо от структуры лиганда, комплексные соединения с Co (II) имеют более высокую каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода, чем комплекс порфирина с Fe (III) ($403 > 300 > 146$, мА/см²). Для одного и того же типа центрального атома наибольшая электрокаталитическая активность получена для CoТМФП. Ресурс работы кислородно-цинкового элемента в условиях циклической нагрузки выше для катодов на основе комплексных соединений с Co (II), для которых при разряде практически не наблюдалось образование пероксид-иона. Разработанные каталитические композиции можно рекомендовать для практического использования при изготовлении катодов для кислородно-цинкового элемента.

1. Базанов М.И., Жарникова М.А. и др. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 6. С. 72-75.

2. Побединский С.Н., Новикова Н.П. // Журн. прикладной химии. 1995. Т. 68. Вып. 9. С. 1478-1479.

ПОЛУЧЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ („КВАНТОВЫХ ТОЧЕК”) НА ОСНОВЕ PbS

*Ласкова Р., Герман К., Кухарук А.С., Митиоглу А., Кулюк Л.Л.,
Белевский С.С., Дикусар А.И.*

Институт прикладной физики Академии Наук Молдовы, Кишинев, Молдова,
dikusar@phys.asm.md

Коллоидные квантовые точки (КТ) полупроводников группы $A^{IV}B^{VI}$, синтезированные традиционными методами химического синтеза представляют интерес для фундаментальных исследований нульмерных структур вследствие своих свойств и различных потенциальных применений. в оптоэлектронике и фотонике, в частности, в фотоэлектрических преобразователях. Многочисленные исследования были направлены на синтез и характеризацию водорастворимых КТ PbS полупроводников с перспективой использования в области обработки изображений в прозрачном для биологических тканей оптическом диапазоне. Именно эти биологические аспекты применения КТ обуславливают интерес к растворимым в воде КТ PbS.

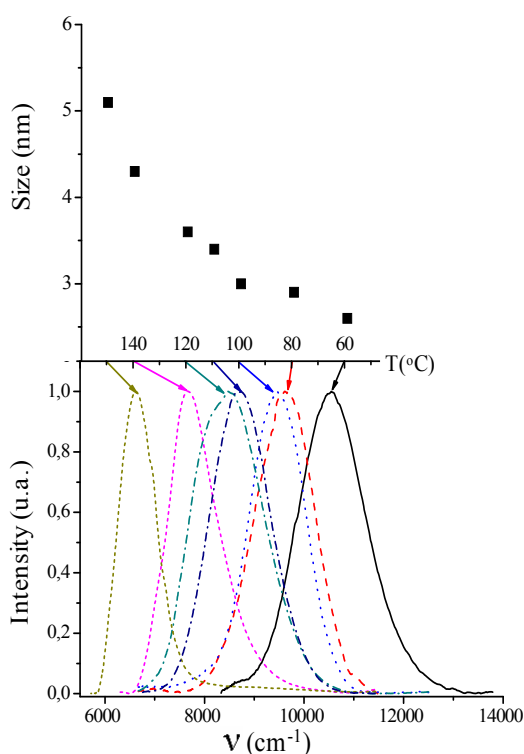
В данной работе были изучены оптические и электрохимические свойства коллоидных КТ PbS, диспергированных в хлороформе и водной среде.

Коллоидные растворы изначально гидрофобных КТ PbS в хлороформе были получены одноэтапным синтезом в присутствии олеиновой кислоты, используя в качестве прекурсоров олеат свинца и *bis*(trimethylsilyl)sulphur. Контрольным параметром для получения КТ PbS разных размеров была температура реагентов. .

Полученные КТ PbS исследовались с помощью фотолюминесцентной спектроскопии (ФЛ) при использовании гелий-неонового (632,8 нм) и YAG:Nd (вторая гармоника, 532 нм) лазеров для возбуждения. Спектры поглощения получены на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Интенсивная ФЛ синтезированных образцов наблюдалось в ближнем ИК диапазоне 960 - 1470 нм. Размеры КТ PbS были рассчитаны, исходя из значений частот положения максимумов спектральных полос экситонной ФЛ, учитывая однозначную связь между положением полос свечения и их размерами (Рис.). Для подтверждения результатов расчёта, выборочные партии образцов были исследованы также электронной микроскопией (ТЕМ).

Методом циклической вольтамперометрии исследованы процессы окисления-

Рис. Спектры люминесценции КТ PbS, синтезированных при различных температурах и их оценочные размеры восстановления КТ PbS в различных средах и определены области их электрохимической активности.



СООСАЖДЕНИЕ ХРОМАТА И СУЛЬФАТА СВИНЦА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ СВИНЦОВОГО КРОНА

Еремеева Т.В., Хранилов Ю.П.

ГОУ ВПО «Вятский государственный университет», Киров, Россия

E-mail: vgu_tep@mail.ru

Электрохимическое получение свинцового крона основано на анодном растворении свинца в растворах, содержащих соединения Cr (VI) (не более 0,1 моль/л, во избежание пассивации анода [1]), по суммарной реакции $2\text{Pb} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{PbCrO}_4 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$. Основу свинцовых кронов составляет хромат свинца, причём по ГОСТ 478-80 [2] содержание Cr (VI) в пересчёте на CrO_3 должно быть в лимонных и жёлтых кронах марок КЛ и КЖ не менее 17 и 22 % соответственно. Согласно [2] в состав кронов может входить сульфат свинца (не более 35,4 – 45,1 % в марках КЛ и не более 9,6 – 28,9 % в марках КЖ).

Предложенная в [1] технология получения крона предполагает использование отработанных хромсодержащих растворов (ОХР) гальванических производств. Многие ОХР содержат сульфаты. В этой связи было изучено влияние концентрации сульфат-ионов в электролите на содержание сульфата свинца в кроне (табл.). Опыты проводили в электролитах с pH в пределах 4,1 – 4,7 (стабилизация pH обеспечивалась введением уксусной кислоты). При этом было выяснено, что превышение концентрации SO_4^{2-} сверх 0,04 моль/л приводит к резкому снижению выхода по току крона из-за дополнительной пассивации анода. Таким образом, для электрохимического получения крона следует использовать ОХР с мольным соотношением Cr (VI) / SO_4^{2-} не менее 2,5. Этому условию удовлетворяют многие ОХР, в частности, растворы пассивации цинковых покрытий на основе CrO_3 и растворы из ванн улавливания после хромирования.

Таблица.

Зависимость состава крона от состава электролита

мольное соотношение SO_4^{2-} / Cr (VI) в электролите	0,1	0,2	0,3	0,4
мольное соотношение SO_4^{2-} / Cr (VI) в кроне	0,0711	0,111	0,144	0,186

Из табл. видно, что мольное соотношение SO_4^{2-} / Cr (VI) в кроне лишь незначительно (в 1,4 – 2,15 раза) меньше такого же соотношения в электролите. На первый взгляд, этот факт является парадоксальным, поскольку произведение растворимости (ПР) PbSO_4 ($1,6 \cdot 10^{-8}$) на 6 порядков превосходит ПР PbCrO_4 ($1,8 \cdot 10^{-14}$). В определённой степени это объясняется тем, что при $\text{pH} \leq 6$ концентрация аниона-осадителя (CrO_4^{2-}) намного ниже общей концентрации Cr (VI). Так, согласно расчётам ионных равновесий по [3] преобладающими формами Cr (VI) являются анионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и HCrO_4^- , а мольная доля CrO_4^{2-} при pH 4 и 5 составляет соответственно лишь $1,53 \cdot 10^{-3}$ и $1,52 \cdot 10^{-2}$. В прианодном же слое (где за счёт пересыщения по ионам Pb^{2+} и образуются первичные кристаллы PbCrO_4 и PbSO_4) доля ионов CrO_4^{2-} ещё меньше из-за подкисления электролита по электродной реакции.

1. Горева Т.В., Хранилов Ю.П. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 1. С. 63 – 66.
2. ГОСТ 478-80. Крона свинцовые. Технические условия. – Изд. стандартов, 1981. – 9 с.
3. Батлер Дж.Н. Ионные равновесия. Пер. с англ. Л.: Химия, 1973. – 425 с.

ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Ершова Т.В.¹, Симунова С.С.², Бейлина Н.Ю.³, Пухова К.А.¹, Юдина Т.Ф.¹

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, E-mail: yudina@isuct.ru

²ОАО «Научно-исследовательский институт приборостроения им. В.В. Тихомирова», Жуковский, Россия

³ ФГУП «НИИГрафит», Москва, Россия

Растущим требованиям современной промышленности в новых материалах в достаточно большом объеме могут отвечать всевозможные композиты, в том числе органические и неорганические композиционные покрытия, полученные как химическим (КХП), так и электрохимическим (КЭП) способами.

В гальванотехнике для улучшения эксплуатационных свойств композиционных покрытий необходимо повышать уровень дисперсности твердой фазы. Наиболее целесообразно использовать частицы, размер которых существенно меньше размера зерна металлической матрицы. Важную роль играют параметры частиц твердой фазы и при получении полимерных покрытий. Это обстоятельство предопределяет постоянное стремление специалистов к применению в качестве упрочняющей фазы материалов высокой дисперсности, в том числе и наноматериалов.

Нами исследована возможность получения с использованием углеродных нанотрубок композиционных лакокрасочных покрытий на алюминиевой основе с целью повышения защитных свойств и способности к рассеянию СВЧ-энергии, а также композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе олова и композиционных химически осажденных покрытий (КХП) на основе никеля на стали с целью повышения твердости и износостойкости.

Полимерные композиции составляли с использованием лака ЭП-9114 и лака АК-133. При получении КЭП использовали галогенидные электролиты лужения, содержащие в качестве ПАВ: ОС-20 или желатин. При осаждении КХП применяли щелочной электролит химического никелирования.

Нанотрубки вводили в электролиты в виде сухих, необработанных частиц, в виде суспензии (в водном растворе поверхностно – активной добавки Афу – 10), в виде химически модифицированных частиц.

Установлено, способ введения нанотрубок и состояние их поверхности оказывают существенное влияние на процесс осаждения покрытий и их физико-механические свойства. Так, например, поляризация катодного процесса осаждения олова увеличивается в ряду: сухие УНТ < модифицированные УНТ < суспензия УНТ.

При осаждении металлических покрытий более качественные по внешнему виду осадки получают при введении УНТ в виде суспензии. Введение УНТ значительно повышает твердость и износостойкость металлических покрытий.

При получении лакокрасочных пленок перспективным является использование модифицированных УНТ.

ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ ДИФфуЗИОННОГО ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ ОТ ПЛОТНОСТИ ТОКА В СТРАТИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

Жильцова А.В., Васильева В.И., Малыхин М.Д., Мошкина А.Ю.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

Zhiltsova-Ann@mail.ru

Одной из важнейших характеристик электрохимической кинетики, определяющей величину потока вещества на границе раствор – мембрана, является размер диффузионного пограничного слоя. Применение лазерной интерферометрии позволило визуализировать процесс формирования и развития диффузионных пограничных слоев у поверхности катионообменной мембраны в широком диапазоне плотностей тока. Были получены экспериментальные зависимости величин диффузионного пограничного слоя как функции плотности тока в канале со свободным межмембранным расстоянием при ламинарном гидродинамическом режиме.

Эксперименты были выполнены в семисекционной электродиализной ячейке. Исследуемая центральная секция состояла из однотипных катионообменных мембран МК-40, что позволило рассматривать мембрану со стороны катода как индивидуальную. В работе мембрана была в двух горизонтальных положениях, соответствующих устойчивой и неустойчивой стратификации системы.

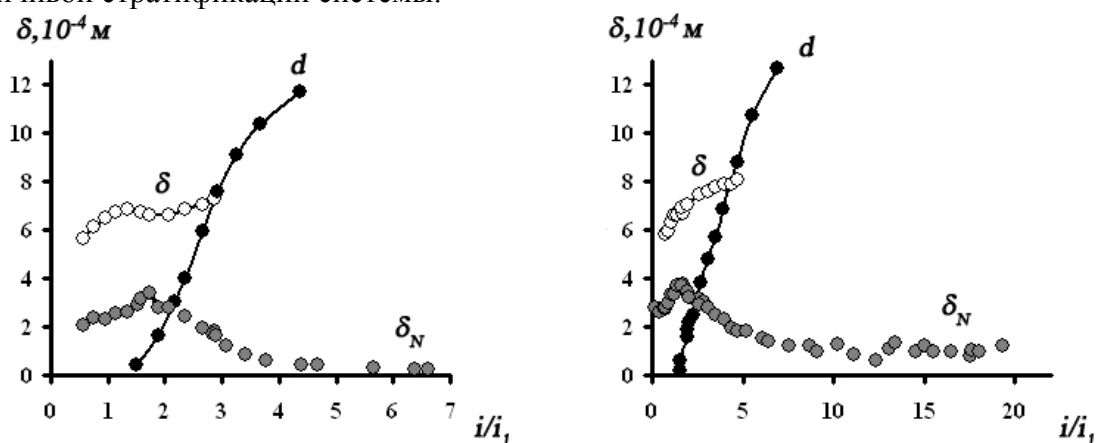


Рис.1. Реальная (δ), эффективная (δ_N) толщины диффузионного слоя и размеры области конвективной неустойчивости (d) в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 при устойчивой (а) и неустойчивой (б) стратификации; $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ ($\text{Re}=2$), $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ($0,64 \text{ Л}$). Нормировка проведена по току i_{lim1} , соответствующему первому изменению наклона вольтамперных кривых.

Визуализировано зарождение конвективной неустойчивости в глубине стационарного диффузионного слоя на межфазной границе мембрана-раствор происходит при токах, в 1,5 раза превышающих ток i_{lim1} . Важнейшим последствием развития вторичных конвективных течений на границе мембрана – раствор являлось уменьшение толщины диффузионного пограничного слоя. На рис.1. представлены экспериментально полученные зависимости реальной (δ), эффективной (δ_N) толщин диффузионного пограничного слоя и размера области конвективной неустойчивости (d) от кратности превышения предельной диффузионной плотности тока.

Появление вторичной конвекции у поверхности мембраны вызвало уменьшение эффективной толщины диффузионного слоя в 10 и 4 раза для устойчивой и неустойчивой стратификации электромембранной системы соответственно.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДА НАТРИЯ В СЕКЦИИ ОБЕССОЛИВАНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ПОЛОЖЕНИИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ

Акберова Э.М., Жильцова А.В., Васильева В.И., Малыхин М.Д.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

elmara_09@inbox.ru

Проведено исследование закономерностей формирования диффузионных пограничных слоев у поверхности ионообменных мембран при нестационарном электродиализе. Исследовалось концентрационное поле в секции обессоливания при различном положении электромембранной системы в поле силы тяжести. Для измерения толщин диффузионных пограничных слоев и концентрационного распределения в них был использован интерферометр Маха-Цендера.

Опыты при различной ориентации ячейки в гравитационном поле показали, что явление гравитационной конвекции оказывало значительное влияние на концентрационные профили, вплоть до изменения характера их несимметричности. За исходное положение электродиализной ячейки в пространстве было принято такое, когда нормаль к поверхности исследуемой мембраны образовывала с направлением силы тяжести угол $\alpha=0^\circ$.

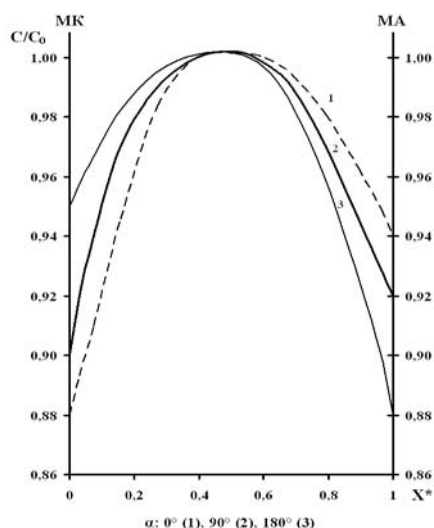


Рис. 1. Концентрационные профили хлорида натрия в растворе секции обессоливания при различном положении электродиализной ячейки в поле гравитационных сил после 30 с пропускания тока $8,52 \text{ А/м}^2$ при начальной концентрации хлорида натрия $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$; межмембранном расстоянии $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; координате по высоте мембраны $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$.

На рис. 1. наблюдается изменение в характере асимметрии распределения концентрации хлорида натрия в диффузионных пограничных слоях ионообменных мембран, вызванное изменением положения ячейки в гравитационном поле. Последнее обстоятельство является новым в формировании структуры диффузионных слоёв и связано с действием гравитационной конвекции. Наблюдаемые эффекты, очевидно, связаны с тем, что не только в вертикальном, но и при горизонтальном положении электродиализной ячейки, возникает конвективное перемешивание раствора из-за возникающей при пропускании электрического тока разности плотностей у поверхности мембран. Таким образом, было выявлено влияние гравитационной конвекции на концентрационные профили, сложившиеся в результате диффузии и миграции при нестационарном электродиализе.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИНДИЯ НА СТРУКТУРНО- МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Ni – In

Звягинцева А.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Сплавы металлов с индием представляют большой интерес для различных областей современной промышленности. Легирование никеля индием увеличивает его пластичность, износостойкость, прочность на разрыв, облегчает обрабатываемость, повышает антикоррозионную стойкость, придает способность к пайке и к свариваемости с токопроводящими элементами.

В настоящей работе никель – индиевые соединения получали электролитическим осаждением, с составом электролита: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 140$ г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 20$ г/л, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 = 0; 0,5; 1; 2; 4; 8; 12$ г/л. Электролиз проводился с платиновым анодом и медным катодом. Гравиметрическими исследованиями установлено, что при изменении плотности катодного тока от 0,5 до 3 А/дм² толщина покрытий увеличивается от 2,6 до 6 мкм при одном времени электролиза $\tau_{\text{эл-за}} = 60$ мин. Аналогичная ситуация происходит и с толщиной покрытия, она увеличивается при изменении содержания сульфата индия в электролите от 1 до 12 мкм.

При электролитическом осаждении покрытия Ni-In, с содержанием сульфата индия до 12 г/л, получились блестящие, ровные, светло – серые с голубым оттенком, характерным для индиевых покрытий, эластичные, без питтинга, с хорошей адгезией к катоду (из меди). При увеличении концентрации $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ в электролите от 1 до 12 г/л содержание In в системе возрастает до 47,5 вес.%, а Ni соответственно становится 52,5 вес. %. Это связано с изменением состояния поверхности катода при электроосаждении сплава из электролитов с различной концентрацией ионов In^{3+} . Увеличении содержания индия в электролите приводит к облегчению их разряда и торможению разряда ионов Ni^{2+} в сплав.

Структура покрытий на атомном уровне анализировалась на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47. Из результатов исследования следует, что топология поверхности полученных пленок сильно развитая. Это можно связать с островковыми зародышами осаждаемой системы в начальные моменты времени. Напряженность электрического поля на выступающих участках - островками становится больше, чем над свободными участками от осадка катода. Рост катодной пленки в островковой части начинает опережать рост основной пленки, что приводит к возникновению развитой поверхности. При отсутствии в электролите $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, максимальный размер зерна равен 130 нм. При введении $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ в количестве 1, 2, 4, 8, 12 г/л размер зерна составляет соответственно 105, 75, 70, 100, 170 нм. Для никелевой пленки при отсутствии в электролите $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, максимальное число частиц (N), соответствующее размеру 70 нм, равняется 5300. При увеличении содержания сульфата индия (III) от 1 до 4 г/л максимальный размер частиц уменьшается от 70 до 23 нм, а их число варьируется в интервале 4000 - 9500. Далее при увеличении $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ до 12 г/л максимальный размер частиц достигает 105 нм, а $N = 8500$. Таким образом, результаты эксперимента выявили, что топология поверхности и размер зерен имеет сложную зависимость от содержания сульфата индия в электролите. Из изученных составов электролита оптимальными является концентрация $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 = 4$ г/л. Электролит никелирования с данным содержанием сульфата индия (III) позволяет получать мелкозернистые и более равномерно-зернистые Ni – In покрытия, это обеспечивает лучшие физико-механические свойства (свариваемость, коррозионную стойкость).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Звягинцева А.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Сплавы никеля являются объектом детальных исследований благодаря наличию целого ряда ценных свойств. Никелевые покрытия, легированные бором, становятся важными в качестве инженерных материалов для радиоэлектронной промышленности, приборостроения и машиностроения. В работе изучено влияние содержания бора на переходное электрическое сопротивление покрытий Ni-B на концевых контактах печатных плат.

Измерение величины переходного электрического сопротивления (R_x) проводилась измерением переходного сопротивления точечного контакта при крестообразном наложении одного на другой двух медных стержней диаметром 1 мм, покрытых Ni-B. Переходное сопротивление, Ом, определяли по формуле: $R_x = \Delta E / I$, где ΔE – падение напряжения в контакте, мВ; I – сила тока в цепи, мА.

Результаты исследования приведены в таблице.

Таблица

Переходное электрическое сопротивление покрытия Ni-B на концевых контактах печатных плат

№№ п/п	Содержание бора в осадке Ni-B (%)	Толщина покрытия, мкм	Шероховатость, R_a , мкм	Переходное сопротивление, R_x , мОм (по меди)
1.	0,5	2-3	4,50	5,6
2.	0,7	2-3	6,95	5,2

Согласно данным таблицы R_x незначительно уменьшается при увеличении содержания бора от 0,6 до 0,7 %, а шероховатость осадков при этом возрастает, что связано с изменением рельефа поверхности. Результаты измерения сопротивления металлизированных отверстий плат с покрытием Ni-B показали, что разброс значений R_x составляет 2,3 мОм (7,6-5,3 мОм) и R_x , ср 6,45 мОм. После облуживания покрытия Ni-B припоем ПОС-61 с использованием флюса ФКСп (спиртоканифольного), разброс увеличивается до 2,9 мОм (8,2-5,3 мОм) и R_x , ср = 6,75 мОм.

Величина переходного сопротивления контактных пар: сплав 42НА – покрытие Ni-B, составляет в среднем 22 мОм, что выше R_x осадков Ni-B по меди. Переходные сопротивления покрытий Ni-B по меди М-1 имеют более низкие значения, чем по сплаву 42НА, что связано с различной шероховатостью подложек. Полирование контактной поверхности приводит к более высокому переходному сопротивлению, чем шероховатая поверхность, особенно для более твёрдых материалов (стали, железоникелевые сплавы), так как это даёт максимум точечных контактов при соприкосновении поверхностей.

Таким образом, на основании проведённых исследований установлено, что для обеспечения стабильного низкого переходного электрического сопротивления контактных пар: сплав 42НА (медь) – покрытие Ni-B целесообразно использовать никелевые покрытия с содержанием бора 0,4-0,8 % при толщине слоя от 4 до 8 мкм.

ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ НЕМЕТАЛЛАМИ

Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

E-mail: zvygincevaav@mail.ru, shalimov-yn@mail.ru

Вопрос диффузии водорода в электролитических покрытиях необходимо рассматривать с двух сторон:

Во-первых, возможность образования соединения металл-водород на наиболее вероятных точках поверхности электрода;

Во-вторых: вероятность его экстракции из места закрепления в погружающую среду.

По первому вопросу имеется ограниченное количество работ, связанных с особенностями распределения тока на поверхности катода, а использования парциальных кинетических зависимостей дает лишь интегральную картину доли парциального тока, затрачиваемого на определенный процесс. Как следует из приведенных ниже формул, доля тока, расходуемая на выделение водорода, зависит от концентрации компонентов разряжающихся ионов и температуры электролита:

$$i_M = zFC_M [Me^{z+}]^{PM} \exp(-W_M/RT) \exp(-a_M EF/RT)$$

$$i_H = FC_H [H^+]^{PH} \exp(-W_H/RT) \exp(-a_H EF/RT)$$

$$i_H = 2FC_H [H^+]^2 \exp(-W_H/RT) \exp(-2EF/RT) \exp(-2E_oF/RT)$$

$$i_H = 2FC_1 C_2 / C_3 [H^+ O]^{2-} \exp(-W_H/RT) \exp(-(1+a_H) EF/RT) \quad (1)$$

Что касается концентрации, то градиент ее распределения представляется довольно сложной функциональной зависимостью. В общем виде для цилиндрического электрода градиент концентрации может быть определен по формуле:

$$i_k = i_0 \cdot \exp X \cdot f(C, PC), \quad (2)$$

где i_k - плотность тока, i_0 - значение тока по центру цилиндра, X - расстояние от центра до определяемой точки, C - концентрация электролита, PC - рассеивающая способность электролита.

С другой стороны, на локальное значение плотности тока для выделения определенного компонента оказывает влияние температура электролита в зоне реакции. Согласно нашим экспериментальным исследованиям локальная температура для определенной плотности тока может быть выражена формулой:

$$\Delta T_k = \frac{\tau_{эл-за}}{a + \frac{I}{i_k} \cdot \tau_{эл-за}}, \quad (3)$$

где $\tau_{эл-за}$ - продолжительность электролиза, мин; ΔT_k - превышение температуры в зоне реакции относительно ее среднего значения в объеме электролита, °C; a - номограммный коэффициент, линейно зависящий от продолжительности электролиза.

Следовательно, диффузионный поток будет направлен в сторону более низкой температуры, а поскольку наибольшее значение температуры и соответственно тока достигается на основаниях цилиндра, то распределение компонентов по образующей цилиндра будет сходно с зависимостью данное уравнением (2). В соответствии, с этим следует ожидать, изменение концентрации водорода на различных участках электрода.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ СТАЛИ

Угрюмов О.В.¹, Ившин Я.В.²

¹ОАО Ниинефтепромхим, Казань, Россия, E-mail: olegugr@neftpx.ru

²Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия
E-mail: ivshin@kstu.ru

Эффективными ингибиторами коррозии являются органические соединения, содержащие в функциональнозамещенных группах атомы азота и фосфора, обладающие способностью адсорбироваться на поверхности металла с образованием слоя, прочно связанного с поверхностью металла за счет химического (координационного) взаимодействия с ним. В ряду этих соединений представляет интерес введение в структуру дополнительных функциональных групп, в частности, кислородсодержащих. Представляет большой научный интерес систематическое исследование четвертичных аммониевых соединений и гидрохлоридов третичных и вторичных аминов, содержащих изонилфеноксиполи(этиленокси) карбонилметильные группировки.

Важной задачей является синтез фосфор- азотсодержащих соединений на основе аминов гетероциклического ряда и кислых эфиров фосфористой кислоты на основе оксиэтилированных алкилфенолов с различной степенью оксиэтилирования и получить на их основе гетерилониевые соли фосфористых кислот, с комплексным изучением полезных свойств для процессов транспортировки и подготовки нефти. Также нами были получены индивидуальные модельные соединения на основе хинолина, изохинолина, *о*- и *м*-толуидинов и установлена их высокая эффективность как ингибиторов коррозии в углекислых и сероводородсодержащих водных средах. Однако, учитывая высокую стоимость и невозможность использования индивидуальных гетероциклических аминов для крупнотоннажного производства, было принято решение осуществить синтез соответствующих веществ на основе коксохимического сырья – изохинолиновой фракции и каменноугольных хинолиновых оснований, которые представляют собой смесь хинолина, изохинолина, толуидинов и других гетероциклических соединений. Так, например, производство этих продуктов организовано на коксохимическом производстве Нижнетагильского металлургического комбината.

Нами выполнено систематическое исследование антикоррозионных свойств получаемых гетерилониевых солей фосфористых кислот от их структуры: длины углеводородных радикалов в фенильной группировке и степени оксиэтилирования. В связи с этим, синтез и исследование свойств неизвестных ранее гетерилониевых солей на основе коксохимического сырья и алкилфенолов, а также путей их практического применения представляет собой важную и во многом еще не решенную проблему. Особенно актуальным является выявление закономерностей между потребительскими свойствами и структурой синтезированных соединений, поскольку расширяющиеся в последние десятилетия области применения ингибиторов коррозии требуют целенаправленного синтеза веществ с заранее заданными свойствами.

В соответствии с поставленной научной задачей разработана методология синтеза новых азот- и фосфоразотсодержащих ингибиторов коррозии нефтепромышленного оборудования, включающую не только разработку методов их синтеза, но и комплексное исследование их функциональнозамещенных основ, изучение физических, химических свойств, оценку антикоррозионной и биологической активности производных синтезированных рядов соединений от их строения и разработку промышленной технологии их производства.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ В МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОМ СИНТЕЗЕ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ 2'-АМИНОАЦЕНАФТИЛЕН-1,4'-ХРОМЕНОВ

Меркулова В.М., Иловайский А.И., Элинсон М.Н., Никишин Г.И.

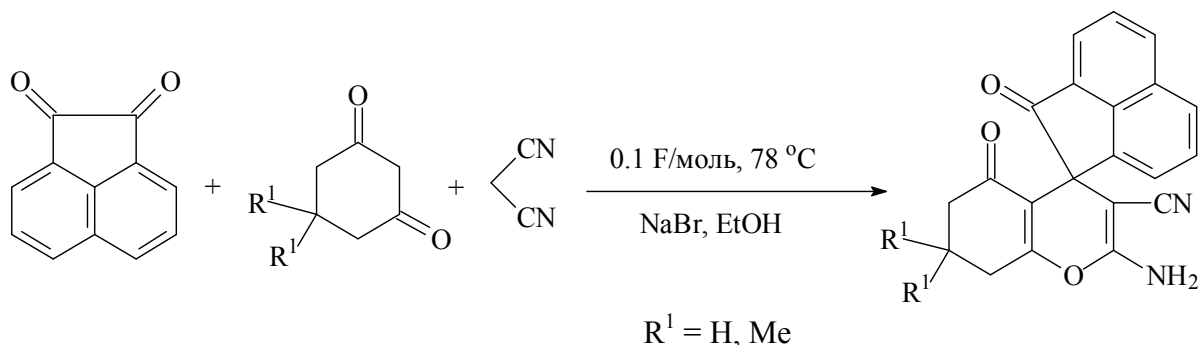
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

ilov@ioc.ac.ru

Функционально замещенные 4*H*-хромены обладают широким спектром биологической активности, в том числе спазмолитической, диуретической, антикоагулянтной и противоопухолевой [1].

Недавно нами была реализована мультикомпонентная конденсация изатин, циклических 1,3-дикетонов и малонитрила под действием каталитических количеств электрогенерированного основания с образованием спироциклических (5,6,7,8-тетрагидро-4*H*-хромен)-4,3'-оксиндолов [2]. В ходе дальнейшей работы по изучению электрокаталитических реакций в бездиафрагменном электролизере с участием СН-кислот и карбонильных соединений обнаружено, что некоторые 1,2-дикетоны, подобно изатину, также могут выступать в качестве карбонильной компоненты.

Установлено, что электрохимически инициированная мультикомпонентная трансформация аценафтенхинона, циклических 1,3-дикетонов и малонитрила в спиртах в бездиафрагменной ячейке в присутствии бромида натрия в качестве электролита приводит к 2'-амино-2,5'-диоксо-2а,5,5',6',7',8'-гексагидро-2*H*-спиро-[аценафтилен-1,4'-хромен]-3'-карбонитрилам с выходом по веществу 85–95% и выходом по току 850-950%, при этом время реакции составляет 8-15 минут:



Роль электрического тока заключается в генерации на катоде каталитических количеств алколят-анионов, которые обеспечивают последовательное протекание реакций Кневенагеля, Михаэля и дальнейшую циклизацию с образованием продукта.

Полученные соединения кристаллизуются непосредственно из реакционной смеси и не требуют дополнительной очистки.

Использование данного электрокаталитического метода позволяет соединить преимущества мультикомпонентной стратегии с экологической безопасностью и простотой бездиафрагменного электрохимического синтеза.

1. (a) Skommer J., Wlodkowic D., Mättö M., Eray M., Pelkonen J. // *Leukemia Research* **2006**, 30, 322–331; (b) Yu N., Aramini J.M., Germann M.W., Huang Z. // *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6993–6996; (c) Bonsignore L., Loy G., Secci D., Calignano A. // *Eur. J. Med. Chem.* **1993**, 28, 517–520; (d) Witte E.C., Neubert P., Roesch A. // *Ger. Offen. DE 3427985* **1986** [*Chem. Abstr.* **1986**, 104, 224915f]; (e) Andreani L.L., Lapi E. // *Boll. Chim. Farm.* **1960**, 99, 583–587.
2. Elinson M.N., Ilovaisky A.I., Dorofeev A.S., Merkulova V.M., Stepanov N.O., Miloserdov F.M., Ogibin Yu.N., Nikishin G.I. // *Tetrahedron* **2007**, 63, 10543-10548.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ 5-АРИЛ-1,3,4,5-ТЕТРАГИДРО-2Н-ПИРАНО[2,3-*d*]ПИРИМИДИНОВ

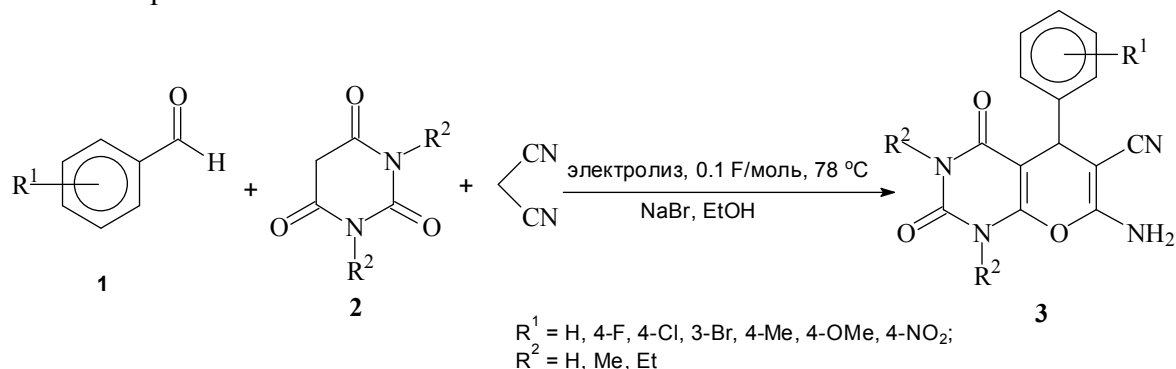
Иловайский А.И., Меркулова В.М., Элинсон М.Н., Никишин Г.И.

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

ilov@ioc.ac.ru

Разработка методов синтеза разнообразных замещенных 1,3,4,5-тетрагидро-2Н-пирано[2,3-*d*]пиримидинов представляет значительный интерес с точки зрения медицинской химии, поскольку они обладают широким спектром физиологической активности, в частности, антибактериальным действием [1], противосудорожным и обезболивающим эффектом и усиливают действие снотворных [2].

Нами разработан мультикомпонентный подход к синтезу 7-амино-2,4-диоксо-5-арил-1,3,4,5-тетрагидро-2Н-пирано[2,3-*d*]пиримидин-6-карбонитрилов на основе электрокаталитической цепной конденсации альдегидов **1**, барбитуровых кислот **2** и малононитрила в спиртах в бездиафрагменной ячейке в присутствии бромида натрия в качестве электролита.



Соответствующие 7-амино-2,4-диоксо-5-арил-1,3,4,5-тетрагидро-2Н-пирано[2,3-*d*]пиримидин-6-карбонитрилы **3** получены с выходом по веществу 60 – 80% и выходом по току 600 – 800%, время реакции составляет 30 минут. Роль электрического тока заключается в генерации на катоде каталитических количеств алколят-анионов, необходимых для образования анионов С-Н кислот и инициирования цепного электрокаталитического процесса, включающего конденсацию Кневенагеля, присоединение второй С-Н кислоты по Михаэлю и циклизацию образующегося аддукта.

1. Zoorob H.H., Elzahab M.A., Abdel-Mogib M., Ismail M.A., Abdel-Hamid M. // *Arzneimittel Forschung*. 1997. Vol. 47. P. 958.
2. Joshi K.C., Jain R., Sharma K., Bhattacharya S.K., Goel R.K. // *J. Ind. Chem. Soc.* 1988. Vol. 65. P. 202.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, СТРУКТУРА И ДИНАМИКА СИСТЕМ СОЛЬ ЛИТИЯ – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Гафуров М.М.,¹ Рабаданов К.Ш.,¹ Атаев М.Б.,¹

Третьяков Д.О.,² Горобец М.И.,² Кириллов С.А.,² Присяжный В.Д.²

¹Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН и Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН, Махачкала, Российская Федерация

²Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев, Украина

В докладе, представленном на настоящей конференции, детально обсуждены физико-химические свойства и строение растворов солей лития в диметилсульфоне $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, новом электролите, перспективном для использования в среднетемпературных литий-ионных химических источниках тока. Диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ является ближайшим аналогом диметилсульфона, а потому сопоставление физико-химических свойств и строения растворов солей лития в этих растворителях вызывает особый интерес. В настоящем сообщении приведены и обсуждены результаты исследований фазовых диаграмм, изотерм электропроводности, спектров комбинационного рассеяния (КР), структуры и динамики растворов солей лития в диметилсульфоксиде. Исходя из данных КР, рассмотрены процессы сольватации катионов и образования ионных пар в этих системах. Для суждения о процессах сольватации рассчитаны временные корреляционные функции процесса колебательной релаксации молекул растворителя и с их использованием найдены времена модуляции колебаний τ_ω , которые отождествляются со временами взаимодействия молекул с катионами. Обнаружены сходства и различия систем, содержащих $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$. В частности, найдено, что эффекты сольватации ионов лития в диметилсульфоксиде гораздо более отчетливы, чем в диметилсульфоне.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ В РАСШИРЕННОМ ДИАПАЗОНЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ЦИКЛИРОВАНИЯ

Кириянов Б. В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: bkyr@mail.ru

Шпинель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с пространственным строением $\text{Fd}3\text{m}$ давно считается перспективным анодным материалом для коммерческих целей вследствие своих высоких эксплуатационных характеристик. При заряде титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ принимает три иона Li^+ на одну формульную ячейку до соединения $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, восстанавливая при этом 3 иона Ti^{4+} из 5, что соответствует теоретической удельной емкости 175 мАч/г (в диапазоне потенциалов от 3 В до 1 В отн. лития). Однако, как видно из экспериментальных [1, 2] и теоретических [3] исследований, возможна дальнейшая интеркаляция ионов лития в соединение $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ при потенциалах меньше 1 В относительно лития с образованием $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. При этом удельная теоретическая емкость должна увеличиваться до значения 293 мАч/г. Такие высокие электрохимические характеристики могут сделать возможным коммерческое использование титаната лития в литий-ионных аккумуляторных батареях для электромобилей и во многих других приложениях.

В настоящей работе электрохимическими методами изучался титанат лития, синтезированный золь-гель методом. Материал показывал стабильные характеристики при испытаниях от 3 В до 1 В относительно литиевого противоэлектрода и показал емкость 170 мАч/г.

Далее титанат лития испытывался в расширенном диапазоне потенциалов от 3 В до 0,15 В. На рисунке 1 приведена зарядно-разрядная кривая образца, удельная емкость которого составила 235 мАч/г.

На основании полученных данных были исследованы макеты ХИТ с использованием анода из $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и катода из смешанного оксида марки L333 – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (Китай). Литий-ионный аккумулятор был испытан в диапазоне напряжений от 1,5 В до 3,7 В. Кривая заряда и разряда приведена на рисунке 2. Из рисунка 2 видно, что зарядная площадка находится при напряжении 2,3 В, а разрядная при 2 В.

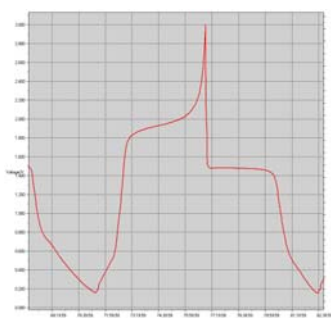


Рис. 1 Кривая заряда и разряда литий-ионного аккумулятора с анодом из $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и катодом из Li.

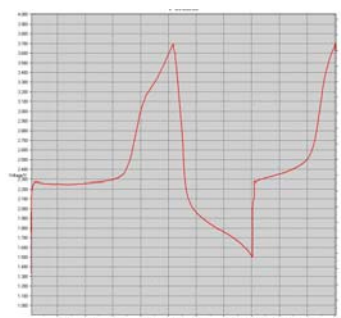


Рис. 2 Кривая заряда и разряда литий-ионного аккумулятора с анодом из $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и катодом из L333.

Таким образом, мы подтвердили возможность работы титаната лития в широком диапазоне потенциалов.

1. H. Ge, N. Li, D. Li, C. Dai, D. Wang. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 6324–6326.
2. J. Shu, J. // Solid State Electrochem. 2009. V. 13. P. 1535–1539.
3. Z.Y. Zhong, C.Y. Ouyang, S.Q. Shi, M.S. Lei. // ChemPhysChem. 2008. V. 9. P. 2104–2108.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОПТИЧЕСКИ СЕЛЕКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПЕРЕМЕННЫМ АСИММЕТРИЧНЫМ ТОКОМ

Клушин В.А., Беспалова Ж.И.

Южно – Российский государственный технический университет, (Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, Россия
vitja-klushin@rambler.ru

Оптически селективные покрытия (Пк) на поверхности абсорбера в солнечном коллекторе увеличивают его поглощающую способность. Разработка дешёвых и экологически безопасных способов получения таких Пк позволит расширить использование солнечной энергии как альтернативу стандартным источникам тепла: электрической энергии и углеводородному сырью. Электрохимический способ имеет неоспоримые преимущества перед уже освоенными способами получения оптически селективных Пк тем, что не требует сложной аппаратуры, прост, экономичен и позволяет, регулируя состав электролита и режим электролиза, получать Пк с заданными свойствами.

Целью работы являлось получение оптически селективных оксидных покрытий на поверхности сплавов алюминия А5М и АД31 при поляризации переменным асимметричным током.

Проведенные исследования позволили разработать состав электролита для формирования оптически селективных Пк. Электролит содержал сульфаты алюминия и никеля, формалин и одну из гидроксикислот: лимонную, винную, аскарбиновую или сульфосалициловую. Нанесение Пк проводили на предварительно подготовленной поверхности алюминиевых сплавов под действием переменного асимметричного тока промышленной частоты, представляющего две полусинусоиды разной амплитуды. Противоелектрод – алюминиевый сплав А5М.

Конструктивные решения при разработке состава электролита позволили совместить оксидирование с одновременным заполнением пор оксида алюминия никелем и получить однослойные оптически селективные покрытия толщиной менее 1 мкм.

Оптимальный состав электролита и режимы электролиза были установлены с использованием математического планирования эксперимента: соотношение средних катодного и анодного токов составляет 1,3 : 1,0, температура 20 ± 4 °С и время нанесения 2,5 мин.

Оптически селективные Пк состоят из частиц оксида алюминия, имеющих размеры в интервале 20 – 70 нм. Внутри частиц оксида располагается высокодисперсный никель, который равномерно распределён по поверхности. Самая большая поглощающая способность оптически селективных Пк соответствует составу электролита, содержащего лимонную кислоту. Вероятно, лимонная кислота по сравнению с другими гидроксикислотами является лучшим восстановителем. Поэтому в порах оксида возрастает количество высокодисперсного никеля, гальваническое осаждение которого происходит в катодный полупериод.

Предлагаемые технические решения позволили в 20 раз уменьшить время нанесения Пк и получить термостабильные, однослойные наноструктурированные оптически селективные Пк с коэффициентами поглощения, A_s , 95,0 % и излучения, ϵ , 9,0 %. Такие покрытия конкурентоспособны по отношению к зарубежным аналогам.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЙ ОЧИСТКИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТОКОВ ОТ ИОНОВ НИКЕЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И ИХ СМЕСИ

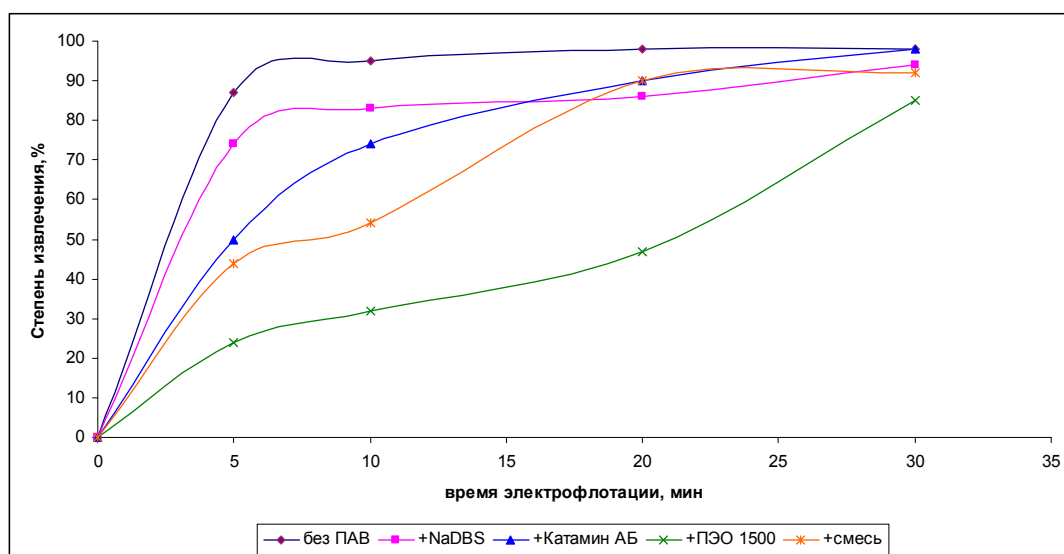
Колесников А.В., Воробьева О.И., Бродский В.А.

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
artkoles@list.ru

Совместно с «Институтом материалов современной энергетики и нанотехнологий» РХТУ им. Д.И.Менделеева были изучены межфазные явления в системах с ПАВ и без них (чистая система). На данном этапе работы исследования коснулись зетта потенциала и размера частицы дисперсной фазы.

Катионный ПАВ повышает величину зетта (ξ , мВ) потенциала дисперсной фазы гидроксида никеля на 15 мВ и незначительно уменьшает средний гидродинамический радиус частиц гидроксида от 55 мкм до 45 мкм.

Неионогенный ПАВ ПЭО 1500 в свою очередь практически не влияет на заряд. Анионный ПАВ NaDBS смещает заряд в более отрицательную область от исходного значения -18 мВ до -37 мВ. Анионный и неионогенный ПАВ способствуют укрупнению частиц дисперсной фазы, по сравнению с чистой системой до 75 мкм и 100 мкм соответственно. Стал актуальным вопрос как протекает процесс электрофлотационной очистки.



Условия эксперимента: $C(\text{Ni}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \text{ г/л}$, $C(\text{ПАВ}) = 50 \text{ мг/л}$
в смеси: $C(\text{NaDBS}) = 25 \text{ мг/л}$, $C(\text{ПЭО-1500}) = 25 \text{ мг/л}$, $C(\text{Катамин АБ}) = 25 \text{ мг/л}$
 $\text{pH} - 9,5 \div 10,5$. плотность тока $- 0,4 \text{ А/л}$

Проведённые эксперименты показали, что все ПАВ тормозят процесс электрофлотационного извлечения гидроксида никеля, как в смеси, так и индивидуально. Наиболее сильно подавляет ПАВ неионогенного типа, который не повлиял на заряд, и значительно укрупнил частицы. Анионный ПАВ, незначительно тормозит процесс очистки, так же укрупняет размер, но в это же время он делает частичку более электроотрицательной и процесс протекает более эффективно, чем в присутствии других типов ПАВ. Самые мелкие по размеру и самые положительные по величине зетта потенциала частицы, получающиеся в присутствии Катамина, флотируются более эффективно, чем в смеси.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ В СМЕСЯХ СУЛЬФОЛАНА С АЦЕТАТАМИ

Колосницын В.С., Шеина Л.В.

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук,
Уфа, Россия,
e-mail: kolos@anrb.ru

Растворы литиевых солей в сульфолане обладают относительно невысокой электропроводностью из-за высокой степени самоассоциации сульфолана [1]. Для достижения оптимального сочетания ионизирующих и транспортных свойств электролитных растворов в наших ранних работах были исследованы электролитные растворы на основе смесей сульфолана с циклическими и линейными эфирами. Настоящая работа посвящена транспортным свойствам растворов перхлората лития в смесях сульфолана с эфирами уксусной кислоты.

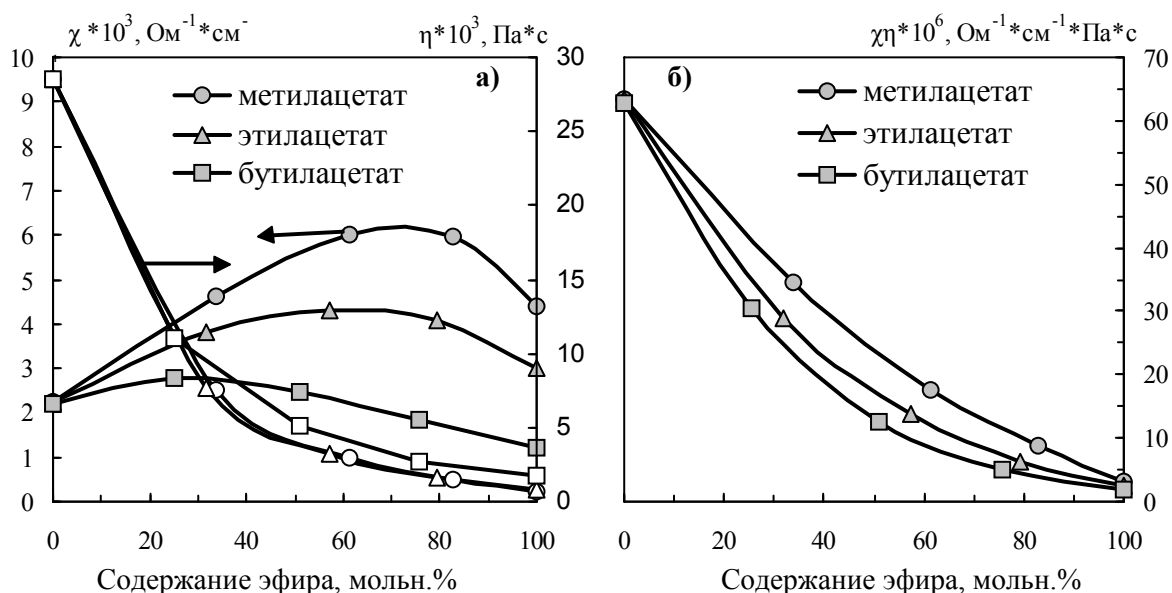


Рис. Изотермы удельной электропроводности, динамической вязкости (а) и электропроводности, исправленной на вязкость (б) 1М растворов LiClO_4 в смесях сульфолана и эфиров уксусной кислоты (30 °C).

Как показали исследования, изотермы удельной электропроводности растворов LiClO_4 в смесях сульфолана с ацетатами имеют экстремальный характер (рис. а). С увеличением молекулярной массы эфира удельная электропроводность уменьшается, и положение максимума проводимости смещается в область меньшего содержания эфирного компонента: метилацетата (70÷80 %) > этилацетата (50÷60 %) > бутилацетата (25÷30 мольн. %). Из анализа форм изотерм электропроводности, исправленной на вязкость, $\chi\eta$, (рис. б), следует, что степень диссоциации перхлората лития в смесях сульфолана с ацетатами уменьшается, а появление максимумов на изотермах удельной электропроводности обусловлено снижением вязкости электролитных растворов.

1. Колосницын В.С., Шеина Л.В., Мочалов С.Э.// Электрохимия. 2008. Т. 44. №5. С. 620-623.

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ СУЛЬФОНОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ РАСТВОРОВ

Колосницын В.С., Шеина Л.В.

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук,
Уфа, Россия
e-mail: kolos@anrb.ru

Сульфоны, перспективный класс апротонных диполярных растворителей (АДР), обладают большой вязкостью и высокой температурой плавления, что ограничивает их применение в электролитах литиевых источников тока. Большие значения вязкости и температур плавления обусловлены высокой степенью самоассоциации сульфонов. Известно, что степень самоассоциации АДР определяется молекулярным строением и доступностью электроно-донорного центра. Поэтому в настоящей работе было изучено влияние строения молекул сульфонов на их термические и транспортные свойства, а также физико-химические свойства растворов перхлората лития (таблица).

Таблица.

Физико-химические свойства (30 °С) низкомолекулярных сульфонов и
1 М растворов LiClO₄.

Наименование сульфона	Свойства сульфонов				Свойства 1М растворов LiClO ₄ в сульфонах			
	М.м.	V _m *10 ⁶ м ³ /моль	η*10 ³ , Па*с	t _{пл} , °С	χ*10 ⁻³ , См/м	η*10 ³ , Па*с	χ*η Па*с* См/м	t _{пл} , °С
Метилэтилсульфон (МЭС)	108,2	93,0	4,8	35	2,49	20,9	52,0	26
Метилпропилсульфон (МПС)	122,2	110,3	5,2	31	1,93	21,2	40,9	16
Метилизопропилсульфон (МиПС)	122,2	-	6,0	16	-	-	-	-
Метилбутилсульфон (МБС)	136,2	127,5	6,6	30	0,97	49,7	48,2	21
Этилизопропилсульфон (ЭиПС)	136,2	-	6,0	-11	-	-	-	-
Этилизобутилсульфон (ЭиБС)	150,2	144,0	4,3	-16	0,93	23,6	21,9	<-80
Сульфолан (СЛ)	120,2	95,4	9,0	28	2,22	28,6	63,5	0
2,4-диметилсульфолан (2,4-ДМС)	148,2	131,6	6,7	-18	0,74	39,7	29,4	-29
3-метоксисульфолан (3-МеСЛ)	150,2	117,7	15,2	-19	0,60	72,9	43,7	-27

Из полученных данных следует, что наиболее ассоциированы циклические сульфоны не имеющие заместителей вблизи сульфоновой группы (СЛ, 3-МеСЛ) и алифатические сульфоны с линейными или удаленными от реакционного центра разветвленными заместителями (МЭС, МПС и др). В молекулах этих сульфонов сульфогруппы открыты и способны к интенсивным межмолекулярным взаимодействиям. Поэтому эти сульфоны имеют высокие температуры плавления и вязкость. Сульфоны, в молекулах которых сульфогруппы блокированы заместителями (2,4-ДМС, ЭиПС, ЭиБС и др.), обладают меньшей склонностью к самоассоциации. Поэтому они обладают более низкими температурами плавления и вязкостью. Наибольшей удельной электропроводностью, а также электропроводностью, исправленной на вязкость, обладают растворы перхлората лития в сульфонах с высокими значениями диэлектрической проницаемости и малым молярным объемом (СЛ и МЭС). Это указывает на то, что полярность среды и доступность реакционного центра оказывают более сильное влияние на электропроводность электролитных растворов, чем вязкость растворителей. Строение заместителей влияет на температуры плавления. Чем объемнее и разветвление заместители, тем ниже температуры плавления электролитных растворов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

Колосницын В.С., Костернова С.П., Япрынцева О.А.

Филиал Уфимского государственного авиационного технического
университета, Ишимбай, Россия
e-mail: koster73@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделяется решению проблемы комплексной переработки промышленных отходов. В предыдущих исследованиях нами были изучены закономерности процесса выщелачивания никеля из отработанных алюмоникеливых катализаторов паровой конверсии метана растворами серной кислотой. В ходе выщелачивания были получены растворы содержанием в них ионов никеля 10 – 30 г/л. [1] Электрохимическое выделение никеля из растворов выщелачивания сопряжено с рядом трудностей, т.к. концентрация никеля в растворах выщелачивания ниже, чем в традиционно применяемых электролитах, при этом растворы выщелачивания имеют примеси.

Электролиз растворов выщелачивания осуществляли при плотностях тока 10, 20 и 30 мА/см² при температуре 20 °С. Во всех случаях были получены гладкие матовые катодные осадки никеля, отделяемые от электрода в виде стружек.

При электрохимическом выделении никеля из растворов выщелачивания с рН меньше 0,38, восстановление никеля на катоде не происходило. При электролизе растворов при рН в интервале 2,5 – 4,0, на катоде восстанавливался металлический никель, покрытый гелеобразным желтовато-зелёным осадком. При этом выявлено, что выход никеля по току был незначительным (менее 8 %).

Известно, что выход никеля по току растёт с уменьшением активности ионов водорода в растворе, т. е. с увеличением рН электролита [2, 3]. Как показали результаты наших экспериментов, ВТ увеличивается сначала линейно, а затем резко снижается при достижении рН раствора 4.

Установлено, что катодный осадок, полученный из растворов выщелачивания, неподвергшихся гидролитической очистке, преимущественно состоит из гидроксида алюминия (99,6%). Ионы алюминия появляются в растворе выщелачивания в результате растворения серной кислотой матрицы катализатора.

Для увеличения выхода по току и улучшения качества катодного никеля была проведена гидролитическая очистка растворов выщелачивания концентрированным раствором NaOH. К раствору выщелачивания с рН = 1,35 по каплям при постоянном перемешивании приливали раствор NaOH до достижения рН раствора 4. Растворы декантировали и отфильтровывали от гелеобразного осадка.

Электрохимическое выделение никеля из растворов выщелачивания очищенных раствором гидроксида натрия наблюдали при плотности тока 30 мА/см². Гидролитическая очистка способствует увеличению выхода по току (на 16 %). Результаты анализа катодных осадков показали, что содержание никеля после предварительной гидролитической очистки электролитов повышается примерно на 2 - 4 % (до 99,79 %).

1. Колосницын В.С., Костернова С.П., Япрынцева О.А., Иващенко А.А., Алексеев С.В. // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 4. С. 551- 555.
2. Кубасов В.Л., Банников В.В. Электрохимическая технология неорганических веществ. – М.: Химия. 1989. 288 с.
3. Хейфец В.Л., Грань Т.В. Электролиз никеля. – М.: Металлургия. 1975. 334 с.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТПЭ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С КАТИОНОМ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

Краева О.В., Раменская Л.М., Гришина Е.П.

Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
ok.suniya@yandex.ru

Твердые полимерные электролиты (ТПЭ) представляют собой композиции на основе различных полимеров и ионогенных наполнителей. Модификация полимеров ионными жидкостями (ИЛ), которые состоят практически из свободных носителей заряда – объемных органических катионов и неорганических или органических анионов, позволяет получать материалы с ионной проводимостью.

В работе методом кондуктометрии на переменном токе изучали проводимость полимерных композиций $coPAN - P - [bmim]^+[X]^-$, полученных в виде пленок, из сополимера полиакрилонитрила ($coPAN$), пластификаторов (P) I и II и проводящего наполнителя - ИЛ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия $[bmim]^+[X]^-$ с хлорид ($X = Cl$) и трифторметансульфонат ($X = CF_3SO_3^-$ или Tf^- - трифлат) анионами. Используемые соли находились в жидком (расплавленном) состоянии. Содержание воды в исходных компонентах, определенных по методу Фишера, составило: 0.12 (PEG400), 0.21 (PC), 15.6 (Cl) и 0.24 (Tf) масс. % H_2O . Пленки получали методом отлива из органического растворителя.

Значения сопротивления пленок (R) определяли с помощью измерителя иммитанса E7-20 в двухэлектродной ячейке с гладкими Pt электродами ($S=30 \times 10^{-6} \text{ м}^2$) при 25°C , при напряжении на ячейке (U) 0.04 В, в интервале частот переменного тока (f) $25 \text{ Гц} \div 1 \text{ МГц}$. Удельную объемную электропроводность (σ , См/м) рассчитывали по формуле: $\sigma = \delta/SR$, где δ – толщина пленки. Значения σ исходных $[bmim]^+[X]^-$ составили 0.37 См/м и 2.57 См/м для $X = Tf$ и Cl соответственно.

Установлено, что проводимость пленок $(100-x-y)coPAN - xP - y[bmim]^+[X]^-$ зависит от природы P, X и соотношения компонентов (x и y) смеси. Пленки, полученные при $x = 0$ или $y = 0$, были хрупкими и непроводящими (при $y = 0$) или с проводимостью $\sigma < 0.005 \text{ См/м}$ (при $x = 0$). При оптимальном соотношении x и y получались механически прочные, эластичные пленки с высокой проводимостью, $\sigma \sim 0.26 \text{ См/м}$ или 0.32 См/м для $X = Tf$ и Cl соответственно.

Для I содержащих пленок получены концентрационные зависимости $\sigma = f(x)$ и $\sigma = f(y)$, которые имели линейный или экстремальный характер. Проводимость пленок с одинаковым содержанием P и ИЛ изменяется как $Tf > Cl$ и $Tf < Cl$, если $P = I$ и II соответственно и как $I > II$ и $I < II$, если $X = Tf$ и Cl соответственно.

Таким образом, на основе полимерной матрицы сополимера полиакрилонитрила и солей 1-бутил-3-метилимидазолия с хлорид или трифлат анионами можно получить ТПЭ с $\sigma \sim 0.3 \text{ См/м}$. Проводимость полученного ТПЭ не уступает проводимости полимерных электролитов близкого состава, полученных на основе традиционных полимеров (PAN, PVA, PEO, PMMA или PVdF-co-HFP) и ионной жидкости $[emim]^+[Tf]^-$ [1]. На основании полученных результатов сделаны предположения о различных взаимодействиях полимерной основы, проводящих и пластифицирующих добавок, которые влияют на подвижность проводящих ионов X^- , H^+ и OH^- , определяющих проводимость в системе.

1. Lewandowski A., Swiderska A. // Appl. Phys A. 2006. V. 82. P. 579.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕМБРАН ИЗ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПРОПИТАННЫХ ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ – ХЛОРИДОМ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

Краева О.В., Раменская Л.М., Гришина Е.П.

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия, ok.suniya@yandex.ru

Расплавленные при комнатной температуре соли или ионные жидкости (ИЛ) – химические соединения, имеют высокую ионную проводимость и совместимы со многими полимерными материалами. Гидратцеллюлоза (НС) – природный полимер отличается повышенным сродством по отношению к имидазольным ИЛ с хлорид и ацетат анионами. Обработка НС пленок в ИЛ является перспективным методом получения проводящих мембран для различных электрических устройств.

В настоящей работе кондуктометрическим методом изучали влияние температуры на электропроводность пленок из НС, наполненных ИЛ – хлоридом 1-бутил-3-метилимидазолия $[bmim]^+[Cl]^-$ с равновесным содержанием воды 15.6 масс.%. В качестве НС пленок выбраны коммерческие пленки из целлофана толщиной 30 мкм. Наполнение пленок проводили при модуле ванны ~ 500 в течение 72 часов (время максимального набухания) при 25°C.

Значения сопротивления пленок (R) до и после набухания в ИЛ определяли с помощью измерителя иммитанса Е7-20 в термостатируемой двухэлектродной ячейке с гладкими Pt электродами ($S=1,32 \text{ см}^2$) при напряжении (U) на ячейке 0.04 В, в интервале частот переменного тока (f) 25 Гц÷1 МГц. Температурный диапазон измерений 25–80°C. Удельную объемную электропроводность (σ , См/м) рассчитывали по уравнению: $\sigma = \delta/SR$, где δ – толщина пленки. Значения σ исходных $[bmim]^+[Cl]^-$ и НС при 25°C составили соответственно 2.57 См/м и 0.7×10^{-3} См/м (f=500 кГц).

Установлено, что проводимость НС пленки после обработки в ИЛ увеличивается в ~10 раз (сопоставлено при f=500 кГц, 25°C). Изменяется характер зависимости $\sigma(f)$ пленок, становясь типичным для ТПЭ. С увеличением температуры с 25 до 60°C значение σ увеличивается на порядок, затем незначительно снижается, что связано, по-видимому, с удалением воды из пропитанных пленок. При температуре 80°C проводимость системы НС-ИЛ $\sigma=4 \times 10^{-2}$ См/м, при этом существенно ухудшаются механические свойства пленки. Температурное поведение пленки НС, содержащей равновесную воду, может быть описано уравнением Аррениуса (эффективная энергия активации удельной электропроводности исходной пленки составляет 90 кДж/моль). Зависимость $\lg \sigma(1/T)$ НС-ИЛ-пленок имеет нелинейный вид, обусловленный малым изменением удельной электропроводности в интервале температур 50-80°C.

Полученные результаты позволяют предположить, что эксплуатация данного вида ионпроводящих полимерных пленок целесообразна при температурах, не превышающих 60°C.

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.

КОРРОЗИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ОСАЖДЕННОГО МАГНИЯ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА

Рахымбай Г.С., Аргимбаева А.М., Кудреева Л.К., Курбатов А.П.

Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
gulmira-15@mail.ru

Проблема катодного осаждения магния, как и прочих активных металлов (щелочных и щелочноземельных) состоит в том, что выделяющийся металл легко реагирует с компонентами раствора, многие из которых зачастую восстанавливаются при более положительных потенциалах электрода. В формировании пленки участвуют ионы электролита, и при низких концентрациях электролита концентрация ионов магния в пленке пропорциональна концентрации магния в растворе.

В одной из работ Пеледа [1] вывод об электроосаждении магния следовал из наблюдений за величиной потенциала электрода после проведенной катодной поляризации, а также по обнаружению анодного пика тока на обратном ходе циклической поляризационной кривой, который был отнесен к растворению магния. Мы тоже использовали эти характеристики для оценки электроосаждения магния, на основании чего пришли к следующему:

Пленка, покрывающая электрод-подложку в ходе катодной поляризации, неоднородна и состоит из разделенных катодных и анодных участков, обладающих различным типом проводимости. Если на участках, покрытых полимерной пленкой с преимущественно катионной проводимостью идет в основном перенос катиона магния в раствор (анодное растворение), то по участкам солевой и оксидной пленки с высокой электронной проводимостью (электропроводящие каналы) происходит перенос электрона и окисление магния на поверхности электрода (коррозия). Из-за значительной доли солевых и оксидных участков в пленке количество электроосажденного металлического магния сильно уменьшается.

Условия электроосаждения определяют структуру, однородность и проводимость пленки. Когда образуется преимущественно солевая пленка, осажденный магний сильно корродирует. Скорость этого взаимодействия определяется структурой и долей электронной проводимости пленки

С использованием парциальных поляризационных кривых восстановления и анодного растворения на магниевом электроде проведен расчет результирующих кривых, которые совпадают с обратным ходом поляризационных кривых после осаждения магния.

1. Peled E., Straze H. The kinetics of the magnesium electrode in thionyl chloride solutions. / J. Electrochem. Soc. 1977. V.124. №7. P. 1030-1035.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ТВЕРДОПАСТОВОМ ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Бадавамова Г.Л., Матакова Р.Н., Кудреева Л.К.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
e-mail: gul-luk@mail.ru

Высокая токсичность тяжелых металлов, и как следствие этого, его низкие предельно-допустимые концентрации в различных объектах диктуют потребность в высокочувствительных, селективных и надежных методах его определения. Электрохимические методы анализа относятся к числу наиболее перспективных для решения различных задач экологического контроля. В последние годы для этой цели привлекается метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА) с использованием широко применяемых в настоящее время твердых углеродных электродов.

В данной работе с целью выявления электроаналитической возможности нового твердопастового графитового электрода (ТПГЭ) [1] проведено инверсионно-вольтамперометрическое исследование поведения ряда цветных металлов (кадмия, свинца и меди) с использованием различных фоновых электролитов: Pb (0,1 М HNO₃); Cu (1М HCl; 1М NH₄Cl); Cd (0,35 М KCl; 0,1 М H₂SO₄; аммиачный буфер, pH 9,5).

Поляризационные кривые регистрировали на вольтамперометрической установке IPC Pro MF с трехэлектродной ячейкой. Поверхность индикаторного электрода (ТПГЭ) после каждого опыта обновляли электрохимически при потенциале 0,00 В в течении 2-3 минут, а через 10-15 измерений - путем автоматизированного среза с помощью алмазного ножа на специальном датчике [1].

Методика исследований основана на предварительном восстановлении ионов до Me⁰, концентрировании металла на твердом электроде и дальнейшем окислении металла с поверхности электрода с последующей регистрацией анодного тока.

Установлена рабочая область потенциала ТПГЭ на изученных фонах (-1,0...1,7 В, в зависимости от состава фона). На вольтамперограммах регистрируются четкие анодные пики металлов с потенциалами максимума в интервале (-0,65...-0,90 В) - Cd; (-0,41...-0,50 В) - Pb; (-0,10...-0,20 В) – Cu, в зависимости от состава фона.

Определены оптимальные условия разряда-ионизации металлов на ТПГЭ: скорость развертки потенциала - 200 мВ/с; потенциал предэлектролиза – -1,3 В (Pb), -0,6...-0,7 В (Cu), -0,9...-1,4 В (Cd); время накопления – в пределах (5...10) минут.

При выбранных оптимальных условиях накопления была исследована концентрационная зависимость аналитического сигнала металлов в интервале концентрации его ионов в растворе ($1 \times 10^{-8} \div 1 \times 10^{-3}$ М). Прямопропорциональная зависимость максимального анодного тока от содержания ионов Me(II) в различных фоновых электролитах наблюдается в следующих концентрационных интервалах: ($1 \times 10^{-7} \div 1 \times 10^{-5}$ М) - Pb; ($5 \times 10^{-8} \div 5 \times 10^{-4}$ М) - Cu; ($1 \times 10^{-8} \div 1 \times 10^{-3}$ М) – Cd.

Из наших данных нижний предел определяемого содержания исследованных нами металлов составляет ($1 \times 10^{-7} \div 1 \times 10^{-8}$ М).

Определенные из анодных вольтамперограмм условные константы скорости реакции ($k_{\text{ysl}} = (1.25 \pm 0.03)$, сек⁻¹) указывают на обратимость анодного процесса окисления металла до ионов Me²⁺ с поверхности твердого электрода.

1. Тарасова В.А., Клетеник Ю.Б. Инверсионная вольтамперометрия меди на обновляемом графитовом электроде. // Зав. лаб. 1997. Т.63. №8. С. 7-9.

СЕЛЕКТИВНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ИЗ ХЛОРИДНЫХ ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ

Кудреева Л.К., Даулетбай А., Аргимбаева А.М., Курбатов А.П., Наурызбаев М.К.

Казахский Национальный университет имени аль – Фараби,
Алматы, Республика Казахстан, kudreeva@mail.ru

При производстве источников света для получения вольфрамовой спирали необходимой формы и размера применяют молибденовый стержень-кern. В частности, в электроламповом производстве требуется удалить молибден из биметаллической системы молибден-вольфрам сложной конфигурации. В настоящее время этот процесс проводят во многих странах мира путем химического травления в агрессивной среде, что технически несовершенно и экологически опасно. В качестве травильной жидкости применяют смеси азотной и серной кислот в различных соотношениях. Выделяющиеся при этом оксиды азота вместе с испарениями кислот (процесс сопровождается значительным тепловыделением) чрезвычайно опасны для обслуживающего персонала. Кроме того, большие проблемы встают при защите технологического оборудования от коррозии. В связи с этим, особую актуальность приобретает задача поиска нейтральных рабочих сред, которые обеспечивали бы проведение электрохимической обработки с достаточной производительностью, высокой точностью и хорошим качеством поверхности. К настоящему времени процессы электрохимического окисления молибдена и вольфрама изучены недостаточно, в связи, с чем исследование их электрохимического поведения имеет теоретическое и прикладное значение.

Данная проблема может быть решена с применением водно-органических растворов электролитов. Технический результат достигается предлагаемым способом селективного электрохимического разделения молибдена и вольфрама путем анодного растворения в электролите, но в отличие от известного, в качестве электролита используют водно-органическую смесь на основе диметилсульфоксида следующего состава (моль/л): LiCl - 0,25 -2, H₂ O – 0,1 -50, ДМСО-остальное, а анодное растворение ведут при комнатной температуре и плотности тока 150-260мА/см². Наиболее эффективно процесс извлечения молибдена из биметаллических систем Мо-W проходит в растворе 0,25моль/л LiCl в диметилсульфоксиде, содержащем 33 моль/л воды.

Условия эффективного разделения молибдена и вольфрама:

ПРИМЕР. Электролиз проводят в емкости с разделенными пространствами. Катодом служит нержавеющая сталь, а анодом - вольфрам-молибденовая биспираль, намотанная на молибденовый стержень. Процесс ведут при комнатной температуре и плотности тока 220мА/см² в растворе состава: 1моль/л LiCl в диметилсульфоксиде при добавке 45моль/л H₂O. Количество растворенного молибдена составляет $6,1 \cdot 10^{-3}$ г/см² в 1 час, а для вольфрама - $1,7 \cdot 10^{-6}$ г/см². Соотношение скоростей анодного растворения Мо и W составляет 3500:1.

ВЛИЯНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПОМОЛА ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЧИСТОТУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИРОВАННОГО ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА

Кудрявцев Е.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: en_kudryavtsev@mail.ru

В настоящее время проблема синтеза качественных, недорогих и безопасных катодных материалов является ключевой при создании литий-ионного аккумулятора. Литированный фосфат железа LiFePO_4 является одним из наиболее перспективных катодных материалов с точки зрения соотношения цена-качество.

В предыдущей работе [1] мы описывали синтез литированного фосфата железа из органических прекурсоров (ацетат лития, ацетат железа), гомогенизированных в жидкой фазе с последующей термической обработкой. При допировании адипиновой кислотой были получены наилучшие результаты: 136,5 мАч/г при эффективности 94% (отношение емкости отданной при разряде к емкости принятой на заряде).

Однако на снимке рентгеноструктурной дифрактограммы видно, что в материале присутствует примесь магнетита (Рис. 1). Было высказано предположение, что данная проблема связана с недостаточной полнотой взаимодействия исходных веществ и полупродуктов синтеза. Для решения указанной проблемы были предприняты следующие действия:

- дополнительный помол в шаровой мельнице прекурсоров до обжига;
- разделение обжига на две ступени (400°C и 670°C);
- введение стадии промежуточного помола между двумя ступенями обжига.

Данный набор действий помог избавиться от примеси магнетита (как видно на снимке рентгеноструктурной дифрактограммы на рис. 2) и увеличить разрядную емкость катодного материала до 162 мАч/г при неизменной эффективности (94%).

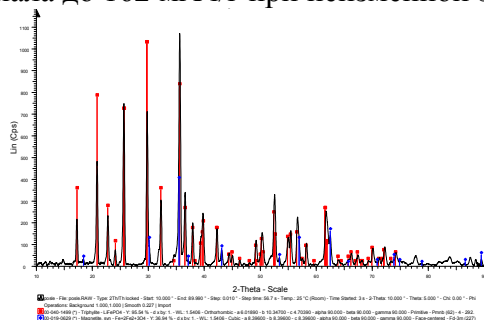


Рис. 1 снимок рентгеноструктурной дифрактограммы для образца LiFePO_4 , синтезированного по старой схеме.

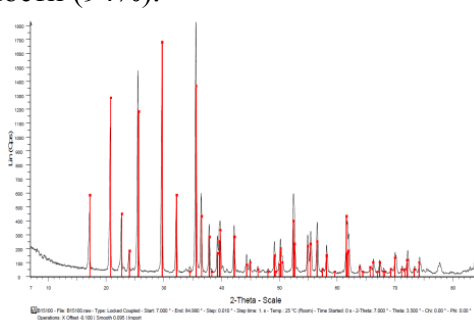


Рис. 2 снимок рентгеноструктурной дифрактограммы для образца LiFePO_4 , синтезированного по новой схеме.

Из проведенной работы можно сделать следующий вывод: жидкофазный метод подготовки, используемый в нашей лаборатории для гомогенизации прекурсоров, не позволяет добиться нужной полноты взаимодействия веществ на стадии обжига и требуется введение дополнительных стадий промежуточного помола.

1. Быстров Ю.А., Кудрявцев Е.Н., Кирьянов Б.В., Нараев В.Н. и др. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб : СПбГТИ(ТУ). 2010. №7(33). С. 3-8.

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА В БИНАРНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ БРОМИД 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ – БРОМИД МЕДИ (II)

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

Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия, nkydo@mail.ru

Одной из областей возможного практического применения низкотемпературных расплавов (ионных жидкостей, ИЖ) является электрохимическое осаждение металлов и сплавов, при этом основные усилия исследователей сосредоточены на изучении закономерностей катодных процессов, качества и адгезии получаемого металлического осадка. Очевидно, что при разработке такой технологии необходимо уделять внимание также анодным процессам, протекающим на растворимых, либо инертных электродах. В настоящее время изучению коррозионного и анодного поведения металлов в ИЖ уделяется недостаточно внимания, поэтому, несмотря на важность этой задачи в рамках проблемы практического применения ИЖ в гальванотехнике, она еще не решена.

В данной работе методом циклической вольтамперометрии в диапазоне температур 50-70°C изучено анодное окисление меди в бинарной ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – бромид меди (II) (BMImBr-CuBr₂).

Установлено, что поляризационная кривая медного электрода в расплаве BMImBr-CuBr₂ имеет хорошо выраженный максимум анодного тока, в отличие от поляризационной кривой, полученной в BMImBr, где при анодной поляризации происходит монотонное возрастание тока в изученной области анодных потенциалов. Плотность тока (j) анодного максимума линейно зависит от корня квадратного из скорости развертки потенциала и отсекает на оси плотностей тока отрезок (j'). Такая зависимость характерна для систем, в которых анодное растворение металлов происходит с образованием резистивного пористого слоя первичных продуктов анодной реакции, которые затем вступают в химическое взаимодействие с компонентами электролита. При этом величина отсекаемого отрезка j' , выраженная в единицах плотности тока, отражает скорость химического растворения пленки, которая лимитирует скорость анодного растворения металла [1]. Особенно высока скорость растворения пленки в случае, когда анионы электролита образуют комплексные соединения с катионами анодно растворяющегося металла [2].

Найдено, что для исследованного диапазона температур в электролите с содержанием CuBr₂ 1.2 моль/кг BMImBr максимально допустимые плотности тока анодного растворения меди без ее пассивации составляют 0.7, 1.1 и 1.4 А/дм² соответственно при температурах 50, 60 и 70°C.

1. Гришина Е.П., Румянцев Е.М. // Электрохимия. 2001. Т. 37. №4. С. 474
2. Гришина Е.П., Галанин С.И., Иванова О.А. // Ж. прикл. химии. 2004. Т. 77. №8. С. 1299

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».

АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПАССИВИРУЮЩИХСЯ МЕТАЛЛОВ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ, СОДЕРЖАЩЕЙ F⁻-ИОНЫ

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

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия, nkydo@mail.ru

Металлизация пассивирующихся металлов - сложный и многостадийный процесс, включающий обработку в концентрированных растворах кислот и щелочей. Необходимость использования агрессивных растворов связана с присутствием на поверхности металла оксидной пленки, препятствующей хорошей адгезии гальванических покрытий. Активирование поверхности, как правило, заключается в формировании гидридного слоя, либо нанесении металлического подслоя, либо введении в раствор для подготовки поверхности иона-активатора. Перспективным направлением нанесения гальванических покрытий на пассивирующиеся металлы является применение ионных жидкостей (ИЖ) в качестве растворителей.

Цель данной работы: изучить коррозионное поведение титана и тантала в ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImBr) в присутствии F⁻-содержащих соединений.

Коррозионное взаимодействие титана и тантала с ионной жидкостью оценивали по изменению коррозионного потенциала E_k , импеданса электрода Z и угла сдвига фаз Θ , измеренных при помощи измерителя иммитанса «E7-20» при частоте переменного тока 1кГц и напряжении на ячейке 40мВ. Измерения параметров электродов проводили в течение часа при температуре 60°C. В качестве активирующих F⁻-содержащих добавок использовали HF, NaF и NaF·HF, которые были непосредственно введены в ионную жидкость. Было изучено влияние механической обработки (шлифования) поверхности титанового и танталового электродов на E_k , Z и Θ .

В BMImBr (содержание H₂O 2.34 масс. %) наблюдается облагораживание потенциала, возрастание импеданса титанового и танталового электродов, что свидетельствует об утолщении естественного оксидного слоя во время их экспозиции в расплаве. Существенное влияние на коррозионное поведение этих металлов во всех исследуемых расплавах оказывает механическая подготовка поверхности. Механически обработанные титановый и танталовый электроды более интенсивно взаимодействуют с коррозионной средой. Максимальную коррозионную активность имеет состав, включающий HF, в котором регистрируются наиболее отрицательные значения E_k и Θ . Коррозионное поведение титана в расплавах с добавками фторидных солей близко к таковому в BMImBr. В отличие от титана, танталовый электрод активно взаимодействует со всеми F⁻-содержащими расплавами.

Введение во F⁻-содержащий расплав, например, бромида меди позволяет без дополнительных операций проводить прямое нанесение на титан и тантал качественного медного покрытия с хорошей адгезией.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО СПЛАВА Cr-Ni-Mo ИЗ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ Cr(III)

Кузнецов В.В., Воробьева М.А.

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

Согласно литературным данным сплав Cr-Ni-Mo обладает повышенной коррозионной стойкостью в кислотах и хлоридсодержащих средах. В работе предпринята попытка получения данного сплава электрохимическим способом из электролитов, содержащих соединения трехвалентного хрома. Для осаждения сплава использовали формиатные растворы; наилучшие результаты были получены при pH 2.5. Молибденсодержащие соединения вводили в виде Mo(VI) (молибдата натрия) или Mo(III) (раствор был получен восстановлением Mo(VI) металлическим никелем в кислой среде). Полноту восстановления соединений молибдена во втором случае контролировали титриметрически. Электроосаждение проводили на поверхность предварительно активированных медных и стальных образцов в гальваностатических условиях. Катодное и анодное пространства в ячейке, используемой для электролиза, были разделены при помощи катионообменной мембраны МК-40 для предотвращения окисления соединений Mo(III) и формиат-ионов на нерастворимом аноде.

В электролите, содержащем молибдат натрия, были получены компактные полублестящие осадки, содержащие Ni 93,5%, Cr 5,5%, Mo 1% (по массе), однако существенным недостатком этого раствора являлось то, что после достижения толщины в 5 мкм качество осадков резко ухудшалось (наблюдались включения черного цвета, осыпание). По-видимому, это явление связано с протеканием процессов неполного восстановления молибдат-ионов, приводящим к выделению различных оксидов молибдена (например, MoO₂). Другим существенным недостатком предложенного процесса является низкий выход по току сплава (~ 10%).

Растворы, содержащие Mo(III), лишены указанных недостатков. В них удается осадить компактные покрытия хорошего качества толщиной, по крайней мере, до 25 мкм. Химический состав полученных покрытий по сравнению с электролитами, содержащими Mo(VI), существенно не изменяется. Выход по току существенно выше, чем в предыдущем случае и составляет 25 – 30%.

Коррозионная стойкость полученных осадков была оценена путем снятия анодных поляризационных кривых (скорость развертки потенциала 1 мВ/с, покрытия были осаждены на Pt подложку) в 0.5 М серной кислоте при различных концентрациях хлорида натрия в коррозионной среде. Во всех случаях при потенциалах < 1.0 В (с.в.э.) не наблюдалось существенных токов растворения осадков ($i < 10^{-5}$ А/см² геом. поверхности). На всех поляризационных кривых отсутствовала область активного растворения сплава. Важно, что введение хлорид-ионов в состав коррозионной среды не приводило к увеличению анодных токов в области потенциалов 0.0 – 1.0 В. Все это позволяет сделать вывод об удовлетворительной коррозионной стойкости полученных покрытий.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ MnMoO_x -АНОДОВ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ pH

Кузнецов В.В., Кладити С.Ю.

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

Для уменьшения нежелательного выделения хлора при электролизе хлоридсодержащих сред в литературе были предложены MnMoO_x -аноды (при pH 8.0-11.0). Целью настоящей работы было установление возможности применения этих анодов для селективного выделения кислорода в нейтральных и кислых средах (до pH 2.0), а также получение информации о природе селективности этих анодов при различных значениях pH.

Активный слой MnMoO_x -анодов наносили с помощью анодного осаждения в гальваностатических условиях из раствора, содержащего сульфат марганца, молибдат натрия и серную кислоту. Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной ячейке. Для предотвращения подкисления электродного слоя вследствие выделения кислорода в раствор вводили буферирующие системы.

Осадки оксидов марганца и молибдена, полученные путем электролиза, содержат в своем составе ~17 ат% молибдена. Распределение молибдена по поверхности электрода равномерное. Осадки характеризуются наличием небольшого количества трещин, в которых возможно протекание анодных реакций на диоксиде иридия, что будет лишать анод селективности по отношению к процессу выделения кислорода.

Определение фазового состава полученных материалов, проведенное методом рентгенофазового анализа, не позволило выделить сколь угодно существенных рефлексов что может быть связано как с очень небольшим размером областей когерентного рассеяния (ОКР), так и с наличием внутренних напряжений в полученных осадках.

Поляризационные кривые снимали при различных значениях pH электролита, изменяя концентрацию хлорида натрия. Обнаружено, что при pH 6.0-8.0 введение хлорида натрия в состав раствора не влияет на ход поляризационных кривых. Полученные вольтамперные зависимости отвечают процессу выделения кислорода, поскольку выход по току хлора равен нулю. Было выдвинуто предположение о том, что при этих pH на электродах не происходит адсорбции хлорид-ионов, которая могла бы повлиять на кинетику выделения кислорода.

В интервале pH 2.0-5.0 введения хлорид-ионов приводит к заметному смещению поляризационных кривых в область более положительных потенциалов, однако выделения хлора также не наблюдается. Можно предположить, что в этих условиях происходит адсорбция хлорсодержащих частиц на поверхности электрода, однако стадии их разряда, сопровождающиеся образованием молекул хлора, затруднены.

В присутствии бромид-ионов MnMoO_x -аноды теряют селективность по отношению к реакции выделения кислорода. Наблюдается резкое смещение поляризационных кривых в область менее положительных потенциалов и выделение брома.

КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СУРЬМЫ(III) ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Куликова Д.И., Куликова Д.М.

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия
dkulikova@mail.ru

Широкое применение в современной науке и технике сурьмы и ее сплавов обусловлено не только низкой температурой плавления металла, но и декоративными, антикоррозионными свойствами покрытий. В настоящее время наиболее изучены комплексные соединения сурьмы с оксикарбоновыми кислотами в кристаллическом состоянии, в меньшей степени – их термодинамическая и кинетическая стабильность в водных растворах, что необходимо для получения качественных электролитических покрытий.

В предыдущих работах нами исследовано влияние кислотности среды на состав и устойчивость образующихся комплексов сурьмы(III) с лимонной кислотой методом рН-метрического титрования в сочетании с математическим моделированием. Было установлено [1], что в растворе при рН 6.0 формируются биядерные комплексы состава $[Sb_2L_4]^{10-}$ и $[Sb_2L_4(OH)_2]^{12-}$. Для установления механизма электрохимической реакции восстановления сурьмы(III) в цитратных электролитах при рН 6.0 использован метод циклической вольтамперометрии.

Кинетические исследования проведены на аппаратном комплексе, состоящем из импульсного потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8, блока преобразования и персонального компьютера. В работе 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. Концентрацию ионов сурьмы(III) определяли броматометрическим методом. Ионную силу растворов ($\mu=1,5$) поддерживали сульфатом натрия.

На катодных ветвях вольтамперограмм для раствора, содержащего $2.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л хлорида сурьмы(III), $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л лимонной кислоты, $5 \cdot 10^{-1}$ моль/л сульфата натрия при рН 6.0, наблюдается два участка предельного тока. С ростом скорости развертки поляризующего напряжения второй предельный ток принимает форму пикового тока. При увеличении скорости поляризующего напряжения потенциал пикового тока изменяется незначительно. Расчет диагностического критерия Семерано и анализ зависимости $j_p/v^{1/2} - j_p$ для первого предельного тока указывают на наличие предшествующей химической реакции. Второй предельный ток обусловлен адсорбцией на сурьмяном электроде при вхождении комплексов в поле двойного электрического слоя. Адсорбционная природа пикового тока была также установлена при исследовании методом дифференциальной емкости адсорбции цитрат-ионов [2].

1. Куликова Д. И. Куликова Д. М., Шапник М.С. Комплексообразование сурьмы(III) с лимонной кислотой. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2007. №2. С.5.
2. Bazzardas R. G. Donaldson G.J., Shoesmith D. W. Double Layer Studies of Aqueous Sodium Citrate Solution at the Mercury Electrode. // Electroanal. Chem. And Interfacial Electrochem. 1983. V. 41. P. 243-258.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ АНОДНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ

Кусманов С. А., Наумов А. Р.

Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия

E-mail: sakusmanov@yandex.ru

Растворы электролитов для анодного электролитного нагрева обеспечивают перенос заряда в системе и являются первичными источниками насыщающих элементов. Электропроводящие и углеродсодержащие компоненты электролитов для анодной цементации должны характеризоваться низкой температурой возгонки, способностью к электро(термо)деструкции и т. д. [1, 2]. Ниже приведены данные по исследованию физико-химических свойств, насыщающей способности, энергетических и эксплуатационных характеристик некоторых водных электролитов при цементации шестигранных образцов высотой 15 мм и размером грани 4 мм из стали 20 в течение 5 мин при температуре нагрева 900 °С (см. табл.).

Состав электролита, % (масс.)	χ , мСм/см	$\eta \cdot 10^{-3}$, Па·с	σ , мН/м	h , мкм	j , А/см ²	T_{max} , °С
NH ₄ Cl – 4, глицерин – 10	65,7			35	1,43	
NH ₄ Cl – 10, этиленгликоль – 10	145	1,140	52,0	50	1,90	955
NH ₄ Cl – 14, глицерин – 10	170			55	1,81	
NH ₄ Cl – 10, сахароза – 10	135	1,240	56,6	68,8	2,00	1000
NH ₄ Cl – 10, глицерин – 10	124	1,360	54,4	75	1,86	1007
NH ₄ Cl – 10, глицерин – 0,5	170	1,030	56,0	92	2,52	
NH ₄ Cl – 10, ацетон – 0,5	169	1,013	53,3	97,5	2,19	
NH ₄ Cl – 10, сахароза – 0,5	170		55,9	100	2,71	
NH ₄ Cl – 10, этиленгликоль – 0,5	170		54,6	100	2,95	
NH ₄ Cl – 10, ацетон – 10	143	1,124	39,8	131	1,52	905

Из полученных данных определены некоторые зависимости между физико-химическими свойствами электролитов и энергетическими характеристиками нагрева: установлена зависимость между электропроводностью и плотностью тока в системе, показано влияние поверхностного натяжения на возможность образования и устойчивость парогазовой оболочки. Описана динамика изменения свойств электролитов в процессе их эксплуатации. Выявлено влияние состава электролита и характера протекания физико-химических процессов на толщину цементованного слоя.

Полученный массив данных характеризует достаточно небольшую группу электролитов для анодной цементации и не позволяет описать физикохимию процессов в целом. Необходимо разработать общие рекомендации по выбору составов электролитов и решить важнейшую технологическую задачу оптимизации как составов электролитов, так и режимов анодной цементации.

1. Белкин П. Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Мир, 2005. – С. 156.
2. Кусманов С. А., Наумов А. Р. О влиянии молекулярных свойств электролитов на характеристики анодной цементации // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии. – Минск: БГТУ, 2010. – Ч. 2. – С. 245–248.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МАССЫ АНОДА ПРИ АНОДНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ СТАЛЕЙ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Кусманов С. А.

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия

E-mail: sakusmanov@yandex.ru

Особенностью анодной цементации сталей в водных электролитах является одновременное протекание трех процессов: науглероживания, электрохимического растворения и высокотемпературного окисления материала анода. Интенсивность протекания этих процессов будет определять характер изменения массы обрабатываемой детали.

Скорость процесса растворения для одного и того же материала определяется плотностью тока. Так, при цементации шестигранных образцов из стали 20 высотой 15 мм и размером грани 4 мм в водном электролите с глицерином (10 %масс.) с увеличением концентрации хлорида аммония от 4 до 14 %масс. плотность тока растет от 1,43 до 1,81 А/см², что приводит к увеличению убыли массы анода и содержания железа в электролите при постоянных продолжительности и температуре обработки – 5 мин и 900°C соответственно (рис. 1).

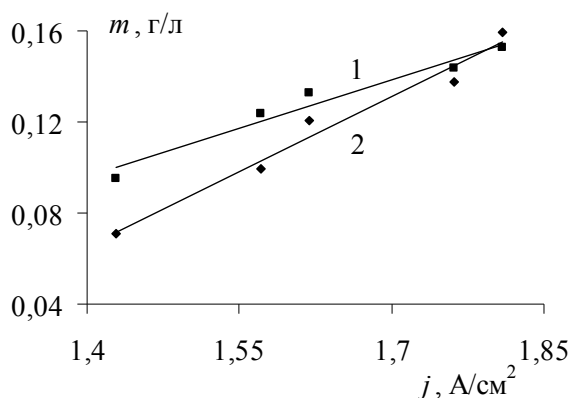


Рис. 1. Зависимость насыщения раствора железом (1) и изменения массы анода (2) от плотности тока (изменение массы анода пересчитывалось на концентрацию железа в г/л).

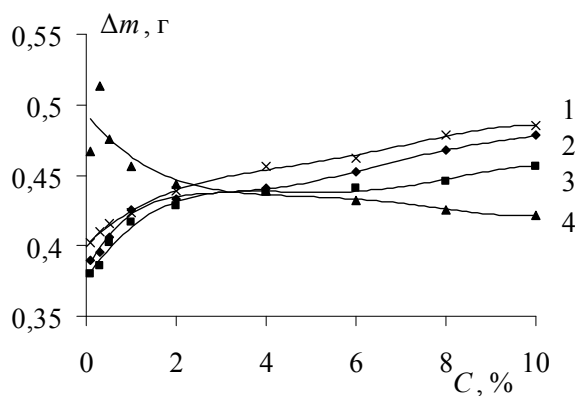


Рис. 2. Зависимость изменения массы анода от содержания в электролите углеродсодержащего компонента: 1 – этеленгликоля, 2 – глицерина, 3 – сахарозы, 4 – ацетона.

Как видно на рисунке 1, ниже значения плотности тока 1,8 А/см², что соответствует концентрации NH_4Cl 13 %масс., накопление железа в растворе превалирует над убылью массы анода. Это объясняется тем, что при малых плотностях тока интенсивность процессов окисления и науглероживания выше, чем анодного растворения стали.

Специфику изменения массы анода при анодной цементации определяет также наличие углеродсодержащих компонентов в электролите (рис. 2). Добавление органических веществ приводит к снижению плотности тока в системе за счет разбавления электролита диэлектриками. При цементации в электролите с 10 %масс. NH_4Cl (условия обработки аналогичны предыдущему опыту) с увеличением концентрации ацетона убыль массы анода уменьшается (плотность тока падает от 2,48 до 1,52 А/см²). Иная ситуация наблюдается при увеличении концентрации глицерина, этиленгликоля и сахарозы: для аналогичных условий обработки убыль массы анода увеличивается, в то время как плотность тока падает. Такой характер изменения массы анода, вероятно, связан с протеканием на аноде процессов, усиливающих растворение, скорость которых определяется концентрацией органических веществ.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ АНИЗИДИНОВ

Лисицын Ю.А., Сухов А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Yuri.Lisitsyn@ksu.ru

В водных и водно-органических растворах серной кислоты, имеющих концентрацию соответственно до 7 и 9 М, конечными продуктами катион-радикального аминирования ароматических субстратов, активированных по отношению к электрофильным реагентам, являются монозамещенные продукты [1-4]. При химической функционализации субстратов с помощью солей переходных металлов и гидроксилamina или гидроксилamin-О-сульфокислоты выходы первичных аминсоединений по источнику аминорадикалов не превышают 40% [1, 2]. В работе [4] на примере процесса электрохимического аминирования анизолa с помощью медиаторной системы Ti(IV)/Ti(III) и NH₂OH было показано, что электрохимический вариант аминирования позволяет существенно повысить выход продуктов замещения - при аминировании ароматического субстрата при 40°C в католитах, содержащих 6 М H₂SO₄ и близкую к предельной концентрацию CH₃COOH (11 М) или CH₃CN (11.6 М), получены *орто*- и *пара*-анизидины (~1: 2) с общими выходами по гидроксилмину (и току) при его полной конверсии соответственно 82 и 80%.

С учетом того, что электросинтез аминсоединений желательно проводить при невысоких температурах в растворах 3-4 М H₂SO₄, имеющих наиболее высокую удельную электропроводность, в настоящей работе оценена возможность получения анизидинов при температурах ниже 40°C в водно-органических средах с концентрацией серной кислоты менее 6 М.

Электрохимическое аминирование анизолa выполняли при концентрациях Ti(IV) и гидроксилamina соответственно 0.1 и 0.2 М и плотности тока на ртутном катоде 2 мА/см². Содержание H₂SO₄, температуру католита и потребляемое количество электричества варьировали в пределах от 2 до 6 М, от 15 до 40°C и от 50 до 482.4 Кл, количества электричества, теоретически необходимого для полной конверсии источника аминорадикалов в процессе с потреблением одного электрона на молекулу.

В результате проведенных исследований установлено, что процесс непрямого катодного аминирования плохо растворимых в воде ароматических субстратов, активированных по отношению к электрофильным реагентам, не требует использования повышенных температур. Электролиз системы Ti(IV) – NH₂OH – ArH можно проводить при комнатной температуре (15-25°C) в электролите, содержащем 4-6 М H₂SO₄ и близкую к максимально возможной концентрацию органического растворителя. В этих условиях единственными продуктами функционализации являются моноаминасоединения, их выходы по току и гидроксилмину могут превышать 84 % при полной конверсии источника аминорадикалов.

Вследствие цепного механизма электрохимического процесса для переработки гидроксилamina требуются не более 60% теоретически необходимого количества электричества.

1. Minisci F. // Synthesis. 1973. №. 1. P. 1-24.
2. Citterio A., Gentile A., Minisci F., Navarrini V., Sarravalle M., Ventura S. // J. Org. Chem. 1984. V. 49. № 23. P. 4479-4482.
3. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 2. С. 103-114.
4. Лисицын Ю.А., Сухов А.В. // Тез. докл. II Междунар. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной химии». Плес. 2010. С. 176.

О ПРИЧИНЕ АКТИВАЦИИ ИОНОВ АНИЛИНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМ РЕАГЕНТАМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ H_2SO_4

Лисицын Ю.А.¹, Сухов А.В.¹, Кузнецов Ан.М.²

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Yuri.Lisitsyn@ksu.ru

²Национальный исследовательский Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия
am_kuznetsov@kstu.ru

Ещё в 60 – 80-х годах прошлого века отмечалась некорректность интерпретации результатов нитрования [1] и сульфирования [2] ароматических субстратов в средах с высоким содержанием серной кислоты с позиций классической органической химии, учитывающей лишь равновесие анилин $\leftrightarrow$ ион анилин. Позднее, благодаря электролизам систем $\text{Ti(IV)} - \text{NH}_2\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ [3] и $\text{Ti(IV)} - \text{NH}_2\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ [4], проведенным не только в концентрированных, но и в разбавленных растворах H_2SO_4 , была подтверждена точка зрения, высказанная в работах [1, 2]. Зависимости общего выхода фенилендиаминов и их изомерного распределения от концентрации серной кислоты указывают на то, что равновесие анилин $\leftrightarrow$ ион анилин играет роль только в растворах с содержанием кислоты менее 0.5 М [3].

Вид зависимостей выходов по току и изомерного состава фенилендиаминов и N,N-диметилфенилендиаминов от концентрации H_2SO_4 может быть объяснен участием соответствующих ионов анилин в процессах ассоциации с основными компонентами сернокислого электролита, такими как сульфат- и гидросульфат-ионы, а также молекулы воды.

В настоящей работе для подтверждения образования ассоциатов и уточнения их состава нами оценена удельная электропроводность (κ) водных растворов серной кислоты при 20°C в отсутствие и присутствии 0.2 М анилина (данная концентрация субстрата использовалась в процессе его электрохимического аминирования [3]), а также выполнены квантово-химические расчеты вероятных структур ассоциатов с использованием программы GAUSSIAN-03.

Сопоставление зависимостей удельной электропроводности растворов H_2SO_4 , не содержащих и содержащих анилин, показало, что в области концентраций кислоты 10-12 М наблюдается максимум разности соответствующих величин κ (~2 См/м). Примерно при этих же концентрациях H_2SO_4 (9-11 М) основными продуктами аминирования вышеупомянутых анилинов являются *орто*- и *пара*-замещенные соединения.

По данным квантово-химических расчетов, молекулы воды не образуют ассоциатов с ионами анилин. За образование *орто*- и *пара*-фенилендиаминов в процессах электрохимического аминирования анилинов отвечают главным образом ассоциаты, включающие молекулу анилина и гидросульфат-ион. Концентрация данных ассоциатов в сернокислом растворе превышает концентрации других ассоциатов на несколько порядков.

1. Hartshorn S.R., Ridd J.H. // J. Chem. Soc. (B). 1968. № 9. P. 1063-1067.
2. Cerfontain H., Lambrechts H.J.A., Schaasberg-Nienhuis Z.R.H., Coombes R.G., Hadjigeorgiou P., Tucker G.P. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1985. № 5. P. 659-667.
3. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 2. С. 103-114.
4. Лисицын Ю.А. // Тез. докл. II Междунар. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной химии». Плес. 2010. С. 175.

К ВОПРОСУ О ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОМ ВЫБОРЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЛЕСТЯЩИХ ПОКРЫТИЙ ЦИНКА, ОЛОВА И ЕГО СПЛАВОВ

Макрушин Н.А., Дорогова Ю.Ю., Медведев Г.И.

Новомосковский институт Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск Тульской обл., Россия
nmakrushin@gmail.com.

В работе обоснован выбор органических веществ, используемых в качестве добавок в сульфатные электролиты для получения блестящих осадков цинка, олова и его сплавов. Для этого при помощи различных квантовохимических методов было изучено электронное строение молекул более 50 органических соединений, относящихся к различным классам (непредельные и ароматические соединения, двух- и трехатомные спирты, сульфокислоты, альдегиды и кетоны, ангидриды, циклические сложные эфиры и др.).

Подобные исследования позволяют анализировать условия электроосаждения металлов в процессе самого электролиза, что является перспективным направлением при изучении электроосаждения блестящих покрытий различных металлов и сплавов. Такие покрытия менее пористы, более тверды и коррозионноустойчивы. В этом случае не требуется производства оплавления покрытий перед пайкой. Ванны блестящих гальванопокрытий, как правило, работают при более высоких плотностях тока и тем самым способствуют интенсификации гальванических процессов.

На основании полученных в работе результатов проведен анализ процессов комплексообразования ионов осаждаемых металлов с молекулами изученных органических соединений, воды, гидроксид-ионами и другими частицами, присутствующими в электролите. Установлен состав наиболее вероятных комплексных соединений, присутствующих в объеме электролита и в прикатодном слое. Обсуждаются различные электронные и стерические эффекты при образовании адсорбционного слоя на поверхности катода и в процессе восстановления металлов на его поверхности.

В частности показано, что комплексные частицы, образованные ионами некоторых металлов с органическими лигандами устойчивее, чем соответствующие аквакомплексы с большим количеством молекул воды во внутренней сфере комплексного иона. Отсюда можно предположить, что адсорбционный слой на катоде формируется преимущественно частицами, имеющими в своем составе минимальное количество молекул воды. Различная прочность комплексных ионов, образованных ионами металлов с органическими лигандами позволяет регулировать содержание соответствующих металлов в сплаве.

Следует отметить, что молекулы различных органических добавок и ингибиторов по данным проведенных расчетов также могут взаимодействовать между собой с образованием малоустойчивых ассоциатов, прочность которых резко возрастает при участии в них ионов исследованных металлов. Этот факт также может оказывать определенное влияние на процесс восстановления металлов.

Представленный экспериментальный материал по выбору органических веществ для получения блестящих покрытий позволяет целенаправленно определить круг соединений, которые в электролите с ингибиторами могут обеспечить образование блестящих покрытий металлов и сплавов.

Изложенный подход по выбору органических веществ положен в основу при разработке новых электролитов для получения таких покрытий.

ВЫБОР ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЛЕСТЯЩИХ ПОКРЫТИЙ ЦИНКА

Медведев Г.И., Дорогова Ю.Ю., Макрушин Н.А.

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск Тульской обл., Россия,
nmakrushin@gmail.com.

Для получения блестящих покрытий цинка применяют различные органические вещества: спирты, альдегиды, кетоны, продукты конденсации. Следует отметить, что выбор органических веществ для получения блестящих покрытий обычно проводится чисто эмпирическим путем.

В работах Нечаева Е.А. было установлено, что на поверхности электрода наряду с обычной адсорбцией имеет место особый вид хемосорбции, максимальная величина которой определяется совпадением энергетических уровней в металле и в молекулах органических веществ. Зависимость адсорбционных свойств органических веществ от энергии верхней занятой молекулярной орбитали, количественно характеризуется значением первого потенциала ионизации (I). Данная концепция достаточно эффективно используется уже на протяжении нескольких десятилетий, несмотря на то, что в последнее время все чаще появляются работы, в которых указывается на необходимость более расширенного и детализированного подхода в ее рамках.

Проведенные исследования адсорбции большого количества соединений показали, что на цинке адсорбируются органические вещества, имеющие значения I в диапазоне 7,74 – 7,96 и 9,6 эВ. Представляет интерес с учетом значений первых потенциалов ионизации выявить органические вещества или их комбинацию, которые в сульфатных электролитах цинкования будут образовывать блестящие покрытия.

Изучен процесс электроосаждения цинка из электролита следующего состава (г/л): $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 30, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 50 при температуре 18 – 20°C, pH = 3. Для исследования выбирали органические вещества, I которых находятся в интервале от 8 до 11 эВ. Проведены исследования влияния органических веществ на внешний вид покрытий, а также анализ литературных данных по этому вопросу показал, что блескообразующими добавками в сульфатных электролитах цинкования являются: пиперидин (I=8,74 эВ), п-бензохинон (8,95 эВ), кумарин (8,95 эВ), п - толуолсульфамид (9,00 эВ), пиридин (9,20 эВ), 2,6-дисульфонафталиновая кислота (9,26 эВ), пиперидин-3-уксусная кислота (9,30 эВ), анисовый альдегид (9,31 эВ), 2,7 - дисульфонафталиновая кислота (9,33 эВ), полиакриламид (9,43 эВ), диспергатор НФ-А (9,55 эВ), 2-бутан-1,4-диол (9,77 эВ), фиксатор-Ф (9,50 эВ), 2-метокси-4,6-диметилпиримидин (9,52 эВ), бензальдегид (9,99 эВ), аллиловый спирт (10,16 эВ), глицерин (10,55 эВ). Следует отметить, что эти добавки способствуют образованию блеска покрытий только при совместном присутствии буферизирующих веществ ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_3\text{BO}_3$, аминоксусная кислота).

В электролите цинкования изучена катодная поляризация в электролитах с органическими добавками. Показано, что все добавки приводят к ингибированию процесса электроосаждения цинка, что связано с адсорбцией органических веществ на поверхности электрода. Изучена кинетика процесса электроосаждения цинка с блескообразующими добавками. Установлено, что в зависимости от потенциала электрода кинетика процесса определяется реакцией перехода, гетерогенной химической реакцией, гомогенной химической реакцией, которая при высоких частотах протекает с диффузионным контролем. Показано, что разряд цинка на катоде происходит стадийно.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НЕПОСРЕДСТВЕННОГО СЕРЕБРЕНИЯ ТИТАНА

Матюшин М.А., Ершова Т.В., Юдина Т.Ф.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия, E-mail: yudina@isuct.ru

Существующие технологии нанесения покрытий на титан представляют собой многооперационные схемы. Это связано, прежде всего, с наличием на поверхности титана оксида, препятствующего хорошему сцеплению покрытий с основой. Детали, поступающие на серебрение, предварительно травят и осветляют в растворах концентрированных кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HF) с целью полного удаления окисной пленки. Далее формируют защитную пленку, препятствующую повторному образованию оксида – гидрид или фторид титана, либо подслоя контактно осажденного металла. Затем, в большинстве случаев, осаждают никель, медь и только потом проводят серебрение. Коррозия в жестких условиях эксплуатации при нарушении сплошности может привести к отслоению всего покрытия за счет растворения подслоя металла, имеющего более электроотрицательный потенциал.

С целью исключения использования растворов концентрированных кислот при подготовке поверхности титана был разработан состав, который предполагает не полное удаление поверхностного оксида TiO_2 и замену на пленку иного состава, а лишь его разрыхление с помощью травильного агента и внедрение в образующиеся поры сильного восстановителя. Наличие восстановителя на поверхности титана, модифицированного указанным способом, подтверждено качественными и количественными методами. Оптимизированы состав и режим использования раствора подготовки титана, обеспечивающие получение в последующем качественных серебряных покрытий, выдерживающих испытания на прочность сцепления в соответствии с требованиями ГОСТ 9.302-88.

С помощью метода электрохимического моделирования подтверждены преимущества разработанного способа модифицирования титана перед традиционными способами.

Показана эффективность использования разработанного раствора подготовки не только перед непосредственным химическим и электрохимическим серебрением, но и перед непосредственным меднением.

Выбор раствора для химического серебрения титана был сделан на основании исследований закономерностей процесса осаждения серебра в трех растворах – двух аммиакатных с восстановителями Co(II) и сегнетовой солью соответственно и триэтаноламиновом с восстановителем формалином. Выявлена перспективность использования последнего раствора, а введение в этот раствор дополнительного восстановителя способствует увеличению скорости серебрения титана до 1,5 мкм/час.

Показана возможность применения непосредственного электроосаждения серебра на модифицированную разработанным составом поверхность титана. Для этой цели использовали железистосинеродистый электролит с предварительно оптимизированным режимом нанесения покрытия.

Проведенные исследования позволили разработать малооперационные технологии непосредственного химического и электрохимического серебрения титана без использования растворов концентрированных кислот, включающие операции обезжиривания, модифицирования поверхности в разработанном растворе и нанесение серебра химическим или электрохимическим способами. Технологические схемы прошли лабораторную и производственную апробацию на изделиях радиотехнического назначения из титановых сплавов.

ВЕКТОРНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ТРАЕКТОРИИ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦЫ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Миленина Е.С., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru

При действии полей различной природы на разряжающуюся частицу необходимо оценить траекторию её перемещения в межэлектронном пространстве электролизера, а точнее непосредственно в зоне реакции. Это позволит нам, с достаточной степенью достоверности, определить место действия элементарного акта разряда (окисление и восстановление) частицы.

В общем случае исследователей в большей мере интересует поведение частицы в зоне реакции или на малом удалении от неё. Если принять, что направление движения частицы определяет направление вектора, то его величину определяет путь перемещения частицы. Иными словами, за определенный промежуток времени частица под действием различных факторов должна переместиться в пространстве в определенном направлении на определенное расстояние.

Например, выражение (1) представляет собой суммарный вектор перемещения частиц под действием полей различной природы:

$$\vec{V}_{\Sigma} = \vec{V}_{\text{мигр}} + \vec{V}_{\text{тп}} + \vec{V}_{\text{мп}} + \vec{V}_{\text{с}} + \vec{V}_{\text{узп}} + \vec{V}_{\text{кп}} \quad (1)$$

где $\vec{V}_{\Sigma}$ - суммарный вектор перемещения частиц, $\vec{V}_{\text{мигр}}$ - вектор миграции перемещения частицы по линии тока в направлении электрода, $\vec{V}_{\text{тп}}$ - вектор термодиффузии тока как правило направлен встречно вектору миграции (за исключением реакций эндотермического типа на электроде), $\vec{V}_{\text{мп}}$ - вектор характеризует перемещение частицы за счет механического воздействия (проток электролита или качание штанги), $\vec{V}_{\text{с}}$ - вектор обусловлен стремление более «тяжелых» молекул перемещаться в холодные области пространства, более «легких» в горячие, $\vec{V}_{\text{узп}}$ - вектор продольной составляющей узлового поля, $\vec{V}_{\text{кп}}$ - вектор концентрационного поля.

Под действием ультразвукового поля возникает продольная ультразвуковая волна и под ее воздействием частицы могут перемещаться в электролите со значительными скоростями, но в режиме кавитации становится возможным перемещение частиц за счет бародиффузии и оценить этот фактор представляется весьма сложной задачей.

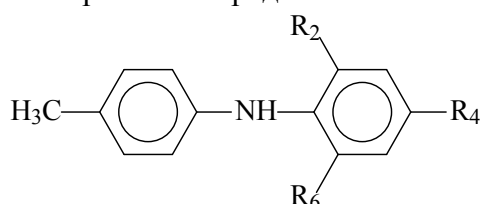
Что же касается вектора концентрационного поля, то в области катода он имеет согласованное направление с вектором миграции, а в области анода – противоположное.

Таким образом, предлагаемый метод позволяет оценить распределение разрешающих частиц у поверхности электрода и определяет возможность разряда ионов с образованием новой фазы. Справедливости ради, следует отметить, что в зоне реакции, на процессы накладываются некоторые ограничения, связанные с резким изменением вязкости при катодного слоя, изменением коэффициента жидкости в слоях и т.д. вместе с тем, метод дает реальную оценку для определения вероятности плотности нахождения частиц в любой точке поверхности электрода.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОКОМПЛЕКСОВ НИТРОАРИЛЬНОГО ТИПА В РАСТВОРЕ И ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Моисеева А.А., Михалёв О.В., Тарасевич Б.Н., Ильина И.Г., Белоглазкина Е.К.
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
mov@org.chem.msu.ru, moiseeva@org.chem.msu.ru

Получена и исследована серия соединений нитроарильного ряда, относящихся к типу автокомплексов (АК). Различными физико-химическими методами в твердой фазе (РСА, твердофазные ИК и электрохимия) показана возможность проявления полиморфизма в их ряду и реализации как внутри-, так и межмолекулярного переноса заряда. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что основным фактором, определяющим образование того или иного полиморфа является различное, порой достаточно сложное, сочетание внутри- и межмолекулярных водородных связей в совокупности с внутри- и межмолекулярным переносом заряда.



1. $R_2 = R_4 = R_6 = \text{NO}_2$
2. $R_2 = R_4 = \text{NO}_2$; $R_6 = \text{H}$
3. $R_2 = R_6 = \text{H}$; $R_4 = \text{NO}_2$
4. $R_4 = R_6 = \text{H}$; $R_2 = \text{NO}_2$

В растворе нитрогруппы могут быть копланарны плоскости бензольного кольца. НСМО расположена на тринитроарильном фрагменте, поэтому образуемому при восстановлении анион-радикалу соответствует один пик на кривых ЦВА. Для иммобилизованных на стеклоглеродном электроде частиц тринитропроизводного или для его застеклованного раствора в ацетонитриле при -40°C данный пик расщепляется на три пика при близких потенциалах (для динитропроизводного – на два пика). Вероятно, это соответствует переносу электрона на три близких по энергии НСМО. В кристаллах, по данным РСА, ни одна из нитрогрупп не лежит в плоскости бензольного кольца, что приводит к значительной локализации неспаренного электрона в анион-радикале на нитрогруппе. В случае моонитропроизводного на ЦВА имеется один пик как в растворе, так и в твердой фазе.

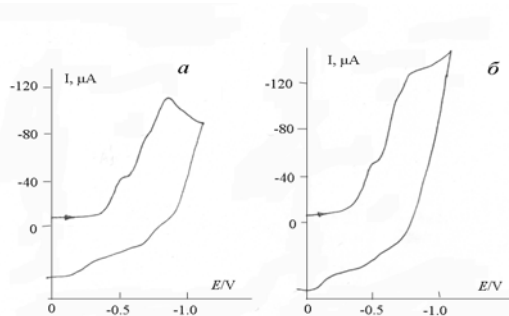


Рис. 1. Вольтамперограммы АК тринитроарильного ряда в твердой фазе: (а) и (б) для различных полиморфных модификаций.

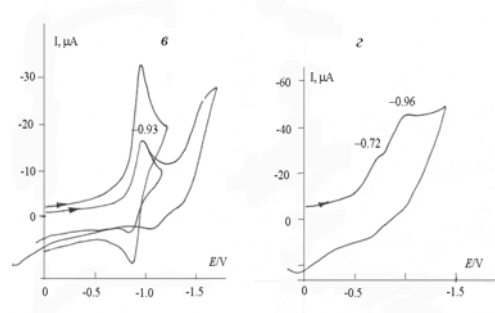


Рис. 2. Вольтамперограммы АК динитроарильного ряда в растворе (в) и в твердой фазе (г).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 11-03-01165 и № 11-03-00220.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АВТОКОМПЛЕКСОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПИРИДИНА И ХИНОЛИНА

Тюрин В.Ю., Михалёв О.В., Ильина И.Г., Долганов А.В., Чжан Цзинвей, Милаева Е.Р.

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

mov@org.chem.msu.ru, tyurin@org.chem.msu.ru

Органические молекулы на основе донорно-акцепторных хромофоров с сильным электронным сопряжением между донорным и акцепторным фрагментами (так называемые автокомплексы) вызывают заметный интерес как хромофоры для нелинейной оптики и могут представлять собой подходящие исходные лиганды при построении супрамолекулярных металлокомплексных систем, в которых реализуется возможность внутримолекулярного переноса заряда [1]. Были синтезированы лиганды **1-3**, имеющие акцепторный фрагмент динитробензамидного типа, а в качестве донорного компонента – фрагменты N-содержащих гетероциклических соединений. Металлокомплексы Co(II) и Ni(II) состава $ML_2(NO_3)_2(H_2O)_2$ получены на основе лигандов **1-2** с донорными или 4-пиридил- или 5-хинолил-фрагментами [2].

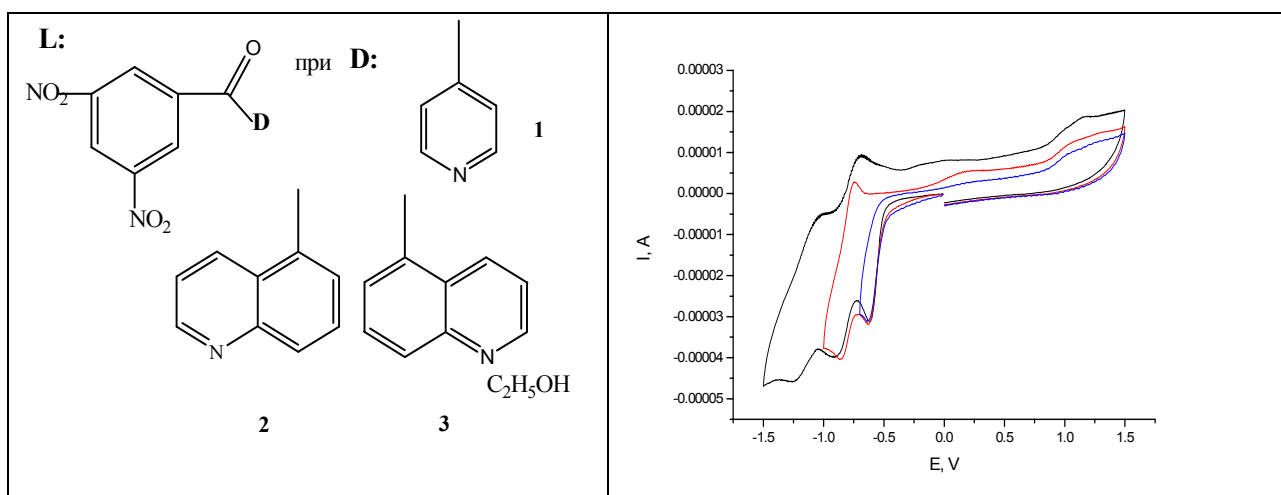


Рис. Структуры лигандов **1-3** и вольтамперограммы соединения **1** в CH₃CN (1·10⁻³ M, Bu₄NBF₄, vs. Ag/AgCl).

Электрохимическое поведение лигандов и металлокомплексов на их основе было изучено в ацетонитриле. На вольтамперограммах в катодной области потенциалов наблюдаются контролируемые диффузией обратимые и необратимые волны, соответствующие восстановлению нитрогрупп до соответствующих анион-радикалов и восстановлению гетероциклической части лиганда. Предложены схемы окисления данных соединений, объясняющие вид ЦВА. Значения потенциалов восстановления указывают на то, что молекула спирта в соединении **3** играет роль акцептора электронной плотности.

1. Innocenzi P., Lebeau B. // J.Mater.Chem. 2005. V.15. P.3821.
2. Ильина И.Г., Михалев О.В. // ЖОрХ. 2011, в печати.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 09-03-00743 и 11-03-01165.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ МИКРОДОБАВОК РЗМ В СВАРНЫХ ШВАХ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ КОНСТРУКЦИЙ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Нестеренко С.В., Мураева О.А.

Харьковская национальная академия городского хозяйства,
Харьков, Украина

Разрушение оборудования и коммуникаций, эксплуатируемых в агрессивных химических средах, происходит вследствие избирательной коррозии металла сварных швов, причем коррозионная стойкость наплавленного хромоникельмолибденового металла зависит от химического и фазового состава металла шва. Целью данной работы было определение оптимального содержания химических элементов и РЗМ в наплавленном металле и изучение влияния их на микроструктуру металла и размер аустенитного зерна (d_3), а также исследование коррозионной стойкости ($1/K$) металла наплавов.

Исследованию подвергали металл наплавов из стали 10X17H13M2, выполненных на пластинах толщиной 25 мм многослойным способом электродами диаметром 4 мм на режимах: ток – 140 – 160 А, напряжение – 26 В. В качестве микролегирующих добавок использовали иттрий, оксиды иттрия, фторид иттрия, а также иттрий - кремниевую лигатуру, которые вводили в металл через покрытие электрода. Методика эксперимента включала получение опытных наплавов, имеющих различное содержание легирующих элементов (С, Cr, Ni, Mo, Y). Средний размер зерна аустенита определяли по методу секущих, исходя из результатов металлографических исследований темплетов. Остаточное содержание иттрия в металле определяли рентгеноспектральным способом. Коррозионные гравиметрические испытания образцов проводили в 1М растворе H_2SO_4 при термостатировании ($T=60^\circ C$).

Оптимизацию химического состава наплавленного металла проводили методом математического моделирования. Анализировались зависимости $K = f(Y, C, Cr, Ni, Mo)$ и $d_3 = f(Y, C, Cr, Ni, Mo)$ с целью получения, которых был использован ротатабельный центральный композиционный план эксперимента для пяти факторов. Анализ данных выполнен на ПЭВМ с помощью пакета STATISTICA. Данные варьировались на трех основных уровнях (+1, -1, 0) и двух дополнительных (+2, -2).

Результаты анализа показали, что изменение содержания иттрия (Y) и легирующих элементов в заданных пределах достаточно сильно (статистически значимо) влияют на коррозионную стойкость металла – $1/K$. Однофакторным экспериментом показано, что для достижения высокой коррозионной стойкости сварного шва необходимо содержание иттрия в металле в количестве 0,0025-0,0030 % мас. При такой концентрации иттрия в металле достигается максимальное измельчение зерна, размельчение дендритных образований, очищение пограничных участков зерен.

Таким образом, в результате проведенных исследований построены модели для анализа зависимости скорость коррозии (K) и размера зерна аустенита (d_3) от легирующих элементов, в том числе и иттрия. Сварные швы, микролегированные иттрием в оптимальных количествах (содержание 0,0025-0,0030 % мас.), обладают повышенной коррозионной стойкостью в химически активных средах против общей и питтинговой коррозии.

МОДИФИКАЦИЯ СВАРНЫХ ШВОВ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (РЗМ)

Нестеренко С.В., О.А. Мураева

Харьковская национальная академия городского хозяйства,
Харьков, Украина

Изучено влияние РЗМ на электрохимическое и коррозионное поведение наплавленного аустенитного металла в растворах H_2SO_4 . Электрохимическими и гравиметрическими измерениями коррозионной стойкости наплавленного металла составов 12X18H10T, 07X19H11M3, 10X20H9Г6 установлено, что введение в сварочный электрод металлического иттрия, оксида иттрия, фторида иттрия, равно как и иттрийкремниевой лигатуры, увеличивает коррозионную стойкость наплавленного металла в агрессивных химических средах в 2-4 раза. Показано, что при комплексном микролегировании иттрием и церием, происходит более значительное торможение коррозионных процессов. При оптимальном микролегировании сварного шва (остаточное содержание в металле иттрия 0,0025 - 0,0035% масс.) достигается максимальное дробление структурных составляющих сварного шва, а также максимум коррозионной стойкости. Отмечено увеличение защитного действия РЗМ при повышении температуры.

Показано, что РЗМ, модифицируя структуру, обеспечивают образование на межфазной поверхности металла защитных пассивных пленок, содержащих значительные количества соединений иттрия, церия и хрома, которые тормозят протекание анодных и катодных реакций.

Впервые предложена схема влияния РЗМ на процессы возникновения межкристаллитной коррозии (МКК) наплавленного металла. Торможение диффузионных процессов перемещения углерода при образовании карбидов хрома в металле при температурах 600-800°C, а также при более благоприятном распределении неметаллических включений уменьшает склонность металла к МКК. Построена диаграмма склонности металла 07X19H11M3 к МКК от времени провоцирующего отжига.

В работе показано, что микролегирование иттрием сварных аустенитных швов, снижает диффузионную подвижность атомов водорода, по-видимому, за счет связывания их с РЗМ в химические соединения. Снижение коэффициента диффузии водорода в значительной степени затрудняет водородопоглощение. Торможение скорости сопряженной реакции восстановления ионов водорода, из-за увеличения перенапряжения выделения на поверхности микролегированного металла, ведет к торможению суммарной коррозии сварных соединений.

Установлено, что сварные швы, микролегированные РЗМ, обладают в 3-4 раза большей коррозионной стойкостью в кислых сернокислых средах по сравнению со сварными швами, полученными с помощью электродов НЖ-13, ЭА-400/10у. Разработанные электроды внедрены в практику ремонтных работ в сульфатных отделениях и цехах по получению роданистых солей коксохимических заводов.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, СВИНЦА И ЦИНКА С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГОЛЬНО-ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Мусабекова А.А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан, musabekova1951@mail.ru

Электроаналитические методы позволяют успешно решать задачи аналитического контроля технологических процессов, окружающей среды, биологических объектов и многих промышленных материалов. Снижение пределов обнаружения металлов и органических соединений достигается путем их предварительного электрохимического концентрирования на поверхности электрода и последующего электровосстановления или электроокисления [1]. Предварительное концентрирование может осуществляться и за счет взаимодействия определяемого компонента с материалом электрода с образованием малорастворимых веществ, которые затем подвергаются электрохимическому растворению.

Развитие электроаналитических методов связано с применением в качестве индикаторного различного типа электродов. В электроанализе все большее применение находят модифицированные угольно-пастовые электроды [2]. Это связано с тем, что используя различные модификанты, введенные в угольную пасту, можно обеспечить одновременно концентрирование, селективное определение, понизить нижний предел обнаружения определяемого вещества и провести его идентификацию.

В данном сообщении представлены результаты исследования вольтамперометрического поведения меди (II), свинца (II) и цинка (II) на угольно-пастовом электроде, модифицированном катионо-обменной смолой, в кислой и нейтральной средах. Концентрирование осуществлялось за счет ионного обмена, без наложения потенциала. Угольно-пастовой электрод готовили на основе смеси катионита с порошком графита и связующей жидкости α -бромнафталин, затем снимали его вольтамперные характеристики. Получены вольтамперограммы с катодным током и анодным пиком. Катодный ток отражает процесс электровосстановления сорбированных ионов меди (II), свинца (II) и цинка (II) до металлического, а анодный ток обусловлен процессом электроокисления последних до их ионов. Изучена зависимость величины анодного пика и потенциала от концентрации определяемого компонента в растворе, времени сорбционного накопления, соотношения угля и катионита в пасте. Определены оптимальные условия получения аналитического сигнала для меди (II), свинца (II) и цинка (II).

Исследовано вольтамперометрическое поведение этих ионов на ионитовом угольно-пастовом электроде при их совместном присутствии, а также в присутствии в растворе ионов кадмия (II) при одних и тех же условиях адсорбции и снятия вольтамперограмм. Показана возможность применения угольно-пастового электрода, модифицированного ионообменной смолой для количественного определения вышеуказанных ионов в пределах концентраций $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

1. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. // М.: Химия. 1988. С.51-65, 65-126.
2. Мусабекова А.А., Захаров В.А. // Вестник КазГУ, сер. Химическая. №3(15). Алматы. 1999. С.139-142.

ВЛИЯНИЕ МЕДИ, МОЛИБДЕНА И ЖЕЛЕЗА НА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВАНАДИЯ (V) НА МОДИФИЦИРОВАННОМ УГОЛЬНО-ПАСТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Мусабекова А.А., Абилова М.У., Шалдыбаева А.М.
Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан
abilovs51@mail.ru

В представленном сообщении приведены данные по влиянию примесей меди (II), молибдена (VI), железа (II) на вольтамперометрическое определение ванадия (V) с помощью модифицированного катионитом КУ-1 угольно-пастовом электроде (ИУПЭ). В качестве фонового электролита использовали 9 М серную кислоту, концентрацию ванадат-иона поддерживали постоянной и равной $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, соотношение угля к катиониту КУ-1 в составе электрода было равным 1:4, соотношение примесей исследованных металлов к ванадию: 1:0,1; 1:0,5; 1:1; 1:2 и 1:3; время адсорбции – 10 мин. Вольтамперограммы получены с использованием трехэлектродной ячейки на потенциостате-гальваностате ИРС-ProM. Эксперимент проводился следующим образом: ИУПЭ помещали в раствор ванадия (V), содержащий определенные количества ионов меди, молибдена или железа, выдерживали 10 мин без наложения потенциала, а затем регистрировали вольтамперные кривые при наложении потенциала.

Ванадий (V) на фоне 9 М серной кислоты дает катодный пик, позволяющий его аналитическое определение при потенциале +0,21 В (ХСЭ), природа которого обусловлена электровосстановлением адсорбированного катионитом ванадия (V) до ванадия (IV). Оптимальные условия получения аналитического сигнала для нижнего предела $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л были описаны в [1]. Установлено, что при данной концентрации серной кислоты инертный аквакомплекс – ванадат $(VO_2(H_2O)_4)^+$ - переходит в лабильный сульфатный комплекс $(VO_2SO_4)^-$, который восстанавливается легче, чем аквакомплекс. Предварительное исследование вольтамперометрического поведения меди, молибдена и железа на ИУПЭ, проведенное при оптимальных условиях определения ванадия (V), показало, что пик меди (II) регистрируется при потенциале +0,16 В, молибдена (VI) – при потенциале +0,15 В, а железа (II) – при +0,18 В. Поэтому можно предположить, что данные ионы металлов могут мешать определению ванадия. Исследования показали, что при совместном присутствии ванадия и каждой отдельной примеси на вольтамперограммах присутствуют два налагающихся пика. С увеличением содержания примеси высота катодного пика ванадия при потенциале +0,21 В остается постоянной, а высота пика примеси увеличивается, что приводит к слиянию пиков, и при соотношениях 1:2 и 1:3 остается только один широкий пик, высота которого соответствует содержанию добавленных ионов металлов. Следовательно, ионы меди(II), молибдена (VI) и железа (II) не мешают определению ванадия (V) на модифицированном катионитом КУ-1 ИУПЭ методом вольтамперометрии с накоплением в растворе серной кислоты лишь при малых соотношениях компонентов (1:0,1; 1:0,5; 1:1; 1:2 и 1:3).

1. Мусабекова А.А., Захаров В.А. // Вестник КазГУ, серия химическая. 1999. №3 (15). С. 139-142.

ТЕРМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ И ЛОКАЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ГИДРОКАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ С ДОБАВКАМИ ГАЛОГЕНИД-ИОНОВ

Нафикова Н.Г., Калужина С.А.¹

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж, Россия

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: kaluzhina@vmail.ru

Изменение термического режима на фазовой границе оказывает влияние на процесс локальной активации поверхности металла [1,2]. В связи с этим, предметом настоящего исследования явилось изучение закономерностей локального растворения железа в гидрокарбонатно-галогенидных электролитах в различных термических условиях.

Эксперименты осуществлялись на установке с вращающимся дисковым теплопередающим электродом контактного нагрева [1] из железа-армко (скорость вращения электрода 350 об/мин) при температурах поверхности диска $t_f = 20^0$ и 80^0 С. Сравнительные данные были получены на термодинамическом с раствором электроде (ТРЭ) и теплопередающем электроде (ТПЭ) (величина положительного теплового потока (ПТП) $Q = 21,6 \times 10^4$ Вт/м² при $t_f = 80^0$ С) в гидрокарбонатных растворах, содержащих хлорид- и бромид-ионы, с использованием комплекса электрохимических методов. Состояние поверхности электрода до и после опыта контролировали микроскопически.

Установлено, что в изученных гидрокарбонатно-галогенидных средах металл подвергается локальной активации (ЛА) при всех термических режимах в области потенциалов – (0,47-1,24) В (н.в.э.). При этом потенциал ЛА: а) облагораживается с ростом температуры поверхности ТРЭ и ТПЭ, что свидетельствует о снижении опасности локального растворения железа; б) линейно зависит от концентрации активирующих ионов, что характерно для адсорбционного механизма процесса локального растворения железа [3].

Рассчитанные на основе экспериментальных данных значения кажущихся кинетических порядков реакции применительно к области ЛА в гидрокарбонатно-хлоридных и гидрокарбонатно-бромидных средах позволяют заключить, что контролирующей процесс инициирования питтингов при $t_f = 20^0$ С является стадия образования промежуточного комплекса с агрессивными ионами ($n_{Hal^-} = 1$). При $t_f = 80^0$ С на ТРЭ происходит смена лимитирующей стадии с ассоциативной на диссоциативную ($n_{Hal^-} = 0$). Поведение ТПЭ с $t_f = 80^0$ С в гидрокарбонатно-бромидных растворах подобно низкотемпературному электроду, а в гидрокарбонатно-хлоридных, напротив, ТРЭ с $t_f = 80^0$ С. Следовательно, природа контролирующей стадии инициирования питтингов в гидрокарбонатно-бромидных средах однозначно определяется температурой электролита, тогда как в системах с добавкой хлорид-ионов – температурой поверхности металла.

1. Калужина С.А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. - Воронеж: Издательство Воронежского университета, 1988. – 192 с.
2. Пахомов В.С. Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: 1984. Т. 10. С. 77-124.
3. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. - Л.: Химия, 1989. - 390с.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФИНИШНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СУВЕНИРНОГО ИЗДЕЛИЯ

Рязанцева О.Ю., Донцов М.Г., Невский О.И.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
Россия
ket712@isuct.ru

Литье по выплавляемым моделям является одним из традиционных, хорошо изученных и надежных способов получения изделий сувенирной группы. Основными материалами здесь являются латуни, бронзы, сплавы серебра. При литье сложнопрофильных изделий, особенно сравнительно большого веса и размеров (100 и более грамм), на первых образцах часто имеют место микро- и макродефекты поверхности, недопустимые для дальнейшего прототипирования – риски, поры, неровности и т.п. причем на значительной площади изделия. Учитывая, что качество поверхности модели, предназначенной для серийного воспроизведения изделия, должно быть безупречным, ее финишная обработка становится важным завершающим этапом работы в целом.

Проведенный нами комплекс работ по обработке поверхности создаваемого сувенирного изделия из латуни ЛС-59 включал следующую комбинацию технологии: химическое полирование латуни – нанесения слоев меди с промежуточной чисткой – химическое полирование меди – серебрение – золочение.

Отличительной особенностью данного технологического цикла является использование разработанного в ИГХТУ раствора химического полирования меди и ее сплавов не только для удаления поверхностных дефектов, но и их “проявления” непосредственно после литья. Таким образом, удалось выявить скрытые дефекты и правильно оценить последующие действия, направленные на улучшение качества поверхности.

Промежуточная зачистка омедненной поверхности позволила последовательно осуществить ее выравнивание и устранить крупные поры, обеспечив, таким образом, необходимые условия получения качественного слоя серебра и золота (Рис. 1).



а)



б)

Рис. 1. Качество поверхности до (а) и после (б) проведения технологического цикла обработки поверхности.

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В УСЛОВИЯХ РАСТВОРНОЙ АСИММЕТРИИ ДИФФУЗИОННОГО ПОЛЯ

Немов В.А., Калиновский И.А.

Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия

e-mail: vnemo62@yandex.ru

В настоящей работе поставлена и решена специальная краевая задача диффузионного массопереноса из тонкого слоя раствора в толстый слой электрода (растворная асимметрия) при наложении постоянного потенциала. Получены уравнения для концентраций окисленной и восстановленной форм вещества:

$$C_O(x, t) = C_O^0 + B \frac{C_O^0}{\theta_0'} \sum_{n=0}^{\infty} (-K)^n \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{(2n+1)\ell - x}{2\sqrt{D_O t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{(2n+1)\ell + x}{2\sqrt{D_O t}} \right) \right)$$

$$C_R(x, t) = C_R^0 - BC_R^0 \sum_{n=0}^{\infty} (-K)^n \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{n\ell}{\sqrt{D_O t}} + \frac{x - \ell}{2\sqrt{D_R t}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{(n+1)\ell}{\sqrt{D_O t}} + \frac{x - \ell}{2\sqrt{D_R t}} \right) \right)$$

где: $B = \frac{\theta' - \theta_0'}{1 + \theta'}$, $K = \frac{1 - \theta'}{1 + \theta'}$;

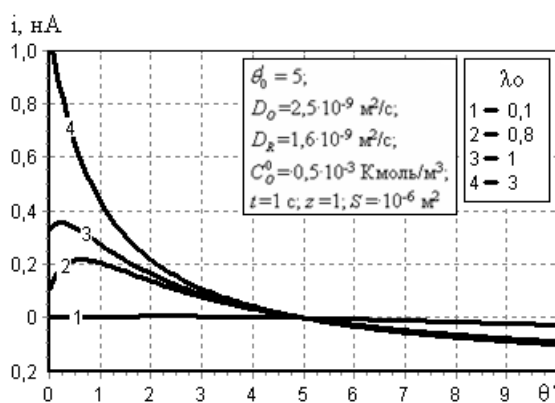
C_O^0, C_R^0 – начальные концентрации веществ О и R, θ', θ_0' – потенциалы поляризации и равновесный, соответственно, в безразмерном виде, D_O, D_R – коэффициенты диффузии веществ О и R, $\operatorname{erfc}(x)$ – специальная функция, ℓ – толщина слоя раствора, t – время. Величина B определяет направление процесса.

Используя приведенные уравнения, получено дополнительное краевое условие (ДКУ)

$$\sqrt{D_O} C_O(\ell, t) + \sqrt{D_R} C_R(\ell, t) = \sqrt{D_O} C_O^0 + \sqrt{D_R} C_R^0 + 2\sqrt{D_R} BC_R^0 \sum_{n=0}^{\infty} (-K)^n \operatorname{erfc} \left((n+1)\ell / \sqrt{D_O t} \right)$$

и уравнение вольтамперной кривой, учитывающее ограниченность и несимметричность диффузионного поля в растворе.

$$i = -zFSB \sqrt{\frac{D_O}{\pi t}} \frac{C_O^0}{\theta_0'} \left(1 - (1+K) \sum_{n=0}^{\infty} (-K)^n \exp \left(-(n+1)^2 \lambda_o^2 \right) \right),$$



где: $\lambda_o = \ell / \sqrt{D_O t}$ – безразмерный параметр,

характеризующий ограниченность диффузионного поля в растворе. В частных случаях из последнего получаются известные из литературы уравнения (Котрела, Делакс, Захарова). Оценка влияния экспериментально значимых параметров на концентрационные профили веществ О и R и величину тока в соответствии с вышеприведенными уравнениями выполнена с помощью оригинальной компьютерной программы. На рисунке показаны зависимости

тока от безразмерного потенциала. Учитывая, что при потенциале поляризации, равном равновесному, соответствующий «бросковый» ток будет равен нулю, предлагается методика определения равновесного потенциала, увязывающая его значение с нулевым значением тока. Действительно при $\theta' = \theta_0' = 5$ величина тока на рисунке равна нулю.

1. Немов В.А. / I Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес. Иваново.2008. Тез. докл. С.68.

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ С ЛИНЕЙНОЙ РАЗВЕРТКОЙ ПОЛЯРИЗУЮЩЕГО ПОТЕНЦИАЛА В УСЛОВИЯХ РАСТВОРНОЙ АСИММЕТРИИ ДИФФУЗИОННОГО ПОЛЯ

Немов В.А., Калиновский И.А.

Тихоокеанский государственный университет,
Хабаровск, Россия, e-mail: vnemo62@yandex.ru

Математическое моделирование обратимых электродных процессов с целью нахождения уравнения вольтамперной кривой связано с постановкой и решением краевой задачи массопереноса электрохимически активного вещества из области существования его окисленной формы (О) в область существования его восстановленной формы (Р) или наоборот. Исследованное нами ранее влияние ограниченности диффузионного поля в фазе электрода на характеристики вольтамперных кривых при потенциостатической поляризации электрода [1] показало существенное влияние ограниченности диффузионного поля в электроде на концентрационные профили веществ О и Р и как следствие на параметры вольтамперных кривых.

Потенциодинамическая вольтамперометрия (ПД ВАМ) с линейной разверткой потенциала - метод, широко используемый в электрохимической исследовательской практике. Для условий полубесконечной линейной диффузии известны уравнения вольтамперных кривых, предложенные Шевчиком и Рэндлсом. Вместе с тем эти уравнения плохо описывают процессы в системах с диффузионными ограничениями в сопряженных диффузионных полях. Нами поставлена и решена краевая задача диффузионного массопереноса из области ограниченного диффузионного поля (раствор) в полубесконечную область (электрод) при одновременной поляризации границы электрод – раствор потенциалом, изменяющимся по линейному закону.

Используя полученное ранее ДКУ несимметричной диффузионной системы [1] нами предложено уравнение вольтамперной кривой при линейной поляризации электрода в случае растворной асимметрии в виде:

$$i = P_{ш}^O C_O^O S \Psi_O,$$

где: $\Psi_O = f(\rho, \rho_{1/2}, \gamma_O)$ – сложная функция, определяющая форму вольтамперной кривой и учитывающая ограниченность диффузионного поля в растворе, $P_{ш}^O$ – параметр Шевчика, C_O^O – начальная концентрация вещества О в растворе, S – площадь электрода, ρ и $\rho_{1/2}$ – потенциалы поляризации и равновесный, соответственно, в безразмерном виде, γ_O – безразмерный параметр, характеризующий ограниченность диффузионного поля в растворе, $\gamma_O = RTD_O / zFw\ell^2$, $\rho = zFwt / RT$, $\rho_{1/2} = zFwt_{1/2} / RT$, $t_{1/2} = (\phi_{1/2} - \phi_P) / w$, ℓ – толщина слоя раствора, w – скорость изменения потенциала, $\phi_{1/2}$ – потенциал полуволны, ϕ_P – равновесный потенциал. Остальные обозначения общепринятые.

Уравнение для тока получено в явном виде. В нем функция $\Psi_O = \Psi_{ш} - \Delta \Psi_{нс}$, где $\Psi_{ш}$ – известная функция Шевчика для полубесконечной диффузии, а $\Delta \Psi_{нс}$ - поправка, учитывающая несимметричность и ограниченность диффузионного поля в растворе. Полученное уравнение описывает как катодные, так и анодные процессы.

Для вычисления зависимости функции Ψ_O от экспериментально значимых параметров системы и процесса разработана оригинальная компьютерная программа, позволившая оценить влияние этих факторов также на потенциал пиков и ширину полупиков. Важным результатом является существенное влияние величины начального (равновесного) потенциала на характеристики вольтамперных кривых.

1. Немов В.А., Калиновский И.А. / III Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес. 2011. Тез. докл. С. 120.

НОВЫЙ ЭФФЕКТ АНОМАЛЬНО ВЫСОКИХ ПОДВИЖНОСТЕЙ H^+ И OH^- ИОНОВ У ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ

Нефедов В.Г., Королянчук Д.Г.

Украинский государственный химико-технологический университет,
Днепропетровск, Украина
E-mail: VNefedov@i.ua

Общеизвестно, что поверхность воды и водных растворов на границе с газом обладает рядом свойств, отличных от таковых в глубине объема. Нами было показано, что к ним относится и электропроводность и подвижность H^+ и OH^- ионов. В слое дистиллированной воды глубиной 1 мм эффективная электропроводность превышает объемную в 16 раз, в растворах серной кислоты, гидроксида натрия и сульфата натрия при электролитическом разложении воды эффективная электропроводность превышает удельную электропроводность в объеме в 1,5-2,5 раза. По мере уменьшения толщины слоя электролита и увеличения влияния поверхности раздела фаз эффективная электропроводность возрастает и в пленках толщиной 70-100 нм превышает объемную в 200-300 раз. Необходимо отметить, что этот эффект наблюдается только у границы газ-жидкость и только при электролитической генерации H^+ и OH^- ионов.

Было предположено, что причиной упомянутого явления является строение поверхности воды, существование на ней упорядоченных структур – гигантских гетерофазных кластеров и туннелирование по ним H^+ и OH^- ионов, выделяющихся при электролизе воды.

Исследование электропроводности в слоях электролитов толщиной 1 мм показало, что при введении в воду ионов приводит к уменьшению прироста электропроводности. Это может быть связано с разрушением или искажением поверхностных структур электрическим полем ионов. Максимальный прирост электропроводности наблюдается не в кислотах или щелочах, а в растворах солей, что мы объяснили независимым переносом сразу H^+ и OH^- ионов без их взаимной нейтрализации. Изучение влияния ионного состава позволило установить, на прирост электропроводности влияет соотношение энтальпий ионов в объеме и на поверхности воды, природа ионов, их способность образовывать водородные связи, величина заряда ионов и их строение. Например, ионы, энтальпия которых меньше энтальпии OH^- ионов, расположенных на поверхности воды, в большей степени вытесняются на поверхность и уменьшают прирост электропроводности. Прирост электропроводности для ионов тетраэдрической структуры в минимальной степени искажающих поверхностную структуру воды, максимален. Для ионов треугольной формы прирост меньше, при прочих равных условиях. Прирост электропроводности увеличивается в ряду $Na^+ > K^+ > Li^+$ в соответствии с величиной энтальпии этих ионов, а не энергией их гидратации. Эффективная электропроводность раствора одновалентного фосфат-ион выше, при прочих равных условиях, чем у трехвалентного.

Исследования температурной зависимости эффективной электропроводности тонких слоев электролита показали, что она носит экстремальный характер: при изменении температуры от 0 до 4-5°C электропроводность тонких слоев увеличивается в 5 – 15 раз, в зависимости от концентрации и природы электролита. При дальнейшем увеличении температуры до 8-9°C происходит резкий спад прироста эффективной электропроводности. Полученные данные указывают на то, что наиболее эффективный перенос зарядов происходит по наиболее плотно упакованной структуре воды, соответствующей 4°C. Расчет энергии активации электропроводности показал, что она достигает 144–162 кДж/моль при образовании упорядоченных структур столько же при их разрушении, что близко в величинам, приведенным в литературе.

СИНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРО- И ФИЗИКОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПАВ НА ВЫДЕЛЕНИЕ ГИДРОАЭРОЗОЛЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИИ НИКЕЛЯ

Рябушкин А.И.¹, Носова О.В.¹, Юрьев А.И.²

¹ГОУ ВПО «Норильский Индустриальный Институт», Норильск, Россия

²Центр инженерного сопровождения производства Заполярного филиала ОАО ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия
mcm@norvuz.ru

Выделение гидроаэрозолей солей тяжелых цветных металлов в процессе их электрохимического получения является одной из важнейших инженерных проблем как с точки зрения повышенного износа оборудования, так и с точки зрения ухудшения условий труда.

Рассмотрен механизм формирования гидроаэрозолей в процессе электролиза никеля и влияние на их выделение, оказываемое анионогенными поверхностно-активными веществами (АПАВ).

Выполнено исследование влияния АПАВ на катодный и анодный процессы электрорафинирования никелевых анодов в сульфат-хлоридном никелевом электролите. Для построения поляризационных кривых использовали некомпенсационный способ измерения потенциала электрода при линейно возрастающей амплитуде импульсного тока. Определены значения чисел переноса, токов обмена и стационарных потенциалов.

С использованием электрохимических ячеек оригинальной конструкции определено влияние АПАВ на скорость выделения водорода, изменение среднего размера пузырьков водорода, образующихся на катоде, и скорость их всплытия в электролите. Исследовано влияние поверхностно-активных веществ различных классов на электропроводность и динамическую вязкость электролита.

На основании полученных экспериментальных данных построены концентрационные и температурные зависимости влияния АПАВ на электро- и физикохимические процессы, протекающие в системе: Никель | Сульфат-хлоридный никелевый электролит | Никель.

В соответствии с современными теоретическими представлениями рассчитаны значения углов смачивания для пузырьков водорода на поверхности никелевых катодов, а также скорости их всплытия в электролите. Определены поправочные коэффициенты для применения существующего математического аппарата к исследованной системе и объяснен их физический смысл. Определены значения критических концентраций мицеллообразования (ККМ) для ряда АПАВ в сульфат-хлоридных никелевых растворах.

Показано, что эффект аэрозолеподавления складывается из нескольких составляющих, находящихся в синергетическом взаимодействии, в том числе:

- ингибирования побочной катодной реакции выделения газообразного водорода;
- уменьшения размера пузырька, образующегося на поверхности катода за счет снижения поверхностного натяжения;
- уменьшение скорости всплытия пузырька;
- размера пузырька и снижения скорости движения его в электролите.

Определена доля каждой из составляющих в суммарном эффекте подавления выделения гидроаэрозолей никеля в воздух рабочей зоны, за счет введения добавок АПАВ в сульфат-хлоридный никелевый электролит.

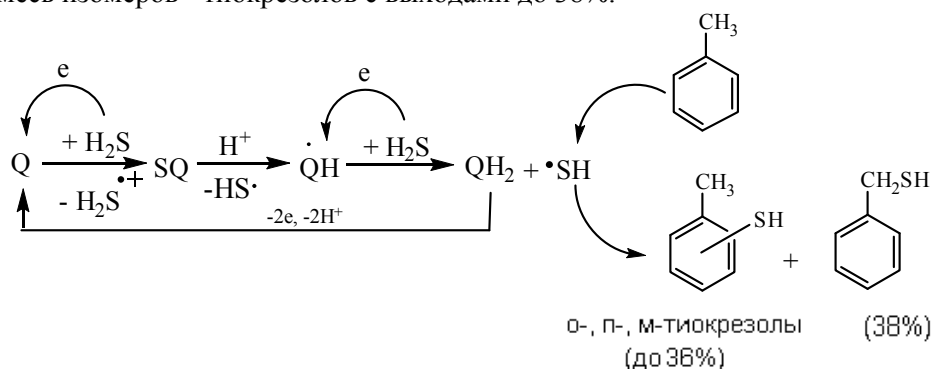
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫМИ О-БЕНЗОХИНОНАМИ

Охлобыстина А.В., Шинкарь Е.В., Охлобыстин А.О., Абдулаева В.Ф.

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
ionradical@gmail.com

Непрямое окисление органических соединений с использованием редокс-окислителей является актуальным направлением в электрохимии, так как позволяет снижать потенциалы окисления реагентов и строить более независимые от электрода маршруты реакций, позволяющие избежать влияния напряженности электрического поля, адсорбции реагента на электроде и т. д. [1]. Важным аспектом данного подхода является то, что редокс-окислитель выступает в роли посредника между электродом и реагентом, с электродом взаимодействует только окислитель, отдавая аноду электрон [2]. Ранее с целью синтеза ароматических серосодержащих соединений были исследованы реакции прямого электрохимического окисления сероводорода в присутствии различных субстратов – толуола, фурана и др. Степень превращения субстратов достигала 85%. Электросинтез проводили при потенциале окисления сероводорода 1,60 В. Так же были изучены реакции химического окисления сероводорода о-бензохинонами, где регенерация окислителя осуществлялась под воздействием кислорода без использования электрического тока.

В настоящей работе для электрохимической активации сероводорода предлагается использовать редокс-катализатор - 3,5-ди-*трет*-бутил-о-бензохинон (**Q**), восстановленная форма которого ($E_{па}=1,2В$) окисляется при потенциале электролиза, регенерируясь при этом до исходной хиноидной структуры. Снижение потенциала окисления сероводорода составляет 0,40 В. В результате электрокаталитической реакции толуола с H_2S в присутствии **Q** образуются смесь изомеров - тиокрезолов с выходами до 38%.



Аналогичные результаты были получены в результате электроактивации сероводорода с фураном в присутствии **Q**, что способствовало увеличению скорости рециклизации с получением тиюфена выходом 59%. Степень превращения фурана составила 100%. Таким образом, использование редокс-катализатора позволяет получать ароматические соединения серы при меньших затратах времени и электричества.

1. Огибин Ю.Н., Элинсон М.Н., Никишин Г.И. // Успехи химии. 2009. Т. 78. №2. С. 99.
2. Будникова Ю.Г., Будников Г.К. // Журнал общей химии. 1995. Т.65. №9. С.1517.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы (ГК № 16.740.11.0594) и гранта РФФИ №09-03-00677а.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ОКСИДНО–КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Беспалова Ж.И., Паненко И.Н., Пятерко И.А.

Южно – Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, Россия
ilyapanenko@mail.ru

Метод микродугового оксидирования (МДО) позволяет формировать на поверхности вентильных металлов и их сплавов оксидные слои, содержащие как оксиды обрабатываемого металла, так и соединения на основе компонентов электролита. Химический состав покрытий (Пк), получаемых методом МДО, определяется природой обрабатываемого металла, параметрами процесса и составом электролита. Варьируя химический состав МДО – покрытий, можно расширить область их функционального применения.

Целью работы являлось исследования возможности повышения износо – и коррозионной стойкости алюминиевого сплава Д16 за счет соосаждения коллоидного графита с МДО – покрытием в процессе его формирования. Для нанесения МДО – покрытий использовали асимметричный импульсный ток с длительностью пачек анодных импульсов 50 мс, катодных 40 мс и паузами между ними 10 мс, соотношение анодных и катодных токов 1,1:0,9. Время оксидирования 30 мин. В электролит, содержащий гидроксид и метасиликат натрия, вводили коллоидный графит из расчета $3,0 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$. Факт соосаждения коллоидного графита с оксидно – керамическим Пк установлен с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Содержание коллоидного графита в Пк составило 10,6 (% масс.). Электронно – микроскопические снимки поверхности Пк также подтвердили вхождение коллоидного графита в состав Пк (рисунок 1).

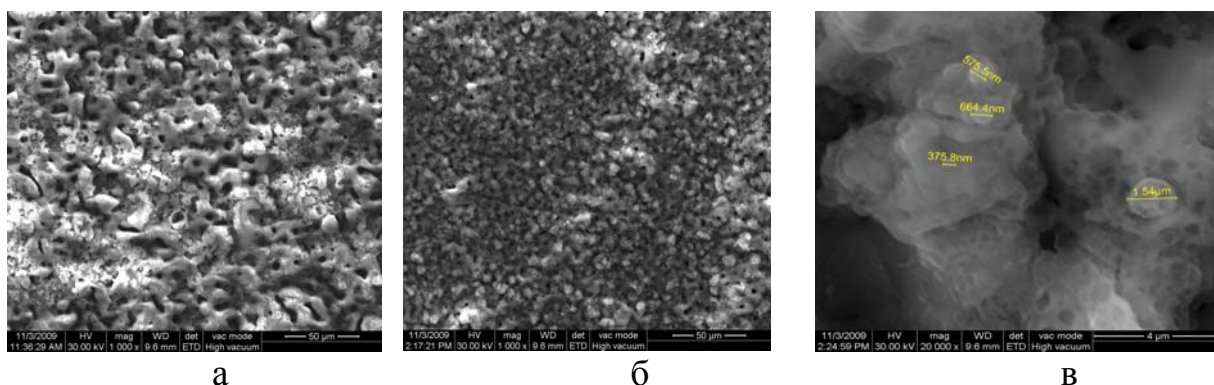


Рис. 1 – Электронно – микроскопические снимки поверхности МДО – покрытий без коллоидного графита (а) и наполненных коллоидным графитом (б, в), при увеличении соответственно $\times 1000$ и $\times 20000$.

Введение в состав электролита коллоидного графита изменяет морфологию поверхности Пк. Коллоидный графит соосаждается с оксидом и концентрируется вокруг каналов пробоев, поэтому на поверхности Пк невидны оплавленных фрагментов и уменьшается его пористость. Защитные свойства и износостойкость Пк увеличились в 3-4 раза по сравнению с МДО – покрытием, в составе которого отсутствует коллоидный графит. Размер частиц, заполняющих поры Пк и его самого, имеют наноразмеры. Следовательно, возникает реальная возможность повышения функциональных свойств Пк.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА МДО – ПОКРЫТИЙ

Беспалова Ж.И., Паненко И.Н.

Южно – Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, Россия, ilyapanenko@mail.ru

Метод микродугового оксидирования (МДО) позволяет получать на поверхности вентильных металлов и их сплавов керамикоподобные оксидные слои различного функционального назначения: износо -, термо - и коррозионностойкие, каталитически активные [1]. Однако наличие сквозной пористости МДО – покрытий требует дополнительной обработки. Поэтому важной технологической операцией является наполнение оксидного покрытия в специальных растворах. Стойкость продуктов наполнения к воздействию агрессивной среды определяется их химическим и фазовым составом, технологией наполнения.

Целью работы было исследовать влияние на защитные свойства алюминиевого сплава Д16 природы наполнителя МДО – покрытий. Для нанесения МДО – покрытий использовали асимметричный импульсный ток с длительностью пачек анодных импульсов 50 мс, катодных 40 мс и паузами между ними 10 мс, соотношение анодных и катодных токов 1,1:0,9. Время оксидирования 30 мин. МДО – процесс проводили в электролите, содержащем гидроксид, метасиликат и тетраборат натрия. Наполнение МДО – покрытий осуществляли при температуре 95-100°C в дистиллированной воде и водных растворах, содержащих, 10,0 г·л⁻¹: перманганат калия, бихромат калия и сульфат никеля. Продолжительность уплотнения 20 - 40 мин. Эффективность наполнения определяли по результатам коррозионных испытаний. Коррозионные испытания были основаны на фиксировании потери массы и изменении внешнего вида покрытий в коррозионной среде, содержащей, г·л⁻¹: хлорид натрия- 50,0; хлорид меди – 0,3; уксусную кислоту до рН равного 3,3-3,5 и в 0.5 М растворе гидроксида натрия. Результаты испытаний приведены на рис. 1.

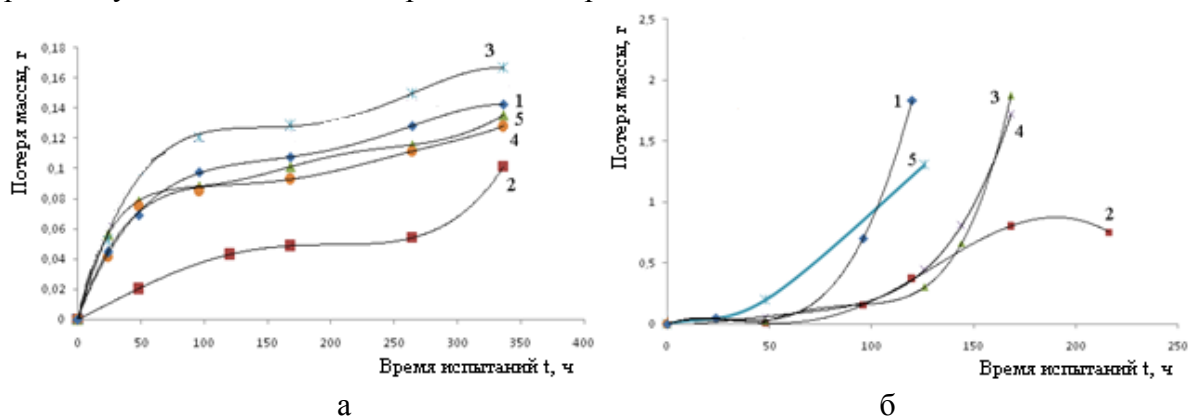


Рис. 1. Зависимость потери массы МДО – покрытий от продолжительности коррозионных испытаний в кислой (а) и щелочной (б) средах при уплотнении в растворах: 1 - перманганата калия; 2 - бихромата калия; 3 - сульфата никеля; 4 - воде; 5 - уплотнение отсутствует.

Как видно из рисунка 1, МДО – покрытия обладают более высокими защитными свойствами в кислой среде. Однако и в кислой, и в щелочной средах наибольший эффект наполнения, состоящий в уменьшении сквозной пористости и увеличении коррозионной стойкости установлен для раствора бихромата калия.

1. Черненко, В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. - Л.: Химия, 1991. – 128 с.

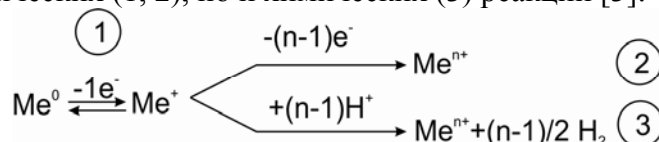
О РОЛИ ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛА НА АНОДЕ

Перелыгин Ю.П., Киреев С.Ю., Лось И.С.

Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

e-mail: pyp@pnzgu.ru

В гальванотехнике и гидроэлектрометаллургии [1, 2], наблюдается случаи превышения массы растворенного металла по сравнению с теоретически рассчитанной по закону Фарадея. Данное обстоятельство объясняется протеканием на поверхности электрода не только электрохимических (1, 2), но и химических (3) реакций [3]:



Представляет определенный как теоретический, так и практический интерес получить математические зависимости выхода по току металла от плотности тока для данного случая.

Если предположить, что стадии (2) и (3) являются лимитирующими, электрохимический механизм растворения металла по стадии (1) и (2) описывается

уравнением электрохимической кинетики $i = zFk e^{\frac{\beta F \varphi}{RT}}$ (где β – кажущийся коэффициент переноса), стадия (3) уравнением $i_x = (z-1)Fk[M^+][H^+]^p$ (где $[M^+]$, $[H^+]$ – концентрации ионов металла и водорода соответственно, p – порядок реакции по ионам водорода), а концентрацию ионов металла $[M^+]$ можно определить из уравнения Нернста $\varphi = \varphi_o + \frac{RT}{F} \ln[M^+]$, учитывая, что $i_x = (BT-1)i$, то несложно получить окончательное уравнение зависимости анодного выхода по току (BT) от плотности тока (i) и концентрации ионов водорода следующего вида $(BT-1) = \frac{\text{const}[H^+]^p}{i^{\frac{\beta-1}{\beta}}}$, которое достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными [1, 2].

1. Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т. Основы гальваностегии. - М.: Metallurgy, 1953. Т. 1. - 624 с.
2. Баймаков Ю.В., Жулин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. - М.: Metallurgy, 1977. – 336 с.
3. Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. - Киев: Наук. Думка, 1989. - 464 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ АЛКАНСУЛЬФИНОВЫХ КИСЛОТ

Поленов Ю.В., Егорова Е.В., Тупицына Е.А.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, pol@isuct.ru

Сфера применения металлизированных углеродных волокон в настоящее время неуклонно расширяется. Они используются при изготовлении тканей специального назначения, для получения экранирующих материалов, электротехнических изделий, в многофункциональных композиционных материалах. Наиболее доступным и удобным способом металлизации является химическая, которая обычно осуществляется путем восстановления металлов из растворов их солей непосредственно на поверхности волокна. Метод имеет самостоятельное значение и, кроме того, может использоваться в качестве вспомогательного для получения электропроводящей подложки на поверхности волокна и дальнейшего электрохимического осаждения металлов.

При химической металлизации в качестве восстановителей обычно используют гипофосфит натрия и боргидрид, при этом качественные характеристики покрытия регулируют за счет применения различных способов предварительной подготовки поверхности волокна, а также состава и режимов работы ванны металлизации. Одним из недостатков использования указанных восстановителей является то, что в образующиеся поверхностные фазы включаются фосфор или бор. Поэтому получение металлического покрытия с однородным химическим составом представляется актуальным.

В настоящей работе эта задача решена путем использования производных алкансульфиновых кислот: гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевины. Разработаны способы получения никелевого покрытия на углеродном волокне из карбонизированной вискозы, установлены состав ванн металлизации, температурный и временной режимы. Процесс получения покрытия включает стадии предварительной подготовки (активации) исходного волокна, металлизации, промывки и сушки.

Качественные и количественные характеристики образующегося никелевого покрытия исследованы с применением методов элементного анализа, дифракции рентгеновского излучения, сканирующей атомно-силовой микроскопии, совмещенного термогравиметрического, дифференциального термического анализов и ИК-спектроскопии газовой фазы. Установлено, что процесс активации приводит к созданию более упорядоченной структуры поверхностных фаз. Обнаружен рентгеноаморфный характер фазы никеля, что определяет высокую прочность сцепления металла с углеродным волокном. Показано, что получаемое покрытие неравномерно по толщине и имеет островковый характер. Оценена толщина фазы металла, которая составляет 0,4 - 0,8 мкм.

Испытания механических свойств волокон показали, что удельная прочность металлизированных волокон значительно повышается по сравнению с исходным углеродным волокном при небольшом повышении их эластичности. Повышается также химическая стойкость волокон после металлизации к действию щелочных агентов и окислителя.

Авторы выражают признательность д.т.н., проф. Смирнову Н.Н. и к.х.н., ст. преподавателю Дунаеву А.В. за помощь при проведении экспериментальных исследований.

Работа выполнена в лаборатории кинетики жидкофазных редокс-реакций Института термодинамики и кинетики химических процессов при ИГХТУ.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ НА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МНОГОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Гоц А.Е., Россошанский А.В., Попова С.С.

Энгельсский технологический институт (филиал) ГОУ ВПО Саратовского государственного
технического университета

Энгельс, Саратовской области, Россия

E-mail: tep@techn.sstu.ru

Несмотря на большое количество работ по электроосаждению сплавов молибдена, механизм электровосстановления молибдена, как и механизм электрохимического соосаждения его с кобальтом, никелем и другими металлами остается невыясненным. До сих пор нет единого мнения о самой возможности электровыделения металлического молибдена из водных растворов.

Целью настоящей работы было исследование электрохимического поведения меди и алюминия в растворах молибдата натрия (0,1 моль/л). Поляризацию осуществляли в области потенциалов от -0,1 до -2,5 В относительно ХСЭ сравнения. При $E = -0,2$ В плотность тока на Cu электроде скачком изменяется от $\sim 1,3$ в анодной области до $\sim 1,1$ мА/см² в катодной области и спустя 10с процесс стабилизируется в анодной области: плотность тока сохраняется в течение всего опыта (30 мин) практически постоянной и лежит в пределах 0,05-0,10 мА/см². Смещение потенциала E_k в отрицательную сторону сопровождается значительным возрастанием тока:

$E_k, \text{В}$	-0,3	-0,4	-0,5	-0,6	-0,7	-0,8	-0,9	-1,5	-1,6	-1,7
$i_{t \rightarrow 0}, \text{мА/см}^2$	0,16	0,22	0,275	1,18	2,22	2,22	2,28	9,0	12,1	8,2
$i_{\text{стац}}, \text{мА/см}^2$	0,022	0,02	0,095	0,075	0,15	0,09	0,21	7,8	9,4	6,0

Кривые i, t линеаризируются в координатах $\lg(i/t), t^2$. Это указывает на двумерный механизм зародышеобразования, и послойное наращивание продукта реакции на электроде. При таком механизме процесс электрохимического наноструктурирования обуславливает электрокаталитические свойства поверхности по отношению к реакции выделения водорода. В области высоких отрицательных потенциалов величины $i_{t \rightarrow 0}$ и $i_{\text{стац}}$ проходят через максимум при $E_k = -1,6$ В. Для области потенциалов от -0,1 до -1,0 В величина $i_{t \rightarrow 0}$ стремится к предельному значению $(2,25 \pm 0,03)$ мА/см², а $i_{\text{стац}}$ является периодической (колебательной) функцией потенциала, что может быть связано с переменной валентностью меди и молибдена. Отрицательнее -1В потенциодинамическая кривая Cu/MoO₄²⁻-электрода в режиме скорости развертки 80мВ/с имеет линейный ход: $(\Delta E / \Delta i) \cong 23,5$ Ом·см². С позиции теории молекулярного трения такая величина поляризационного сопротивления говорит о высокой подвижности элементов кристаллической решетки и соответственно диффузии продуктов разряда молекул воды – атомов водорода – вглубь электрода. В области от -0,1 до 1,0 В $(\Delta E / \Delta i) \approx 350$ Ом·см² это может быть связано с разупорядоченностью кристаллических зародышей образующейся фазы.

Сравнение кинетических кривых на Cu и Al в 0,1 М растворе Na₂MoO₄ показывает, что значение $i_{\text{стац}}$ (Al) постепенно снижается до 0 к моменту $t = 1800$ с при -0,8 В. Скорость снижения плотности тока резко уменьшается: уже через 2-3 с после включения поляризации $i \approx 0,004$ мА/см². При смещении потенциала до $E_{\text{Al}} = -0,6$ В плотность тока на Al в момент включения возрастает в 3 раза, а $i = 0$ устанавливается при $t = 900$ с. Таким образом, природа материала электрода оказывает сильное влияние на скорость электрохимического превращения молибдат-ионов.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ НА МАТРИЧНОМ Al(Cd)-ЭЛЕКТРОДЕ

Бочаров Р.С., Попова С.С.

Энгельсский технологический институт (филиал) ГОУ ВПО Саратовского государственного
технического университета
Энгельс, Саратовской области, Россия
E-mail: tep@techn.sstu.ru

Легирующие добавки могут существенно влиять на макро- и микроструктуру исходного металла (алюминия). В этом плане большой интерес представляют дисперсоидообразующие элементы. Количество дисперсоидов, их плотность, однородность распределения, размеры, форма и структура влияют на состояние межзеренных границ сплавов и определяют уровень и анизотропию их механических свойств, их коррозионную стойкость. Попытки выяснить, какие факторы влияют на изменение энергии дефектов упаковки при легировании пока не получили должной интерпретации.

Целью настоящей работы было исследовать особенности процесса электровыделения кальция в Al(Cd)-электрод в зависимости от условий предварительного модифицирования поверхности Al-электрода в 0,25 М Cd(NO₃)₂ в воде и в диметилформамиде (ДМФ) при потенциалах от -1,2 до -2,0 В (относительно соответственно водного и неводного хлорсеребряных электродов сравнения) в течение 30 мин.

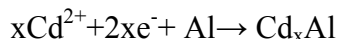
Плотность тока $i(0)$ электровыделения Ca в Al(Cd) в момент включения поляризации возрастает от ~6 при потенциале предобработки в водном растворе Cd(NO₃)₂ – 1,2В до ~30 мА/см² при -2,0В. При этом наблюдается возрастание и константы внедрения $K_B = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$ от ~13 мА* см⁻²*с^{1/2} при -1,2В до ~300 мА* см⁻²*с^{1/2} при -2,0В. В случае предобработки Al в ДМФ растворе Cd(NO₃)₂ первые 30-50 с. электровыделение Cd в Al происходит при $i = \text{const}$ в пределах ~1...10 мА/см² и только в области $E_{K(Cd)} = -1,6...-2,0В$ наблюдается возрастание плотности тока до 30-35 мА/см². При этом положение точки $i_{\text{макс}}$ смещается в область меньших времен поляризации: от 3600 до 2900С и далее. Таким образом, образование интерметаллического соединения в количестве монослоя в заданных условиях эксперимента можно наблюдать, если предобработка Al-электрода проводилась при $E_{K(Cd)}$ отрицательнее – 1,7В.

При последующей обработке в растворе CaCl₂ в ДМФ монослой фазы интерметаллида на Al(Cd)-электроде образуется при $E_K(\text{Ca}) = -1,8В$ в течение 350с. При менее отрицательных потенциалах образуются твердые растворы Ca в Al(Cd).

Бестоковый потенциал Al(Cd)-электрода в ДМФ линейно возрастает от -0,7 до ~ -0,8 В при смещении $E_{K(Cd)}$ от -1,2 до -1,9В и лежит на ~100 мВ отрицательнее, по сравнению с водным раствором. Замена водного раствора Cd(NO₃)₂ на ДМФ сказывается и на $E_{\delta/\tau}$ CaAl(Cd)-электрода: зависимости $E_{\delta/\tau} - E_{K(Cd)}$ смещаются в область отрицательнее -1,1В (после обработки в водном растворе Cd(NO₃)₂) и соответственно -1,4В (в ДМФ).

Плотность тока $i(0)$ внедрения Cd из ДМФ раствора в 3-5 раз меньше, чем $i(0)$ для процесса внедрения Ca в Al(Cd)-электрод, что можно объяснить размерным фактором.

Согласно полученным данным, лиметирующей стадией процесса является сам акт внедрения Cd в Al -электрод:



Это может быть связано с влиянием оксидного слоя, присутствующего на поверхности. Влияние этой реакции сказывается и на кинетике последующего процесса внедрения Ca.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Попов И. А.¹, Тесакова М. В.¹, Парфенюк В. И.^{1,2}, Семейкин А.С.², Койфман О. И.^{1,2}

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет
e-mail: vip@isc-ras.ru

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) определены редокс-потенциалы электрохимических реакций образования ионных форм производных тетрафенилпорфина в диметилформамиде.

Определено влияние электроно-акцепторных и электроно-донорных групп в *пара*-положении исследуемых порфиринов на значения редокс-потенциалов.

Для получения ЦВА использовали аппаратно-программный электрометрический комплекс на основе потенциостата Р-30SM, фирмы Elins (г. Черноголовка). Электрохимический эксперимент проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода использовали платину, вспомогательным электродом также служила платиновая проволока. В качестве электрода сравнения использовали промышленный насыщенный каломельный электрод. Электрод сравнения отделяли от основного объема раствора капилляром Лuggина. Перед измерением редокс-потенциалов через исследуемый раствор пропускали аргон в течение 10-15 мин для удаления кислорода. Редокс-потенциалы измерены относительно насыщенного каломельного электрода. Измерение редокс-потенциалов проводили в растворе диметилформамида с добавлением фонового электролита (0.1 М тетрабутиламмония перхлорат). Концентрация порфирина составляла 10^{-4} - 10^{-3} моль/л.

Для исследованных растворов макроциклических соединений наблюдаются два процесса, соответствующие восстановлению органической части молекулы с присоединением первого электрона с образованием моноанионной формы ($E_{\text{red/ox}}^{\text{I}}$) и присоединением второго электрона и образованием дианионной формы ($E_{\text{red/ox}}^{\text{II}}$). В таблице 1 представлены значения потенциалов восстановления макроциклических соединений, полученные из ЦВА. Редокс-потенциалы рассчитывались как полусумма максимумов на катодной и анодной ветви ЦВА.

Из анализа значений потенциалов, можно установить, что наличие электронодонорных заместителей в молекуле тетрафенилпорфина смещает процесс восстановления порфиринов в катодную область потенциалов, наличие электроноакцепторных заместителей — в анодную.

Таблица 1.

Потенциалы восстановления макроциклических соединений в диметилформамиде, при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

	T(<i>p</i> -OMe)PP	T(<i>p</i> -Me)PP	TPP	T(<i>p</i> -Cl)PP	T(<i>p</i> -NO ₂)PP
$E_{\text{red/ox}}^{\text{I}}$	-1.15	-1.13	-1.08	-1.00	-0.89
$E_{\text{red/ox}}^{\text{II}}$	-1.57	-1.55	-1.45	-1.45	-

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА

Румянцева К.Е.¹, Румянцева В.Е.², Коновалова В.С.¹

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Ивановский государственный архитектурно-строительный университет,
Иваново, Россия
kotprotiv@yandex.ru

Опыт эксплуатации конструкций из бетона показывает, что бетон по долговечности и надежности сравним с природными каменными материалами. Но одновременно с этим, встречаются случаи преждевременного разрушения бетона задолго до окончания проектного срока эксплуатации от действия грунтовых, речных, морских, а также сточных и производственных вод. Причина этого кроется в коррозионных процессах, которые наносят огромный ущерб строительному комплексу.

Можно отметить две основные схемы развития процесса коррозии железобетонных конструкций. По первой коррозия арматуры начинается после разрушения бетона в защитном слое, т. е. причина повреждения конструкции заключается в недостаточной стойкости бетона.

Развитие коррозии по второй схеме начинается с арматуры, когда бетон не обладает достаточными защитными свойствами, но и не разрушается под действием среды, которая в данном случае не является по отношению к нему агрессивной. Разрушение бетона происходит под давлением растущей на арматуре ржавчины, т. е. носит чисто механический характер. Обычно такого рода разрушение железобетонных конструкций вызывается действием влажного воздуха или периодического увлажнения и характерно для влажного климата [1].

Повышение долговечности железобетонных конструкций может быть осуществлено либо введением в состав связующего ингибиторов коррозии, либо нанесением защитных покрытий на арматуру.

Перспективным является создание на стали фосфатной пленки из растворов холодного фосфатирования по следующим причинам: поверхность покрываемого изделия не требует подготовительных работ (обезжиривания, травления, активации и т.д.); ведение процесса при комнатной температуре уменьшает энергозатраты; снижается наводороживание стали; обеспечивается формирование мелкокристаллической пленки [2].

В связи с этим были исследованы модификаторы растворов холодного фосфатирования с целью определения добавки, обладающей наибольшими антикоррозионными свойствами. Лучшие результаты были получены в растворах с добавкой глюкозы. По-видимому, она адсорбируется на активных центрах коррозии и тем самым увеличивает количество центров кристаллизации. В результате поверхность пленки приобретает более мелкокристаллическую структуру по сравнению с пленкой, полученной из стандартного раствора.

1. Алексеев С. Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1968. - 232 с.
2. Федосов С.В., Румянцева В.Е. // Научно-технический журнал. Вестник МГСУ. №4. 2009. С. 83-87.

ELECTRO-PHYSICAL FEATURES OF ELECTROLYTIC ALLOYS Re-Te ACQUIRED FROM CHLORIDE-BORATE ELECTROLYTE

Salahova E.A., Mejidzade V.A., Huseynova R.E.

Azerbaijan Academy of Sciences, Institute of Chemical Problems,
Baku, Azerbaijan, elza_salahova@mail.ru

With the development of technology, need for semiconductor materials has increased dramatically recently. The production of semiconductor devices depends more on the electro-physical features of materials used. In regards with this the study on the electro-physical features of semiconductor alloys of chalcogenide rhenium is of practical importance. The purpose of the present activity is the study of several electro-physical features of thin rhenium-tellurium coats derived from chloride-borate electrolyte. It also aims at the research on the change of specific resistance and electrical conductivity due to temperature and at defining the conductivity type of thin ditelluride-rhenium coats derived from chloride-borate electrolyte by electrical-chemical method.

Electrolyte of the following composition has been used for obtaining semiconducting coats of rhenium-telluride alloys: 0,05 NH_4ReO_4 + 0.003 TeO_2 + 3 HCl + 0.05 H_3BO_3 , without mixing, the temperature of the electrolyte reaching 75-80 $^{\circ}\text{C}$. Platinum and copper plates have been utilized as cathodes. The current density was 1,2 A/dm^2 anode-platinum plate. Based on the test outcomes it was possible to compute the width of forbidden zone in the intrinsic and extrinsic conductivity sections, which turned out to be 1.20 and 0.35 eV correspondingly. With the purpose of identifying the crystalline structure of thin ditelluride-rhenium coats obtained from chloride-borate electrolyte through electro-chemical method, it was decided to carry out radiographic examination. Based on the outcomes of RFA it was determined that the ReTe_2 compound becomes crystallized in rhombic system. Besides the thermo probe method allowed us to conclude that the coats comprising ReTe_2 possess a p-type conductivity irrespective of their composition.

The influence of electrolyte composition and rhenium content on the alloy on the inner strain and micro hardness of rhenium-tellurium alloys has been studied. It was established that electrolytic alloys of rhenium-tellurium alloys, obtained from the chloride-borate electrolyte, have got the inner strain of extension. While investigating the statistic and dynamic volt-ampere characteristics of straightening contact of aluminum with rhenium-tellurium alloys, the effect of change - over has been found.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ТЕЛЛУРА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Салахова Э.А., Новрузова Ф.С., Меджидзаде В.А., Гусейнова Р.Э.

Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан, elza_salahova@mail.ru

В современной технике полупроводниковые материалы занимают особое место. Настоящая работа посвящена электроосаждению элементарных полупроводников в частности теллура, применяемых в различных областях народного хозяйства. Впервые показана возможность получения полупроводниковых покрытий с заранее заданными свойствами из различных водных растворов, выявлены закономерности электроосаждения и влияние условий на свойства получаемых покрытий.

Изучены стационарные и равновесные потенциалы для теллура в хлоридно-сульфатной, хлоридной, щелочной, хлоридно-боратной средах и определены стандартные потенциалы для этих систем.

Установлено влияние полупроводниковых свойств теллура на электрохимический процесс и установлены причины, влияющие на полупроводниковые свойства.

Установлено, что катодная поляризация теллура, скорость электроосаждения, свойства покрытий существенно зависят от природы электролита. Растворимость TeO_2 растет в ряду HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 . В таком же направлении растет и максимальная скорость электроосаждения Te -покрытия с ВТ равный 100%. Механизм электроосаждения был изучен методом циклической вольтамперометрии. Предполагается, что разряд иона и осаждение металла происходит путем ступенчатого образования комплексных частиц, в дальнейшем, за стадиями следует миграция комплексных частиц из объема раствора на поверхности катода.

На основании проведенных нами исследований по электроосаждению теллура из кислых электролитов и с учетом экспериментальных материалов можно сделать вывод, что теллур осаждается электрохимически в широком интервале рН и из различных кислот.

Особое влияние на свойства гальванических полупроводниковых покрытий оказывает освещение и температура. Для теллура температура электролиза так же имеет важное значение: при высоких температурах (70-100° С) электроосаждения получают покрытия с более близкими свойствами из различных по составу ванн, чем при комнатных.

На основании полученных и систематизированных результатов исследования кинетических закономерностей электроосаждения и свойств теллуристых покрытий из различных электролитов нами предложены, защищены и внедрены ряд способов и электролитов для получения и выделения теллура различного назначения.

Однородные, гладкие компактные осадки теллура высокой чистоты, с хорошей адгезией к подложке получены методом электроосаждения с высоким выходом по току из ванн специально подобранного состава, в который входят обычные доступные соли этих металлов. Электроосаждение теллура исследовали в трех различных ваннах.

Найдены оптимальные значения плотности тока, потенциала разложения типа ванны, определены выход по току и качество осадков.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЧИСТО ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Саргисян С.А., Саркисян А.С., Маргарян К.С.

Государственный инженерный университет Армении, Ереван, Армения
Ереванский государственный медицинский университет им. М. Гераци,
Ереван, Армения, artsar@web.am

Одним из важных аспектов использования полимеров в медицине является разработка биосовместимых, тромборезистентных полимерных материалов и покрытий на их основе металлических имплантантов (стентов). Нами показана возможность электроосаждения композиционных полимерных покрытий на чисто железном электроде на основе сополимера винилацетат-котоновая кислота и фторопласта марки Ф-40Д и Ф-4Д в водно-щелочном растворе.

Установлена послойная неоднородность композиционных фторопластнаполненных покрытий, что связано с механизмом их образования. Анализ покрытий на содержание фтора показал, что в первые секунды электролиза на поверхности металла образуется покрытие, не содержащее фтора, т.е. покрытие на электроде образуется за счет электроосаждения.

Затем образование покрытия идет за счет электрофоретического механизма, для которого характерен индукционный период. Исследование зависимости изменения потенциала анода от времени для различных композиций в процессе электрохимического осаждения в гальваностатическом режиме подтверждает предполагаемый механизм образования композиционных полимерных покрытий. Были изучены тромборезистентные свойства покрытий, взаимодействие с модельными растворами фибриногена и тромбоцитов *in vivo*, а также с цельной кровью.

На основании медико-биологических исследований было показано, что синтезированные полимерные покрытия являются биосовместимыми, биodeградируемыми и тромборезистентными материалами, пригодными для использования в качестве покрытий металлических стентов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СТАЛЬ 3 С КРУПНОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ ПО СРАВНЕНИЮ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ

Саянова В.В., Амирханова Н.А., Разяпова А.Ф.

ГОУ ВПО Уфимский государственный авиационный технический университет,
Уфа, Россия, vilija08@mail.ru

Электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) является высокоэффективным методом формообразования деталей из стали 3. В настоящее время широко рассматривается использование нанокристаллических сплавов с ультрамелкозернистой структурой (УМЗ), благодаря уникальным физическим и механическим свойствам, которые обусловлены малыми размерами и большой протяженностью границ зёрен, высокой плотностью дислокаций. Поэтому, необходимо изучить закономерности анодного растворения стали 3 с УМЗ структурой в сравнении с крупнозернистым (КЗ) аналогом.

Для исследования закономерностей высокоскоростного анодного растворения сплава в условиях, имитирующих реальный процесс ЭХРО, применялась специальная установка, представляющая собой ячейку из органического стекла, где между анодом и катодом с помощью индикатора часового типа устанавливался межэлектродный зазор, через который с определённой скоростью прокачивался электролит методом вытеснения сжатым воздухом. В качестве электролитов использовались: 8% NaNO_3 , 15% NaNO_3 , 15% NaNO_3 + 5% NaCl , 15% NaCl .

Изучалось влияние природы электролита на анодное растворение стали 3: наибольшая скорость съёма наблюдается в электролите 15% NaCl . Во всех электролитах выявлено, что ионизация УМЗ сплава идёт с большими скоростями чем крупнозернистая сталь 3. При большом количестве дефектов структуры и при высокой протяжённости границ зёрен, являющихся активными центрами адсорбции хлорид-ионов, электрохимическая обработка сплава с УМЗ структурой протекает с большими скоростями.

Наименьшая скорость анодного растворения для всех сплавов наблюдается в 8% NaNO_3 . При ЭХО в электролитах на основе нитрата натрия наблюдается снижение скорости съёма как для КЗ, так для УМЗ структуры. В комбинированном электролите 15% NaNO_3 + 5% NaCl сплавы с УМЗ структурой ионизируются с большими скоростями, чем сплавы с КЗ структурой.

Исследовалось влияние величины зерна на электрохимическую обрабатываемость стали 3. Ультрамелкозернистая структура сплава была представлена разными проходами-4,6,8. Показано, что чем меньше размер зерна и число дефектов, тем больше скорость анодного растворения во всех исследуемых электролитах.

Качество поверхности изучалось на профилометре и микроскопе МИИ-4У4.2 при увеличении $\times 500$. Наименьшая высота микронеровностей обнаружена в 8% NaNO_3 ($R_a = 0.511 \mu\text{м}$ для УМЗ структуры; $R_a = 0.377 \mu\text{м}$ для КЗ структуры). Показано, что сплавы с УМЗ структурой, обладающей малым размером зерна и большим числом дефектов, растворяются с высокими скоростями, но качество поверхности ухудшается. Выявлено, что в значительной мере высота микронеровностей снижается при уменьшении концентрации нитрата натрия. Визуальное изучение поверхности сплава, обработанной в различных электролитах, и исследование её микроструктуры на микроскопе показало, что после обработки во всех электролитах поверхность сплавов покрыта чёрной тонкой плёнкой.

АКТИВАЦИЯ ПРОЦЕССА МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ В СИЛИКАТНО-ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Севостьянов Н.В.

Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

e-mail: kolia-phone@mail.ru

В последнее время находит широкое применение метод микродугового оксидирования для вентильных металлов, таких как алюминий, титан, цирконий. Изделия, обрабатываемые этим способом, не ограничены в области применения и используются в быту, медицине, космонавтике. Связано это с простотой процесса и высокой эффективностью достигаемого результата.

Однако стоит отметить и недостатки процесса микродугового оксидирования. Для обеспечения возникновения микродуговых разрядов на поверхности обрабатываемых деталей, процесс необходимо проводить при высоких напряжениях, что требует повышенных мер безопасности и специальных источников тока с высоким питающим напряжением. Одновременно с этим, процесс микродугового оксидирования протекает с высоким потреблением энергии.

Пиковое потребление энергии приходится на начало процесса, когда формируется окисный слой. Возможность продолжения процесса обработки микродуговыми разрядами определяется формированием плотного окисного слоя.

В силикатно-щелочном электролите при оксидировании наблюдается одновременно два параллельных процесса – образование окисного слоя и его растворение. В этой связи, ток от источника должен быть высоким, что бы компенсировать процесс растворения окисной пленки и достичь режима образования микродуг. С целью обеспечения режима микродугового оксидирования необходимо использовать мощный источник тока с высоким питающим напряжением или уменьшать площадь обрабатываемых деталей.

Добавление в силикатно-щелочной электролит перекиси водорода позволяет ускорить процесс образования окисного слоя и снизить пиковое потребление тока. В электролите с перекисью водорода выход на режим микродуговой обработки происходит практически сразу после подачи тока, а стадия оксидирования по времени значительно сокращается.

Эксперименты проводились в электролите состава: NaOH – 2 (г/л); Na₂SiO₃ – 10 (г/л); H₂O – 25 (мл/л 30% р-р). Обрабатываемый материал – алюминий, финишное напряжение обработки 400 В. При работе без добавления перекиси водорода выход на режим микродуговой обработки наблюдался в среднем через 5 минут, пиковая плотность тока в начале процесса составляла 2 А/дм². Добавление перекиси водорода в электролит сокращало время анодного оксидирования до 30 секунд и уменьшение пикового потребления тока.

Применение активатора – перекиси водорода значительно облегчает процесс оксидирования и выход на режим микродуговой обработки, что снижает пиковое потребление тока, нагрев электролита и требования к источнику тока.

Следует отметить и недостатки электролита с перекисью водорода в качестве активатора процесса – это невозможность многократного использования. Перед каждым следующим процессом необходимо корректировать концентрацию.

Применение электролита с добавлением перекиси водорода может быть полезным при обработке изделий большой площади, где требуется мощный источник высокого напряжения, что бывает весьма затруднительно.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФОРМЫ ШУНГИТА С ИОНАМИ Ni

Серикбаев Б.А., Камысбаев Д.Х., Тиленберген Ж.Ж., Ахмет У.

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби,
АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,
Алматы, Республика Казахстан, serikbayev_46@mail.ru

Перспективным направлением создания нового поколения электродов с широкими функциональными возможностями является формирование микро - и наноструктурированных модифицирующих слоев. Главная проблема, с которой сталкиваются исследователи при использовании ультрамикро - и наночастиц, заключается в их стабилизации и формировании устойчивых систем. Известно [1-4], что организованные наноструктурированные системы могут быть получены также в нанопорах и на микроповерхностях. Большой интерес, как с теоретической, так и с практической точки зрения, представляет изучение условий формирования и свойств, эффективных и дешевых экологически безвредных композиционных электродов, на основе которых становится возможным создание высокочувствительных сенсоров. В качестве матрицы для стабилизации дисперсных частиц нами использован природный минерал Коксуйский шунгит (Казахстан), который обладает высокими адсорбционными характеристиками относительно ионов и органических молекул, что может иметь определенную перспективу в создании новых электродных композитов с уникальными электрокаталитическими свойствами.

В докладе приведены результаты электрохимических исследований, полученные на угольно пастовых электродах (УПЭ) из Коксуйского шунгита. Сопоставлены электрохимические и электрокаталитические свойства шунгита в присутствии в шунгите двухвалентных ионов Ni.

Методом рентгенофазового анализа было проведено исследование образца модифицированного с Ni(II) шунгита, полученного в токе аргона и водорода при 400⁰С. Обнаружено, что на рентгенограммах присутствуют рефлексы характерные для α-кварца и мусковита, которые присутствуют в исходном образце шунгита, также имеется рефлекс для дисперсных частиц Ni при 2,02 (ASTM 4 –850 в синтезированных образцах).

Исследования электрохимических свойств модифицированных форм шунгита с частицами никеля показали, что в щелочной среде возможны редокс-переходы Ni(II)/Ni(III) с образованием высшего оксида NiOOH. При определенных условиях поляризации реализуется ОНЭ. Новые композиционные материалы в качестве электродов могут быть получены и на основе ОНЭ, которые прежде всего свои электрокаталитические свойства проявляют в щелочных средах. Наличие квазиобратимой редокс пары Ni(II)/Ni(III) в области анодных потенциалов 500 ÷ 750 мВ показывает перспективность использования такой системы для осуществления электрокаталитического окисления молекул органического субстрата.

1. Помогайло А.Д. // Рос. хим. журн. Рос. хим. об-ва. им. Д.И. Менделеева. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 64-73,
2. Помогайло А.Д. // Усп. химии. 2000. Т.69 (1). С. 60-89.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия, 2000. - 672 с.
4. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. - М.: Наука, 1984. – 253 с.

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА ПОВЫШЕННОЙ ЧАСТОТЫ НА ПОЛЯРИЗАЦИЮ И РАССЕИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Сибирияков Р.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
E-mail: sibirroman@rambler.ru

На кафедре «Технологии электрохимических производств» СПбГТИ(ТУ) изучается влияние переменного тока повышенной частоты на процессы электроосаждения, анодного растворения металлов и на процессы формирования анодно-окисных покрытий [1].

В то же время оставалось малоизученным распределение переменного тока по поверхности электрода при поляризации переменным током. Распределение тока по поверхности электрода в реальном электролизёре определяется рассеивающей способностью электролита, которая связана с удельным сопротивлением электролита и поляризуемостью электрода в этом электролите. Поляризуемость, в случае электролиза на постоянном токе, это тангенс угла наклона поляризационной кривой, естественно, в области рабочих плотностей тока.

В случае протекания переменного тока исследованных частот удельная электропроводность раствора неизменна, а формально измеренная «поляризуемость» заметно отличается от того, что измерено на постоянном токе.

На рисунке 1 приведены зависимости плотности тока на медном электроде в кислом электролите меднения от потенциала электрода.

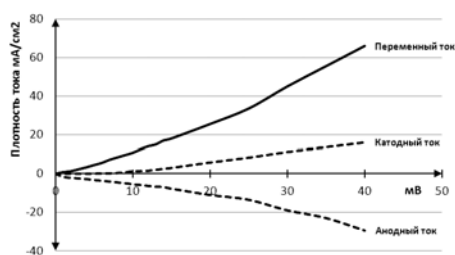


Рис. 1

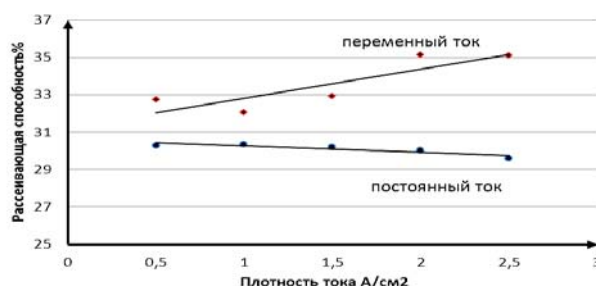


Рис. 2

Рассеивающая способность, рассчитанная по принципам электрохимического подобия, должна, для переменного тока, быть меньше чем для постоянного тока. В то же время измерения с использованием щелевой ячейки показывают большую величину рассеивающей способности для переменного тока и разную направленность изменения рассеивающей способности с ростом плотности тока (рисунк 2).

Аналогичные измерения, проведённые на медных электродах в пирофосфатном электролите меднения, рассеивающая способность которого, для постоянного тока значительно выше, показывают для переменного тока рассеивающую способность, как и в кислом электролите.

Таким образом, распределение переменного тока по поверхности электрода сильно отличается от распределения постоянного тока и не подчиняется закономерностям распределения постоянного тока.

1. Сибирияков Р.В., Агафонов Д.В., Нараев В.Н. // Известия Санкт-Петербургского Государственного технологического института. 2010. №8. С. 25-26.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ АНОДИРОВАНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Силина Ю.Е., Спиридонов Б.А., Битюцких М. Ю., Горшунова В. П.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
b.a.spiridonov@yandex.ru

Пористый оксид алюминия (ПОА), получаемый электрохимическим анодированием в некоторых кислотах (например, серной, фосфорной, щавелевой, сульфосалициловой), применяется в качестве мембран в микроэлектронике, оптике, оптоэлектронике и др.

Известно, что для разделения и концентрирования веществ, применяются одномерные и кремнеземные сорбенты. Альтернативой этим сорбентам может быть ПОА, поскольку характеризуется уникальной наноразмерной ячеисто-пористой структурой. Основные параметры ПОА (диаметр, длина и расстояние между порами) варьируются в процессе синтеза. Это позволяет использовать пленки ПОА в качестве неорганических мембран, матриц для создания нанокомпозитов с контролируемым диаметром ячеек.

Целью работы явилось исследование влияния условий анодирования алюминия на сорбционные свойства композитов, созданных на основе ПОА.

Для формирования матриц ПОА применяли методику двухстадийного анодирования алюминиевой фольги (А 99,99) в растворах щавелевой (ЩК), сульфосалициловой (ССК) и серной (СК) кислот с концентрацией от 0,2 до 0,6 М. Плотность анодного тока (i_a) варьировали от 0,5 до 1,5 А/дм², а время электролиза ($\tau_{эл.}$) – от 5 до 60 мин. Полученные пленки ПОА модифицировали гидрофильными хромогенными реагентами – бромтимоловым синим (БТС), конго красным (КК) и др. в растворах с концентрацией 10⁻⁴ М, а также в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) – нитрозо-*R*-соли (НРС) и олеиновой кислоты с концентрацией 0,01 мг/мл.

Исследованиями установлено, что оптимальный размер ячеек (40-60 нм) для импрегнирования аналитических реагентов формируется в 0,6 М растворе ССК. Десорбция БТС и других реагентов из таких матриц менее 3%.

Заметное влияние на формирование ПОА оказывает $\tau_{эл.}$. Например, при $\tau_{эл.} = 40$ мин. и $i_a = 1$ А/дм² образуются каналы глубиной до 15 мкм, что позволяет получать устойчивую интенсивную окраску индикаторного слоя с высокой чувствительностью модифицированной матрицы к тест-соединениям. С уменьшением $\tau_{эл.}$ до 1-5 мин. глубина каналов существенно уменьшается (до 2-4 нм) и, соответственно, снижаются адсорбционные свойства ПОА.

Следует отметить, что на поверхности ПОА, очевидно, имеются три типа центров – льюисовские и бренстедовские кислотные и основные. Это обуславливает возможность их взаимодействия с сорбируемыми соединениями по различным механизмам. Например, сорбция НРС на ПОА может происходить на льюисовских кислотных центрах по механизму комплексообразования с образованием катионообменника. Вблизи изоэлектрической точки ПОА (рН 7,6) поверхность не заряжена и в системе матрица-индикатор реализуются взаимодействия за счет сопряженной π – системы красителей и гидроксильных групп поверхности матрицы. Так, модификация ПОА с НРС позволяет создать сорбент для концентрирования ионов кобальта (II) и меди (II) со степенью извлечения 98 %, модификация хромогенными реагентами – тест-полоски для газового анализа, а импрегнирование красителей - оптические сенсоры для контроля рН водных сред.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОБАЛЬТОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С МОНОЭТАНОЛАМИНОМ НА ПОСТОЯННОМ И ИМПУЛЬСНОМ РЕВЕРСИВНОМ ТОКЕ

Спиридонов Б. А., Горшунова В. П., Силина Ю. Е.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
b.a.spiridonov@yandex.ru

Известно, что кобальтовые гальванопокрытия широко применяются в различных областях техники благодаря комплексу ценных физико-химических свойств. Например, в машиностроении при производстве изделий, для которых к покрытию предъявляются требования высокой твердости и коррозионной устойчивости. Высокая отражательная способность кобальтовых покрытий используется в производстве рефлекторов и зеркал, а магнитные свойства – в космической и компьютерной технике.

В настоящей работе изучено влияние режимов постоянного и импульсного реверсивного токов на процесс электроосаждения из сернокислого электролита с моноэтаноломином (МЭА) кобальтовых покрытий и некоторые их физико-химические свойства.

Исследования проводили в электролитах с концентрацией сульфата кобальта от 2 до 100 г/л. Содержание МЭА варьировали от 0,5 до 3 мл/л. Электроосаждение в нестационарном режиме осуществляли на установке, позволяющей генерировать реверсивный импульсный ток. Соотношение мощностей катодной и анодной составляющих задавали амплитудами отрицательных и положительных импульсов тока, их длительностью и частотой следования и варьировали как $\tau_k/\tau_a = 20/1-5$, где τ_k длительность катодного импульса, а τ_a – анодного.

Установлено, что из разбавленного электролита без МЭА кобальт практически не осаждается, а на поверхности катода образуется визуально наблюдаемая пленка из гидроксида кобальта, при этом $E-i$ -поляризационная кривая смещается в область отрицательных значений. При введении в электролит даже небольшого количества МЭА (0,5 мл/л) происходит осаждение кобальтовых покрытий, при этом их качество улучшается по мере увеличения концентрации МЭА.

Рентгеноструктурным методом установлено, что из кислых электролитов (рН 1,0 и 1,7) осаждается β -кобальт, а из менее кислых (рН 3,0) – в основном α -кобальт. Установлено, что в кобальтовых покрытиях возникает больше внутренние напряжения (ВН), которые возникают с увеличением катодной плотности тока (i_k). Уменьшить ВН позволяет проведение электролиза на импульсном реверсивном токе. При соотношении $\tau_k/\tau_a = 20/1$ ВН незначительно возрастают, что очевидно обусловлено увеличением i_k в момент катодного импульса и подщелачиванием прикатодной области. Однако при дальнейшем увеличении времени анодной составляющей ВН снижаются, что можно объяснить влиянием изменений, происходящих в прикатодной области. В момент анодного импульса происходит окисление воды ($2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$), образующиеся катионы H^+ ускоряют растворение катодной гидроокисной пленки и препятствуют внедрению $Co(OH)_2$ в катодный осадок, снижая, таким образом, ВН. Подтверждением этому являются данные по элементному анализу катодных осадков, полученных при различных соотношениях τ_k/τ_a . При малых значениях анодного времени (20/1) было обнаружено самое большое содержание кислорода (около 0,5 %). При изменении соотношения длительности катодного импульса к анодному от $\tau_k/\tau_a = 20/1$ и $\tau_k/\tau_a = 20/5$ ВН снижаются в 1,6 раза. На импульсном токе кобальтовые покрытия осаждаются более мелкозернистые и менее пористые в сравнении с покрытиями, полученными в стандартном режиме. С увеличением i_k от 1 до 4 дм² микротвердость покрытий увеличивается в 1,7 раза, а после отжига при 300 °С она снижается почти в двое.

СТАБИЛЬНОСТЬ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Строгая Г.М.¹, Юдина Т.Ф.¹, Бейлина Н.Ю.², Смирнова Е.Н.¹

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, serg_ivan@inbox.ru

²ФГУП «НИИГрафит» Москва, Россия.

Растворы химической металлизации, в том числе и никелирования, содержащие ионы металла и восстановитель, подвержены самопроизвольному разложению – восстановлению металла во всем объеме раствора. Это объясняется термодинамической неустойчивостью системы. Стабильность растворов связана с возможностью и скоростью образования в растворе металлических зародышей, с их дальнейшим ростом или растворением. Поэтому растворы металлизации содержат стабилизаторы. Чаще всего - это каталитические яды или окислители и обычно применяемая незначительная плотность загрузки (до 2,5 дм²/л) покрываемой поверхности в раствор. При металлизации порошковых материалов, когда плотность загрузки составляет м²/л, стабильность растворов играет особенно важную роль.

В данной работе изучали влияние ряда органических добавок, оказывающих положительное действие на протекание процесса химического никелирования графитовых порошков, на стабильность раствора.

Стабильность растворов исследовали двумя способами: с помощью кипячения и «палладиевого теста». Эти методы служат дополнениями друг другу, т.к. показывают разложение раствора в различных условиях. Так, «палладиевый тест» является моделью процесса, протекающего на микрочастицах, обладающих каталитическими свойствами и находящимися в объеме раствора (они могут образовываться в неустойчивых растворах). В свою очередь кипячение используют потому, что именно рост температуры провоцирует образование каталитически активных никелевых центров в объеме, т.е. саморазложение раствора.

Кипячению и «палладиевому тесту» подвергали щелочной аммиачно-цитратный раствор, из которого можно наносить на графитовый порошок тонкий сплошной или «островковый» слой никеля. Результаты опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Добавка, 1,5 г/л	Время разложения раствора	
	«палладиевый тест»	кипячение
–	50 сек	13 мин
ДГ	125 сек	15,5 мин
Л	112 сек	14 мин
ДМ	107 сек	14 мин

Все три добавки увеличивают стабильность раствора по «палладиевому тесту» более чем в 2 раза. По методу кипячения увеличение стабильности незначительно.

В таблице 2 представлены данные о стабильности концентрированного раствора никелирования, в котором наносятся на графит более толстые никелевые покрытия.

Таблица 2.

Добавка	-	М+Г	ДФА	ДГ	ГЛ1	ГЛ2
Концентрация, г/л	-	По 0,2	0,125	0,125	0,6	3,0
$\tau_{\text{инд.разл.}}$, мин	1,03	1,10	1,70	0,52	1,15	1,37

В присутствии четырех добавок индукционный период разложения раствора при кипячении возрастает. Добавка ДГ в этом случае не является стабилизатором. Таким образом, все добавки могут быть использованы на практике для увеличения времени стабильной работы растворов никелирования.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Строгая Г.М.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия; serg_ivan@inbox.ru

Электрохимическое полирование сплавов алюминия ведется преимущественно в электролитах, содержащих кроме кислот хромовый ангидрид.

В работе исследовали новые, не содержащие ионы хрома, электролиты полирования сплавов Д-16, АМц-5, АМг-6. Образцы изготавливались из лент штамповкой.

Электролиты содержали: №1 – серную, фосфорную кислоты, хромовый ангидрид; №2 – фосфорную, серную кислоты, триэтаноламин; №3 – фосфорную кислоту и глицерин; №4 – фосфорную кислоту и одну из ранее не исследованных ПАВ (СБ, СН, ГЛ, ГН, ДФ, КЖ, ДГ). Добавки ПАВ для полирования, описанные в литературе, часто ухудшают условия работы обслуживающего персонала (резкие запахи, отрицательное влияние на организм человека) или усложняют очистку сточных вод. Исследуемые в данной работе добавки не имеют этих отрицательных свойств.

В ходе работы оценивали коэффициент зеркального отражения (КЗО), убыль массы образца (съем металла m , мг/см²), электропроводность электролитов, проводили профилографические исследования поверхности сплавов.

В электролитах 1, 2 и 3 температура поддерживалась в пределах 60–80°C, плотность тока 4, 40, 4 А/дм². Результаты полирования в этих растворах были не удовлетворительными. Так, образцы, обработанные в электролите №1, хотя и имели довольно большой КЗО (36–67%), но на поверхности наблюдались протравы, трещины. В электролите №2 происходила пассивация поверхности образцов. После обработки в растворе №3 в зависимости от марки сплава КЗО составлял 7–26%.

При полировании в электролите №4 без добавок ПАВ плотность тока составляла 5–20 А/дм², а температура варьировалась в пределах 15–70°C. При повышении температуры качество обработки ухудшалось, а съем металла увеличивался для всех сплавов. Поэтому в дальнейшем проводили полирование при 15–30°C. Каждому сплаву соответствует конкретная оптимальная плотность тока, при которой отмечается наибольший блеск, но съем металла при этом довольно значителен. Так, при плотности тока 20 А/дм² для АМц-5 КЗО составляло максимально 42%, при этом m 8,1 мг/см².

При исследовании влияния добавок на полирование их концентрация варьировалась от 0,025 до 3,5 г/л, а содержание добавки КЖ от 1 до 25 г/л. КЗО образцов, обработанных в растворе без добавок, имел следующие значения: Д-16 –25%, АМц-5 –12%, АМг-6 –22%.

Все добавки улучшали полирование. Зависимости КЗО от содержания добавки в электролите имели экстремальный характер. Съем металла был значительно меньше, чем в растворе без добавок. В присутствии добавки ГМ блеск достигал на АМц 48%, на Д-16 52%, съем металла при этом был 3,0 и 2,5 мг/см². Добавка СБ (0,05–0,20 г/л) положительно проявила себя при полировании сплава Д-16: КЗО 54–62%, m 2,4–3,1 мг/см². Электролит с добавкой ДГ можно рекомендовать для глянцевого полирования всех сплавов.

Лучшие результаты полирования всех трех сплавов достигаются при введении в электролит добавки КЖ. В широком интервале концентрации добавки КЗО на всех сплавах достигает 75–98%, съем металла не превышает 2,7–4,1 мг/см². Шероховатость поверхности характеризуется R_z 0,26–0,14 мкм (у неполированных образцов R_z 0,84–0,90 мкм). Добавка увеличивает электропроводность электролита.

Таким образом, предложен не содержащий ионы хрома, универсальный электролит полирования трех сплавов алюминия, работающий при комнатной температуре.

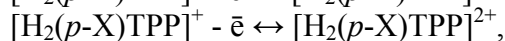
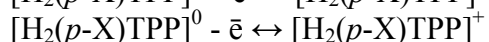
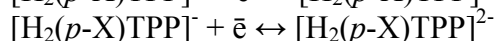
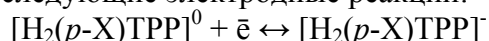
ПОТЕНЦИАЛЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА

Тесакова М. В.¹, Попов И. А.¹, Парфенюк В. И.^{1,2}, Семейкин А. С.², Койфман О. И.^{1,2}

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет
e-mail: vip@isc-ras.ru

В неводных средах тетрафенилпорфин и его производные могут быть окислены с образованием π -катион радикала и дикатиона или восстановлены с образованием π -анион радикала и дианиона. Окисление или восстановление происходит последовательно с присоединением или отдачей одного электрона на каждой стадии. В неводных средах имеют место следующие электродные реакции:



где X — (—H), (—OCH₃), (—OC₄H₉), (—OC₇H₁₅), (—OC₁₀H₂₁), (—OC₁₆H₃₃).

Для определения значений редокс-потенциалов окислительно-восстановительных реакций порфиринов использовали метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Методом ЦВА исследованы растворы тетрафенилпорфина и его производных: тетраакис(4'-метоксифенил)порфина, тетраакис(4'-бутоксифенил)порфина, тетраакис(4'-гептоксифенил)порфина, тетраакис(4'-децилокси-фенил)порфина и тетраакис(4'-гексадецилоксифенил)порфина. Электрохимические исследования проводили в растворах дихлорметана с добавлением фонового электролита (0.1 М тетрабутиламмония перхлорат). Концентрация порфирина составляла 10⁻⁴-10⁻³ моль/л. Циклические вольтамперограммы получены на аппаратно-программном электрометрическом комплексе на основе потенциостата Р-30SM, фирмы Elins (г. Черноголовка). Исследование электрохимических свойств порфиринов проводили в трехэлектродной ячейке, состоящей из платинового рабочего и вспомогательного электродов и промышленного насыщенного каломельного электрода, отделенного от основного объема раствора капилляром Луггина. Перед измерением редокс-потенциалов через исследуемый раствор пропускали аргон в течение 10-15 мин для удаления кислорода. Редокс-потенциалы измерены относительно насыщенного каломельного электрода. На рис. 1 представлена ЦВА для тетраакис(4'-метоксифенил)порфина при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. ЦВА для всех исследованных порфиринов имеют аналогичный характер.

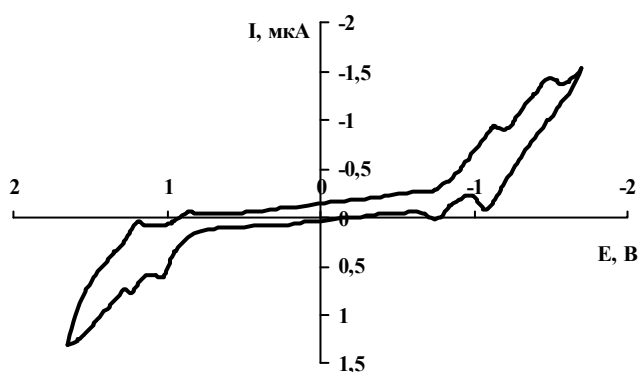


Рис. 1. ЦВА для T(p-OMeP)P в дихлорметане.

Из анализа ЦВА определена зависимость изменения значений окислительно-восстановительных потенциалов от длины углеводородной цепи боковых заместителей порфиринов.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА С ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Трунов А.М.

Одесский национальный морской университет, Одесса, Украина

e-mail: trunov_am@paco.net

Для объяснения систематизированных экспериментальных данных по электровосстановлению кислорода (ЭВК) в щелочной среде на различных электродных материалах предложена модель поверхностных биядерных оксидных (БЯО) кластеров с участием молекулы кислорода. Молекула кислорода в таком кластере выступает в качестве «мостика» между двумя поверхностными положительными ионами оксида. БЯО кластеры выступают в роли поверхностных акцепторно-донорных центров (АДЦ) при переносе электронов от объема электродного материала на молекулу кислорода.

Возможность возникновения и функционирования БЯО кластеров как АДЦ по 4-электронному варианту определяется сочетанием трех параметров электродного материала.

1. Вероятность образования на поверхности электродного материала оксидных структур с электрохимически активными положительными ионами.

2. Кристаллическая структура основы электродного материала должна способствовать образованию поверхностных БЯО кластеров.

3. Электрохимический потенциал оксидных поверхностных структур, E , должен находиться в интервале 1,23 – 0,76 В vs RHE.

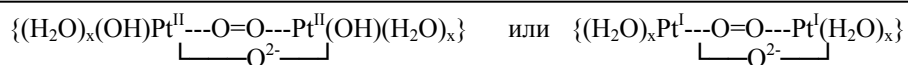
Если хотя бы один из параметров не выполняется, ЭВК протекает по 2-электронному варианту.

Предлагаемая концепция анализируется на примере платиновых электродов.

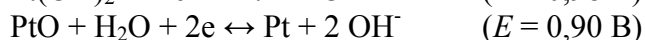
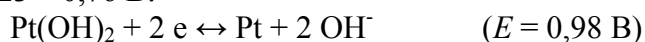
1. Образование оксидов доказано электрохимическими методами даже на Pt. Оказалось, что оксиды на платине занимают примерно 20 % поверхности. Принимая во внимание электрохимические потенциалы, при которых они обнаруживаются, можно предположить возникновение оксидных структур типа Pt(OH)₂, PtO или Pt₂O.

2. Металлическая платина имеет гранецентрированную кубическую решетку с параметром $a = 392$ пм. В такой решетке есть 4 варианта расположения атомов Pt, расстояние между которыми 278 пм сопоставимо с диаметром молекулы кислорода (~240 пм).

Сочетание первых двух параметров создает условия для возникновения БЯО кластеров с «мостиком» из молекулы кислорода:



3. Электрохимические потенциалы возможных оксидных систем на платине, E , находятся в интервале 1,23 – 0,76 В:



Предлагается редокс цикл ЭВК на платиновом электроде. Особенностью цикла является отсутствие образования каких-либо промежуточных гипотетических кислородных частиц (O , O^- , O_2^- , OH или HO_2).

На металлах Ag, Rh, Pd наблюдается 4-электронное ЭВК, так эти металлы по свойствам близки к платине (имеют параметр решетки 408, 389, 380 пм соответственно).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Трунов А.М.

Одесский национальный морской университет, Одесса, Украина
e-mail: trunov_am@paco.net

Непрерывное получение электротока от преобразователей солнечной энергии требует использования недорогих перезаряжаемых электрохимических устройств.

Для разработки таких устройств перспективными могут быть электрохимические системы на основе соединений железа, которые не предполагают применение дорогих и экологически опасных активных веществ (см. таб.1).

Таблица.

Характеристика электрохимических аккумуляторных систем

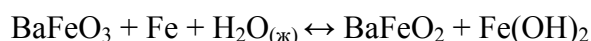
Электрохимическая аккумуляторная система	Электрохимическая реакция	mAh ⁻¹
Никель-железная щелочная	$2 \text{NiOOH} + \text{Fe} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \leftrightarrow 2 \text{Ni(OH)}_2 + \text{Fe(OH)}_2$	90
Железо-хромовая кислотная редокс	$\text{FeCl}_3 + \text{CrCl}_2 \leftrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{CrCl}_3$ (анионообменная мембрана)	21
Железо-цинковая щелочная редокс	$\text{Zn} + 2 \text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6] + 4 \text{KOH} \leftrightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 + 2 \text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6] + 2 \text{H}_2\text{O}$ (катионообменная мембрана)	н/д*
“Iron Cell 1” нейтральная редокс [1]	$2 \text{FeCl}_3 + \text{Fe} \leftrightarrow 3 \text{FeCl}_2$ (анионообменная мембрана)	6
“Iron Cell 2” щелочная [2]	$\text{BaFeO}_3 + \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \leftrightarrow \text{BaFeO}_2 + \text{Fe(OH)}_2$	н/д*

* н/д – нет данных

Возможность создания накопителя энергии “Iron Cell 1” на основе систем: $\text{C} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cl}^- // \text{MA-40 Cl}^- // \text{Fe}^{2+}, \text{Cl}^- / \text{Fe}$ - рассматривалась в работе [1].

Другим перспективным недорогим накопителем энергии может быть система на основе оксидов железа $\text{Fe} (4+)$, например, перовскита BaFeO_3 [2]. Условия синтеза, структурные, электрофизические и электрохимические свойства системы Ba-Fe-O описаны в работе [3]. Показано, что цинковые химические источники тока с катодными материалами на основе BaFeO_3 имеют ЭДС 1,6 – 1,7 В и способны отдавать токи, сравнимые с марганец – цинковыми элементами.

Предварительные эксперименты показали, что катоды на основе перовскитных материалов после разряда проявляют способность восстанавливать потенциал при их анодном окислении. Это явление приводит к идее использовать материалы на основе BaFeO_3 для создания накопителя энергии “Iron Cell 2”, в котором можно ожидать реализацию реакции



Оценочное значение ЭДС такого накопителя энергии 1,2 – 1,3 В сопоставима с ЭДС никель–железного аккумулятора. Преимуществом варианта накопителя энергии “Iron Cell 2” является более низкая стоимость активных материалов.

К сожалению, отсутствие финансовых возможностей не позволило провести экспериментальную проверку характеристик накопителя энергии “Iron Cell 2”.

1. Трунов А.М., Уминский М.В. / II Междунар. научно-технич. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Иваново. 2010. Тез докл. С. 240.
2. Трунов А.М., Уминский М.В. / I Укр. электрохим. Съезд. Киев. 1995. Тез. докл. С. 211.
3. Макордей Ф.В., Уминский М.В., Трунов А.М. и др. // Укр. хим. Журнал. 2003. Т. 69. С. 105.

THERMODYNAMIC ACTIVATION PARAMETERS FOR CONDUCTIVITY OF LARGE SIZE 1:1 ELECTROLYTES IN PROPYLENE CARBONATE

Tyunina E.Yu.¹, Chekunova M.D.², Afanasyev V.N.¹, Levochkina G.N.³

¹Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Science, Ivanovo, Russia

²Ivanovo State University of Civil Engineering and Architecture, Ivanovo, Russia

³Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

tey@isc-ras.ru

New generation of electrochemical devices for energy storage i.e. capacitors has recently appeared. They are characterized by large number of cycles of charge-discharge, long lifetime, large density of energy, operating independently from position in space. One of the main ways to increase energy capacitance of capacitors is development of new non-aqueous organic electrolytes with operating voltage above 3V. The solutions of composite ionophores in propylene carbonate are the most efficient systems. As it is well known, the conductivity of the electrolyte solution is an important factor in the performance of battery, and consequently, for capacitors.

The conductivities of LiAsF₆, LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄, Et₄NPF₆, Et₄NBF₄ solutions in propylene carbonate (PC) were found to increase with rise temperature and depends on ion mobility and quantity of charge carriers, according to equation: $\chi = \sum n_i \cdot q_i \cdot \mu_i$ (where n_i is a number of charged particles, q_i is a charge of particle, μ_i is mobility of particle). In the temperature range (283.15-313.15 K) studied the plot of $\ln \chi = f(1/T)$ at different concentrations in salt is linear (correlation coefficient $r_{\text{corr}}=0.997$). The variations of the specific conductivity of a liquid electrolyte on temperature are well described by the Arrhenius-type expression: $\chi = A_{\chi} \exp(E^{\neq}/RT)$ (where $E^{\neq}$ is the activation energy for the conductivity and A_{χ} is the pre-exponential term). The dependence of the activation energy for the conductivity on electrolyte concentration can be described by the equation: $E^{\neq} = E^{\neq 0} + x_i E^{\neq el}$ (where x_i is the molar fraction in salt; $E^{\neq 0}$ is the contribution of the pure solvent when coulombic interaction vanished; and $E^{\neq el}$ is the contribution of the electrolyte to the activation energy for the conductivity). It was shown that the plot of $E^{\neq} = f(x_i)$ is linear in the considered range of temperature ($r_{\text{corr}}=0.989$). It is interesting to note, that the contributions of the solvent (PC) and Et₄NBF₄ to the activation energy for the conductivity were found to be commensurate. The large sizes of Et₄N⁺ cation and BF₄⁻, AsF₆⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻ anions, their low charge densities and the high relative permittivity of propylene carbonate render these ions to be unassociated and almost unsolvated in this medium.

It was shown that calculated $E^{\neq 0}$ values are close to the activation energy for the viscosity of pure propylene carbonate (14.5 kJ·mol⁻¹). The $E^{\neq el}$ values decrease in the order LiAsF₆>LiClO₄>LiPF₆>LiBF₄>Et₄NPF₆>Et₄NBF₄ in this solvent medium within the concentration ranges (0.11-2.0m) studied. The nature of the cation and the anion has a strong influence on $E^{\neq el}$. The value of $E^{\neq el}$ tends to be small with decreasing effective sizes of anions in the order AsF₆⁻>ClO₄⁻>PF₆⁻>BF₄⁻. This is obviously caused by the variation in electrostatic interaction and the cavity formation effect. It appears that the Et₄NBF₄ - PC system has relatively low activation energy for the conductivity that may be interesting for its using in capacitors.

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ-ХРОМОФОРОВ

Тюрин В.Ю.¹, Чжан Цзинвэй¹, Глухова А.П.², Милаева Е.Р.¹

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

²Московский городской педагогический университет, Москва, Россия
tyurin@org.chem.msu.ru

Поиск новых методов оценки антиоксидантной активности представляет собой важную и актуальную задачу [1]. С этой целью широко используется ДФПГ-тест, основанный на реакции восстановления стабильного радикала 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила, протекание которой контролируют спектрофотометрически. Однако, данный метод не может быть использован в случае веществ-хромофоров, полоса поглощения которых близка к полосе поглощения самого ДФПГ. Применение метода ЦВА позволяет в этом случае эффективно проводить мониторинг процесса [2].

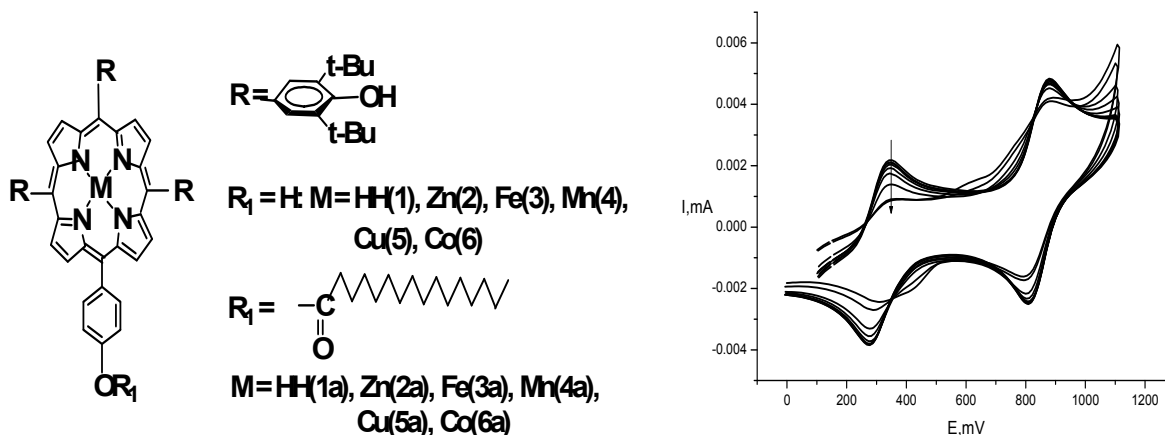


Рис.1 Изменение во времени ЦВА ДФПГ в присутствии соединения **1** (Pt, TBABF₄, vs. Ag/AgCl, 10⁻³M).

С помощью метода ЦВА изучены электрохимические и антиоксидантные свойства металлопорфиринов **1a-6a**, **1b-6b**, содержащих 2,6-ди-*трет*-бутилфенольные заместители (Рис.1). Показано, что в случае соединений **1-5** и **1a-5a** окисление протекает по лиганду, в случае **6-6a** по металлу. Характер вольтамперограмм указывает на возможность внутримолекулярного переноса электрона, сопряженного с переносом или отщеплением протона. Все изученные соединения являются эффективными антиоксидантами. Полученные электрохимическим методом данные коррелируют с результатами исследований на биологических объектах [3].

1. Zai-Qun Liu. // Chem.Rev., 2010, Т. 110, С. 5675-5691

2. В.Ю.Тюрин, Н.Н.Мелешонкова, А.В.Долганов, А.П.Глухова, Е.Р.Милаева. // Известия РАН. 2011. N.4. С.633-641

3. E.R.Milaeva et al. // J.Inorg.Biochem. 2008. Т. 102. С. 1348-1358.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (09-03-00743, 09-03-00090).

ИЗУЧЕНИЕ ТАУТОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕРКАПТОЗАМЕЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ЦВА

Тюрин В.Ю.¹, Хаджилиадис Н.³, Хаджикакоу С.К.³, Долганов А.В.², Милаева Е.Р.¹

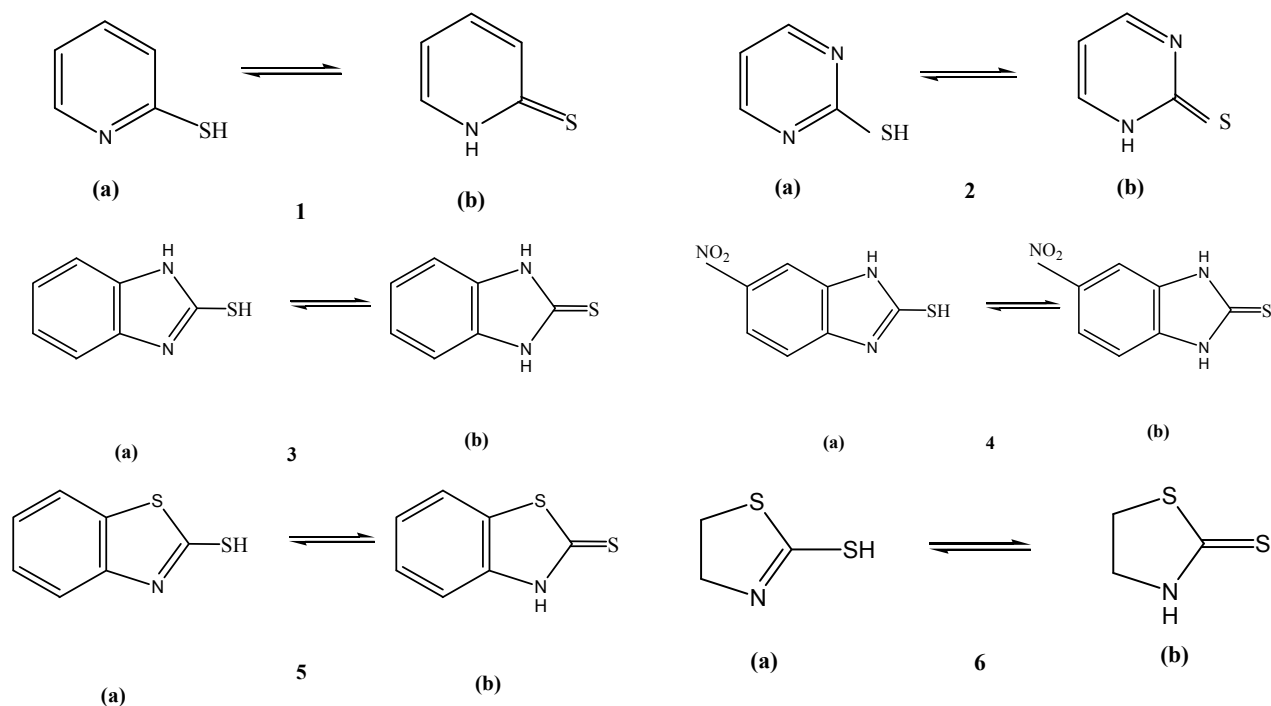
¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

³Университет Иоаннины, Химический факультет, Иоаннина, Греция

tyurin@org.chem.msu.ru

Методами ЦВА и дифференциальной пульсирующей вольтамперометрии (DPV) изучено таутомерное равновесие между формами **a** и **b** меркаптозамещенных гетероциклических лигандов **1-6** в CHCl_3 и ДМФА.



На вольтамперограмме соединений **1,2** в анодной области наблюдаются две необратимые одноэлектронные волны, отвечающие N-центрированному окислению по ЕС-механизму и последующему окислению образовавшегося продукта. Это позволяет сделать вывод о том, что соединения **1, 2** существуют в растворе в форме таутомера **b**. В то же время на ЦВА лигандов **3-6** в анодной области имеется одна волна, отвечающая окислению SH-группы. Это указывает на то, что соединения **3-6** существуют в виде таутомеров **a**. Данные, полученные методом DPV, подтверждают это предположение. Предложены схемы окисления соединений **1-6**. Переход от CHCl_3 к ДМФА не оказывает влияния на равновесие между таутомерными формами данных соединений, но приводит к смещению в анодную сторону потенциала пика окисления соответствующих волн.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (09-03-00743).

ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ РАПСОВОГО МАСЛА И ОТХОДОВ МАСЛОЖИРЗАВОДОВ

Урядников А.А., Цыганкова Л.Е., Таныгина Е.Д., Смолин Н.А.

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,

Тамбов, Россия

chemistTambov@rambler.ru

Для защиты стали от атмосферной коррозии исследованы покрытия на основе рапсового масла (РМ) и отходов масложирзаводов. Отходы 1 содержат высшие карбоновые кислоты, а отходы 2 – смесь высших карбоновых кислот с фосфолипидами. Актуальность исследования обусловлена высокой стоимостью и токсичностью минеральных масел, часто применяемых для этой же цели при консервации техники. Замена последних возобновляемым продуктом растительного происхождения позволит избежать загрязнения почвы и снизить затраты на консервацию. Проведенные коррозионные испытания в 0,5 М растворе NaCl (14 суток) образцов стали под пленками рапсового масла и отходов масложирзаводов показали низкий защитный эффект (Z не более 25 %) (Таблица 1). Смесь РМ с отходами не приводит к заметному росту Z . Коррозионные опыты в климатической камере (8 часов при температуре 40° и 100%-ой влажности, остальное время суток при отключенной камере и закрытой дверце) показали заметное увеличение защитного эффекта покрытий (до 50% под пленками рапсового масла и 73 и 77% под пленками отходов 1 и 2 соответственно). Это свидетельствует об агрессивной роли хлорид-ионов в солевой среде. Коррозионные испытания, проведенные в сульфатной нейтральной среде, показали значительно более высокий защитный эффект исследуемых покрытий, чем в хлоридном растворе (Табл. 1), что подтверждает агрессивную роль хлорид-ионов, обусловленную их поверхностной активностью на стали.

Таблица 1

Защитное действие композиций РМ с отходами масложирзаводов в солевой среде

Состав покрытия	0,5 н раствор NaCl, Z%	0,16 н Na ₂ SO ₄ , Z, %
Без покрытия		-
РМ	24	73
Отходы 1	16	72
Отходы 2	17	76
РМ + отходы 1 (20 %)	35	71
РМ + отходы 2 (20 %)	20	82

Поляризационные потенциостатические измерения на Ст3 под пленками защитных составов в солевом растворе показывают, что в их присутствии потенциал коррозии стали $E_{кор}$ смещается в положительную сторону. Натурные испытания в течение 3-х месяцев показали высокий защитный эффект рассматриваемых покрытий (Таблица 2).

Таблица 2

Защитный эффект покрытий на стали в натурных условиях в течение 3 месяцев.

Состав покрытия	Z , %
РМ	97
Отходы 1	96
Отходы 2	96
РМ + отходы 1 (20 %)	98
РМ + отходы 2 (20 %)	97

НЕЛИНЕЙНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МЕЖЭЛЕКТРОДНОМ ПРОМЕЖУТКЕ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ С ВИБРИРУЮЩИМ ЭЛЕКТРОДОМ-ИНСТРУМЕНТОМ

Семашко А.П., Фарвазова Г.И.

Открытое Акционерное Общество Инновационный научно-технологический
центр «Искра», Уфа, Россия
Gul-gul_20@mail.ru

Изучение самоорганизации структур в материальной нелинейной среде – новое направление физики, позволяющее изучать сложнейшие явления в природе и технике, например: циклон и торнадо в атмосфере, нелинейные вихри в океане, поведение термоядерной плазмы и лазерного луча в нелинейной среде, электрического разряда в диэлектрической среде и флуктуаций сверхтоков в проводящей среде при процессах электрической обработки металлов [1].

Причиной этих явлений является внутренняя положительная обратная связь, приводящая малые флуктуации параметров среды на микроуровне к новому, устойчивому состоянию среды на макроуровне, называемое «режимом с обострением».

Данная работа посвящена изучению методом математического моделирования «режимов с обострением», возникающих при прецизионной электрохимической обработке (ЭХО) металлов и сплавов на весьма малых межэлектродных зазорах (МЭЗ) ($10\div 30$ мкм), которые проявляются в виде возникновения в пространстве МЭЗ явления «шнурования тока», т.е. зон аномально высокой проводимости электролита.

Математическое моделирование базировалось на технологии ЭХО с вибрирующим электродом-инструментом (ЭИ) и импульсным током [2]. Процесс анодного растворения металлов в среде электролита происходит под действием импульсного тока, подающегося в момент максимального сближения ЭИ и заготовки.

Модель представляет сетевую пространственную структуру элементарных проводимостей с изменяющимися во времени параметрами вследствие действия внутренних положительных обратных связей при флуктуации начальных условий процесса ЭХО.

Выводы:

1. В процессе импульсной ЭХО съём металла не является непрерывным и равномерным по обрабатываемой поверхности. Образуются каналы повышенной электропроводности, так называемое явление «шнурования тока», влияющее на технологические показатели процесса.

2. Установлено, что причиной шнурования является не только начальная микрогеометрия поверхности электрода-детали, но и флуктуации температуры среды в МЭЗ, фазового состояния среды, зависящей от газообразования ЭХО, а также от гидродинамических явлений в МЭЗ, таких как турбулентия и кавитация потоков электролита.

3. Результаты моделирования успешно использованы при оптимизации технологического процесса для изготовления деталей авиадвигателя на станках модели «Искра-38.1» с вибрирующими ЭИ и импульсным током.

1. Наука, технология, вычислительный эксперимент. / Авт. предисл. А.А. Самарский. - М.: Наука, 1993. - 149 с.
2. Semashko A. P. Electrochemical working method and system for effecting same // United States Patent. № 423834. 1980.

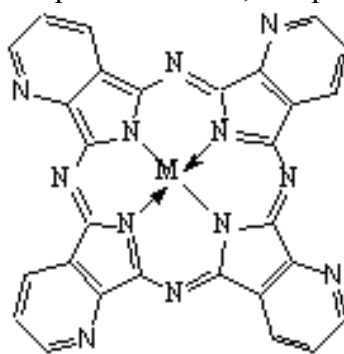
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ 2,3-ПИРИДИНОПОРФИРАЗИНА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Филимонов Д.А., Базанов М.И., Ефимова С.В.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия
bazanov@isuct.ru

Порфиразиновые комплексы представляют интерес в качестве модельных соединений – катализаторов процесса электровосстановления молекулярного кислорода. В литературе имеется ряд научных работ по этому направлению, однако, нередко они ограничены по числу объектов и методов исследования, что затрудняет разработку теоретических основ подбора электрокатализаторов для электродов с воздушной (кислородной) деполяризацией.

В настоящей работе впервые получены данные по электрохимическим и электрокаталитическим свойствам ряда производных 2,3-пиридинопорфиразина (рис.1).



M = H, H; Cu

Рис 1. Строение исследованных соединений.

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.

Установлены фиксированные области потенциалов протекания редокс-процессов иона-комплексобразователя, органического лиганда и молекулярного кислорода. Рассчитано эффективное число электронов для наблюдаемых электрохимических процессов, предложены возможные схемы образования катионных и анионных форм соединений.

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 электрокаталитический эффект по сравнению с системой без катализатора (УТЭ).

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ ИГХТУ, при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2011 годы» (код проекта: 2.1./14169).

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ d – ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ СЛОЖНЫХ РАСТВОРОВ

Хлюстова А.В., Максимов А.И.

Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия,
kav@isc-ras.ru

Широко известно электрохимическое осаждение и окисление металлов в электродных процессах. В системе плазма-раствор также есть единичные упоминания об осаждении и восстановлении металлов. Однако, все упоминания относятся к системе тлеющего разряда атмосферного давления с электролитными электродами при постоянном токе.

В рамках разработки комплексного метода очистки промышленных стоков электрическими подводными разрядами на переменном токе, перед нами была поставлена задача удаления из воды ионов тяжелых металлов. В качестве электрических подводных разрядов использовались торцевой и диафрагменный разряды. Ток разряда варьировался от 85 до 140 мА, рабочее напряжение не превышало 900 В, время обработки составляло 40 минут. В качестве объектов исследования использовались промышленные стоки химического завода, содержащие ионы Fe, Zn, Cu, Co, Pb.

Экспериментальные результаты показали, что действие электрических подводных разрядов на переменном токе приводит к появлению в рабочем растворе дисперсной фазы и выпадение осадка. Было установлено, что действие торцевого разряда оказывается более эффективно, по сравнению с диафрагменным. Анализ обработанных растворов показал снижение концентрации ионов металлов в несколько раз (таблица).

Таблица.

элемент	До обработки, мг/л	После обработки, мг/л	Норма, мг/л
Fe	1.65	0.3	0.01
Zn	0.15974	0.025	0.01
Cu	0.0082	0.0013	0.0006
нефтепродукты	0.15	0.5	0.5

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИХ СОЛЕЙ

Беспалова Ж.И., Храменкова А.В.

Южно – Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, Россия
anna.srstu@gmail.com

Полимерные композиционные покрытия на основе молибдена с металлами группы железа весьма перспективны, так как они обладают высокой твердостью, износ- и химической стойкостью. Применение переменного асимметричного тока для получения покрытий (Пк) подобного рода открывает большие возможности. Так как переменный ток, во – первых, позволяет регулировать пористость и толщину оксида и, во – вторых, влиять на распределение по глубине веществ, осаждающихся на электродах под действием тока.

Целью работы являлось изучение возможности получения полимерных композиционных покрытий на основе оксидов кобальта, железа, никеля и молибдена, осажденных из водных растворов их солей при поляризации переменным асимметричным током и иммобилизованных в полимерную матрицу.

Нанесение полимерных композиционных Пк проводили на предварительно подготовленной поверхности стали Ст 3 при поляризации переменным асимметричным током промышленной частоты, представляющим две полусинусоиды разной амплитуды. Соотношение средних катодного и анодного токов составляло 1,5 : 1,0. Осаждение оксидов проводили при температуре 65 - 70°C из водных растворов электролитов, содержащих сульфаты железа, кобальта, никеля, полимолибдат аммония, желатин и лимонную кислоту. Лимонную кислоту в составе электролита использовали в качестве стабилизирующей добавки. Для получения иммобилизованных систем, в которых закрепляются оксиды металлов или образуются металлокомплексы, в состав электролита был введен желатин. Противоелектрод – нержавеющая сталь. Толщина Пк, определенная с помощью толщиномера ТМ – 4, составляла 13,0 – 15,0 мкм. Элементный состав и морфологию Пк исследовали на сканирующем микроскопе QUANTA 200, а фазовый состав - на дифрактометре Дрон-7 (CoK_α – излучение). Анализ вещества покрытия осуществляли методом ИК спектроскопии на приборе Varian 3100 FT – IR Excalibur Series с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения. Съемку ИК спектров проводили в диапазоне частот от 4000 до 550 см^{-1} с использованием кристалла ZrSe. Данные рентгеноспектрального микроанализа показали, что в покрытии присутствуют углерод, кислород, железо, кобальт, никель и молибден. На основании этих данных был рассчитан примерный фазовый состав композиционных Пк на стали: шпинели (Fe_2O_3 и CoFe_2O_4), оксиды молибдена, высокодисперсный углерод и интерметаллиды молибдена. Детальная расшифровка рентгенограмм была затруднена в виду аморфности структуры и высокой степени дисперсности Пк, сформированных на стали. ИК спектры поглощения, снятые для чистого желатина; Пк, полученных из раствора электролита, содержащего желатин и при его отсутствии, а также обезвоженных и необезвоженных Пк, свидетельствуют о наличии желатиновой матрицы и внедрении в ее структуру металлов, оксидов металлов и комплексообразовании. Полученные покрытия могут найти применение в каталитических процессах, поскольку сочетают в себе полезные свойства как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов.

ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРБОРАТА ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

Чекунова М.Д.¹, Тюнина Е.Ю.², Афанасьев В.Н.²

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный архитектурно-строительный университет,
Иваново, Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт химии
растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
marchekunova@mail.ru

В последние годы появился новый класс устройств для хранения электрической энергии – конденсаторы с двойным электрическим слоем [1]. Важной характеристикой электролитов, для которых помимо вязкости и электропроводности является электрохимическая устойчивость, то есть сопротивляемость электролита окислению или восстановлению.

Синтез соли (Et_4NBF_4), очистка растворителя (ПК) и приготовление растворов осуществлялось согласно методике изложенной в [2]. Потенциалы разложения растворов измерялись в термостатируемой трехэлектродной ячейке, деаэрируемой аргоном при 20 °С. В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовали платину, впаянную в стекло. Потенциалы рабочего электрода измеряли относительно серебряного электрода в растворе 0.01 М AgNO_3 на основе пропиленкарбоната. Для проведения исследований платиновые электроды обрабатывали хромовой смесью и дистиллированной водой, затем поляризовали в водном растворе 0.5 М раствора серной кислоты при потенциале -1.5 В (по отношению к хлорсеребряному электроду в насыщенном водном растворе KCl) в течение 90 с и при потенциале 0.5 В в течение 60 с. Вольт-амперные характеристики снимались со скоростью 0.01 В/с на потенциостате ПИ-50-1. Для определения потенциалов разложения электролитного раствора логарифмические участки поляризационных кривых экстраполировались до тока 10^{-5} А/см².

Раствор Et_4NBF_4 в ПК с концентрацией 0.73 моль/кг обладает областью устойчивости 2.9 В (удельная электропроводность раствора равна 0.91 См/м). Анодный предельный потенциал равен +1 В, катодный предельный потенциал составил -1.9 В. В отличие от растворов солей щелочных металлов катодные границы, устойчивости которых определяются восстановлением катиона, а разложение растворителя тормозится в связи с пассивацией электрода, для растворов солей тетраалкиламмония ограничивающей катодной реакцией может быть разложение растворителя. Анодный предел в большинстве случаев определяется окислением растворителя. Интересно отметить, что в растворе тетрафторбората тетраэтиламмония на основе бинарной смеси пропиленкарбонат - ацетонитрил (80 об.% : 20 об.%) с концентрацией 1.09 моль/кг область устойчивости электролита незначительно снижается. Анодный предельный потенциал равен +1 В, катодный предельный потенциал равен -1.7 В. В то время как удельная электропроводность раствора возрастает до 1.61 См/м, что связано с использованием смешанных растворителей, один из которых обладает высокой диэлектрической проницаемостью, а другой малой вязкостью [3].

1. Izutsu K. Electrochemistry in Nonaqueous Solutions. Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2002.
2. Афанасьев М. Д., Тюнина Е. Ю., Чекунова М.Д. // Ж. физ. химии. 2009. Т. 83. № 12. С. 2271.
3. Демахин А. Г., Овсянников В. М., Пономаренко С. М. Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1993.

СПЕКТРОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ ПРОТОНИРОВАНИЯ ПОРФИРИНОВОЙ ПЛАТФОРМЫ В ВОДЕ И МЕТАНОЛЕ

Шейнин В.Б.¹, Шабунин С.А.¹, Бобрицкая Е.В.², Койфман О.И.^{1,2}

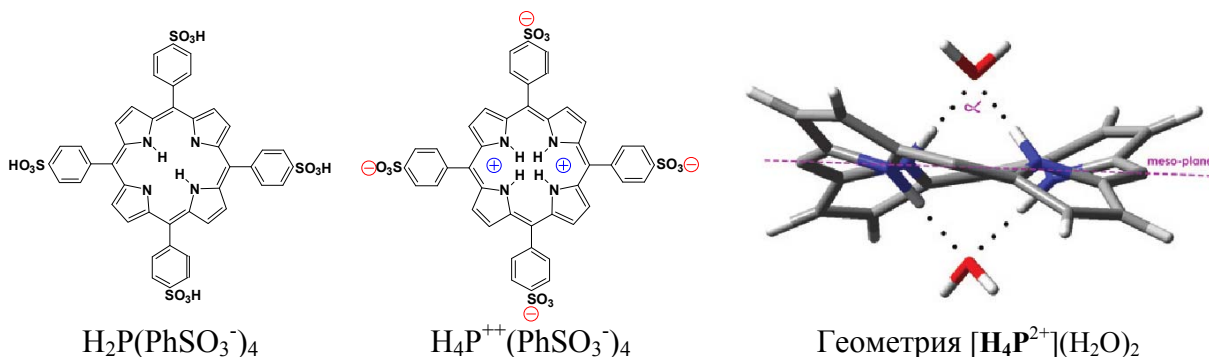
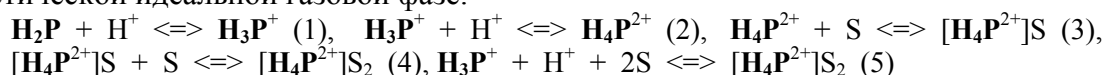
¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

shas@isc-ras.ru

Порфириновая платформа **H₂P** проявляет свойства рН-зависимого анион-молекулярного рецептора-хромофора [1,2]. Активной формой рецептора является порфириновый дикатион **H₄P²⁺**, который образуется в результате протонирования внутрициклических атомов азота. Дипротонирование запускает самосборку комплексов **[H₄P²⁺]₂S** с молекулами растворителя S, которые способны обмениваться на соразтворитель **S*** и (или) анионы **X⁻** с образованием смешанных **[H₄P²⁺]₂SS***, **[H₄P²⁺]₂SX⁻**, **[H₄P²⁺]₂S*X⁻** и однородных **[H₄P²⁺]₂S***, **[H₄P²⁺]₂(X⁻)₂** комплексов. Это обстоятельство необходимо учитывать при исследовании равновесий протонирования порфиринов в растворах[3].

Спектропотенциометрическим методом [2] при 298 К исследованы равновесия (1) и (5) протонирования **H₂P** в составе 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфина в системах **H₂P(PhSO₃⁻)₄-HClO₄-S** (вода, метанол) с индифферентным анионом. Методами компьютерной химии DFT/B3LYP и PM3 рассчитаны молекулярные параметры **H₂P**, **H₃P⁺**, **H₄P²⁺**, **[H₄P²⁺](S)** и **[H₄P²⁺](S)₂**, а также тепловые эффекты $\Delta H_{g(i)}^0$ реакций (1)-(5) в гипотетической идеальной газовой фазе.



Показано что **H₄P²⁺** проявляет большую комплементарность в отношении **H₂O**, что является причиной нивелирования $K_{(1)}$ и $K_{(4)}$ в воде по сравнению с метанолом.

1. Sheinin V.B., Ratkova E.L., Mamardashvili N.Zh. // JPP. 2008. V. 12. P. 1211.
2. Sheinin V.B., Simonova O.R., Ratkova E.L. // Macroheterocycles. 2008. V.1. № 1. P. 72.
3. Sheinin V.B., Shabunin S.A, Bobrickaya E.V., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2011. V.4. № 2. P. 80.

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ КОНТАКТНОГО ОБМЕНА ПО АПРИОРНЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ

Шайхутдинова Ф.Н.

Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия

E-mail: flura_kzn@mail.ru

На основании многочисленных экспериментальных данных установлено, что ионы меди, серебра, олова, свинца и других металлов восстанавливаются на катоде из растворов простых солей в отсутствие специальных добавок при сравнительно малой катодной поляризации. Последняя обусловлена, главным образом, уменьшением концентрации ионов металла в прикатодном слое. В связи с этим, существует большое число ситуаций, когда осаждение электроположительного металла происходит в диффузионном режиме на предельном токе.

Предлагается метод расчета нестационарного тока контактного обмена в случае диффузионного контроля по ионам электроположительного металла. Поскольку после начала процесса контактного обмена значение потенциала электрода в данном случае соответствует режиму предельного тока катодной реакции, то используем для этого зависимость тока от времени, применяемую в хроноамперометрии

$$i = nFD_0^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2} C_0^0.$$

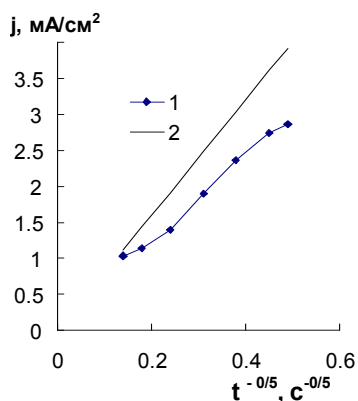
Уравнение, учитывая константы, можно преобразовать

$$j(t) = B C_0^0$$

Для проверки справедливости данного подхода произведем расчет для случая контактного обмена ионов серебра на меди. Анализ хронопотенциограмм показывает, что компромиссный потенциал электрода значительно отрицательнее равновесного потенциала серебряного электрода и восстановление ионов серебра происходит в диффузионном режиме. Подстановка констант в уравнение приводит к

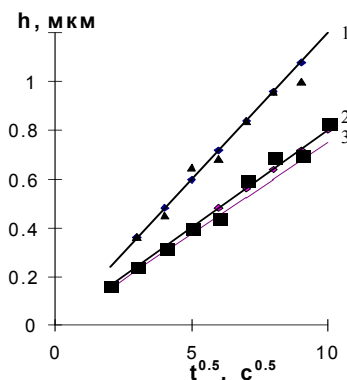
$$j(t) = 0.22 C_0^0 \sqrt{t} \text{ [A/cm}^2\text{]}.$$

Сравнение полученной зависимости с экспериментальными данными, показывает их хорошее совпадение.



Зависимость тока контактного обмена серебра на меди во времени.

1 - экспериментальные данные;
2 - вычисленные по уравнению.



Зависимость толщины медного осадка от времени.

1,2 - экспериментальные данные,
3 - вычисленные по уравнению.

Таким образом, кинетика контактного обмена в случае диффузионного контроля процесса по ионам электроположительного металла может быть достаточно просто и адекватно проанализирована по априорным электрохимическим параметрам электролита: концентрации ионов электроположительного металла и по коэффициенту диффузии.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В СИСТЕМАХ С РАЗРЯЖАЮЩИМИСЯ СОВМЕСТНО КАТИОНАМИ МЕТАЛЛА И ВОДОРОДА

Парфенюк В.И.¹, Шалимов Ю.Н.²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²ФГУП НКТЬ “Феррит”, Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru

В условиях совместного разряда катионов металла и водорода процессы массопереноса характеризуются рядом особенностей. На специфику массопереноса для такого типа реакций оказывает влияние теплофизические процессы, являющиеся следствием протекания химических и электрохимических реакций. Взаимное влияние этих процессов друг на друга обусловлено тепловыми эффектами, протекающими в приповерхностном слое.

Возникающие при этом дюфоровский поток обеспечивают массоперенос продуктов реакции от электродов вглубь электролита. При этом на поверхности катода формируются пузырьки водорода. При этом, в соседней с центром зарождения пузырька увеличивается массоперенос электролита в зону электродной реакции за счет бародиффузии. Количественную оценку массопереноса на единицу поверхности электрода можно определить по формуле:

$$m = \frac{1}{2} \cdot \frac{V_{эл-та}}{\gamma} \cdot n \cdot \frac{V_{H_2}}{t}, \quad (1)$$

где m – масса электролита, $V_{эл-та}$ – объем электролита, n – число центров образования зародышей H_2 , V_{H_2} – объем пузырька газа, t – время роста (сек).

Коэффициент $\frac{1}{2}$ в уравнении (1) означает, что массоперенос к электроду осуществляется за счет работы нижней полусферы пузырька водорода.

Для аналитического расчета массопереноса за счет миграционной составляющей (тока) используемой простой математический приём. Тогда для центра квадратного электрода можно принять значение тока миграции равным 0.

Анализ экспериментальных данных по исследованию рассеивающей способности электролитов показал, что геометрические места центров кристаллизации будут располагаться по концентрическим окружностям.

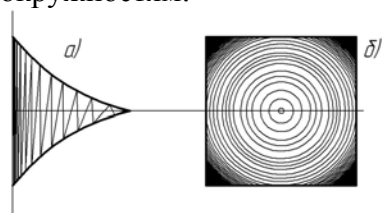


Рис. 1. Определение плотности тока на элементарном участке электрода:

а) $\sin(\omega_0 \cdot \exp t)$, б) геометрические места центров кристаллизации.

Тогда математическое значение плотности тока для любого удаления от центра квадрата определяется выражением:

$$i = i_0 \cdot \sin(\omega_0 \cdot \exp t) \cdot x, \quad (2)$$

где i_0 – нормированное значение тока, x – расстояние от центра квадрата, ω_0 – нормированная частота.

На рис. 1 (а, б) дано пояснение к методике определения тока для данного участка электрода.

АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Павлов А.С.¹, Крикунова И.Н.¹, Шалимов Ю.Н.^{1,2}

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

²ФГУП НКTB “Феррит”, Воронеж, Россия

shalimov_yn@mail.ru

При изучении процессов электрохимического хромирования в гальваностатическом режиме нам были обнаружены автоколебания потенциала.

Характер изменения потенциала на гальваностатических кривых дает основание полагать, что эти осцилляции вызваны изменением условий электрокристаллизации хрома в прикатодном слое. Существует мнение, что наличие осцилляций объясняется образованием окисной пленки на поверхности катода, которая в последствие растворяется. По мнению других авторов автоколебательный процесс объясняется образованием пленки из гидроксидов хрома.

Характер зависимости частоты колебаний потенциала от кислотности электролита и величины поляризующего тока позволяет предположить, что наличие осцилляций на потенциограммах обусловлено выделением водорода на катоде в процессе электрохимической реакции который периодически разрушает катодную диафрагму из адсорбированного гидроксида $Cr(OH)_3$. В электролитах с малым значением pH образование диафрагмы на $Cr(OH)_3$ затруднено, толщина ее незначительна. Частота колебаний в этом случае максимальна, а амплитуда – наименьшая.

По мере понижения кислотности электролита частота осцилляций уменьшается и вместе с тем увеличивается амплитуда колебаний. В менее кислых электролитах обнаруживается закономерная зависимость частоты осцилляций от плотности тока. С увеличением силы тока увеличивается частота осцилляций потенциала, что находится в согласии с количественной стороной электролитического выделения водорода.

Особую роль в автоколебательных процессах играют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Интересно отметить, что замена уротропина в сернокислом электролите моноэтаноламином приводит к почти полному устранению колебаний системы (осцилляции на потенциограммах отсутствуют).

Нами также было установлено наличие осцилляций при анодном растворении алюминиевой фольги в растворе хлорида натрия. Характер осцилляций сильно отличается от колебаний, наблюдаемых в прикатодном процессе. Очевидно - это связано со спецификой растворения оксидной пленки алюминия в условиях анодной обработки.

Разработанная для этого процесса математическая модель, позволила установить, что алюминий не может непосредственно контактировать с раствором электролита благодаря наличию оксидной пленки в виде бозмитного слоя, который периодически изменяет свою толщину, но всегда присутствует на металле в качестве защитного элемента.

Таким образом, автоколебательные процессы в электрохимических системах позволяют установить структурные изменения непосредственно в приэлектродном слое, связанные с образованием пленок оксидного или гидроксидного типа. Такой эффект дает возможность использовать электрохимические системы в качестве синхроимпульсных устройств, для реализации низкочастотных генераторов, основанных на хемотронных схемах.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РЯДА СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Щербаков В.В., Артемкина Ю.М.

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

Проведенные в настоящей работе систематические исследования температурной и концентрационной зависимостей удельной электропроводности (ЭП) водных растворов сильных электролитов, ЭП которых при повышении концентрации проходит через максимум, показали, что максимальная при данной температуре удельная ЭП раствора $\kappa_{\max}$ и отвечающая ей концентрация $C_{\max}$ могут быть использованы для обобщения всего массива кондуктометрических данных. При этом установлено, что величины приведенной ЭП ($\kappa/\kappa_{\max}$) в широком интервале температур и концентраций укладываются на единую кривую в координатах $\kappa/\kappa_{\max} - C/C_{\max}$ [1].

Объяснением существования обобщенной зависимости является свойство параболической функции, которая в первом приближении может использоваться для описания проходящей через максимум удельной ЭП при повышении концентрации раствора. Из уравнения параболы ($y = ax^2 + bx + c$) следует, что независимо от величины коэффициентов a , b и c все описываемые уравнением параболы зависимости должны укладываться на обобщенную кривую в координатах $y/y_{\max} = f(x/x_{\max})$. Обобщенная зависимость в этих координатах имеет место при условии ее описания и уравнением третьей степени ($y = ax^3 + bx^2 + cx + d$).

Зависимость приведенной ЭП от приведенной концентрации $\kappa/\kappa_{\max} - C/C_{\max}$ для водных растворов сильных электролитов описываются уравнением:

$$\kappa/\kappa_{\max} = 0,3536(C/C_{\max})^3 - 1,728(C/C_{\max})^2 + 2,376 C/C_{\max}.$$

В таблице, в качестве примера, сопоставлены литературные [2] и рассчитанные с использованием данного уравнения величины удельной электропроводности водных растворов хлоридов магния и кальция.

Таблица.

Сопоставление литературных ($\kappa_{\text{лит}}$) [2] и расчетных ($\kappa_{\text{расч}}$) величин удельной электропроводности ($\kappa \cdot 10^2$, См/см) водных растворов хлоридов магния и кальция.

MgCl ₂					CaCl ₂				
C, моль/л	t, °C	$\kappa_{\text{лит}}$	$\kappa_{\text{расч}}$	δ , %	C, моль/л	t, °C	$\kappa_{\text{лит}}$	$\kappa_{\text{расч}}$	δ , %
0,4946	20	6,351	6,291	0,9	0,4938	20	7,024	7,320	4,2
0,9772	25	11,42	11,54	1,1	0,9725	30	14,26	14,64	2,7
1,913	15	12,57	12,69	1,0	1,873	55	29,87	30,19	1,1
2,755	55	26,87	26,73	0,5	2,754	35	24,31	24,28	0,1
3,585	45	20,78	20,56	1,0	3,575	15	15,39	15,09	1,9

Погрешность рассчитанных с использованием полученного уравнения величин удельной ЭП не превышает 5 %. Следовательно, предложенное уравнение может быть использовано для оценки удельной ЭП водных растворов сильных электролитов.

1. Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. // Журн. неорг. химии. 2010. Т.55. № 6. С. 1034.
2. Lobo V.M.M., Quaresma J.L. Handbook of electrolyte solutions. –Amsterdam:, Elsevier. –1989. Pt.A. –1268 p.p, Pt.B. p.1169-2353.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Артемкина Ю.М.¹, Щербаков В.В.¹, Короткова Е.Н.¹, Плешкова Н.В.², Седдон К.Р.²

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

²Королевский университет Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия, УК

В интервале температур 20 – 65°C измерена удельная электропроводность (ЭП) концентрированных ацетонитрильных растворов следующих ионных жидкостей (ИЖ):

- ИЖ-I – 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}амид;
- ИЖ-II – 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметансульфонат (трифлат);
- ИЖ-III – 1-октил-3-метилимидазолий трифлат;
- ИЖ-IV – 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}амид.

В исследованном интервале температур при повышении концентрации (C) удельная ЭП (κ) всех исследованных растворов ионных жидкостей в ацетонитриле (АН) проходит через максимум. На рис. 1, в качестве примера, приведена концентрационная зависимость удельной ЭП растворов ИЖ-IV в АН. Аналогичные зависимости получены для ацетонитрильных растворов остальных исследованных в данной работе ИЖ.

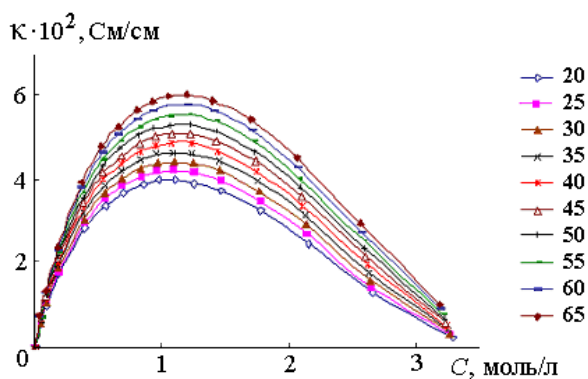


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП растворов ИЖ-IV в АН от концентрации; значения температур (°C) указаны на графике.

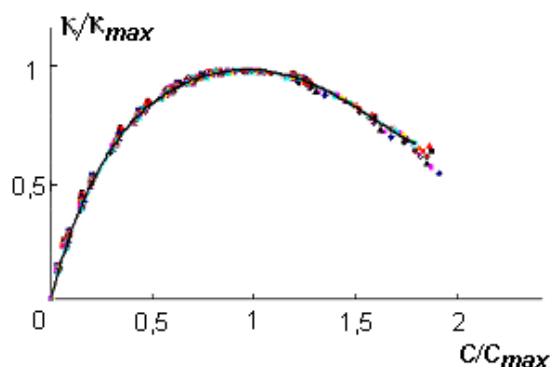


Рис. 2. Зависимость приведенной ЭП $\kappa/\kappa_{\max}$ растворов четырех ионных жидкостей от приведенной концентрации $C/C_{\max}$.

Положение максимума удельной ЭП на оси концентраций практически не зависит от температуры. Этот факт позволяет использовать зависимость $\kappa/\kappa_{\max} - C/C_{\max}$ для обобщения удельной ЭП растворов всех исследованных ионных жидкостей в ацетонитриле. На рис. 2 представлена зависимость $\kappa/\kappa_{\max} - C/C_{\max}$ для ацетонитрильных растворов исследованных в данной работе ионных жидкостей. Из представленной на рис. 2 зависимости видно, что в широком интервале температур и концентраций на единую кривую в координатах $\kappa/\kappa_{\max} - C/C_{\max}$ укладываются величины приведенной ЭП для всех исследованных растворов (более 600 значений $\kappa/\kappa_{\max}$). Существование установленной закономерности означает, что величины $\kappa_{\max}$ и $C_{\max}$ являются важными параметрами, определяющими концентрационную и температурную зависимости удельной ЭП исследуемых растворов ионных жидкостей.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА – КОБАЛЬТ(II)ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИН

Юрина Е.С., Базанов М.И., Петров А.В.¹, Агеева Т.А., Глазкова М.Е.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет

Иваново, Россия, bazanov@isuct.ru

¹Ивановский институт Государственной противопожарной службы

Иваново, Россия

Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства системы пероксид бензоила (ПБ) – кобальт(II)тетрафенилпорфирин (Co(II)TPP) как в индивидуальном состоянии, так и в смеси. Изучено влияние диапазона измерений по потенциалу, скорости сканирования, соотношения компонентов и дополнительного введения в электролит молекулярного кислорода на характере I,E-кривых.

Для всех исследованных соединений на катодном и анодном ходе циклических I,E-кривых наблюдается ряд максимумов. Отнесение наблюдаемых на I,E-кривых катодных и анодных максимумов к строго определенным электрохимическим процессам проведено на основании данных, приведенных в литературе для комплексов, близких по химическому строению. Установлено, что в области потенциалов 0,5÷-1,5В для порфиринового комплекса с кобальтом наблюдаются электронные переходы, связанные с превращением центрального иона металла и органического лиганда.

При увеличении скорости изменения потенциала наблюдается закономерное смещение положения катодных максимумов в область отрицательных значений потенциалов, а анодных максимумов - в область положительных значений. Наблюдаемые закономерности положения катодных (E_k) и анодных (E_a) максимумов, отвечающих каждому из окислительно-восстановительных процессов, позволили рассчитать значения редокс-потенциалов - $E_{Red/Ox} = (E_k + E_a)/2$.

Анализ полученных данных показывает, что для системы, включающей только CoTPP, первая пара катодных и анодных максимумов отвечает переходу $Co^{3+} \rightleftharpoons Co^{2+}$ ($E_{Red/Ox} = 0.19 \pm 0.01$ В). Вторая пара максимумов отвечает последующему процессу присоединения (отрыва) электрона к (от) π -электронной системе лиганда и образованию анионной формы соединения ($E_{Red/Ox} = -1.05 \div -1.07$ В).

Совместное присутствие в активной массе электрода ПБ и Co(II)TPP приводит к заметному изменению соотношения образующихся катионных и анионных форм соединений, что связано с их взаимным влиянием на редокс поведение изученной системы. Причем, максимумы, отвечающие окислительно-восстановительным процессам для различных электрохимических стадий, отличаются степенью их обратимости.

При введении в электролит молекулярного кислорода общий характер I,E-кривой не меняется, т.е. на ней сохраняются катодные и анодные максимумы, отвечающие процессам восстановления (окисления) центрального иона металла и органического лиганда. Одновременно с этим наблюдается появление дополнительного максимума тока в области потенциалов от -0.1 до -0.3 В. Это обусловлено протеканием процесса восстановления молекулярного кислорода. Добавление к кобальт(II)тетрафенилпорфиру пероксида бензоила приводит к смещению данного максимума в область положительных значений.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ ИГХТУ и НИИ ТуК ИГХТУ, при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2011 годы»(код проекта:2.1./14169).

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НИКЕЛЯ

Демьянцева Н.Г.¹, Кузьмин С.М.², Балмасов А.В.³

¹Ивановский государственный энергетический университет,
Иваново, Россия, E-mail: demyantseva@bk.ru

²Учреждение российской академии наук институт химии
растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,
E-mail: smk@isc-ras.ru

³ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, E-mail: balmasov@isuct.ru

В данной работе представлены результаты экспериментов электрохимической обработки никелевой фольги стальным электродом-инструментом в виде полый иглы с внешним диаметром 0,72 мм при наложении однополярных прямоугольных импульсов напряжения с частотой 2кГц и скважностью два в 1М NaNO₃. При увеличении амплитуды напряжения наблюдалось увеличение выхода металла по току. Один из критериев, характеризующий точность формообразования – коэффициент формы (подробная методика его вычисления изложена в работе (1) имеет экстремальную зависимость в исследуемом диапазоне напряжений на ячейке (рис 1). Наилучшая точность формообразования наблюдалась в диапазоне 10-16 В.

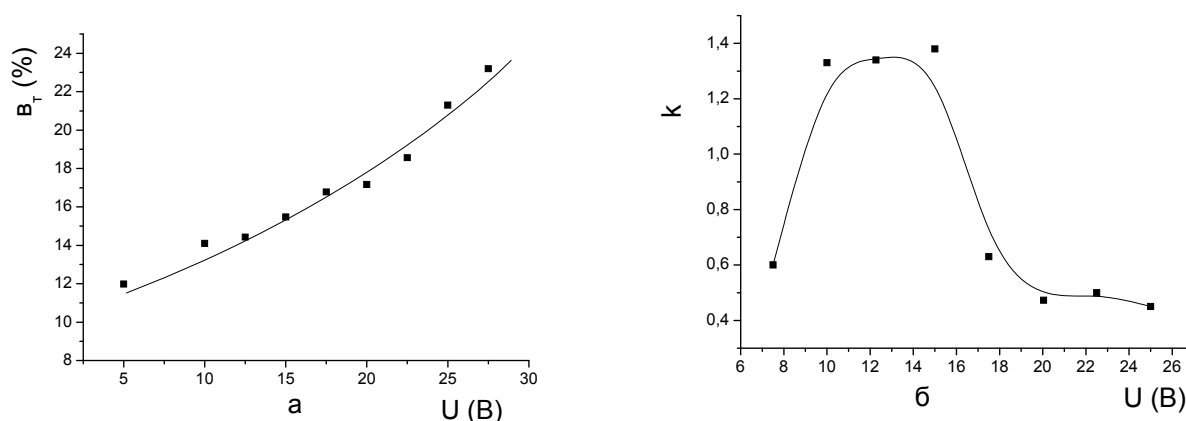


Рис. 1. Зависимости: а - выхода металла по току; б - коэффициента формы от напряжения на ячейке.

1. Демьянцева Н.Г., Кузьмин С.М., Солунин М.А., Солунин А.М., Лилин С.А. // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 2. С.249 – 254.

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА ХАРАКТЕР АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ НИКЕЛЯ

Демьянцева Н.Г.¹, Кузьмин С.М.², Балмасов А.В.³

¹Ивановский государственный энергетический университет,
Иваново, Россия, E-mail: demyantseva@bk.ru

²Учреждение российской академии наук институт химии
растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,
E-mail: smk@isc-ras.ru

³ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, E-mail: balmasov@isuct.ru

Давно известно о том, что переменный ток позволяет значительно интенсифицировать процессы анодного растворения металлов [1]. Применение переменного тока позволяет во многих случаях добиться растворения металлов, которые обычно устойчивы при анодной поляризации постоянным током [2,3]. Однако, большинство работ посвящено изучению переменного тока с частотами близкими к промышленной, ниже её или незначительно выше – в пределах сотен Герц. В данной работе рассмотрено растворение никеля (фольга толщиной 0,1 мм) в 1М NaNO₃ при наложении переменного синусоидального напряжения амплитудой 11 В с частотой 0.5- 30 кГц. Электрод-инструмент – полая игла с внешним диаметром 2 мм, направленная в торец рабочего электрода размером 1х1,7 см. После обработки фольги в течение 40 минут определяли скорость и локализацию растворения никеля.

Обнаружено наличие зоны пассивации вдоль кромки фольги и зоны эффективного растворения никеля на большем удалении от электрода-инструмента. При этом, увеличение частоты изменяет как локализацию зоны растворения (сужение и смещение ее к торцу рабочего электрода (рис.1)) так и уменьшение скорости съема металла. Вид зависимости скорости растворения никеля от частоты (рис. 2) позволяет предположить различный механизм влияния частоты переменного напряжения на растворение при низких и высоких частотах.

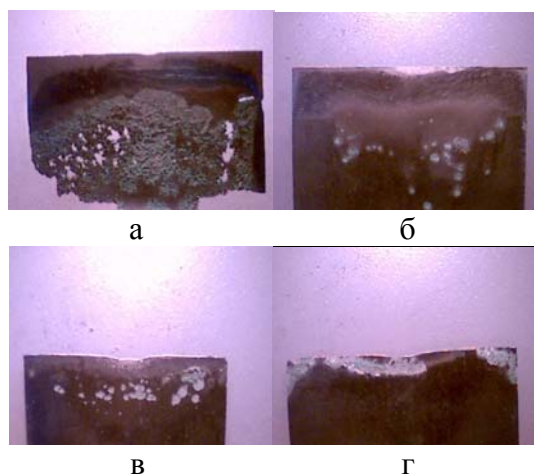


Рис. 1. Фотографии полученных образцов при частоте напряжения: а – 1.2 кГц, б – 3кГц, в – 7 кГц, г – 20 кГц.

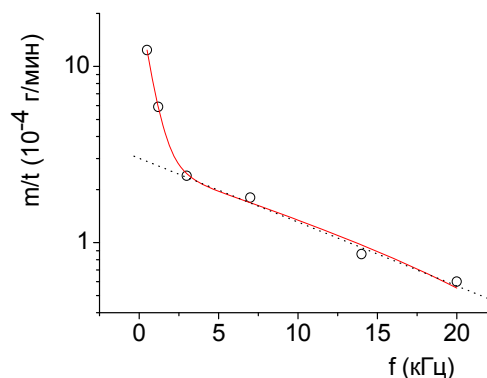


Рис.2. Зависимость скорости растворения никеля от частоты переменного напряжения.

1. Шульгин Л.П. // Журн. физич. химии. 1979. № 3. С. 2048–2051.
2. Бойко А.В. и др. // Электрохимия. 1974. № 3. С. 421–425.
3. Кукоз Ф.И. и др. // Электрохимия. 1971. № 7. С. 990–994.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Пятачков А.А., Пятачкова Т.В., Ершова Т.В., Юдина Т.Ф.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново,
Россия, E-mail: yudina@isuct.ru

Получение качественных покрытий на диэлектриках возможно при использовании различных технологических схем, разработанных на принципах либо химико-гальванической, либо прямой гальванической металлизации. В электролитической системе качество покрытия регулируется составом раствора и режимом электролиза, в то время как в системе химической металлизации для целенаправленного регулирования процесса необходимо знать маршруты и возможные реакции на всех этапах технологических обработок. В отечественной промышленности чаще всего применяют классическую технологию металлизации, в которой весь процесс химического меднения можно разделить на две стадии: первая - создание активационных центров путем последовательной обработки в растворах солей олова и драгоценных металлов и вторая – формирование на образовавшихся центрах покрытия в растворах химического меднения. В соответствии с этим, качество покрытий при химическом меднении непосредственно зависит как от способа подготовки поверхности, так и от состава и режима работы раствора меднения.

С помощью моделирования системы химической металлизации в виде короткозамкнутого элемента сделана оценка влияния природы соли драг.металла в растворах активирования и природы лиганда в растворе меднения на скорость процесса осаждения и покрытия. При подготовке поверхности диэлектрика использовали известный раствор сенсibilизации на основе солей Sn(II) и Sn(IV). Активирование проводили в спиртовом растворе AgNO_3 или в подкисленном растворе PdCl_2 . В качестве комплексообразователей для ионов Cu^{2+} рассматривали триэтаноламин (ТЭА), Трилон Б, глицерин, K₂Na₂виннокислый(сегнетова соль). Оценивали качество покрытий из рассматриваемых электролитов после соответствующих операций предварительной обработки поверхности.

Установлено, что скорость осаждения покрытия наиболее высока в растворе с ТЭА после активирования с использованием соли палладия. Однако в этом случае восстановление меди происходит довольно быстро не только на активированной поверхности диэлектрика, но и в объеме раствора. Работоспособность последнего и, соответственно, качество покрытий со временем существенно снижаются. Более качественные по внешнему виду, равномерности и сплошности покрытия получаются из этого раствора при использовании для активирования поверхности соли серебра.

Из растворов, содержащих глицерин, осаждаются темные покрытия, состоящие в основном из окисей меди.

При моделировании процесса в растворе с сегнетовой солью скорость восстановления меди практически в 2 раза ниже, чем в растворе с ТЭА, а покрытия имеют темно-коричневый цвет. Однако, при совместном использовании этих двух лигандов, скорость процесса становится гораздо выше, чем в растворе, содержащем только ТЭА, т.е. наблюдается синергетический эффект. Повышается и стабильность раствора, связанная, по всей видимости, с появлением новых комплексных частиц.

На основании анализа результатов моделирования предложена технологическая схема химического меднения, включающая стадии сенсibilизации, активирования и химического меднения, которая предусматривает использование растворов повышенной стабильности и работоспособности, и обеспечивает получение покрытий высокого качества.

РАСТВОР ДЛЯ НЕПОСРЕДСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО СЕРЕБРЕНИЯ ТИТАНА

Матюшин М.А., Ершова Т.В., Юдина Т.Ф.

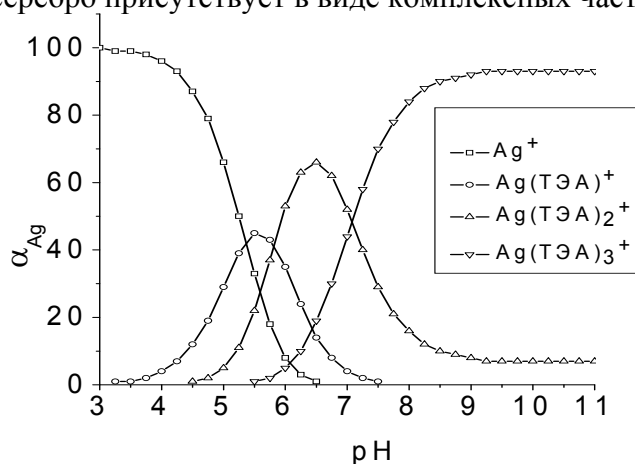
ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, E-mail: yudina@isuct.ru

Рассмотрена возможность нанесения серебряных покрытий на титановые изделия методом химического восстановления. В качестве объектов исследования были выбраны три раствора: аммиакатный с восстановителем сегнетовой солью, аммиакатный с ионами Co^{2+} в качестве восстановителя, триэтаноламиновый с восстановителем формалином.

Из всех рассмотренных растворов на медной подложке были получены светлые, мелкокристаллические, сплошные серебряные покрытия.

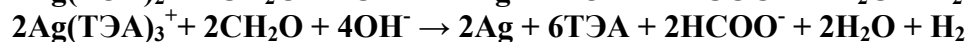
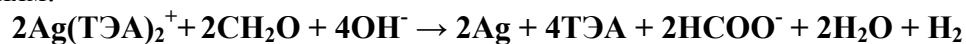
Об изменениях в растворе и о состоянии покрываемой поверхности в процессе серебрения судили по хронопотенциометрическим кривым серебряного и медного электродов в процессе химического серебрения. Характер изменения потенциала в процессе осаждения покрытия на серебряную и медную основы несколько отличается. Гравиметрическим методом установлено, что осаждения серебра на поверхность серебряного электрода в аммиакатном растворе с Co(II) не происходит. Разность потенциалов между серебряным и медным электродами в данном растворе наибольшая и составляет 0,15В, следовательно, осаждение серебряного покрытия на медный подслои носит исключительно иммерсионный характер. В триэтаноламинном растворе разность потенциалов между серебряным и медным электродами в течение процесса наименьшая (0,016В), а скорость серебрения наибольшая. Можно предположить, что в данном растворе имеет место как иммерсионное, так и автокаталитическое осаждение серебра.

Опираясь на результаты базового расчета по методу Бринкли с использованием программы RRSU можно заключить, что в триэтаноламинном растворе в рабочем диапазоне pH 9÷10 серебро присутствует в виде комплексных частиц Ag(TЭA)_2^+ и Ag(TЭA)_3^+ (см. рис.).



Зависимость мольной доли (α) свободных ионов серебра и комплексных ионов от pH триэтаноламинного раствора серебрения

Сделано предположение, что серебро восстанавливается из указанных комплексов по реакциям:



Из данного раствора на титане без подслоя меди были получены качественные серебряные покрытия, выдерживающие испытания на прочность сцепления в соответствии с требованиями ГОСТ 9.302-88.

К СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ УЧИТЕЛЯ

Баклан В.Ю.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина

E-mail: v_baklan@ukr.net; v_baklan@mail.ru

15 апреля 2011 года исполнилось 100 лет со дня рождения великого ученого Оганеса Карапетовича Давтяна – химика, специалиста с физической химии, электрохимии, фундаментальной физики, которого называют отцом украинских топливных элементов, так как им проделана чрезвычайно важная исследовательская и теоретическая работа по созданию теории кинетики токообразующих процессов при электрохимическом горении газов - основе создания электродов топливного элемента.



О.К. Давтян еще в 50-ые годы прошлого столетия разработал топливные элементы и опубликовал в 1947 году свою подытоживающую монографию на эту тему "Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую", за которую он был награжден орденом Трудового Красного Знамени. Эта монография считается первой книгой по топливным элементам в мире.

Рис. 1. Профессор. Давтян О.К. со своей ученицей Баклан В.Ю. в институте электрохимии на II Фрумкинском симпозиуме 19-21 октября 1981 г. в Москве.

Начинает свою монографию Оганес Карапетович такими словами:

"Критерием технического прогресса хозяйства данной страны является экономное использование сырья и энергии, которое означает наиболее эффективное и рациональное использование труда и увеличение его производительности. Поэтому одна из важнейших проблем нашей промышленности и энергетики заключается в лучшем использовании топлива. Одной из важнейших задач науки в области энергетики должна быть борьба против нерационального использования химической энергии топлива, борьба против хищнического использования энергетических ресурсов страны». Такое впечатление, что писалась эта книга не в 1947 году, а сегодня или вчера. Настолько эти слова актуальны и сразу же вспоминаются подарки "мирного и экологически чистого атома": 25 –я годовщина Чернобыльской трагедии, свежая трагедия Фокусимы

В настоящее время проблема поиска альтернативных экологически чистых источников энергии может быть отнесена к числу наиболее актуальных и перспективных для энергетики Украины. Это так называемые возобновляемые источники энергии: топливные элементы, энергии ветра, солнечной энергии, энергии малых рек, энергии биомассы, геотермальной энергии, энергии окружающего пространства, энергии сбрасываемого энерготехнологического потенциала, энергии нетрадиционного топлива. Хочется верить, что топливные элементы в скором будущем могут стать отличной альтернативой для обеспечения домов с мини электростанциями (домашняя малая энергетика), использовать в электромобилях и т.д. Данные тезисы посвящаю светлой памяти Оганеса Карапетовича Давтяна.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абдулаева В.Ф. 124
Абилова М.У. 49, 117
Агеева Т.А. 162
Адашева С.Л. 50
Акберова Э.М. 79
Алексеева О.В. 16
Амирханова Н.А. 39, 50, 51, 136
Аргимбаева А.М. 95, 97
Артамонова И.В. 70, 71
Артекина Ю.М. 160, 161
Атаев М. Б. 26, 86
Афанасьев В. Н. 52, 147, 155
Ахмет У. 138

Б

Бабанлы Д.М. 54
Бабанлы И.М. 53
Бабанлы М.Б. 53, 54
Багровская Н.А. 16
Бадавамова Г.Л. 96
Базанов М. И. 4, 55, 152, 162
Баклан В.Ю. 167
Бакланов А.В. 29
Балмасов А.В. 8, 21, 25, 29, 37,
40, 163, 164
Бейлина Н.Ю. 59, 77, 142
Белевский С.С. 75
Белкин П. Н. 17
Белоглазкина Е.К. 112
Бердников Е.А. 30
Березина Н.М. 4, 55
Беспалова Ж.И. 88, 125, 126, 154
Битюцких М. Ю. 140
Бобанова Ж.И. 72
Бобрицкая Е.В. 156
Богданович Е.Н. 18
Бойчук А. М. 56, 60
Бондарев Н.В. 57, 58
Бондарев С.Н. 58
Борзова Е. В. 19
Бочаров Р.С. 130
Братков И. В. 59
Бродский В.А. 89
Брысенкова Н. В. 45
Будзуляк И. М. 73
Бузов Д. Н. 62, 63
Бушкова В.С. 60
Бык М.В. 20, 61
В
Вандышев В. Н. 62, 63

Васильева В.И. 78, 79
Вензеловский Д.Э. 61
Виноградов Е.И. 21, 37
Винокурова И. М. 64, 65
Вишневская Ю.П. 20
Волков С.В. 21, 37
Волкович А.В. 47
Волошин Я.З. 6, 31
Воробьева М.А. 101
Воробьева О.И. 89
Выскварко В. Г. 17

Г

Галанин С.И. 66, 67, 68, 69
Гасюк И. М. 56
Гафуров М. М. 22, 26, 86
Герман К. 75
Глазкова М.Е. 162
Глоба П. Г. 23
Глухова А.П. 148
Годунов Е.Б. 70, 71
Гологан В.Ф. 72
Голубчиков О.А. 29
Горичев И.Г. 70, 71
Горобец М.И. 26, 86
Горшунова В. П. 140, 141
Гоц А.Е. 129
Гридчин С.Н. 46
Гришина Е.П. 19, 38, 93, 94, 99, 100
Гуменюк Л. М. 73
Гундарев Д. 50
Гусейнов Г.М. 53
Гусейнова Р.Э. 133, 134

Д

Давыдов А.Д. 11, 42
Данилов В. В. 17
Даулетбай А. 97
Демьянцева Н. Г. 163, 164
Джамбек А. А. 74
Джамбек О. И. 74
Дикусар А.И. 5, 14, 23, 75
До Нгок Минь 4, 55
Долганов А.В. 6, 31, 113, 149
Донцов М.Г. 8, 28, 119
Дорогова Ю.Ю. 108, 109
Душейко М.Г. 61

Е

Егорова Е.В. 128
Еремеева Т.В. 76
Ермаков А.И. 11
Ершова Т. В. 59, 77, 110, 165, 166

Ефимова С. В.	152	Кудреева Л. К.	95, 96, 97
Ж		Кудрявцев Е.Н.	98
Жаманбаева М.К.	49	Кудрякова Н. О.	19, 38, 99, 100
Жильцова А.В.	78, 79	Кузнецов Ан.М.	107
Жиров А. В.	17	Кузнецов В.В.	101, 102
З		Кузьмин С.М.	16, 27, 34, 163, 164
Зайцева И.С.	57	Кузьмичева Е. В.	28
Звягинцева А.В.	80, 81, 82	Куликова Д. И.	103
Зданович С.А.	27	Куликова Д. М.	103
Земляков Ю.Д.	11, 42	Кулюк Л. Л.	75
Зиганшина А.Ю.	32	Курбангалиева А.Р.	30
И		Курбатов А.П.	95, 97
Иванова О. В.	7, 11, 42	Кусманов С. А.	104, 105
Ивашку С.Х.	72	Кухарук А.С.	75
Ившин Я.В.	24, 83	Л	
Илницкий Р. В.	73	Ларионов А.В.	29
Иловайский А.И.	84, 85	Ласкова Р.	75
Ильина И.Г.	112, 113	Латыпова Л.З.	30
Ильяслы Т.М.	54	Лебедь Е.Г.	31
Имамалиева С.З.	53	Левочкина Г. Н.	147
Инасаридзе Л. Н.	25	Леденков С. Ф.	62, 63
Ишков Ю. В.	74	Лисицын Ю.А.	106, 107
К		Литвинов Ю.В.	12
Кабанова Т.Б.	42	Лось И.С.	127
Казангапова М.К.	49	Лукьянов А.	50
Калинин А.А.	13	М	
Калиновский И.А.	120, 121	Макрушин Н.А.	108, 109
Калужина С.А.	118	Максимов А. И.	153
Камысбаев Д.Х.	138	Малыхин М.Д.	78, 79
Карасик А.А.	32	Мамедов В.А.	13
Кизим Н.Ф.	11	Маргарян К.С.	135
Киреев С.Ю.	127	Матакова Р.Н.	96
Кириллов С.А.	26, 86	Матюшин М. А.	110, 166
Кириянов Б.В.	87	Машадиева Л.Ф.	53
Кладити С.Ю.	102	Медведев Г.И.	108, 109
Клушин В.А.	88	Меджидзаде В.А.	133, 134
Ковалев В.Е.	43	Мекаева И.В.	42
Койфман О.И.	27, 131, 144, 156	Меркулова В.М.	84, 85
Колбасин П.Н.	35	Милаева Е.Р.	113, 148, 149
Колесников А.В.	89	Миленина Е.С.	111
Колосницын В.С.	90, 91, 92	Митиоглу А.	75
Колупаев К.Н.	66, 67, 68, 69	Михалёв О.В.	112, 113
Коновалова В. С.	132	Моисеева А.А.	112
Копан И.И.	29	Мошкина А.Ю.	78
Корелянчук Д.Г.	122	Мурадова Г.В.	54
Короткова Е.Н.	161	Мураева О.А.	114, 115
Коршин Д.Э.	32	Мусабекова А.А.	116, 117
Костернова С.П.	92	Мухина Ж.В.	31
Котов В. Л.	8	Мырзак В.	23
Краева О. В.	93, 94	Н	
Крикунова И.Н.	159	Настапова Н.В.	13, 32
		Насыбуллина Г.Р.	32

Наумов А. Р.	104	Севостьянов Н.В.	137
Наурызбаев М.К.	97	Седдон К.Р.	161
Нафикова Н.Г.	118	Семашко А.П.	151
Небольсин В. А.	64	Семейкин А.С.	34, 55, 131, 144
Невский О.И.	8, 119	Семенов В.Е.	40
Немов В.А.	120, 121	Серикбаев Б.А.	138
Нестеренко С.В.	114, 115	Сибиряков Р.В.	139
Нефедов В.Г.	122	Сидельникова С. П.	23
Никишин Г.И.	84, 85	Силина Ю. Е.	140, 141
Новрузова Ф.С.	134	Силкин С. А.	41
Носков А.В.	33	Симунова С.С.	77
Носова О.В.	123	Смирнова Е.Н.	142
О		Смоленцев В.П.	65
Охлобыстин А.О.	124	Смолин Н.А.	150
Охлобыстина А.В.	124	Спиридонов Б. А.	140, 141
П		Спиридонова Ю.А.	32
Павлов А.С.	159	Строгая Г. М.	142, 143
Паненко И.Н.	125, 126	Сукочев А.И.	44
Парфенюк В.И.	10, 12, 27, 28, 34, 131, 144, 158	Сухов А.В.	106, 107
Перелыгин Ю.П.	127	Т	
Петров А.В.	162	Таныгина Е.Д.	150
Пименова А.М.	19, 38, 99, 100	Тарасевич Б.Н.	112
Плешкова Н.В.	161	Тесакова М. В.	10, 131, 144
Поленов Ю. В.	128	Тилепберген Ж. Ж.	138
Помогаев В. М.	47	Тириченко Ю.С.	44
Пономаренко С.И.	35	Ткаленко Д. А.	20
Попов И. А.	34, 131, 144	Токарева И.А.	18
Попова С.С.	35, 129, 130	Травин А.Л.	42
Присяжный В.Д.	26, 86	Третьяков Д.О.	26, 86
Пухова К.А.	77	Трунов А.М.	145, 146
Пятачков А.А.	165	Тупицына Е.А.	128
Пятачкова Т.В.	165	Турчанинова И.В.	4
Пятерко И.А.	125	Тюнина Е. Ю.	147, 155
Р		Тюрин В.Ю.	113, 148, 149
Рабданов К.Ш.	26, 86	У	
Разяпова А.Ф.	136	Угорчук В.В.	56, 60
Раменская Л.М.	93, 94	Угрюмов О.В.	24, 83
Рахымбай Г.С.	95	Урядников А.А.	150
Романов М.С.	36	Устюжанина С.В.	39
Россошанский А.В.	129	Ф	
Румянцев П. А.	38	Фарвазова Г.И.	151
Румянцева В. Е.	132	Филимонов Д. А.	4, 152
Румянцева К. Е.	132	Х	
Рыбин С.В.	21, 37	Хаджикакоу С.К.	149
Рябушкин А.И.	123	Хаджилиадис Н.	149
Рязанцева О.Ю.	119	Хлюстова А. В.	153
С		Хоришко Б. А.	11, 42
Салахова Э.А.	133, 134	Храменкова А.В.	154
Саргисян С.А.	135	Хранилов Ю.П.	76
Саркисян А.С.	135	Ц	
Саяпова В.В.	39, 136	Цыганкова Л.Е.	150

Ч

Чекунова М. Д.	147, 155
Ченцова Е.В.	35
Чжан Цзинвей	113, 148
Чикункова Н.В.	4
Чмутова Г.А.	30
Чугунов В.В.	4
Чуловская С. А.	10, 27, 34

Ш

Шабунин С.А.	156
Шайхутдинова Ф.Н.	157
Шалдыбаева А.М.	49, 117
Шалимов Д.Л.	36
Шалимов Ю.Н.	12, 18, 36, 43, 44, 45, 82, 111, 158, 159
Шеина Л.В.	90, 91
Шейнин В.Б.	156

Шеханов Р.Ф.	46
Шинкарь Е.В.	124
Шувакин А.Е.	47

Щ

Щенников Д. В.	59
Щербаков В.В.	160, 161

Э

Элинсон М.Н.	84, 85
--------------	--------

Ю

Юдина Т. Ф.	59, 77, 110, 142, 165, 166
Юрина Е.С.	4, 162
Юрьев А.И.	123

Я

Янилкин В.В.	13, 30, 32
Япрынцева О.А.	92