

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

IV Международная научно-техническая конференция

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ



ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

1 - 5 октября 2012 г.

ПЛЕС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

УДК 001.8 : 544.6 (043.2)

Материалы IV Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (1-5 октября 2012 г.) / Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН - Иваново, 2012. - 191 с. ISBN 978-5-905364-01-3

Компьютерная верстка: Тесакова М. В.

Тезисы докладов публикуются в авторской редакции

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

Оргкомитет конференции выражает отдельную благодарность руководству ООО «Энерготех» (г. Иваново) Кузьмину К.А. и Невскому О.И. за финансовую поддержку конференции.

ISBN 978-5-905364-01-3

© «Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН», 2012

Состав оргкомитета
IV Международной научно-технической конференции
«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ»

Председатель:

проф. Парфенюк Владимир Иванович — ИХР РАН (Иваново)

Заместитель председателя:

проф. Базанов Михаил Иванович - ИГХТУ (Иваново)

проф. Балмасов Анатолий Викторович ИГХТУ (Иваново)

Ученый секретарь:

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

Организационный комитет

проф. Белкин П. Н. - КГУ (Кострома)

чл.-корр. АН РМ Дикусар А. И. - ИПФ АН РМ (Кишинев)

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

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

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

проф. Кайдриков Р. А. – КНИТУ (Казань)

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

проф. Кривцов А. К. - ИГХТУ (Иваново)

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

проф. Нараев В. Н. – СПбГТИ (ТУ) (Санкт-Петербург)

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

Буслаев С. С.- ИХР РАН (Иваново)

Кузьмин С. М. – ИХР РАН (Иваново)

Попов И. А. - ИХР РАН (Иваново)

Рябова В. В. – НОО ИХР РАН (Иваново)

Чуловская С. А. – ИХР РАН (Иваново)

Шеханов Р. Ф. - ИГХТУ (Иваново)

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ФИЗИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО НАСЫЩЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Белкин П. Н.

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,
Кострома, Россия, E-mail: belkinp@yandex.ru

Прекращение традиционного электролиза связано с кипением электролита в окрестности электрода с малой поверхностью, что приводит к образованию трех- или четырехфазных систем. В таких системах имеют место различные режимы прохождения тока, отличающиеся набором элементарных процессов, включая химические и электрохимические реакции, диффузию элементов в материал электрода, нанесение и удаление покрытий и другие. Иногда теплофизические условия электролитно-плазменной обработки связывают с традиционными режимами кипения: пузырьковым, пленочным и переходным. По нашему мнению более корректно различать режимы по состоянию пара в приэлектродной области. Тогда можно говорить о сплошной или прерывистой, устойчивой или нестабильной парогазовой оболочке, в которой имеют место электрические разряды или эмиссия ионов электролита, кипящего в электрическом поле.

Режимы прохождения тока через электрохимическую систему определяются критическими напряжениями. Первое критическое напряжение, означающее прекращение традиционного электролиза, по нашему мнению связано с локальным вскипанием электролита в окрестности электрода с малой поверхностью. Его величина, примерно составляющая 40–80 В, определяется выделением тепла, достаточного для образования сплошной паровой оболочки. В этом интервале напряжений наступает режим прерываний тока, использующийся для очистки поверхности от загрязнений, оксидных слоев или других покрытий.

Второе критическое напряжение, зависящее от полярности электрода, определяет возможность формирования сплошной и устойчивой парогазовой оболочки, что сопровождается разогревом электрода до высоких температур. Проводимость катодной оболочки связана с возникновением электрических разрядов типа тлеющего, через анодную оболочку ток проходят благодаря эмиссии анионов электролита. Этот режим эффективно используется для закалки, отжига наклепанной стали, насыщения металлов и сплавов азотом, углеродом и бором. Показана возможность получения наноразмерных зерен карбида алюминия, нанокристаллических структур при нитроцементации нержавеющей стали, нанокристаллических боридов титана и других перспективных соединений. Здесь используются напряжения 80–280 В при анодном процессе и несколько меньшие при катодном.

Существует также возможность катодной обработки в горячем или даже кипящем электролите, когда парогазовая оболочка разрушается. В этом случае под действием импульсных микрозарядов разогревается лишь тонкий поверхностный слой изделия и вскоре охлаждается электролитом. Примером использования может служить нитроцементация малоуглеродистой стали.

Известны комбинированные процессы электролитно-плазменной модификации, сочетающие очистку стальной поверхности с нанесением на нее цинка и/или алюминия, катодный или анодный нагрев электрохимических или электроискровых покрытий, анодное азотирование и вакуумное старение. Применение электролита, содержащего глицерин и карбонат натрия с добавкой наноразмерного порошкового карбида вольфрама позволяет проводить цементацию титанового сплава с вольфрамовым покрытием.

К ВОПРОСУ СГЛАЖИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ (ШЛИФОВАНИИ) МЕТАЛЛОВ

Донцов М.Г.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, E-mail: maxdon79@yandex.ru.

Химическое растворение металлов в гальванотехнике используется для придания поверхности определённых свойств. В частности, активирование-декапирование – используется для удаления тонких оксидных слоев перед нанесением гальванических или лакокрасочных покрытий; оксидирование – формирование на поверхности металлов оксидных или оксидно-солевых слоев; травление – удаление некондиционных покрытий или слоев металла. Все перечисленные операции, как правило, не приводят ни к изменению профиля или рельефа поверхности, ни повышению отражательной способности, т. е. являются вспомогательными подготовительными операциями.

Для снижения шероховатости и повышения отражательной способности применяют химическое полирование (ХП), которое может использоваться как основная, так и подготовительная операция.

К настоящему времени работ, посвященных изучению химического полирования, весьма ограничено. Это связано с тем, что, во-первых, ХП это весьма интенсивный коррозионный процесс, при котором потенциалы коррозии существенно отличаются от равновесных потенциалов металлов и окислителя. Во-вторых, на поверхности протекают как процессы окислительные, так и восстановительные. Причем на скорость катодных реакций определяется скоростью анодных, и, наоборот. В-третьих, помимо коррозионных процессов на поверхности или около нее протекают жидкофазные или твердофазные химические процессы, что также усложняет исследование. Следует отметить, что при ХП происходит сразу два процесса, а именно, шлифование – выравнивание микрорельефа и гляцевание – изменение отражательной способности поверхности.

К настоящему времени сложились 2 основные теории процесса: одни исследователи придерживаются теории вязкой пленки, другие - образования на поверхности пассивирующей оксидной пленки. Теорию вязкой пленки относят, как правило, к растворам, имеющим повышенную вязкость. При химической полировке, так же как и при электрохимической, у поверхности обрабатываемого металла образуется слой продуктов реакции, причем концентрация этих веществ намного выше у поверхности, чем в объеме раствора. Ввиду этого, пограничный слой имеет повышенную вязкость, что затрудняет отвод продуктов реакции. Скапливаясь преимущественно на участках микровпадин, диффузионный слой (вязкий слой) экранирует их и, тем самым, дает возможность первоочередного растворения микровыступов. Из вышеизложенного следует, что скорость растворения металла и степень сглаживания при химическом полировании будет зависеть от толщины и вязкости диффузионного слоя. Причем сглаживания поверхности будет зависеть в большей степени от вязкости приэлектродного слоя, а не от вязкости во всем объеме раствора. Теория пассивирующих слоев предполагает, что за счет попеременного образования и разрушения оксидных или оксидно-солевых пленок первоочередному растворению подлежат выступы.

В докладе будут представлены результаты исследования сглаживания поверхности металлов при химическом полировании с точки зрения теории вязкой пленки в условиях доминирующего влияния диффузионного массопереноса.

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Кривенко А.Г.

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

Проведен анализ современной литературы посвящённой исследованию электрохимического поведения sp^2 наночастиц углерода (одно- и многостенных нанотрубок, луковичных структур, графена, нановолокон и т.д.) либо традиционных электродов, модифицированных такими структурами. Показано качественное отличие протекания электродных реакций на наноструктурированных и «гладких» элементах поверхности электродов, заключающееся в существенном облегчении электровосстановления и окисления деполяризаторов. Предполагается, что эти эффекты обусловлены спецификой строения границы раздела электролита с атомарно острыми фрагментами наноструктурированного электрода – краевыми и плоскостными дефектами, открытыми концами нанотрубок, краями графеновых плоскостей и т.д. Последнее фактически означает наличие зависимости величины константы скорости электронного переноса (ЭП) от кривизны поверхности электрода на границе с электролитом. Сделан вывод, что для дальнейшего развития данной области необходимы как разработка макроскопических моделей строения ДЭС и ЭП на такой границе раздела, так и принятие общепринятых стандартных критериев характеристики наноструктурированных материалов. Как показывает анализ литературы, отсутствие последнего зачастую приводит к принципиальным противоречиям между экспериментальными данными приводимыми различными авторами. В то же время независимо от физической природы эффекта облегчения ЭП на элементах поверхности высокой кривизны такой путь проведения электродных реакций открывает широкие возможности по управлению ходом электродного процесса путем изменения морфологии электрода. Наличие структур атомарной кривизны на поверхности электрода даёт потенциальную возможность обойти потенциалопределяющую гетерогенную реакцию переноса первого электрона на «гладкой» поверхности вследствие возникновения эффективного канала ЭП из таких структур на реакционные центры находящиеся вблизи границы раздела фаз.

СПЕЦИФИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ГИДРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Литвинов Ю.В.¹, Парфенюк В.И.², Шалимов Ю.Н.³

¹ОАО Научное конструкторско-технологическое бюро «Феррит», Воронеж, Россия

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

³Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru

Электрохимические технологии гидрирования металлов и сплавов пока не получили широкого распространения в процессах аккумулирования водорода в металлических структурах. Это связано с тем, что до настоящего времени в прикладной электрохимии решалась обратная задача – борьба с процессами наводороживания гальванических покрытий при их нанесении на основу. В нашем эксперименте удалось зафиксировать достаточно большие объемы растворенного водорода в некоторых металлах и сплавах. Так, например при электроосаждении хрома из электролитов, содержащих его низко валентные соединения (сульфаты, перхлораты, хлориды) содержание водорода в покрытие колеблется в пределах 50-400 см³ водорода на 100 г образца. При изучении процессов аккумулирования водорода в гальвано покрытии было установлено, что наличие некоторых легирующих компонентов в сплавах (например, бора) количество растворенного водорода может достигать значений порядка 500-2000 см³ на 100 г покрытия. Так, характерной особенностью системы никель – бор является возможность аккумулирования водорода с очень низкой энергией связи металл – водород. Данные эксперимента позволили установить, что водород экстрагируется из этого покрытия даже при комнатной температуре. В этом смысле такие структуры позволяют создавать системы аккумулирования водорода с малым значением работы его выхода из структуры металла. Наибольшая перспектива использования электрохимических технологий для получения эффективных систем аккумулирования просматривается при использовании пористых металлических структур с высокой степенью развития поверхности.

Для систем зарядки водородом предпочтительно использовать импульсные режимы с большой скважностью импульсов поляризующего тока. В этом случае сохраняется равноступность ионов к любой точке поверхности, т. к. рассеивающая способность электролита в этом случае увеличивается пропорционально скважности импульсов тока. Высокая степень развития поверхности позволяет конструировать аккумуляторы с высоким значением тока разряда. Выбор соотношения между размерами пор в структуре металла, их плотностью на единицу поверхности и глубиной выбирается из условия функционального назначения аккумулятора. При этом можно руководствоваться следующими правилами при выборе морфологических параметров электродной системы:

- для аккумуляторов, работающих в режиме большого объема мощности в короткий промежуток времени необходимо формировать структуры с высокой степенью развития поверхности и относительно малыми расстояниями между порами. В этом случае время диффузии водорода из глубины металла к поверхности поры будет минимальным.

- при создании аккумуляторов, работающих длительное время с малым объемом потребления водорода необходимо формировать структуры с относительно небольшим числом пор на единицу поверхности (малая степень развития поверхности). Время работы такого аккумулятора будет определяться меньшей скоростью диффузии водорода за счет большего времени его перемещения из глубины структуры металла к поверхности.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО КОСТЕЗАМЕЩАЮЩЕГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ, ЧЕЛЮСТНО-ЛИЦЕВОЙ ХИРУРГИИ И ТРАВМАТОЛОГИИ

Бейлина Н.Ю., Аберяхимов Х.М., Золкин П.И.

Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита, ОАО «НИИГрафит», Москва, Россия

Разработаны, исследованы и испытаны углеродные композиционные костезамещающие материалы, обладающие остеокондуктивными, остеоиндуктивными и проангиогенными свойствами.

Материалы прошли биологические испытания в клиниках Москвы, и выгодно отличаются от металлических и полимерных материалов по прочности и весовым характеристикам, что делает их весьма привлекательными для протезирования.

В отличие от металлических имплантатов углеродные материалы не вызывают гальвано-электрических реакций, приводящих к металлозу окружающих биологических тканей и коррозии, не вызывают резорбцию костной ткани, выдерживают высокие усталостные напряжения.

В отличие от полимерных углеродные материалы не вызывают злокачественных перерождений окружающих тканей, а также не проявляют хладотекучесть и старение, которые приводят к деформации эндопротеза и его разрушению.

Развитие технологии производства многочисленных видов углеродных материалов с выявленной биологической совместимостью с живой тканью привело к активизации исследований, направленных на разработку композиционных материалов и конструкций эндопротезов на их основе. Как известно, биосовместимость определяют два основных свойства: нормальный электрохимический потенциал и поверхностная энергия, по отношению к живому организму. Исследования электрохимического потенциала ряда материалов, применяемых в медицине, показали, что только углерод, золото и платина имеют близкие значения к живой ткани: +0,330; +0,332; +0,336 мВ соответственно.

Поверхностная энергия этих элементов составляет $20\div 30$ эрг/см², что также соответствует ткани организма. Следовательно, при имплантации углерода в организм человека исключается развитие гальвано-электрических и других процессов, которые могут приводить к разрушению живой ткани или имплантата.

Поверхность углеродных материалов не вызывает образования тромбов и обладает высокой тромборезистентностью. Это наблюдение стимулировало изучение вопросов о совместимости углерода с кровью и живой тканью, что привело к широкому использованию углеродных материалов в медицине.

На основании проведенных исследований установлено, что углеродные материалы не подвергаются старению, не имеют конкурентов по степени соответствия биохимическим и физико-механическим требованиям, предъявляемым к медицинским изделиям.

Такие материалы как углепластик, углеситалл, мелкозернистый прочный графит, углеродная синтактическая пена, углеродная лента, волокно, войлок, различные композиты и т.д. позволяют придать эндопротезу или имплантату наряду с высокой износостойкостью качества, отвечающие функциональному назначению каждой части организма.

ФАКТОР МАСШТАБИРОВАНИЯ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Невский О.И.

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

Основой электрохимических технологий являются результаты теоретической и экспериментальной электрохимии, полученные в лабораторных модельных условиях. Для того, чтобы перейти к регламенту технологического процесса реального производства, необходимо создание пилотного, а затем опытно–промышленного оборудования, для решения конкретных технологических проблем, и, которые, невозможно было предусмотреть ранее.

В настоящее время такая испытанная, надежная схема доведения теоретических разработок до практического воплощения во многих случаях, за редким исключением, нереальна. Это связано с нежеланием заказчика (а иногда с невозможностью) инвестировать научно–исследовательскую или опытно–конструкторскую работу проекта. Даже если это происходит, то на этот раздел проекта отводится, как правило, не более двух – трех месяцев, при общей длительности проекта один год (в лучшем случае). Разумеется, что срок окупаемости вложений также должен быть минимален: например, в ювелирной промышленности не более 3 – 6 месяцев.

Такая ситуация значительно повышает значимость теоретических и прикладных исследований, выполненных в прежние годы, где можно найти ответы на многие вопросы, возникающие при проектировании новых технологий и оборудования в настоящее время. Вместе с тем, существует много проблем, решать которые возможно и теоретически и экспериментально, только создав промышленное оборудование или его основные элементы, поскольку никакие лабораторные исследования не смогут воспроизвести условия реального процесса. Это происходит, когда фактор масштабирования невозможно учесть в лабораторных условиях эксперимента.

В качестве примеров в докладе будут рассмотрены: анодное высокоскоростное растворение металлов в условиях малых межэлектродных зазоров, гальваническое покрытие наружных и внутренних поверхностей длинномерных цилиндрических изделий, особенно осложненных интенсивным газовыделением на электродах, толстослойное меднение габаритных цилиндрических изделий, окислительно-восстановительные процессы при растворении сплавов золота и серебра, также явления в инфраструктуре, связанные с этими процессами.

При этом следует отметить, что роль уже известных, полученных методами теоретической и экспериментальной электрохимии, данных, пусть самых незначительных, здесь многогранно возрастает, являясь и основой и дополнением к результатам и выводам, полученным в реальных условиях процесса.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ВОДЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

Борзова Е.В., Пименова А.М., Гришина Е.П.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
borzova_ev@bk.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – достаточно новый класс соединений, и усилия многих исследователей направлены на изучение их свойств. ИЖ обладают рядом достоинств, которые обуславливают их применение. Такие достоинства, как высокая термическая и химическая стабильность, низкое давление паров, высокая электропроводность, широкое «электрохимическое окно» (ЭХО) и высокая растворяющая способность в отношении солей металлов, определяют их применение в качестве растворителей и ион-проводящих сред. Большое влияние на физико-химические свойства ИЖ, особенно гидрофильных, оказывает содержание воды. В связи с этим является актуальным изучение электрохимического поведения воды в ИЖ и ИЖ в присутствии примесей воды.

В данной работе изучено электрохимическое поведение воды в гидрофильной ИЖ – хлориде 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImCl, производитель Merck) в широком температурном диапазоне.

В эксперименте использовали ИЖ BMImCl с исходным содержанием воды (1.1 масс.%), систему BMImCl-H₂O, находящуюся в равновесии с атмосферной влагой при содержании воды 25.0 масс.% (температура 23°C, влажность воздуха 91%) и в двух промежуточных концентрациях H₂O (8.8 и 15.2 масс.%). Содержание воды определяли по методу Фишера. Исследования проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 в трехэлектродной термостатируемой электрохимической ячейке с инертными платиновыми электродами в диапазоне температур 25-85°C. В работе применяли метод циклической вольтамперометрии, скорость развертки потенциала варьировали в интервале 5–100 мВ/с.

В области анодных потенциалов «электрохимическое окно» ИЖ ограничено процессом окисления хлорид-иона, в катодной – процессом восстановления гетероциклического катиона. В результате обработки и анализа поляризационных кривых установлено, что «электрохимическое окно» сужается с увеличением содержания воды в BMImCl от 2.7 В (содержание воды 1.1 масс. %) до 2.1 В при 25.0 масс.% H₂O ($V_{разв} = 5$ мВ/с).

На вольтамперной кривой в пределах «электрохимического окна» BMImCl наблюдаются 2 сопряженных максимума тока – катодный и анодный, которые отвечают за red-ox процесс с участием воды. При 25°C и содержании воды 1.1 мас. % отношение плотностей тока анодного (j_m^a) и катодного (j_m^k) максимумов стремится к единице ($j_m^a / j_m^k \rightarrow 1$). Потенциал данного окислительно-восстановительного процесса $E_{ов} = (E_m^a + E_m^k) / 2$ при скорости развертки потенциала $V_{разв} = 5$ мВ/с составляет 0.1 В. Анализ параметров максимумов тока, а также линейность и экстраполяция в 0 зависимости j_m^k от $V_{разв}^{1/2}$ показывают, что электрохимическое восстановление воды при ее низком содержании в расплаве протекает квазиобратимо. При увеличении содержания воды и повышении температуры $j_m^a / j_m^k < 1$, что указывает на необратимость red-ox процесса с участием воды.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ ЗОЛОТА ИМПУЛЬСНЫМИ БИПОЛЯРНЫМИ ТОКАМИ

Галанин С.И.

Костромской государственной технологической университет
Кострома, Россия, sgalanin@mail.ru

Электрохимическое полирование (ЭХП) поверхности ювелирных изделий из сплавов золота различных лигатур имеет ряд неоспоримых преимуществ перед виброционным и турбогалтованием:

- возможность обработки сложнопрофилированных поверхностей, обработка которых абразивным инструментом или средами невозможна или затруднена;
- простота утилизации шламов и практически 100%-ная регенерация удалённого драгоценного металла;
- высокая скорость обработки (2-7 мин).

Особенностью процесса ЭХП является необходимость поддержания обрабатываемой металлической поверхности в узком диапазоне режимов, обеспечивающих баланс между анодным растворением выступов и пассивацией металла во впадинах. Причём скорости этих процессов должны быть достаточно велики. В этом случае наблюдается сглаживание микронеровностей поверхности. Предпочтительно использование биполярных импульсов тока, так как это обеспечивает воспроизводство оптимальных условий полирования от импульса к импульсу в течение всего процесса обработки.

Эффективность ЭХП, выражающаяся в отношении уменьшения высоты микронеровностей к величине удалённого металла, возрастает в ряду:

постоянный ток < импульсный униполярный < импульсный биполярный.

То есть, при использовании импульсного биполярного тока определённых амплитудно-временных параметров эффект полирования проявляется быстрее при меньшем удалении металл (это особенно важно при обработке драгоценных металлов и сплавов). А при использовании постоянного тока зачастую невозможно добиться высоких параметров полированной поверхности, что не позволяет рассматривать ЭХП на постоянном токе как финишную операцию.

Проведённые исследования показали ряд наличие особенностей процесса ЭХП. Специфическим является перераспределение тока между обрабатываемыми деталями и подвесочными титановыми приспособлениями. Процесс должен быть ограничен по времени, т.к. при превышении оптимальной его продолжительности наблюдается межкристаллитное растравливание поверхности, ухудшающее результат.

Интересен факт, что электрохимически обработанная в таких условиях поверхность обладает бóльшей отражательной способностью (блеском) по сравнению с обработанной механическим способом и обладающей аналогичной микрошероховатостью. Это объясняется бóльшей однородностью электрохимически сформированных микровыступов по высоте. При механической обработке используемый абразив полидисперсен по размерам и оказывает разное воздействие на поверхность. В результате при общем аналогичном среднем размере разброс по высоте сформированных микровыступов больше. Кроме того, чем меньше затронута поверхность предварительной механической обработкой, тем качественнее результат ЭХП.

Каждый техпроцесс имеет свою определённую нишу по промышленному применению. ЭХП импульсными биполярными токами наиболее целесообразно использовать для сложнопрофилированных поверхностей; изделий и деталей с поднутрениями и углами; цепей и деталей, имеющих сочленения; поверхностей со сквозными отверстиями и углублениями, соизмеримыми с размером абразивных частиц, и т.д.

ВЛИЯНИЕ БОРА НА СТРУКТУРУ НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

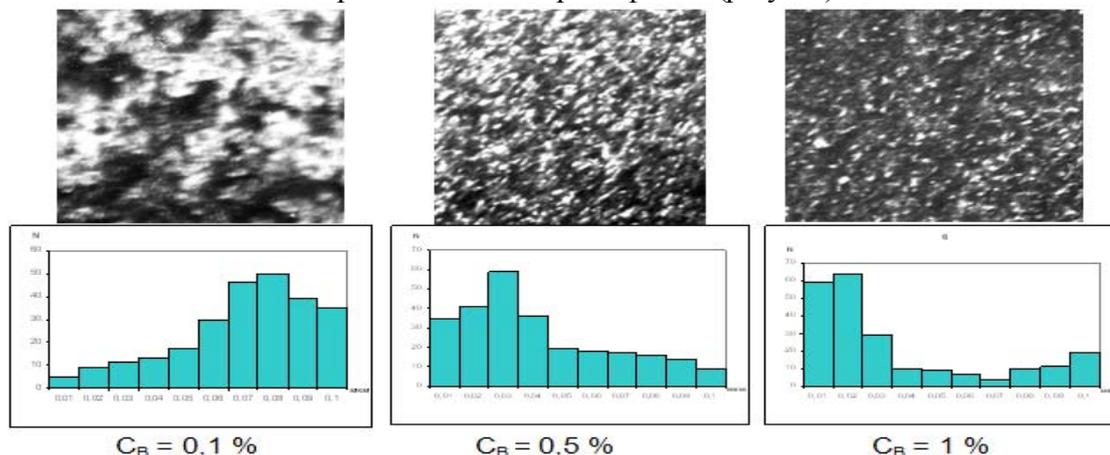
Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
E-mail: zvygincevaav@mail.ru, shalimov_yn@mail.ru

Покрyтия Ni-B обладают высокой твердостью, коррозионной стойкостью в агрессивных средах, паяемостью, свариваемостью и необходимой электропроводностью, устойчивы к процессам окисления при высокой температуре, характеризуются низким переходным и удельным сопротивлением.

Целью данной работы являлось изучение влияния режимов осаждения на размер зерна электролитического покрытия Ni-B. В качестве стандартного электролита выбран режим со следующими параметрами: плотность катодного тока равна 2 А/дм², кислотность 4,0 ед. рН, температура электролита 40 °С и концентрация борсодержащей добавки в электролите 0,1 г/л.

Процентное содержание бора в образце составляло 0,1; 0,5 и 1 %, кислотность электролита 4,0, температура – 40 °С, $i_k = 2$ А/дм². С увеличением бора в электролите шероховатость покрытий увеличивается - они становятся неоднородными и более рельефными (рисунок).



Влияние концентрации бора в электролите на структуру покрытий Ni – В.

Из представленных фотографий и гистограмм можно сделать вывод, что с увеличением концентрации борсодержащей добавки размер зерна имеет тенденцию к уменьшению.

С увеличением концентрации бора в покрытии от 0,1 до 1 % максимумы по размеру зерен сдвигаются влево на гистограмме, и наблюдается формирование мелкозернистой структуры. При концентрации бора в покрытии 0,1 % число мелких зерен составляет 20 %, средних и крупных ~ 80 % от общего числа зерен. При концентрации бора в покрытии 1 % преобладает число мелких зерен 85 %, а сумма средних и крупных ~ 15 % от общего числа зерен.

Микроструктурные исследования согласуются с поляризационными данными и содержанием бора в покрытии Ni – В. По данным поляризационных исследований происходит увеличение доли тока на выделение H₂, и уменьшение на образование Ni – В с увеличением концентрации бора. Это свидетельствует о снижении скорости электровосстановления ионов Ni²⁺ и увеличении дисперсности формируемой пленки. Это свидетельствует о возможности, о возможности формирования структур с наибольшим числом дефектов в единицу объема металла. С другой стороны, введение бора способствует формированию неявно выраженной кристаллической структуры с переходом к аморфным структурам. А металлы, находящиеся в аморфном состоянии, как известно, аккумулируют ~ на 40 % водорода больше, чем кристаллические структуры.

ИНФОРМАТИВНЫЙ ПАРАМЕТР ЛОКАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Идрисов Т.Р., Зайцев А.Н.

ООО «ЕСМ», Уфа, Россия, e-mail: info@indec-ecm

Использование импульсов микросекундного диапазона длительностей – одно из направлений повышения точности электрохимической обработки (ЭХО). Однако применение электрохимической обработки в промышленности сдерживается низкой степенью автоматизации и прогнозируемости процесса, точность обработки при ЭХО также относительно более низкая, чем у конкурентных методов, например, при электроэрозионной обработке.

При подаче на электрохимическую ячейку импульса тока или напряжения происходит заряд конденсаторов двойного электрического слоя (ДЭС) анода и катода, после чего начинается протекать электрохимическая реакция. Можно предположить, что момент окончания процесса заряда емкости ДЭС и начала процесса растворения отразится на сигналах напряжения или тока в МЭП.

Если источник будет иметь жесткую вольтамперную характеристику, то на выходе будут формироваться импульсы напряжения прямоугольной формы, а регистрироваться будет осциллограмма тока. При подаче последовательности импульсов, когда в паузе между импульсами поляризация не успевает спадать до стационарного значения, можно предположить, что емкость ДЭС практически постоянна. Тогда при заряде емкости через сопротивление столба электролита $R_{эл}$ ток будет монотонно изменяться по экспоненциальному закону.

Для оперативного контроля локализации процесса растворения удобно анализировать осциллограмму напряжения на межэлектродном промежутке. При этом источник должен иметь крутопадающую вольтамперную характеристику. Во время заряда емкостей ДЭС анода и катода постоянным током напряжение увеличивается по линейному закону до момента, когда достигается потенциал растворения.

В процессе обработки регулируют параметры рабочих импульсов или дополнительных импульсов тока обратной полярности таким образом, чтобы поддерживать соотношение возрастающего линейного участка, связанного с процессом заряда емкостей ДЭС анода и катода, и горизонтального участка, обусловленного процессом растворения. Данное соотношение определяется экспериментально для конкретных условий, исходя из требуемых точности и производительности обработки. В процессе обработки регулируют амплитудно-временные параметры импульса по изменению формы кривой сопротивления межэлектродного промежутка в течение импульса, принимая ее в качестве критерия точности копирования формы электрода-инструмента.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ИМПЕДАНС ТИТАНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В ПРИСУТСТВИИ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Инасаридзе Л.Н., Балмасов А.В.

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

Диоксид титана является перспективным материалом, функциональные свойства которого находят широкое применение для производства электродных материалов в электрохимических устройствах, основы газоселективных и каталитически активных мембран, фотокатализаторов, катализаторов окислительных процессов, сенсоров, и др.

Нами диоксид титана был получен методом анодного оксидирования металлического титана. Рост пленок диоксида титана проводили в неводном растворе этиленгликоля, с добавлением фторида аммония и макрогетероциклических соединений (МС) различной структуры.

Для исследования влияния макрогетероциклических соединений на кинетику формирования пленок диоксида титана и их поверхностную активность изучали с помощью метода импедансной электрохимической спектроскопии. Импедансные измерения проводили при температуре 20°C на анализаторе импедансных и частотно-фазовых характеристик Solartron SL 1260 в диапазоне частот 10^{-2} – 10^6 Гц при поддержании постоянного потенциала. Полученные экспериментальные данные обрабатывались при помощи компьютерных программ ZPlot и ZView.

На рис. приведена эквивалентная электрическая цепь (ЭЭЦ), использованная для описания системы $Ti|ЭГ + 2,5г/л NH_4F + МС|Pt$. Данная схема включает сопротивление электролита R_s и параллельно соединенные элемент постоянной фазы CPE и поляризационное сопротивление R_p .

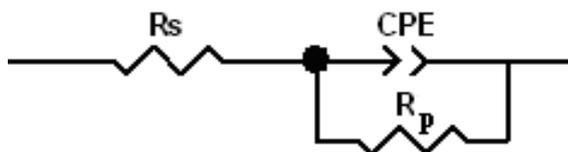


Рис. Электрическая эквивалентная цепь системы $Ti|ЭГ + 2,5г/л NH_4F + МС|Pt$.

Результаты расчета параметров ЭЭЦ представлены в таблице.

Таблица.

Значения параметров ЭЭЦ в зависимости от природы макроцикла.

Исследуемые электролиты	R_s , [Ом·см ²]	R_p , [Ом·см ²]	$CPE-T$, [мкF/см ² ·с ^{p-1}]	$CPE-P$, [б/р]
ЭГ+2,5 г/л NH ₄ F	2768	24896	44,443	0,70929
ЭГ+2,5 г/л NH ₄ F+DtPh	2843	54787	39,558	0,72054
ЭГ+2,5 г/л NH ₄ F+PcCo	2694	78672	38,284	0,69073
ЭГ+2,5 г/л NH ₄ F+PhCo	2773	105130	29,233	0,73595

Из полученных данных видно, что поляризационное сопротивление возрастает по мере увеличения молекулярной массы макрогетероциклических соединений ($M(DtPh) < M(PcCo) < M(PhCo)$), что связано усилением их адсорбции на поверхности титана. Наблюдаемое при этом уменьшение емкостной составляющей обусловлено увеличением расстояния между обкладками конденсатора и, соответственно, снижением емкости ДЭС при возрастании молекулярной массы МС.

К ВОПРОСУ О ЗАЩИТЕ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ

Коновалова В.С.¹, Румянцева К.Е.¹, Румянцева В.Е.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Ивановский государственный архитектурно-строительный университет, Иваново, Россия
kotprotiv@yandex.ru

Железобетонные конструкции являются наиболее распространенным материалом в строительстве. Армирование бетона стальными стержнями, сетками или каркасами не предохраняет изделия, работающие на изгиб, от образования трещин в растянутой зоне бетона, так как последний обладает незначительной растяжимостью, тогда как сталь выдерживает без разрушения в 5...6 раз большие растягивающие напряжения, чем бетон. Появление трещин отрицательно влияет на процесс эксплуатации железобетонного элемента: увеличиваются прогибы, в трещины проникают влага и газы, отчего создается опасность коррозии стальной арматуры [1].

С целью защиты стальной арматуры от возникновения очагов коррозии и дальнейшего ее распространения по всей поверхности целесообразно наносить на нее защитные фосфатные покрытия, которые плохо взаимодействуют с коррозионной средой. Установлено, что фосфатные пленки обеспечивают механическую защиту поверхности стали от коррозии, следовательно, необходимо получать пленки с наименьшими внутренними напряжениями. Это достигается введением в состав раствора фосфатирования модификаторов [2].

Проведен сравнительный анализ ряда растворов холодного фосфатирования с различными модифицирующими добавками и определен оптимальный состав раствора холодного фосфатирования для защиты стальной арматуры от коррозии. Определены коррозионные показатели стали в исследуемых растворах [3].

Покровные пленки, полученные из раствора с добавкой глюкозы и трилона Б, имеют более мелкокристаллическую структуру и лучшую адгезию к поверхности образца из стальной арматуры, обладают большей сплошностью. Данные пленки также устойчивы к образованию трещин под воздействием агрессивной среды.

1. Алексеев С. Н., Розенталь Н. К. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде. - М.: Стройиздат, 1976. - 205 с.
2. Мащенко К. Модификаторы - шаг к повышению качества бетонов и растворов // Строительные материалы. 2004 . №6. С. 62-63.
3. Томашов Н. Д., Жук Н. П., Титов В. А., Веденева М. А. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов. М.: Металлургия. 1971. - 140 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОАКТИВНОГО ОКСИДНОГО СЛОЯ ПРИ АНОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТНОМ НАГРЕВЕ ТИТАНА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Кудрякова Н.О.¹, Жиров А.В.², Румянцев П.А.¹, Гришина Е.П.¹, Белкин П.Н.²

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

²Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
no_kud@mail.ru

Анодный электролитный нагрев – один из активно развивающихся методов оксидирования металлов. Его специфика заключается в том, что, если площадь анода много больше площади катода, то вокруг анода образуется сплошная парогазовая оболочка, в которой выделяется энергия источника. При этом анод разогревается до температур 400–1000°C, а электрохимические реакции, главным образом, образование оксидных слоев, идут в системе металл - парогазовая оболочка - электролит. На поверхности титана, подвергаемого такой обработке, также формируются оксидные слои (TiO₂). Известно, что получаемый различными методами диоксид титана обладает фотоэлектрохимической активностью. В связи с этим цель данной работы - изучить фотоэлектрохимические свойства оксида титана, полученного при анодном нагреве в водных растворах солей аммония.

Электрохимико-термическую обработку титана (ВТ1-0) проводили в 2М водных растворах нитрата, хлорида или сульфата аммония при напряжении на ячейке 160, 220 и 300 В, при этом температура обрабатываемого электрода возрастала до 900, 1050 и 1050°C соответственно. Оксидирование титановых электродов осуществлялось погружением их в рабочую камеру со скоростью 1.5 мм/с, при циркуляции электролита через камеру с расходом 5л/мин и поддержании температуры электролита на входе в рабочую камеру на уровне 28±2°C. Фотоэлектрохимические свойства полученных титановых электродов изучали в ячейке из оптического кварцевого стекла марки КУ-1 при освещении поверхности Ti|TiO₂-электрода монохроматическим УФ светом (λ=254 или 366 нм) от источника Vanda UV-Handlampe NU-6 W, либо смешанным светом от газоразрядной лампы высокого давления HWL (MBFT) 160 W. Измерения фотопотенциала и фототока проводили в 0,5 М Na₂SO₄ при помощи измерительной системы потенциостата ПИ50-1 и самопишущего ампервольтметра НЗ39 соответственно.

При электрохимико-термической обработке титанового электрода во всех электролитах происходит конкуренция процессов растворения и образования оксидного слоя на поверхности титана. Обработка образцов при напряжениях 160 и 220 В приводит к увеличению массы титанового электрода, а плотность и однородность оксидной пленки повышаются при увеличении напряжения до 220 В.

Установлено, что наиболее высокие значения фото-э.д.с. и фототока показывают образцы титана, обработанного в хлориде аммония при 160 и 220 В. В этом случае значения фототока на порядок выше, чем на образцах, обработанных при 300 В. Рассчитанные значения IPCE (эффективность преобразования энергии падающего фотона в ток) для электродов, обработанных в NH₄Cl при 160 и 220 В, находятся в пределах 4-8.5% для λ=366нм, что превышает величины IPCE для образцов, полученных другими методами.

ВЛИЯНИЕ ТЕТРАКИС(4'-ДЕКАОКСИФЕНИЛ)ПОРФИНА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА Pt ЭЛЕКТРОДЕ

Кузьмин С.М.¹, Попов И.А.¹, Чуловская С.А.¹, Семейкин А.С.², Парфенюк В.И.¹

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
Иваново, Россия, E-mail: smk@isc-ras.ru

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

Широкое исследование тетрафенилпорфина и его производных вызывают интерес в связи с перспективностью использования этих соединений в качестве основных компонентов современных материалов, используемых в экстракции, качественном и количественном анализе, нелинейной оптике, в различных областях молекулярного дизайна и медицины. При этом, для создания компонентов химических источников тока, сенсоров, фотоэлементов существенное значение имеют электрохимические и электрокаталитические свойства этих соединений.

В настоящей работе исследовано влияние тетракис(4'-декаоксифенил)порфина на электрохимическое восстановление кислорода на Pt электроде в диметилформамиде.

Циклические вольтамперограммы получены на вращающемся дисковом электроде при помощи автоматизированного комплекса на базе потенциостата ПИ-50-1.1, оснащенного многоканальным широкополосным аналогово-цифровым преобразователем с программируемыми коэффициентами усиления по каждому каналу. Исследования проводились в трехэлектродной ячейке. Потенциал рабочего электрода задавали относительно электрода сравнения (насыщенный каломельный электрод) при помощи капилляра Луггина, который подводился к электроду на расстояние, равное его внешнему диаметру.

Показано, что процессы электровосстановления кислорода в данной системе протекают в режиме смешанной кинетики и могут быть проанализированы с применением уравнения Каутецкого-Левича. Установлено, что добавка в диметилформамид тетракис(4'-декаоксифенил) порфина снижает как диффузионные, так и кинетические ограничения протекания электродной реакции.

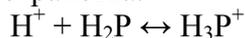
Для объяснения увеличения кинетического тока в присутствии порфирина предложен следующий механизм электровосстановления кислорода на Pt электроде с участием порфирина:

1. Примесь воды является источником протонов в апротонной среде

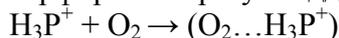


2. Наложение на рабочий электрод отрицательного потенциала приводит к миграции протонов под действием электрического поля и подкислению приэлектродной области раствора.

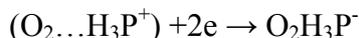
3. Подкисление среды вблизи электрода приводит к образованию протонированной формы порфирина в этой области пространства.



4. Протонированная форма порфирина образует аддукт с растворенным кислородом:



5. Электровосстановление комплекса происходит с более высокими скоростями, чем электровосстановление кислорода:



6. Распад восстановленного комплекса с образованием восстановленной формы кислорода и исходного порфирина.



ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПАССИВИРУЮЩИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА VT1-0 ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ

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

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
Иваново, Россия, E-mail: vip@isc-ras.ru

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

Для решения научных и практических задач представляет интерес исследование химического состава поверхностных пленок на титане, формирующихся в процессе химического полирования. Методом рентгенофазового анализа проводилось исследование поверхности титана до и после обработки в растворах основного состава (80 г/л $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ и 200 г/л $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) и содержащих только один из компонентов: активатор (80 г/л $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$) или окислитель (200 г/л $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). На полученных дифрактограммах четко прослеживались только рефлексы, соответствующие фазе Ti. Это могло быть обусловлено либо аморфной структурой поверхностных пленок, либо их малой толщиной и невозможностью идентификации с помощью РФА.

Данные фотоэлектрополяризационных измерений [1] показывают, что титан после химического полирования покрыт пассивной пленкой с электронным типом проводимости, имеющей оксидную или оксидно-солевою природу.

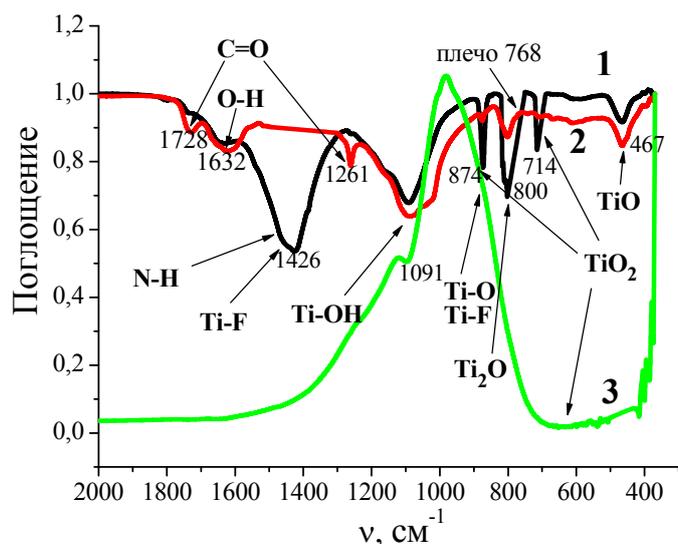


Рис. ИК-спектры образцов, соответствующие:
1) поверхности титана после химического полирования в растворе, содержащем 80 г/л $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ и 200 г/л $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$; 2) воздушно-окисленной поверхности титана; 3) диоксиду титана в структуре анатаза.

1. Электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов. Проблемы теории и практики: Монография/ О.И. Невский, В.М. Бурков, Е.П. Гришина, Е.Л. Гаврилова, А.В. Балмасов, А.В. Носков, М.Г. Донцов. ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2006. – 282 с.

Анализ инфракрасных спектров показал (рис.), что на естественной воздушно-окисленной поверхности титана присутствует аморфная гидроксидно-оксидная пленка с небольшим содержанием адсорбированного углекислого газа и воды. В процессе химического полирования титана в растворе основного состава происходит частичная кристаллизация оксида, но, в целом, высокая степень аморфности поверхностной пленки сохраняется, что согласуется с данными РФА. Кроме того, после полирования в состав пленки, вероятно, входят гидратированные фториды и оксифториды титана и некоторое количество фтортитанатов аммония. Обработка также способствует удалению CO_2 и снижению количества молекул воды в пленке.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ СЕРЕБРЕНИЯ ТИТАНА

Матюшин М.А., Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Симунова С.С., Хмылева М.А.

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

Одним из немногих недостатков титана, широко используемого во многих отраслях промышленности в качестве конструкционного материала, является низкая электропроводность. Эта особенность ограничивает его применение при изготовлении приборов сверхвысокочастотной проводимости, где необходимо придать электропроводность поверхностным слоям материалов. Компенсировать недостаток возможно путем нанесения на титан серебряного покрытия. Существующие технологии нанесения покрытий на титан многостадийны, что связано с удалением окисной пленки, препятствующей надежному сцеплению, и включают стадии травления в концентрированных растворах кислот и нанесение промежуточных слоев других металлов – никеля и меди. Количество технологических операций в большинстве случаев достигает девятнадцати.

Новизна предлагаемого подхода заключается, прежде всего, в модифицировании поверхностной оксидной пленки на титане в растворе, содержащем гипофосфит натрия и фторид-ионы. В процессе модифицирования оксид разрыхляется ионами-активаторами с последующим внедрением восстановителя, и поверхность приобретает каталитические свойства по отношению к реакции восстановления серебра. Метод позволяет непосредственно осаждать серебро, в том числе электрохимическим способом, без какого-либо химического или механического удаления поверхностного оксида. Исключение травления, гидридной обработки, промежуточных стадий никелирования и меднения, а также сопутствующих промывок позволяет сократить количество операций на 47%, а общую продолжительность технологического цикла в среднем на 60%.

Предлагаемый подход к подготовке поверхности титана применим и перед непосредственным электролитическим никелированием. В исследованиях использовали электролиты для никелирования алюминия – с персульфатом калия и глицерином [1,2], а также стандартный электролит Уотса. Получены покрытия с выровненной поверхностью. Лучшая адгезия отмечена при использовании электролита с персульфатом калия. Прочность сцепления покрытия с основой определяли методами нанесения сетки царапин и изгиба. Установлено, что существенное влияние на сцепление покрытия с основой оказывает температура раствора подготовки. С уменьшением температуры раствора подготовки до 10°C наблюдали увеличение адгезии, с повышением температуры до 25°C наоборот – сцепление несколько снижалось.

Таким образом, использование рассмотренного способа подготовки поверхности титана перед осаждением металлов выгодно и с экологической, и с экономической точек зрения.

1. Лукомский, Ю.Я., Горшков В.К. Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминии и его сплавах. – Л.: Химия, 1985. 184 с..
2. Авт. св. 1310460 СССР МКИ С 25 ДЗ/12 №3953358/31-02. Электролит для никелирования изделий из алюминия и алюминиевых сплавов. / Ю.Я. Лукомский, Т.В. Мулина, В.В. Васильев, Р.В. Коптева. – Бюллетень №18; опубли. 15.05.1987.

ЭЛЕКТРОЛИЗЕР ДЛЯ РАФИНИРОВАНИЯ СПЛАВОВ СЕРЕБРА

Невский О.И.¹, Дергачев К.А.²

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, E-mail: ket712@isuct.ru.
ОАО «Красносельский Ювелирпром», п. Красное-на Волге, Костромская обл., Россия

Рафинирование сплавов серебра осуществляется в прямоугольных ваннах емкостью 250-300 литров, с загрузкой металла в виде литых анодов общим весом 30-50 кг. Анодно-катодный блок представляет собой единый элемент, который извлекается из ванны перед выгрузкой порошка серебра. Аноды и катоды отделены диафрагмой, а предотвращение от коротких замыканий, в результате возможного образования и роста серебра, обеспечивается подвижными рейками в межэлектродной пространстве. Такой принцип устройства ванны рафинирования был предложен Мебиусом в 1880 г. Затруднительной является периодическая выгрузка порошка серебра из ванны, который собирается на решетчатом дне, затянутым тканью, хотя эту стадию технологического цикла можно существенно улучшить как и некоторые другие конструктивные элементы классической схемы.

Вместе с тем, практика показала, что на предприятиях с небольшим «оборотом» серебра, такая конструкция ванны рафинирования не отвечает требованиям производства по ряду причин. Среди них – создание системы подвижных реек, значительно усложняющая и удорожающая конструкцию ванны; проблемы с удалением катодов и анодов по-отдельности, или в виде анодного или катодного блока, перед выгрузкой порошка, а также непосредственно выгрузка.

Нами для ювелирных предприятий молодого бизнеса разработана, изготовлена в промышленном варианте и прошла полный цикл испытаний конструкция ванны рафинирования, использующая набор известных решений в гальванотехнике. В ванне используется вращающийся цилиндрический катод, периферийное расположение анодов или анодных корзин, принцип контейнерного сбора порошка серебра, возможность его промывки непосредственно в ванне (в случае необходимости – под вакуумом).

Основные характеристики ванны:

1. Материал ванны и ее элементы выполнены из полипропилена и титана.
2. Рабочий объем – 30-60 литров.
3. Объемная плотность тока – 0,8-1,2 А/литр.
4. Полезная загрузка – до 10 кг сплава серебра.
5. Аноды – литые или насыпью в виде гранул и лома.
6. Напряжение на ванне – 1,0-1,5 В (для литых анодов).

Необходимо отметить, что такая конструкция ванны имеет пороговое значение соотношения катодной и анодной поверхности, т. е. это малогабаритное оборудование. В то же время, опыт работы на оборудовании для рафинирования серебра показал, что целесообразнее во всех отношениях использовать несколько единиц ванн меньшего объема, чем одну значительных размеров.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ В СИСТЕМАХ АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК

Павлов А.С., Шалимов Ю.Н.

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

В установках альтернативной энергетики одним из главных объектов обеспечивающих их бесперебойную работу являются системы аккумулирования энергии. Известные аккумулирующие системы на основе электрических, тепловых или механических аккумуляторов как правило, имеют основной недостаток – ограниченность в объеме накапливаемой энергии. С другой стороны современные установки энергетического типа включают в себя кроме основной (как правило, тепловой системы преобразования энергии) дополнительные системы, такие как электромеханические или электрохимические. Стабильность и устойчивость работы первичного преобразователя энергии определяет надежность и устойчивость работы последующих преобразователей, например устойчивость теплового режима работающей энергоустановки в конечном итоге определяет качество выдаваемой энергии (частота вращения турбины, выходное напряжение генератора и т.д.). Как правило, для поддержания устойчивой работы тепловой машины необходимо соблюдать условия минимального отклонения параметров от оптимального режима работы установки, поэтому вторым условием повышения устойчивости работы системы первичный источник – вторичный преобразователь является соблюдение постоянства нагрузки.

При использовании в качестве вторичного преобразователя генератора электрической энергии, соблюдение условия постоянства нагрузки при отключении некоторых потребителей, необходимо предусмотреть систему автоматического подключения эквивалентной нагрузки взамен отключившейся по условиям потребления энергии. Использование известных систем аккумулирования связано с решением определенных технических трудностей:

- 1) для систем аккумулирования с помощью устройств заряда аккумуляторных батарей коммутирующие схемы будут характеризоваться высокой стоимостью и низкой рентабельностью;
- 2) тепловые системы аккумулирования не позволяют эффективно использовать их вследствие большой инерционности.

В этом смысле наиболее реальными являются системы на основе электрохимических преобразователей, например в качестве, таких можно использовать электрохимическую систему генерирования водорода как топлива. Количество запасенного топлива (водорода) будет эквивалентно количеству электрической энергии подведенной к электродной системе. Продукт окисления воды (кислород) в таких системах может быть использован как коммерческий продукт при его реализации на строительных предприятиях.

Реализация таких систем на практике подтверждена результатами эксперимента в лабораторных условиях.

ВЛИЯНИЕ АНИОНА ИМИДАЗОЛЬНОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ ФОЛЬГ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

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

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
ampim@mail.ru

При изготовлении алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК) используют алюминиевую фольгу с различной морфологией поверхности. В конденсаторах этого типа анод представляет собой алюминиевую фольгу с высокоразвитой поверхностью за счет электрохимически сформированного оксидного слоя заданной толщины, катод – алюминиевую фольгу с емкостью в 3-10 раз превышающую емкость анода; для токоподводов используют гладкую алюминиевую фольгу [www.elecond.ru]. В качестве рабочих сред в данных устройствах могут быть рассмотрены ионные жидкости, которые характеризуются высокой удельной электропроводностью, термической, химической и электрохимической стабильностью.

Цель работы – установление влияния аниона имидазольной ионной жидкости на коррозионное поведение конденсаторных алюминиевых фольг А99 ($C=200$ мкФ/дм²), Карра 204 ($C=12500$ мкФ/дм²).

Коррозионное поведение конденсаторных алюминиевых фольг в солях 1-бутил-3-метилимидазолия с анионами PF_6^- , BF_4^- , Br^- , Cl^- оценивали методом электрохимической импедансной спектроскопии с помощью Solartron SL 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer и методом измерения электрических параметров (емкости C , мкФ/см², сопротивления границы раздела фаз электрод|электролит R , Ом·см², тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta$ и др.) при помощи измерителя иммитанса Е7-20. Общее время испытаний 1 год, периодичность измерений параметров раз в месяц.

Обработка и анализ частотных зависимостей импеданса позволили смоделировать эквивалентную электрическую схему (ЭЭС), адекватно описывающую исследуемые системы в течение всего времени экспозиции образцов. Для гладкой алюминиевой фольги А99 ЭЭС состоит из последовательно соединенного сопротивления электролита R_s , емкости двойного электрического слоя C_d и блока из параллельно соединенной емкости C_b и сопротивления R_b . Последние два параметра характеризуют свойства диэлектрического барьерного слоя. Система конденсаторная фольга Карра 204/ионная жидкость также описывается этой ЭЭС. Согласно данным атомно-силовой микроскопии, оксидная пленка на поверхности фольги Карра 204 имеет строение, характерное для барьерных (беспористых) оксидных пленок, анодно сформированных на высокоразвитой поверхности алюминия. Такое строение оксидного слоя алюминиевой фольги Карра 204 отражается в значениях параметров C_b и R_b ЭЭС.

Измеренные электрические параметры у алюминиевой фольги с естественной оксидной пленкой А99 и травленной алюминиевой фольги Карра 204 при длительном контакте с исследуемыми ионными жидкостями характеризуются нестабильностью электрических параметров. Степень коррозионной устойчивости исследуемых алюминиевых фольг возрастает в ряду солей 1-бутил-3-метилимидазолия с анионами $Br^- < Cl^- < BF_4^- < PF_6^-$.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАВНОМЕРНОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Помогаев В.М.

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

Вопрос обеспечения равномерной толщины гальванических покрытий часто является определяющим, особенно при нанесении защитно-декоративных покрытий и, особенно, хромовых. Проблема заключается в сложности прогнозирования толщины покрытия по профилю изделия как при больших, так и при малых плотностях тока.

Целью данной работы является изучение влияния плотности тока и рассеивающей способности электролита по металлу на равномерность распределение металла и возможность прогнозирования локального распределения тока и металла.

Измерения проводили в сернокислых, аммиакатных, цианистых и пирофосфатных электролитах меднения и сернокислых электролитах никелирования. Исследуемые электролиты относятся к разным, с точки зрения равномерности, электрохимическим системам и по своим показателям охватывают практически весь диапазон таких свойств, присущих промышленным электролитам, как рассеивающая способность по току, электропроводность, поляризация и поляризуемость. В качестве критериев, определяющих равномерность покрытия были выбраны: интегральный критерий рассеивающей способности РС и два дифференциальных критерия, основанные на соотношении экстремальных и средних значений скорости осаждения металла. Применение этих критериев, на наш взгляд, позволило более точно сравнить свойства электролитов.

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 10X18N10T размером 125x9,5x0,5 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.

Результаты измерения минимальной и максимальной скорости осаждения меди, интегрального и дифференциального критерия равномерности в различных ячейках показали, что интегральный критерий рассеивающей способности, в целом верно отражая связь равномерности и РСм, не всегда позволяет оценить локальную скорость осаждения. Наиболее яркий пример – аммиакатный электролит меднения. Имея рассеивающую способность по металлу больше, чем у сернокислого электролита, он, тем не менее, отличается меньшей скоростью осаждения и равномерность распределения металла на труднодоступных участках катода.

Для учета особенности изменения скорости осаждения металла от плотности тока предложено использовать локальный критерий РС.

Результаты измерений и расчетов показали, что в диапазоне рассеивающей способности от 0 и до 100% при оценке распределения более нагруженных участков катода и от 15% и более при оценке менее нагруженных током участков предложенный критерий удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Относительная погрешность оценки как b_{max} , так и b_{min} не превышает 5%. Вместе с тем следует отметить, что при прогнозировании b_{min} при малых значениях рассеивающей способности (менее 15%) возможны более значительные расхождение результатов расчета и эксперимента.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ИМПЕДАНСА -ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОРФИРИНОВ

Попов И.А.¹, Семейкин А.С.², Парфенюк В.И.¹

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
Иваново, Россия, E-mail: vip@isc-ras.ru

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

Широкий спектр практически полезных свойств порфиринов позволяет использовать их в качестве хемосенсоров, красителей, пигментов, материалов для создания молекулярных двигателей и электронных переключателей, необходимых для развития микроэлектроники, как эффективные наноматериалы в диагностике и фотодинамической терапии опухолей и вирусных заболеваний. В последние годы эти соединения стали рассматривать как отличные катализаторы для окислительно-восстановительных реакций и катализаторы для химических источников тока, при этом большое значение стали приобретать электрохимические и электрокаталитические свойства порфириновых соединений.

В настоящей работе исследовано влияние добавок тетраакис(4'-алкоксифенил)порфинов в растворах дихлорметана на характеристики двойного электрического слоя на границе Pt-электрод / раствор в виде электродного импеданса (ёмкость и фарадеевское сопротивление).

Для проведения исследований готовили $2 \cdot 10^{-4}$ М растворы исследуемых порфиринов в дихлорметане, содержащие 0.02 М перхлората тетрабутиламмония (ТВАР) в качестве фонового электролита.

Электрохимическая ячейка, использованная для импедансных измерений, представляет термостатированный стеклянный сосуд с исследуемым раствором, в котором на расстоянии 5 мм друг напротив друга размещены рабочий и вспомогательный электроды. В качестве рабочего электрода использовали платиновый стержень диаметром 2.5 мм, запрессованный во фторопластовую втулку с внешним диаметром 10 мм. Применение вспомогательного электрода из платинированной платины в виде диска диаметром 25 мм позволяет пренебречь его ёмкостью вследствие большой поверхности.

Измерения электрохимического импеданса выполнены при помощи анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron 1260 А. В процессе эксперимента потенциал рабочего электрода изменяли в области $-1 \div 1.2$ В относительно вспомогательного электрода. Амплитуда синусоидального измерительного напряжения составляла величину 10 мВ в диапазоне частот от 0.1 до 10^6 Гц.

Показано, что добавки тетраакис(4'-алкоксифенил)порфинов существенно влияют на характер C,U - и R_p,U -кривых. При помощи программы ZView 2 найдены значения характеристических величин электродного импеданса и проведён сравнительный анализ вкладов исследуемых веществ в зависимости от длины углеводородного фрагмента бокового заместителя в *пара*-фенольных положениях.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ФОРМИРОВАНИЯ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ФОТОАКТИВНОСТЬ Ti|TiO₂-ЭЛЕКТРОДА

Румянцев П.А., Кудрякова Н.О., Гришина Е.П.

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

Неисчерпаемым и перспективным источником энергии, представляющим большой интерес, является солнечный свет. Для преобразования энергии света в электрическую энергию разрабатывается множество методов, одним из которых является фотоэлектрохимическое превращение в специальной ячейке на основе фотоактивных материалов. Наиболее перспективным фотоактивным материалом является диоксид титана ввиду простоты, доступности и низкой стоимости производства. Методы получения тонкопленочных TiO₂-электродов разнообразны, однако выбор наилучшего из них по литературным данным затруднителен из-за применения исследователями фотоэлементов различной формы и источников света с существенно различающимися параметрами.

Цель данной работы: установить влияние способа получения диоксида титана на фотоактивность тонкопленочного Ti|TiO₂-электрода.

Для получения Ti|TiO₂-электродов применяли следующие способы:

- 1) электрохимическое оксидирование титана ВТ1-0 в разбавленных водных растворах неорганических кислот (0,01 М Н₃ВО₃ и Н₃РО₄, а также с добавлением 0,5 вес.% NH₄F, при 18±1°С и напряжениях 10-100 В);
- 2) термическое оксидирование титана ВТ1-0 в атмосфере воздуха при температуре 500-600°С;
- 3) электрохимическое оксидирование по п.1 с последующей термической обработкой по п.2
- 4) золь-гель синтез с применением изопророксида титана с последующей термической обработкой по п.2.

Измерение фототока (j_{ph}) короткозамкнутой цепи Ti|TiO₂| 0,5 М Na₂SO₄ |Pt проводили в кварцевой ячейке. Платиновый электрод защищён от воздействия света. В качестве источника света использовали монохроматические УФ-лампы BENDA с $\lambda=254$ нм и $\lambda=366$ нм, а так же газоразрядную ртутную лампу смешанного света OSRAM 160W с максимумами излучения 430, 550, 570 и 620 нм. Рассчитывали значения эффективности превращения энергии фотона в электрическую (IPCE, %). В отличие от КПД, IPCE не позволяет судить о рабочей эффективности модельной ячейки, но даёт возможность косвенно оценить производительность фотоэлемента.

Анализ полученных данных показал, что наиболее высокая фотоактивность Ti|TiO₂-электродов может быть получена в результате анодирования титана в растворах неорганических кислот в присутствии F⁻-ионов и при применении золь-гель метода, в обоих случаях - с последующим окислительным отжигом при температуре ~600°С. Установлено синергетическое воздействие анодного и термического оксидирования на фотоэлектрохимические параметры получаемых тонкопленочных диоксид-титановых электродов. В зависимости от способа приготовления электродов, значения j_{ph} варьировались в пределах от 1 до 14 мкА/см² (при $\lambda=254$ нм) и IPCE от 0.2 до 7.8% ($\lambda=366$ нм). Наименьшая фотоактивность зарегистрирована для титана, оксидированного электрохимически в простых кислых электролитах. Максимальные значения j_{ph} и IPCE получены на электрохимически оксидированном титане при введении в электролит F⁻-ионов и последующей термической обработкой.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИГОДНОСТИ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ К ТУННЕЛЬНОМУ ТРАВЛЕНИЮ И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ ТРАВЛЕНИЯ ПРИ ПОМОЩИ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Рыбин С.В.¹, Волков С.В.¹, Гришина Е.П.^{2,3}

¹ОАО «Элеконд», Сарапул, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

³Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

В настоящее время с целью экономии электроэнергии широко применяются различные преобразователи, одним из основных компонентов которых являются алюминиевые оксидно-электролитические конденсаторы (АОЭК). Для создания малогабаритных конденсаторов с высоким удельным зарядом применяется анодная фольга с высокими значениями удельной емкости, что достигается травлением исходной алюминиевой фольги по туннельной технологии. В производстве анодной фольги для АОЭК неизбежно возникает необходимость применения исходных алюминиевых фольг различных марок и от различных производителей, но даже при одинаковой чистоте алюминия ($\geq 99,99\%$) результаты анодного травления фольги существенно различаются по значениям удельной емкости (Суд). В данной работе с целью определения условий получения стабильных, максимальных характеристик удельной емкости фольги для анодов АОЭК изучено влияние различных факторов (текстуры и элементного состава исходной фольги, температуры отжига и др.) на величину Суд, получаемой после анодной обработки фольги по методу туннельного травления в растворах на основе соляной кислоты.

В качестве объектов исследования была использована исходная алюминиевая фольга (толщина 104-115 мкм, чистота 4N), промышленно изготовленная на предприятиях Азии и Европы и предназначенная для последующего изготовления высоковольтных анодов АОЭК: 100HVHC-R (Италия), HG-1 (Франция), WH-2B (Китай), WH-1C (Китай). Для исходных фольг определены следующие характеристики: распределение примесей по толщине (рентгеноэлектронная спектроскопия, вторичная масс-спектрометрия), топология поверхности (атомно-силовая микроскопия), кристаллографическая текстура (рентгеновская дифрактометрия) Для отслеживания времени образования туннелей был применен метод хроноамперометрии при потенциалах алюминиевой фольги ≤ 840 мВ.

Выявлено, что:

- вся фольга имеет высокую текстурированность, что позволяет добиваться туннельной структуры травления;
- при содержании алюминия $\geq 99,99\%$ фольга различных изготовителей имеет различия в качественном и количественном составе примесей;
- на плотности зарождения туннелей может сказываться: (1)- снижение потенциала питтингообразования из-за обогащения примесями сверхтонких поверхностных слоев; (2)- размер зерен и субзерен, который зависит от количества и химической природы примесей; (3)- толщина и состояние оксидного слоя, зависящие от режимов отжига.

Установлено, что хроноамперограммы (I-t) исходной фольги в растворе на основе соляной кислоты в зависимости от ее происхождения имеют 1 или 2 максимума тока. Предложен метод анализа максимумов тока на I-t -зависимостях, который позволяет определить индивидуальные оптимальные технологические параметры процесса туннельного травления алюминиевых фольг различного происхождения и марок, обеспечивающие стабильность электрохимического травления и хорошо воспроизводимые максимальные значения получаемой удельной емкости.

МДО-ПОКРЫТИЯ И ИХ СВОЙСТВА

Бутягин П.И., Сафронова С.С., Односторонцева Т.В., Ясюкевич М.М.

ЗАО «МАНЭЛ», Томск, Россия, e-mail: svetlana.safronova@manel.ru

Одним из перспективных методов нанесения покрытий различного функционального назначения (износостойкие, термостойкие, защита от коррозии, каталитически активные, электроизоляционные) является микродуговое оксидирование. МДО- процесс в растворах электролитов позволяет получать покрытия по своим свойствам, не уступающим классическим композиционным электрохимическим покрытиям. Однако технология МДО компании МАНЭЛ имеет свои отличия, поэтому нами проведена работа по исследованию различных свойств полученных покрытий, в том числе пористость, коррозионная стойкость, адгезионная способность, шероховатость.

Методом микродугового оксидирования обрабатывают сплавы алюминия, титана и магния. В зависимости от состава сплава и параметров процесса можно получать покрытия разного назначения. МДО-покрытие отлично зарекомендовало себя на деталях оптики, приборо- и электростроения, машиностроения и автомобилестроения. Сотрудниками ЗАО «МАНЭЛ» проведена большая работа по изучению свойств МДО-покрытий.

Предлагаемая технология позволяет получать покрытия в широком диапазоне значений шероховатости и пористости. Контроль данных параметров покрытия может быть использован при разработке покрытий с требуемыми свойствами. Элементный анализ состава покрытий показал, что в начальный момент времени происходит образование фазы оксида алюминия. Содержание его в покрытии толщиной 4 мкм составляет примерно 80мас.%.

Коррозионные свойства покрытий деталей оценивались с помощью испытаний, проведенных в камере нейтрального соляного тумана при температуре $(35\pm 2)^\circ\text{C}$. Оценка внешнего вида на наличие коррозионных разрушений по показателям: изменение цвета, коррозия точками и пятнами позволяет сделать вывод о хороших протекторных свойствах полученного покрытия.

Установлена зависимость степени коррозии от толщины, пористости и состава покрытия.

ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ СПЛАВОВ

Саянова В.В.

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

Электрохимическая размерная обработка широко применяется в авиационной промышленности, производстве штампов, деталей сложной конфигурации. Однако электрохимическая обработка неразрывно связана с многократным использованием электролита, ее большим расходом. При ЭХРО наряду с изменением pH, вследствие участия анионов электролита в акте ионизации, меняется и состав электролита. Для обеспечения стабильности электрохимического процесса, необходимо исследовать послеэлектролизные изменения в процессе электрохимической обработки с тем, чтобы корректировать электролит для поддержания его состава и свойства. В свою очередь послеэлектролизные изменения сильно влияют на выходные параметры электрохимической обработки.

Проводились исследования состава и свойств электролитов на анодное растворение различных сплавов (сталь 3, ЖС-6У, ЖС6У+TiC) в 8% NaNO₃, 15% NaNO₃, 15% NaNO₃+5% NaCl, 15% NaCl. Природа электролита влияет на анодное растворение сплавов. В электролитах на основе нитрата натрия исследуемые сплавы растворяются с небольшой скоростью, но хорошее качество поверхности. Добавление хлорид-ионов повышает скорость съёма, выход по току и снижает качество поверхности.

Выявлено, что с увеличением количества пропущенного электричества во всех электролитах происходит накопление ионов металлов в растворе и шламе. Чем больше скорость съёма, тем, соответственно, и выше общее содержание ионов металлов в электролитах. При анодном растворении сталь 3 электролит прозрачный, так как ионы трёхвалентного железа накапливаются в шламе—он имеет красно- бурый цвет. После электрохимической обработки никельхромовых сплавов типа ЖС в электролитах на основе нитрата натрия растворы имеют жёлтый цвет, так как хром, входящий в состав жаропрочных сплавов, растворяется преимущественно в шестивалентной форме. В хлоридных электролитах цвет растворов светло-зелёный— хром растворяется в трёхвалентной форме. Шлам после обработки никель-хромовых сплавов грязно- зелёного цвета за счёт накопления в нём Ni(OH)₂. Так-же проводили анодное растворение титанового сплава ВТ-6. Выявлено, что с увеличением количества пропущенного электричества во всех электролитах происходит накопление ионов титана в растворе и шламе. Титановые шламы серого цвета.

Уменьшение электропроводности, незначительное увеличение pH, сильная зашламлённость электролитов за счёт накопления в нём продуктов анодного растворения ухудшают выходные параметры электрохимической размерной обработки для всех сплавов. Для исследуемых сплавов (сталь 3, ЖС-6У, ЖС6У+TiC, ВТ-6) обнаружено уменьшение скорости съёма с увеличением количества пропущенного электричества. Качество поверхности и точность обработки так-же значительно ухудшаются. Выход по току, характеризующий производительность процесса, значительно снижается для жаропрочных сплавов, в чуть меньшей степени для сплавов на основе железа и титана.

Температура электролита также влияет на электрохимическую обрабатываемость сплавов. При анодном растворении различных сплавов увеличении температуры ухудшает качество и точность ЭХО, но повышает скорость съёма. Понижение температуры улучшает качество поверхности для титановых сплавов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ – НОВЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Смирнова Н.В., Куриганова А.Б., Леонтьева Д. В., Новикова К.С.

Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, Россия
smirnova_nv@mail.ru

В настоящее время композиционные материалы, содержащие наночастицы металлов или оксидов металлов, находят широкое применение в различных областях современной промышленности. Катализаторы на основе наночастиц платины или палладия и углеродного носителя с большой площадью поверхности используются в качестве электрокатализаторов в низкотемпературных топливных элементах, для электролиза воды. Катализаторы на основе наночастиц платины и палладия, нанесенных Al_2O_3 или другие оксидные материалы, широко используются для очистки газов от окиси углерода и других летучих органических соединений. Оксид никеля с высокой удельной поверхностью используются в гибридных суперконденсаторах. Наноструктурированные олово и оксиды олова известны как эффективные катализаторы окисления и элементы газовых сенсоров.

Сегодня для приготовления различных композиционных материалов, содержащих наночастицы металлов и оксидов металлов, широко используются как давно известные методы «мягкой химии», как многие новые физические методы. В первом случае формирование частиц происходит за счет химического восстановления соответствующих предшественников различными восстановителями. Во втором случае наночастицы образуются при интенсивном физическом воздействии (механохимия, вакуумное распыление, крио-, плазмохимические методы и т.д.).

Предлагаемый нами метод синтеза наноматериалов основан на явлении электрохимического разрушения металлов в щелочных растворах под действием переменного тока. В щелочных растворах многие переходные металлы, например, Ni, Al, Cu, разрушаются с образованием высокодисперсных оксидов с различными степенями окисления металла; благородные металлы (Pt или Pd) диспергируются с образованием наночастиц металла [1]. Важными стадиями электрохимического диспергирования металлов являются: электрохемосорбции воды, выделение кислорода и водорода при положительных и отрицательных импульсах соответственно.

Получен ряд композиционных материалов, содержащих наночастицы металлов или оксидов металлов: Pt/C, Pd/C; Al_2O_3 и Pt/ Al_2O_3 ; Sn, SnO_2 и Pt/ SnO_2 /C; NiO, NiO/C, Pt/NiO/C. Методами PCA, SEM, TEM, BET, ТГ-ДСК, EDAX исследованы структурные характеристики материалов, их химические и электрохимические свойства для различных приложений. Показано, что состав, структура и функциональные свойства продуктов электролиза под действием переменного тока зависят от свойств металлов, природы электролита, температуры, плотности тока.

1. Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Yu., Dkhil B., Smirnova N. // Applied Catalysis A: General. 2012. Т. 431-432. P. 120-125.

ВЛИЯНИЕ СОЛИ МЕТАЛЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОИАНИЛИНА

Солодов М.С., Кошель С.Г., Соболева Е.С.

Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия, solodow.m@yandex.ru

Одним из перспективных направлений исследований является создание композиционных материалов на основе полианилина и металлов, позволяющее совместить свойства полианилина со свойствами металлов. Полианилин может образовывать комплексы с металлами при условии, что его окислительный потенциал ниже, чем потенциал полианилина. Комплексы полианилина с металлами позволят повысить эксплуатационные характеристики композиций на их основе.

Для этой цели был проведен электрохимический синтез полианилина в водном растворе сульфата анилина и серной кислоты в присутствии солей металлов (таких как, CuSO_4 , NiSO_4 , MnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Процесс синтеза полимера осуществлялся в потенциостатическом, в гальваностатическом и в потенциодинамическом режимах.

Было проведено исследование влияние концентрации соли металла на вид кинетической зависимости в потенциостатическом режиме. При увеличении концентрации сульфата металла происходит линейное уменьшение предельной плотности тока образования полианилина. Было установлено, что при большей кислотности электролита наблюдается также линейное уменьшение предельной плотности тока, но в меньшей степени. Характерное для обоих случаев снижение скорости полимеризации анилина свидетельствует о затруднении процесса электросинтеза полимера. Это может быть связано с внедрением ионов металла в структуру полианилина посредством эффекта втягивания противоионов в двойной электрический слой. В гальваностатическом режиме при увеличении концентрации сульфата металла происходит уменьшение начального пика образования поверхностного слоя.

На ЦВА пленок полианилина, полученных в присутствии CuSO_4 , наблюдается появление анодного пика в районе потенциала 100 мВ (относительно н. х. э.), который соответствует потенциалу окисления меди, а также появление катодного пика в интервале потенциалов от -100 до -300 мВ, который соответствует восстановлению ионов меди. Из анализа ЦВА пленок полианилина с разными пределами циклирования видно, что пик соответствующий окислению меди в полианилине отсутствует при циклировании до -100 мВ. Это связано с тем, что потенциал восстановления меди лежит за пределами данной области циклирования, при этом медь в полианилине остается в окисленном состоянии. На ЦВА пленок полианилина, полученных в присутствии остальных солей металлов не наблюдается появление дополнительных пиков.

Также было проведено исследование полианилина, полученного в присутствии соли металла и лиганда (трилон Б и аминокислота). На ЦВА пленок полианилина наблюдается смещение анодного пика полимера в положительную область, а катодного в отрицательную, при этом они уменьшаются и становятся пологими.

Были проведены коррозионные исследования стали ст-3, пассивированной полианилином, который был получен в присутствии как металла, так и металла и лиганда. Наилучшую пассивирующую способность показал полианилин, полученный в присутствии марганца и трилона Б.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ «СТАБИЛЬНЫХ» ДИКАТИОНОВ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

Старикова А.А., Валиотти А.Б.

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия, AnnStarikova88@gmail.com

В работе изучены электрохимические свойства ионоселективных электродов с мембранами, содержащими «стабильные» дикатионы (прометиллированные по центральным атомам азота тетрафенилпорфирины) такие как: 5,10,15,20-тетракис-фенил - 2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфин бистрифторметилсульфонат, 5,10,15,20-тетракис(4'-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфин бистрифторметилсульфонат, 5,10,15,20-тетракис(3',5'-ди-трет-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24-додекаметилпорфин бистрифторметилсульфонат. В качестве растворителя-пластификатора в мембранах использовали дибутилфталат.

Гидроксид-ион является наиболее комплексобразующим анионом для порфиринов. Влияние OH^- может сказаться на электрохимических характеристиках мембран на их основе, а именно на величине углового коэффициента зависимости E от $-\lg a_{\text{II}}$ или/и на области выполнения электродной функции определяемого иона. В связи с этим необходимо определять область независимости потенциала электрода на основе изучаемых мембран в исследуемых водных растворах от рН. Обнаружена широкая область независимости потенциала от рН (от 0 до 10) для ионоселективных электродов с мембранами на основе «стабильных» дикатионов.

Кроме того, для изучаемых мембранных электродов определены основные электрохимические характеристики: коэффициенты селективности, сопротивление, время жизни, время отклика. Коэффициенты селективности получены методом отдельных растворов.

Полученные данные были сравнены со свойствами ионоселективных электродов с мембранами на основе неметиллированных тетрафенилпорфиринов, которые являются аналогами «стабильных» дикатионов.

В работе представлена качественная оценка влияния на электрохимические характеристики мембранных электродов таких факторов, как: структура периферии порфиринового кольца, метиллирование центральных атомов азота.

Даны рекомендации по применению ионоселективных электродов на основе «стабильных» дикатионов для определения неорганических и органических ионов в геохимических системах.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННОГО ТЕТРА(*p*-АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИНА

Тесакова М.В., Попов И.А., Парфенюк В.И.

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
Иваново, Россия, E-mail: vip@isc-ras.ru

В настоящее время одними из наиболее изучаемых химических соединений в органической химии стали порфирины, благодаря их уникальным оптическим свойствам, способности легко принимать и отдавать электроны, а также благодаря способности многих порфиринов образовывать полимеры и порфирин-полимерные цепочки. Исследование порфиринов, их металлокомплексов и образованных ими полимерных материалов все больше привлекает внимание, поскольку макроциклические соединения играют важную роль в процессе фотосинтеза, обладают уникальными электронными, магнитными и оптическими свойствами. Электроды, покрытые электроактивными порфирин-полимерами, могут применяться в энергонакопителях, фотосенсорах, электроанализе и в процессах, связанных с переносом заряда.

В настоящей работе представлены результаты исследования физико-химических свойств полимерной пленки, полученной электрополимеризацией тетра(*p*-аминофенил)порфина. Электрополимеризация и исследование электрохимических свойств тетра(*p*-аминофенил)порфина выполнены методом циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии в растворах $H_2T(p-NH_2Ph)P$ в дихлорметане. Для исследованного соединения в области положительных потенциалов происходит необратимый окислительный процесс образования плотно сцепленной с электродом порфирин-полимерной пленки. Из анализа ЦВА и потенциостатической кривой, построенной на основе хроноамперограмм определен потенциал электроосаждения поли-тетра(*p*-аминофенил)порфина ~ 0.83 В. В области отрицательных потенциалов для $H_2T(p-NH_2Ph)P$ наблюдаются две пары максимумов, соответствующие восстановлению порфирина с образованием π -катион радикала и дикатиона.

Изучения свойств осажденной на электроде пленки проведено с использованием комплекса физико-химических методов. Топология поверхности полимерной пленки исследована методом атомно-силовой микроскопии. Для установления характера полимеризации и определения химического состава пленки были получены ИК-спектры исследуемых соединений. Для изучения структурных изменений, протекающих в полимере при нагреве, осажденный на электроде осадок исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Полупроводниковые свойства осажденной на электроде полимерной пленки оценивали по результатам измерения ЭДС фотоэлектрической поляризации.

Анализ ИК-спектров позволяет предположить, что под действием поляризующих анодных потенциалов происходит полимеризация тетра(*p*-аминофенил)порфина с образованием дигидрофеназиновых фрагментов. По механизму образования полимерной пленки на электроде можно отнести к полимеризации, подобной образованию полианилина, где катион-радикалы аминзамещенного порфирина соединяются друг с другом через амино-группы. Осажденная пленка обладает достаточно однородной поверхностью с равномерным распределением глобул полимера. Шероховатость поверхности составляет около 100 нм при средней толщине пленки 600 нм. Полимерная пленка, осажденная на электроде, не растворима во многих органических растворителях, концентрированных кислотах и щелочах, термоустойчива при нагревании до 200° С. Вид эндотермы осажденного на электроде соединения характерен для частично кристаллических полимеров. Теплота, необходимая для плавления имеющихся в образце кристаллитов в 1.4 раза больше, чем для полиолефинов. Результаты исследований, полученные методом фото-ЭДС, позволяют сделать вывод, что пленка на поверхности электрода обладает полупроводниковыми свойствами *p*-типа.

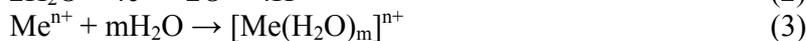
О ВОЗМОЖНОСТИ НАВОДОРОЖИВАНИЯ ТИТАНА ПРИ ЕГО АНОДНОЙ ОБРАБОТКЕ

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

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

²ОАО Научное конструкторско-технологическое бюро «Феррит», Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru

В работах [1], [2] было установлено, что в процессе анодной обработки титана, алюминия, ванадия и ряда других металлов было обнаружено наводороживание металла. Механизм такого взаимодействия пока имеет противоречивое толкование, обусловленное тем, что водород в состоянии катиона (иона гидроксония) на аноде не может взаимодействовать со структурой металла, поскольку электростатическое взаимодействие и взаимодействие за счет миграционных потоков в данном случае не возможно.



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

Ионы водорода, образующиеся по реакции (2) под действием теплового поля мигрируют к поверхности металла и, вследствие малых геометрических размеров (10^{-5}\AA), мигрируют вглубь металла, через поры в структуре его оксида.

В дальнейшем они взаимодействуют со свободными атомами металла с образованием гидридных соединений различного типа.

Такой механизм представляется наиболее вероятным поскольку объяснить наличие гидридов в структуре металла, подвергнутого анодной обработке, иным способом не представляется возможным.

Подтверждением этого факта явилось обнаружения пика внутреннего трения на алюминии, подвергнутого анодной обработке. Кроме того, было обнаружено механическое охрупчивание кромки алюминиевой фольги, при анодном травлении алюминия в технологиях производства электролитических конденсаторов.

Таким образом, образованию гидридов при анодной обработке металлов, склонных к активному взаимодействию с водородом, может служить фактор диффузии потока ионов водорода под действием Дюфоровского потока.

Есть основания предполагать, что часть ионов водорода диффундируют в глубь электролита с образованием ионов гидроксония. Другая же часть ионов водорода за счет сил хемосорбции адсорбируются на поверхности анода и под действием теплового потока, локализуя в прианодном слое, перемещается в глубь аноднополяризованного металла.

Соотношение между различными сортами ионов водорода (диффундирующих в глубь электролита и адсорбируемых на поверхности электрода) будет определяться плотность анодного тока и соответственно величина теплового эффекта на поверхности раздела фаз металл – раствор электролита.

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. - М. "Химия". "Колос", 1987. 570 с.

2. Ю.В.Литвинов Применение нестационарного электролиза в технологии анодной обработки алюминиевой фольги: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03 Воронеж, 2006 150 с. РГБ ОД, 61:07-5/698.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

Филимонов Д.А., Турчанинова И.В., Базанов М.И.

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

В настоящем сообщении приведены экспериментальные данные по изучению электрохимических свойств производных фталоцианина меди.

Исследованные соединения были получены в Ивановском государственном химико-технологическом университете под руководством проф. Майзлиша В.Е. Синтез исследованных соединений осуществлялся методом «мочевинного сплавления» с использованием соответствующих замещенных фталево́й кислоты по стандартной методике [1, 2]. Соединения отличались природой, количеством и местоположением заместителей в органической части молекулы.

Изучение электрохимических и электрокаталитических свойств фталоцианиновых соединений и их комплексов было выполнено с использованием метода циклической вольтамперометрии в щелочном растворе (0,1 М КОН).

Обсуждаются данные о влиянии строения исследованных соединений на окислительно-восстановительные превращения катализаторов при поляризации электродов. Приведен анализ циклических I-E-кривых, полученных при 298 К в атмосфере аргона и диокси́орода в интервале потенциалов 0,5 ÷ -1,45 В и скоростях сканирования от 5 до 100 мВ/с.

Показаны экспериментальные методы, которые позволяют изменить I-E-кривые и увеличить обратимость процессов.

Определены области потенциалов, связанные с процессами превращения иона-комплексобразователя, органического лиганда и молекулярного кислорода. Оценка электрокаталитического действия комплексов на процесс ионизации молекулярного кислорода проведена с использованием значений потенциалов полуволны первой стадии процесса восстановления диокси́орода ($E_{1/2}^{O_2}$). Установлены основные структурные факторы фталоцианиновых соединений и производных, которые оказывают наибольший электрокаталитический эффект.

1. Майзлиш В.Е., Снегирева Ф.П., Шапошников Г.П. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 1990. - Т. 33. - Вып.1. - С. 70-74

2. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Электрофизические, фотоэлектрические и оптические свойства модифицированного фталоцианина. // В кн.: Успехи химии порфиринов. Т. 2. СПб.: НИИ химии СПбГУ.-1999.,С. 190-222.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ ИГХТУ.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ХРОМИРОВАНИЯ

Фомичев В.Т., Губаревич Г.П., Савченко А.В.

Архитектурно-строительный университет, Волгоград, Россия,
e-mail: valerifomiche@yandex.ru

Промышленное хромирование, несмотря на издержки, производится в основном из электролитов на основе растворов хромовой кислоты. Один из его недостатков – малый выход металла по току (12-15%). С целью увеличения выхода по току исследован процесс хромирования из «стандартного» электролита с добавками ряда органических соединений, содержащих от одного до трех бензольных циклов. Установлено, что добавка галловой кислоты 2-3 г/л при температуре электролита 50°C увеличивает выход хрома по току до 23-25 %, что в 1,5...2 раза больше, чем из стандартного электролита. Введение добавок метиленового голубого в количестве 2-4 г/л повышает выход по току до 26-28%. Использование добавок ВГИСИ и КЭК, содержащих трехчленные циклы, приводит к увеличению выхода по току до 41 – 55 %. Применение добавок позволяет снизить рабочие температуры электролита до 25-30°C при качественном полублестящем виде покрытия. Наблюдаемые повышения выхода хрома по току связаны с перераспределением скоростей сопряженных реакций восстановления хромат-ионов, ионов промежуточных форм восстановления, ионов водорода. Введение органического вещества в электролит хромирования изменяет динамику генерации ионов хрома (III) в зависимости от потенциала электрода. Наибольшее влияние оказывают добавки галловой кислоты и ВГИСИ. Для объяснения наблюдаемых явлений предложено использовать схему бифункциональной электрохимической системы [1]. Согласно этой схеме, электрохимические процессы протекают на обеих границах катодной пленки: электрод-пленка и пленка-электрод. На пленке со стороны электролита происходит неполное восстановление ионов металла, со стороны электрода – восстановление их до металла. Органические вещества, взаимодействуя химически с компонентами электролита хромирования, образуют целый ряд соединений, в состав которых могут входить ионы хрома промежуточных степеней восстановления, с органическими радикалами вида $R - Cr^{n+}$, где R – радикал, а Cr^{n+} – ион хрома в степенях восстановления от +5 до +3. В электрическом поле комплексы $Cr^{3+}-R$, обладающие дипольным моментом, направляются к катоду и участвуют в образовании катодной пленки. Это увеличивает вероятность переноса электронов по мостиковому механизму, что снижает энергетические затраты процесса. Проницаемость катодной структуры для протонов способствует протеканию комплексной электрохимической реакции с участием донора-протона. В результате, наряду с образованием хрома-металла, карбоксильная часть органического радикала восстанавливается до метильной – восстанавливается активная часть органической добавки. Она вытесняется из зоны металл-катодная пленка в зону катодная пленка-электролит, где происходит ее окисление ионами $Cr(VI)$ до состояния «активированного» комплекса.

1. Иванова Н.Д., Карнаухов И.Н., Карасевский А.И., Болдырев Е.И. // Украинский химический журнал. 1988. Т. 54. №9. С. 928-932.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Лутовац М.В.¹, Шалимов Ю.Н.²

¹Техникум – гимназия МЛАДОСТ ТИВАТ, Tivat, Montenegro

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

Известно, что для электрохимических датчиков водорода используются зависимости электропроводности металлов содержащих водород. Однако, эти зависимости могут носить случайный характер и по сути дела, по ним трудно определить количество водорода растворенного в металле. Причиной этого явления является неуправляемость процессами диффузии при насыщении металлов водородом.

В качестве объекта исследований нами был предложен вариант использующий высокую активность палладия по отношению к водороду. Известно, что в зависимости от количества поглощаемого водорода магнитометрические свойства гидрида палладия могут изменяться в пределах перехода от диамагнетика к парамагнетику. Причем, эта зависимость носит прямо пропорциональный характер для кривой $V_{H_2} = f(\mu)$.

Что касается использования палладия для определения количества расхода водорода при его производстве или потреблении, то в данной системе была использована его возможность сорбировать водород на поверхности в условиях большого ее развития.

В этом случае применялся пористый керамический электрод покрытый металлическим палладием методом, химического палладирования с последующим восстановлением металлического палладия в растворе гипофосфита натрия. Получаемая металлическая пленка представляла собой магнитометрическую систему (подстроечный элемент в резонансном контуре) тогда индуктивность контура изменяется пропорционально количеству сорбированного водорода и поэтому измерение частоты контура позволяет установить количество водорода растворенного в пленке палладия.

В предлагаемом варианте ликвидирован недостаток раннее разработанных схем, связанный с таким явлением как насыщение металлической системы водородом. Экстракция водорода из металлической пленки датчика осуществляется методом импульсного нагрева в результате которого водород полностью удаляется из датчика измерительной системы. Исследование других металлов для этих целей показало, что водород взаимодействует интенсивно с металлами групп 4В и 5В, но их использование затруднено за счет возникновения некоторых технологических трудностей, т. е. невозможностью получения тонких равномерных пленок на керамической основе.

Так как изменение магнитных характеристик обусловлено содержанием водорода, а его количество растворяемое в объеме металла зависит и от других параметров системы (например, от температуры), то при выборе материала необходимо установить температурные зависимости скорости экстракции водорода для исследуемого материала. Известно, что электролитический никель довольно активно окклюгирует водород, но при наличие в электролите борсодержащих добавок возникает возможность образования гидридов с низкими температурами экстракции водорода из структуры металла.

Нами было исследовано возможность образования таких металлических структур которых дефекты структуры хорошо сохраняются даже при относительно высоких температурах экстракции.

Таким образом, особенность взаимодействия водорода с металлами с образованием различным по энергии связи соединений создает предпосылки для конструирования систем контроля водорода.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Маслова Н.В.¹, Шалимов Ю.Н.²

¹ОАО Научное конструкторско-технологическое бюро «Феррит», Воронеж, Россия

²Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

shalimov_yn@mail.ru

Изучая электрохимические системы как объекты, содержащие электроды на которых протекают окислительно-восстановительные реакции необходимо учитывать взаимодействие полей определяющих кинетику электродных реакций. По природе возникновения поля можно разделить на два вида: задаваемые и функциональные зависимые, возможно их сочетание. В гальвано технологиях для их интенсификации используют, как правило, импульсные режимы электролиза и физико-химическое воздействие на электрохимические системы.

Известно, что на скорость химической реакции оказывает влияние температура, ее увеличение приводит к снижению энергии активации молекул. Характер изменения температуры полей в различных электролитах объясняется спецификой химических и электрохимических превращений в этих системах. Специфический характер распределения тока по поверхности электрода в импульсном режиме питания электрохимических систем определяет тепловые поля в зоне реакции. Их взаимодействие смоделировано с учетом условий технологического процесса. Тепломассоперенос характеризуется рядом особенностей:

- форма теплового импульса определяется электрическими параметрами импульсного тока;
- изменяется степень дисперсности газов;
- перераспределяются энергии тепловых потоков электродов.

В основе метода лежит принцип определения суммы слагаемых скоростей движения частицы под действием полей различной природы. Скорости перемещения частиц приводятся к общим единицам. Определение скорости перемещения иона под действием сил электрического поля определяется по формуле:

$$V = z e H / p, \text{ где } H - \text{ напряженность электрического поля, В/см.}$$

Скорость распространения ультразвуковых колебаний зависит от многих факторов: природы электролита, температуры, вязкости. В жидкостях и газах упругие силы возникают только при сжатии и не появляются при сдвиге, поэтому упругие деформации в жидкостях распространяются в виде продольных волн, длина которых определяется как отношение скорости распространения ультразвуковых колебаний в электролите и частоты колебаний ультразвуковых волн вибратора.

При наличии неоднородных по структуре электролитных систем и ограниченного объема, становится возможным воздействие акустических течений. Рассматривая характер изменения условий взаимодействия ионов, расположенных в различных геометрических точках поверхности электродов, установлено их различие, в связи с изменением целого ряда параметров, определяющих кинетику процесса. Наименьшее воздействие оказывается на ионы, находящиеся в объеме электролита. В межэлектродном пространстве некоторое количество теплоты выделяется за счет Джоулевых потерь. Составляющие векторов, обусловлены также эффектами Томпсона, Петье и теплотами гидратации образования оксидов и гидроксидов. В соответствии с выше изложенным найдены составляющие векторов полей различной природы для нахождения суммарного вектора, обуславливающего приоритетное направление движения частиц.

Таким образом, векторный метод описание взаимодействия полей различной природы, позволяет реально оценить все факторы оказывающие влияния на электрохимический процесс.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

Чиканов В.Н.¹, Литвинов Ю.В.¹, Шалимов Ю.Н.²

¹ОАО Научное конструкторско-технологическое бюро «Феррит», Воронеж, Россия

²Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

shalimov_yn@mail.ru

При исследовании процессов взаимодействия атомов металла с водородом при совместном восстановлении катионов металла и водорода на катоде установлено [1], что наиболее вероятно взаимодействие осуществляется по дефектам металлической структуры. Такой вывод позволяет предположить, что для аккумуляирования водорода необходимо формировать структуры с наибольшим числом дефектов в единице объема металла. С другой стороны [2] следует, что металлы, находящиеся в аморфном состоянии аккумулируют на 40-50 % водорода больше, чем кристаллические структуры. Используя известные зависимости для импульсного электроосаждения металлов, можно предположить, что повышение скважности импульсов поляризирующего тока $Q = T_{\text{имп}}/\tau_{\text{имп}}$ (где $T_{\text{имп}}$ – периодичность импульса, $\tau_{\text{имп}}$ – время импульса) позволит увеличить число центров кристаллизации при неизменной вводимой электрической мощности. Однако увеличивать скважность импульсного тока можно лишь до определенного предела, т. к. при невыполнении неравенства $\tau_{\text{имп}} < \tau_{\text{релакс}}$ (где $\tau_{\text{имп}} < \tau_{\text{релакс}}$ – время импульса и релаксации соответственно) разряд иона металла на катоде будет невозможен.

Проведенные экспериментальные исследования позволили установить, что величина пика на кривой зависимости $Q^{-1} = f(T)$, где T – температура, для хромовых гальванических покрытий увеличивается пропорционально скважности при постоянной мощности, вводимую в электрохимическую систему. Как показано в работе [1] амплитуда пика внутреннего трения прямо пропорционально количеству водорода в растворенном образце. Положение пика внутреннего трения на температурной оси определяет интервал температур начала и окончания диффузионного процесса атомов водорода в структуру металла и фактически позволяет определить интервал температур начала и окончания экстракции водорода из металла. Энергию активации этого процесса можно рассчитать по формуле:

$$\Delta H = RT_{\text{max}} \ln(KT/\hbar\omega),$$

где T_{max} – температура максимума, ω – круговая частота колебаний при температуре пика, K – постоянная Больцмана, \hbar – постоянная Планка. Экспериментальную полуширину пика можно определить из соотношения:

$$\Delta(1/T)_{\text{экс}} = 1/T_1 - 1/T_2,$$

где T_1 и T_2 – температуры восходящей и нисходящей кривой у основания пика. Расчетную полуширину пика получаем из формулы простого релаксационного процесса:

$$\Delta(1/T)_{\text{расч}} = (K/\Delta H) \cdot \ln[(2+\sqrt{3})/(2-\sqrt{3})],$$

где ΔH – энергия активации, K – постоянная Больцмана. Сравнивая экспериментальные и расчетные значения ширины пика можно сделать выводы о природе диффузии водорода в металле. Можно полагать, что в электролитическом хроме происходит наложение процессов восходящей диффузии атомов водорода, хаотично расположенных на дефектах кристаллической решетки, а так же о различии значений потенциалов дефектов в структуре хрома, связанных со спецификой формообразования при гальваническом восстановлении металла.

1. Гранкин Э. А.. Влияние условий электролиза и термической обработки на внутреннее трение и коррозионную стойкость электролитического хрома. Дисс. ... канд. техн. наук. Воронеж, 1973.

2. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. - М: Металлургия, 1987. 328 с.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ КОБАЛЬТ-НИКЕЛЬ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Зайцева А.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, E-mail: ruslanfelix@yandex.ru

Развитие различных областей машиностроения и приборостроения предъявляет возрастающие требования к гальваническим покрытиям. Возникает необходимость в покрытиях обладающих такими свойствами, как стойкость к коррозионным воздействиям, износоустойчивость, магнитные свойства и другие.

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения кобальта, никеля и их сплавов из сульфатных, оксалатных, сукцинатных и цитратных электролитов. Исследованы составы ряда электролитов для получения кобальт-никелевых покрытий.

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения сплавов Co–Ni выполнено моделирование протолитических и координационных равновесий в исследуемых электролитах, и выбраны соотношения исходных компонентов, обеспечивающие стабильность рабочих электролитов в широких областях значений pH. При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения сплавов кобальт–никель начальная концентрация $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ варьировалась от 0 до 135 г/л, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 300 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 200 г/л, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2$ – от 0 до 40 г/л, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 10 г/л, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 10 г/л, $\text{B}(\text{OH})_3$ – от 0 до 38 г/л, $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 25 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – от 0 до 1.5 г/л, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 30 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 50 г/л, KCl – от 0 до 10 г/л. Покрытия осаждали при плотности тока от 1 до 15 А/дм². Диапазон температуры составлял от 20 до 60°C. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом режиме. Электролиты сравнивались по следующим показателям: выход по току, величина поляризации, рассеивающая способность. Полученные покрытия оценивались по внешнему виду, твердости, пористости, шероховатости, процентному содержанию компонентов.

Электроосаждение протекает с большой катодной поляризацией, способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий кобальт-никелевого сплава. Введение в состав электролита комплексобразующих соединений, в частности оксалата аммония, янтарной кислоты и цитрата натрия, значительно повышает равномерность осаждаемого сплава кобальт-никель и позволяет получить покрытия с лучшими декоративными и механическими свойствами, чем при использовании простых сульфатных электролитов.

Для осаждаемых покрытий методом деформации гибкого катода были получены данные об изменении внутренних напряжений. Измерения показали, что покрытия обладают внутренними напряжениями растяжения. Установлено, что с ростом толщины покрытия внутренние напряжения уменьшаются, что, по-видимому, связано с укрупнением структуры.

Работа выполнена в рамках НИИ ТуК ИГХТУ.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ (УМЗ) СПЛАВОВ ПО СРАВНЕНИЮ С ИХ КРУПНОЗЕРНИСТЫМИ (КЗ) АНАЛОГАМИ

Амирханова Н.А.

Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия

Традиционные методы обработки металлов и сплавов не применимы для изготовления деталей из ультрамелкозернистых (УМЗ), наноматериалов, так как при механическом методе обработки происходит локальный интенсивный разогрев, при котором УМЗ структура переходит в крупнозернистую (КЗ).

В связи с этим наиболее приемлемым методом изготовления деталей из УМЗ структуры является электрохимическая размерная обработка.

Изучены особенности высокоскоростного растворения материалов с УМЗ и КЗ структурой, установлен механизм высокоскоростного анодного растворения. Исследовалось влияние УМЗ структуры на выходные параметры при ЭХО: производительность, точность и качество поверхности. Разработаны технологии ЭХО УМЗ материалов на алюминиевой, магниевой, титановой, никелевой, никельхромовой основе, малоуглеродистых и нержавеющей сталей, вольфрама и молибдена.

Объемная деформация при формировании УМЗ структуры приводит к существенному уменьшению размеров зерен – в 1000 и более раз, увеличивается количество зерен в сотни раз.

Выявлено, что ионизация УМЗ сплавов происходит в активной области, в растворах хлорида натрия наблюдается повышение токов по сравнению с ионизацией КЗ структур. При анодной поляризации всех исследуемых материалов в растворах нитратов натрия происходит пассивация материалов и ионизация компонентов материалов происходит лишь в анодноанионной области. Алюминиевые, магниевые, титановые, никельхромовые сплавы в растворах хлорида натрия ионизируются в анодноанионной области, но токи при ионизации УМЗ структур выше, чем при ионизации КЗ структур, потенциалы анодноанионной активации сдвигаются в область более отрицательных значений.

При ионизации УМЗ сплавов в растворах нитрата натрия образуются более плотные пассивирующие пленки на алюминиевых и титановых сплавах. УМЗ вольфрам и молибден с легирующими компонентами ионизируются с большими значениями парциальных выходов по току, чем КЗ структуры.

Выявлено, что при ЭХО в растворах нитратов натрия коэффициенты локализации для сплавов с УМЗ структурой больше, чем для КЗ структур, т.е. точность обработки УМЗ структур выше. Поверхность большинства УМЗ материалов после ЭХО в растворах нитратов натрия характеризуется отсутствием микрорастворов и снижением высоты микронеровностей.

Установлено, что после ЭХО УМЗ материалов в растворах нитратов натрия вследствие формирования и роста пассивной пленки, вследствие пассивации активных центров снижается скорость коррозии. ЭХО деталей из УМЗ алюминиевых, титановых, никельхромовых сплавов может являться финишной обработкой.

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗОХРОМОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ХН35ВТЮ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Амирханова Н.А., Галиев В.Э., Устюжанина С.В.

Уфимский государственный авиационный технический университет,
Уфа, Россия, semisvet19@mail.ru

В настоящее время перспективным для изготовления рабочих лопаток газотурбинных двигателей нового поколения используется сплав ХН35ВТЮ (Fe-основа, Ni – 33-37%, Cr – 14-16%). Обработка данного сплава резанием и другими традиционными методами затруднена, в связи с этим перспективно использование электрохимической обработки (ЭХО).

При ЭХО необходимо использовать электролиты, способствующие высокому съему материала анода, обеспечивающие локальность процесса растворения. Проводились поляризационные исследования сплава в различных электролитах на вращающемся дисковом электроде с использованием потенциостата ПИ-50-1. При анодной поляризации в растворе 15%NaCl активная анодная поляризация сплава начинается с 0,7 В, а в растворе нитрата натрия (8% до 15%) ионизация происходит при более положительных электродных потенциалах (в пределах 1,8 В). Добавление 1%, 2% и 3%NaCl в раствор 15%NaNO₃ способствует сдвигу потенциала начала анодно-анионной активации в область более отрицательных значений, и повышению плотностей анодного тока.

На установке, имитирующей процесс ЭХО, где обеспечивался зазор 0,1 мм и 0,15 мм обрабатывались образцы сплава ХН35ВТЮ диаметром 6мм. Изучалось влияние природы электролита на производительность процесса (скорость съема, выход по току), на точность обработки и качество поверхности. Установлено что, наибольшая скорость съема достигается при ЭХО в растворе 15%NaCl, при этом с уменьшением концентрации скорость съема снижается.

Наибольший выход по току (133%) достигается при ЭХО в растворе 8% NaNO₃+5%NaCl. Значение выхода по току выше 100% связано с дезинтеграцией интерметаллидных фаз – Ni₃(Ti, Al). При ЭХО в растворах нитрата натрия выход по току находится в пределах 120%. С введением добавки хлорида натрия при ЭХО наблюдается заметное повышение выхода по току.

Наибольшее значение коэффициента избирательности, то есть наиболее высокую точность можно получить при ЭХО в комбинированном электролите 8%NaNO₃+2%NaCl.

Добавка 3%NaCl в раствор 8%NaNO₃ благоприятно сказывается на качестве поверхности (высота микронеровностей в 1,5 раза меньше, чем после ЭХО в растворе 8%NaNO₃). Наименьшая высота микронеровностей также наблюдается при ЭХО в комбинированном растворе 8%NaNO₃+3%NaCl. После ЭХО сплава в растворе нитрата натрия поверхность образца покрывается темной пленкой, при добавлении хлорида натрия (1%, 2%, 3% и 5%) в раствор 8%NaNO₃ поверхность становится светлее. Таким образом, наиболее равномерная поверхность получается при ЭХО сплава комбинированном электролите 8%NaNO₃+3%NaCl.

На основе комплекса проведенных исследований ЭХО железохромоникелевого сплава ХН35ВТЮ рекомендуется использовать электролит 8%NaNO₃+3%NaCl, где скорость съема составляет $v = 0,48$ мм/мин, выход по току $\eta = 128\%$, коэффициент избирательности $K_{изб} = 1,31$, высота микронеровностей $Ra = 0,491$ мкм.

ПРОЦЕССЫ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ ИНДИЯ В СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

**Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С., Буркитбаева Б.Д., Курбатов А.П.,
Наурызбаев М.К.**

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы,
Республика Казахстан, kuvancheva@mail.ru

Для электроосаждения индия применяются различные по составу электролиты, но наибольшее распространение получили сернокислые, содержащие сернокислый индий. Существуют предположения о том, что анодное растворение и катодное осаждение индия протекают по механизму многоступенчатой электродной реакции.

Нами было проведено изучение процессов, протекающих в системе Pt-In₂(SO₄)₃ с использованием методов циклической вольтамперометрии, хроамперометрии и рентгенофлуоресцентного анализа. Для определения собственного потенциала электрода снимали зависимость потенциал – время. Циклические поляризационные кривые были сняты в широкой интервале потенциалов, что позволило обнаружить протекание нескольких электродных реакций. Для более детального изучения этих реакций получены вольтамперограммы, соответствующие отдельным стадиям электрохимического процесса. Первая волна, наблюдаемая в области потенциалов 0,6 В - 0,0 В (отн. х.с.э.) соответствует процессу, лимитируемому диффузией лишь при малых скоростях развертки. С увеличением скорости поляризации линейная зависимость нарушается, что может быть связано со смешанной кинетикой.

Вторая волна проявляется в интервале потенциалов (-0,35 В) – (-0,60 В). Реакция, соответствующая этой области протекает с диффузионным контролем. Помимо этого, полученные данные свидетельствуют о смене механизма реакции. Третья волна, наблюдаемая при более отрицательных потенциалах четко выражена лишь при малых скоростях поляризации. Анализ поляризационной кривой для определения природы лимитируемой стадии процессе, проведенный для первых двух волн, был осуществлен и для третьей волны. Из него следует, что волна также имеет диффузионную природу. Анодный процесс характеризуется наличием двух пиков, которые соответствуют второй и третьей стадии катодного процесса. Оценивая отношение величин токов анодного и катодного пиков мы пришли к выводу, что анодный процесс осложнен протеканием побочных химических реакций.

Глубина очистки индия в процессе его рафинирования опеределяется выходом индия по току.Выход по току зависит от природы электролита, гидродинамических условий электролиза и плотности тока. Нами проведена предварительная оценка выходов по току индия с использованием катодных хроноамперограмм и анодных поляризационных кривых. Малые значения выхода по току индия в зависимости от времени электролиза и налагаемого потенциала вероятно связаны с участием комплексных ионов индия в электродном процессе.

Для обнаружения индия на поверхности платины был проведен рентгенофлуоресцентный анализ образцов, полученных после электролиза при потенциалах, соответствующих 3-м стадиям электрохимического процесса, наблюдаемых на поляризационной кривой. Результаты анализа подтверждают наличие индия на поверхности электрода при потенциалах второй и третьей стадии.

Таким образом, представленные исследования электрохимического поведения индия позволяют оптимизировать условия проведения экспериментальных исследований.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МАГНИЯ В ДИМЕТИСУЛЬФОКСИДНЫХ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРАХ

Аргимбаева А.М., Буркитбаева Б.Д., Курбатов А.П.

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы,
Республика Казахстан, kuvancheva@mail.ru

Магний наряду с литием используют в качестве анода в химических источниках тока. Основным фактором, оказывающим влияние на электрохимическое поведение магния является образование пассивирующей пленки. Однако, исследования ограничивались лишь получением практических результатов без выяснения влияния различных факторов на свойства и механизм формирования этой пленки.

В связи с этим представляется интересным определение влияния природы растворителя на коррозию магниевых электродов. Для работы использовались растворы на основе диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилформамида (ДМФ) с электролитной солью $Mg(ClO_4)_2$.

Анализ хронопотенциограмм, полученных в этих растворах, указывает на образование коррозионных пленок, отличающихся по своим свойствам. Об этом можно судить и по значениям стационарного потенциала магниевых электродов в этих растворителях и по электропроводности образующейся на поверхности металла пленки. В случае ДМСО стационарный более отрицателен, нежели в ДМФ. Это связано с величиной вклада электронной составляющей проводимости пленки, которая определяется содержанием в ней нерастворимых соединений магния.

Пленка на поверхности магния образуется в результате коррозии, дальнейший перенос заряда идет через пленку, и это сильно осложняет рассмотрение наблюдаемых закономерностей. Поэтому для рассмотрения переноса заряда через пленку твердого электролита мы использовали уравнение Вервея, которое описывает перенос заряда в полях высокой напряженности. Из полулогарифмических поляризационных кривых была проведена оценка толщины пассивирующей пленки. В случае с ДМФ толщина пленки во много раз превышает таковую в ДМСО. Это связано с тем, что коррозия магния в ДМФ протекает с большей скоростью и способствует образованию большего количества продуктов коррозии.

По результатам микроанализа пленка состоит в том числе и из кристаллов нерастворимых солей магния, в связи с чем логично было бы предположить, что на структуру пленки оказывает непосредственное влияние концентрация ионов магния в растворе. С увеличением концентрации ионов магния в растворе наблюдается рост катодных и анодных токов на магниевом электроде в обоих растворителях. Влияние концентрации ионов магния на токи коррозии в ДМСО значительно сильнее, чем в ДМФ. Это объясняется более существенным вкладом малорастворимых соединений магния в пленку при коррозии в ДМФ растворе.

Таким образом, наблюдается существенное отличие коррозионного поведения магния в растворах на основе ДМСО и ДМФ, выраженное в различии свойств образующейся пассивной пленки на поверхности магния.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, yulyart@muctr.ru

Установлена связь между предельной эквивалентной (ПЭ) электропроводностью (ЭП) растворов неорганических солей (λ_0), вязкостью (η), температурой (T) и диэлектрическими свойствами растворителя (статической ДП ϵ_s и временем дипольной диэлектрической релаксации τ). Показано, что при повышении температуры ПЭ ЭП водных растворов неорганических солей возрастает прямо пропорционально отношению диэлектрической проницаемости к времени дипольной диэлектрической релаксации, т.е. предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП полярного растворителя. Получены выражения, которые могут быть использованы для оценки ПЭ ЭП растворов неорганических солей на основе значений диэлектрических свойств растворителя.

Поскольку правило Вальдена ($\lambda_0 \eta = const$) не согласуется с результатами эксперимента, то для описания ПЭ ЭП растворов электролитов в широком интервале температур предложено использовать соотношение:

$$\lambda_0 \eta / (\epsilon_s T) = const' . \quad (1)$$

Рассчитанные при температурах 0, 25 и 100 °С значения $\lambda_0 \eta / (\epsilon_s T)$ для различных водных растворов галогенидов щелочных металлов совпадают друг с другом с погрешностью, которая не превышает 5 %.

Время дипольной диэлектрической релаксации τ воды в широком интервале температур изменяется прямо пропорционально отношению η/T . Поэтому выражение (1) можно переписать в виде:

$$\lambda_0 \tau / \epsilon_s = const'' . \quad (2)$$

Отношение τ/ϵ обратно пропорционально значению предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП полярного растворителя (κ_∞):

$$\kappa_\infty = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\tau} . \quad (3)$$

В выражении (3) ϵ_0 – абсолютная ДП вакуума ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м). С учетом выражения (3) уравнение (2) приобретает следующий вид:

$$\lambda_0 = K \cdot \kappa_\infty , \quad (4)$$

в котором K – константа, имеющая размерность л/моль-эquiv. Из этого уравнения следует, что при повышении температуры ПЭ ЭП растворов неорганических солей должна возрастать прямо пропорциональной предельной ВЧ ЭП растворителя. Указанная пропорциональность выполняется не только для водных растворов неорганических солей, но и для растворов этих электролитов в спиртах.

Величина, обратная коэффициенту K , уравнение (4), имеет размерность концентрации раствора (моль-эquiv/л). Значения концентраций ($c=1/K$) уменьшаются с повышением радиуса катиона, т.е. при переходе, например, от солей лития к солям рубидия и цезия, а также при переходе от солей магния к солям кальция и бария. Следует отметить, что для водных растворов хлоридов лития, магния, кальция, алюминия и лантана, удельная ЭП которых при повышении концентрации проходит через максимум, значения концентраций ($c=1/K$) близки к концентрациям, при которых удельная ЭП достигает своего максимального значения.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ТРИГЕКСИЛТЕТРАДЕЦИЛФОСФОНИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}АМИДА 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, yulyart@muctr.ru

²Королевский университет Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия, УК

В интервале температур 20 – 65°C проведены измерения удельной электропроводности (ЭП) ацетонитрильных растворов ионной жидкости (ИЖ) тригексилтетрадецилфосфоний бис{(трифторметил)сульфонил}амида ([P66614][Ntf₂]). Во всем исследованном интервале температур удельная ЭП растворов [P66614][Ntf₂] в ацетонитриле (АН) при повышении концентрации проходит через максимум.

Максимум удельной ЭП растворов [P66614][Ntf₂] в АН наблюдается при концентрации $C \approx 0,3$ моль/л. Проведенные расчеты показывают, что при концентрации, отвечающей максимуму удельной ЭП, на одну молекулу [P66614][Ntf₂] приходится ≈ 60 молекул АН. Можно предположить, что приведенная выше величина отвечает числу сольватации ИЖ в АН. В разбавленных растворах ИЖ молекул растворителя хватает для сольватации ионов и удельная ЭП повышается с ростом концентрации ИЖ. При концентрации ИЖ, превышающей 0,3 моль/л молекул растворителя уже не достаточно для полной сольватации ионов ИЖ. В результате, в растворе начинают протекать процессы ассоциации. Процессы ассоциации не могут не оказать влияние на величину удельной проводимости рассматриваемых растворов ИЖ в АН, которая уменьшается с ростом концентрации в области $C \geq 0,3$ моль/л.

Для обобщения концентрационной и температурной зависимостей удельной ЭП растворов ИЖ в АН были использованы приведенная ЭП (отношение κ/κ_{\max}) и приведенная концентрация – отношение концентрации раствора к её значению, соответствующему максимальной при данной температуре величине удельной ЭП (c/c_{\max}), рис. 1. Из представленных на рис. 1 данных следует, что во всем исследованном интервале температур на единую кривую в координатах $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$ укладываются значения приведенной ЭП для всех растворов [P66614][Ntf₂].

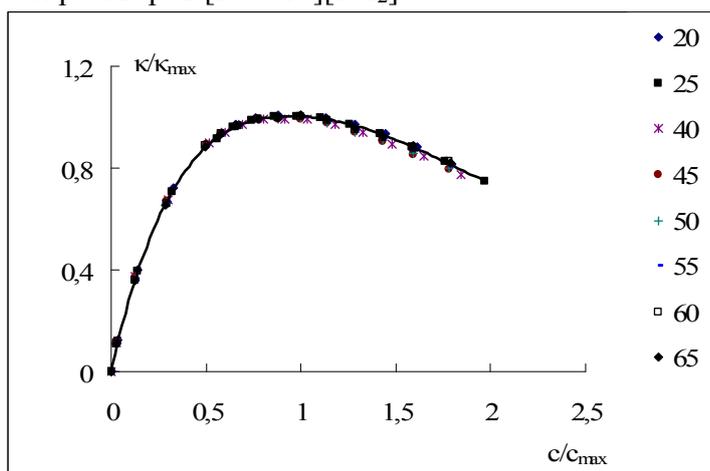


Рис. 1. Зависимость приведенной ЭП от приведенной концентрации для ацетонитрильных растворов [P66614][Ntf₂]; значения температур (°C) указаны на графике

Существование установленной закономерности означает, что величины κ_{\max} и c_{\max} являются важными параметрами, определяющими концентрационную и температурную зависимости удельной ЭП растворов исследуемой ионной жидкости.

К ВОПРОСУ О ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОМ ВЫБОРЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЛЕСТЯЩИХ ПОКРЫТИЙ ОЛОВА И ИНДИЯ

Афони́на Е.В., Ермаков А.И., Макрушин Н.А., Рыбин А.А., Медведев Г.И.

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева, Новомосковск Тульской обл., Россия,
nmakrushin@gmail.com.

В настоящее время одним из широко распространенных промышленных сплавов является сплав индий – олово. Он обладает высокой прочностью, а также отличными антикоррозийными свойствами. Подобные сплавы применяются как в электро- так и в теплотехнике, в различных схемах автоматизации. Изучение условий электроосаждения таких покрытий в процессе электролиза является в настоящее время перспективным направлением при электрохимическом получении сплавов различных металлов.

Склонность индия к образованию ковалентных связей в своих соединениях, по-видимому, является одним из наиболее важных свойств элемента, влияющих на его электрохимическое поведение. Низкая проводимость растворов солей индия указывает на их сравнительно неионный характер. Во многих электролитах электродные реакции индия требуют сравнительно высокой энергии активации. Типичными из таких электролитов являются сульфатные, фторидные и перхлоратные растворы в отличие от хлоридных и бромидных растворов, а также растворов солей некоторых органических кислот, в которых реакции индия имеют обратимый характер.

В работе обоснован выбор органических веществ, используемых в качестве добавок в сульфатные электролиты для получения компактных осадков олова и индия, а также их сплавов. Для этого при помощи квантовохимических методов было изучено электронное строение ряда молекул органических соединений, относящихся к различным классам (непредельные и ароматические соединения, двух- и трехатомные спирты, альдегиды и др.). Приведены результаты квантовохимических расчетов по устойчивости индиевых и оловянных сульфатных комплексов, вероятность существования которых в прикатодном слое по литературным данным высока.

На основании полученных результатов проведен анализ процессов комплексообразования ионов осаждаемых металлов с молекулами изученных соединений, воды, гидроксид-ионами и другими частицами, присутствующими в электролите. Установлены наиболее вероятные частицы, присутствующие в объеме электролита и в прикатодном слое.

При помощи полученных результатов обсуждаются различные электронные и стерические эффекты с участием данных частиц при образовании адсорбционного слоя на поверхности катода и в процессе восстановления металлов на его поверхности. Дано объяснение изменению содержания индия и олова в сплаве при увеличении в электролите концентрации серной кислоты. Установлено, что результаты моделирования структур кластеров индия при помощи стандартной параметризации полуэмпирического метода РМЗ не всегда соответствуют экспериментальным значениям геометрических и энергетических параметров кластеров.

Полученный экспериментальный материал по выбору органических веществ для получения блестящих покрытий олова и индия позволяет целенаправленно определить круг органических добавок, которые в электролите с ингибиторами могут обеспечить образование блестящих покрытий указанных металлов и сплавов. Изложенный подход по выбору органических веществ положен в основу при разработке новых электролитов для получения таких покрытий на основе индия и олова.

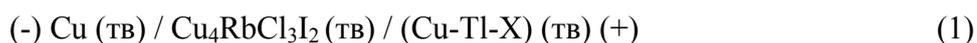
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ-ТАЛЛИЯ

Бабанлы Н.Б.

Азербайджанский Институт Учителей, Казахский филиал,
г. Казах, Азербайджан, babanly_mb@rambler.ru

Метод ЭДС с твердым электролитом является одним из широко применяемых электрохимических методов термодинамического исследования неорганических систем [1]. Специфическая особенность твердых электролитов состоит в том, что в них проводимость осуществляется посредством ионов одного элемента, причем строго определенного заряда. Это обеспечивает постоянство и устойчивость заряда потенциалообразующего иона, находящегося в равновесии с электродами концентрационной цепи. Твердый электролит играет роль своеобразной мембраны, разделяющей два электродных пространства и тем самым предотвращает многие побочные процессы, связанные с взаимодействием между электролитом и электродами, а также через электролит – между электродами [1].

В данной работе обобщены результаты наших исследований [2-4] по комплексному изучению твердофазных равновесий в тройных системах Cu-Tl-X (S, Se, Te) и термодинамических функций промежуточных фаз измерением ЭДС концентрационных цепей типа



Особенность цепей типа (1) заключается в том, что в них в качестве левого электрода использована медь, являющаяся менее активной, чем другой металлический компонент системы – таллий. Правыми электродами служили равновесные сплавы из различных фазовых областей исследуемых систем. ЭДС измеряли компенсационным методом в интервале температур 300-430 К.

Результаты измерений ЭДС, наряду с контролем и уточнением диаграмм твердофазных равновесий систем Cu-Tl-X в областях составов $\text{Cu}_2\text{X-Tl}_2\text{X-X}$ позволили вычислить парциальные термодинамические функции меди в сплавах. На основании фазовых диаграмм установлены реакции потенциалообразования, с помощью которых вычислены стандартные интегральные термодинамические функции ($\Delta_f G^0(298\text{K})$, $\Delta_f H^0(298\text{K})$, $S^0(298\text{K})$) тройных соединений CuTlX_2 , Cu_3TlX_2 , Cu_9TlX_5 , CuTlS , CuTlSe , Cu_2TlSe_2 , Cu_4TlSe_3 , Cu_5TlSe_3 , Cu_7TlSe_4 , Cu_2TlTe_2 и CuTl_4Te_3 .

Полученные результаты удовлетворительно согласуются с литературными данными, полученными измерением ЭДС концентрационных относительно таллия цепей с жидким электролитом.

В работе также обсуждаются некоторые закономерности фазовых равновесий и фазообразования в вышеуказанных системах, а также термодинамических свойств халькогенидов меди-таллия.

1. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Babanly N.B. / Electromotive force and measurement in several systems. Ed.S.Kara. Intechweb.Org. 2011. P. 57-78.
2. Бабанлы Н.Б., Алиев З.С., Юсиров Ю.А., Бабанлы М.Б. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 3. С. 371–375.
3. Бабанлы Н.Б. // Неорган.материалы. 2011. Т. 47. №12. С. 1433–1437.
4. Бабанлы Н.Б., Салимов З.Э., Ахмедов М.М., Бабанлы М.Б. // Электрохимия. 2012. Т. 48. №1. С. 76–81.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТЕЙ ГОМОГЕННОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХАЛЬКОЙОДИДОВ ТАЛЛИЯ

Бабанлы Д.М.¹, Бабанлы Н.Б.²

¹Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

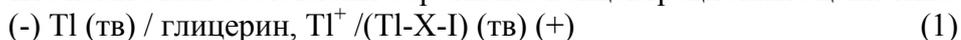
²Азербайджанский Институт Учителей, Казахский филиал,
г. Казах, Азербайджан, babanly_mb@rambler.ru

Электрохимические методы, особенно, метод электродвижущих сил (ЭДС), с большим успехом применяются для исследования термодинамических свойств металлических, полупроводниковых и др. систем. Подобные данные необходимы для оптимизации условий получения, обработки и эксплуатации соответствующих многокомпонентных материалов.

Халькогалогениды металлов являются перспективными материалами микроэлектроники. Среди них имеются фазы с уникальным сочетанием полупроводниковых, фото-, термо- и сегнетоэлектрических свойств. Для разработки методов направленного синтеза и выращивания монокристаллов этих фаз необходимы надежные данные о фазовых равновесиях в соответствующих системах в широкой области составов и фундаментальных термодинамических свойствах.

Тройные системы Tl-X-I (X-S, Se, Te) характеризуются образованием халькогалогенидов с составами $Tl_6S(Se)I_4$ и $Tl_5Se_2(Te)_2$, обладающих полупроводниковыми свойствами. Ранее нами были построены T-x-y фазовые диаграммы этих тройных систем в областях составов Tl-TII-X, определены поля первичной кристаллизации фаз, типы и координаты нон- и моновариантных равновесий.

Данная работа посвящена уточнению диаграмм твердофазовых равновесий систем Tl-TII-X и определению термодинамических свойств вышеуказанных халькогалогенидов таллия методом ЭДС. С этой целью нами были составлены обратимые концентрационные цепи типа



и измерены их ЭДС в интервалах температур 300-380 К (тиойодид) и 300-430 К компенсационным методом. Электролитом служил глицериновый раствор KI с добавлением 1 масс.% TII. Правые электроды готовили из равновесных сплавов систем Tl-X-I из области составов TII-Tl₂X-X.

Из данных измерений ЭДС цепей типа (1) при различных составах правых электродов получена полная картина температурно-концентрационных зависимостей значений ЭДС и относительных парциальных термодинамических функций таллия в области составов TII-Tl₂X-X, которая позволила контролировать правильность разграничения фазовых областей и уточнить области гомогенности фаз на диаграммах состояния. Установлено, что все тройные соединения являются нестехиометрическими фазами: области гомогенности соединений типа Tl_6XI_4 не превышают 2 мол%, а соединения Tl_5Se_2I и Tl_5Te_2I имеют широкие поля гомогенности, практически полностью охватывающие области составов $Tl_{2-x}Se-Tl_5Se_2I$ (где $0 \leq x \leq 0,3$) и $Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_5Te_2I$, соответственно. На основании анализа характера концентрационных зависимостей структурно-чувствительной функции – парциальной энтропии таллия сделан вывод о наличии в твердых растворах морфотропных фазовых переходов.

Из значений парциальных термодинамических функций таллия в сплавах и диаграмм твердофазовых равновесий вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии вышеуказанных тройных соединений и твердых растворов на их основе.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Баклан В.Ю., Хитрич В.Ф., Барба И.Н.

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

E-mail: v_baklan@ukr.net

Преимуществом высокотемпературных топливных элементов (ВТТЭ) по сравнению с низкотемпературными водородно-кислородными топливными элементами (ТЭ) является то, что в них можно использовать вместо чистого кислорода из баллона - кислород воздуха, а вместо водорода - природный газ, метан, пропан, метанол, этанол, окись углерода, отходы сельскохозяйственного производства - биогаз, продукты газификации растительного сырья.

Главной составной частью и самым стойким твердым электролитом в ВТТЭ является двооксид циркония, полученный из отечественного сырья - обогащенной руды Вольногорского горно-металлургического комбината (Днепропетровская область, Украина) методом химического осаждения, легированный 10-мол. % оксидами итрия или скандия или на основе тройного оксида с редкоземельным металлом – церием (1-мол. %).

Формулы изготовленных электролитов: $(ZrO_2)_{0,9}-(Y_2O_3)_{0,1}$; $(ZrO_2)_{0,9}-(Sc_2O_3)_{0,1}$; $(ZrO_2)_{0,89}-(Sc_2O_3)_{0,1}-(CeO_2)_{0,01}$.

Мы получали электролит таким способом: циркониевый концентрат в виде порошка помещали в тигель с расплавленным в незначительном количестве воды NaOH, смесь доводили при 150-160° С до пастообразного состояния и отжигали в муфельной печи два часа при 600° С. Потом смесь охлаждали, розминали, выщелачивали горячей водой и растворяли в соляной кислоте – HCl. Полученный осадок ZrOCl₂ растворяли в воде, добавляли стабилизатор – хлористый итрий или хлористый скандий, потом эту смесь нейтрализовали аммиаком, отфильтровывали гидроксиды, высушивали и отжигали при 1000° С до получения оксидов циркония и стабилизатора, после чего использовали в качестве электролита в ВТТЭ [1]. Порошок электролита из двооксида циркония, легированного 10-мол. % оксидом скандия и 1-мол. % оксидом церия - $(ZrO_2)_{0,89}-(Sc_2O_3)_{0,1}-(CeO_2)_{0,01}$ имеет самую высокую стабильность и ионную проводимость, поэтому мы на нем в дальнейшем остановились - этот электролит был назван - UKR.

ВТТЭ будут в ближайшее время конкурентоспособны на рынке малой и средней энергетики, тем более что, кроме электроэнергии, они могут снабжать потребителя высокопотенциальным теплом. Сейчас во всем мире ведется интенсивная работа в области теоретических и прикладных исследований с целью создания надежных и эффективных энергоустановок на основе керамических ВТТЭ. Хотя они пока достаточно дорогостоящие, во всем мире уже созданы и работают такие электростанции мощностью в сотни мегаватт. Что касается Украины, то она относится к ресурсодефицитным странам, при этом в производстве используются устаревшие технологии, что обуславливает кризисные явления в экономике и существенно влияет на экологическую ситуацию в большинстве регионов Украины. Надеемся, что ситуация изменится уже в ближайшее время.

1. Макордей Ф.В., Михайленко В.Г., Васильев А.Д., Баклан В.Ю., Колесникова И.П., Щадных Н.М. Способ изготовления электролита для высокотемпературного циркониево-керамического топливного элемента. Пат. Украины UA № 46865 от 11.01.2010. Заявл. 30.06.09.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СУЛЬФИД-ИОНОВ В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА В ТИОКАРБАМИДНЫХ РАСТВОРАХ

Бек Р.Ю., Новгородцева О.Н.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия, beckryu@solid.nsc.ru

При изучении закономерностей влияния сульфид-ионов на электроосаждение и растворение золота и серебра в тиокарбамидных электролитах по отдельности было показано, что эти частицы в той или иной мере оказывают каталитическое влияние на каждый из упомянутых процессов. Были разработаны методы и подходы, позволяющие соотносить это влияние с поверхностной концентрацией хемосорбированных частиц катализатора. Последнее открывает возможность сопоставления каталитической активности сульфид-ионов в этих процессах и выяснения вопроса о том, в какой мере эта активность связана с механизмом конкретного процесса и его изменениями при электрокатализе. Решение этих задач является основной целью настоящей работы.

Было установлено, что в случае золота в отсутствие в электролите сульфид-ионов ($\theta = 0$) кинетика процесса растворения золота характеризуется экстремально-низкими значениями порядка реакции по лиганду $\mathbf{p} = 0.2$ и коэффициента переноса $\alpha = 0.1$. С ростом величины степени покрытия поверхности электрода сульфид-ионами (θ) скорость процесса резко возрастает, что обусловлено в основном увеличением α от 0.1 ($\theta = 0$) до 0.5 ($\theta = 0.6$). Порядок реакции по лиганду увеличивается от 0.2 ($\theta = 0$) до 1.2 ($\theta = 0.6$), что отражает изменение механизма процесса растворения. В случае серебра хемосорбция сульфид-ионов приводит только к росту тока обмена, который увеличивается примерно пропорционально величине θ , тогда как значение $\alpha = 0.5$ и $\mathbf{p} \cong 1$ изменяются мало. Последнее свидетельствует о том, что хемосорбция сульфид-ионов не изменяет механизм процесса. Предложено объяснение различного влиянию сульфид-ионов на кинетику растворения золота и серебра.

Изучена кинетика электроосаждения золота и серебра из тех же электролитов при контролируемых значениях θ . Показано, что в обоих случаях при $\theta = 0$ ток обмена не превышает 10^{-5} А/см². С ростом θ до 0.3 ÷ 0.4 эффективные значения тока обмена увеличиваются, тогда как дальнейшее увеличение степени покрытия к заметному изменению этого параметра не приводит. Хемосорбция сульфид-ионов не изменяет величины коэффициентов переноса и порядков реакции по лиганду и металлу, что свидетельствует об отсутствии её влияния на механизм катодных процессов. Сопоставлена каталитическая активность (величина $(\frac{i_{\theta}}{i_{\theta=0}})_E$) сульфид-ионов в анодном и катодном поведении золота и серебра в тиокарбамидных электролитах. Показано, что в случае золота каталитическая активность адатомов серы при растворении металла значительно выше, чем при его выделении и с ростом перенапряжения этот показатель в обоих процессах сильно возрастает. В случае серебра каталитическая активность адатомов серы как при осаждении, так и при растворении металла существенно ниже и не зависит от перенапряжения.

Работа выполнена при поддержке ОХНМ РАН №8 (проект 5.8.1).

АНОМАЛЬНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ Co-W ПОКРЫТИЙ ИЗ БОРЦИТРАТНОГО И БОРГЛЮКОНАТНОГО РАСТВОРОВ КАК СЛЕДСТВИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Белевский С.С.¹, Ющенко С.П.^{1,2}, Шульман А.И.², Дикусар А.И.^{1,2}

¹Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Республика Молдова

²Приднестровский государственный университет им.Т.Г. Шевченко,
Тирасполь, Приднестровье, dikusar@phys.asm.md

Неоднократно отмечалось (см., например, [1]), что электроосаждение Co-W покрытий, которые при определенных условиях их получения могут конкурировать с электролитическими хромовыми [2], относится к категории т.н. “аномального” электроосаждения, поскольку состав сплава нельзя прогнозировать на основе поляризационных характеристик отдельных компонентов. Для объяснения механизма “индуцированного соосаждения” (термин, предложенный в [3]) существует ряд гипотез [1, 4, 5], одно из основных различий между которыми состоит в том, идет ли образование сплава из индери медиата, получаемого в результате электрохимического взаимодействия компонентов непосредственно на электродной поверхности или его образование есть следствие комплексообразования, в том числе с образованием смешанного комплекса, непосредственно в растворе.

В докладе с использованием ряда физико-химических методов (гель-хроматографическое разделение с последующим детектированием методами фотоколориметрии, спектрофотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии, циклическая вольтамперометрия, физико-химическая гидродинамика с использованием вращающегося цилиндрического электрода, EDX поверхности) показано, что борцитратный раствор электролита представляет собой смесь комплексных соединений, состав которых зависит от рН. Установлено, что с повышением рН происходит увеличение молекулярной массы образующихся комплексов, которая в щелочной среде становится близкой к молекулярной массе Co комплекса витамина B₁₂. Показано, что этот комплекс представляет собой многоядерный гетерометаллический комплекс с соотношением вольфрама и кобальта в нем, близким к 1:1. Описаны результаты, показывающие, что соотношение вольфрама и кобальта в покрытии зависит от гидродинамических условий. Показано, что причиной этого является изменение рН приэлектродного слоя, обусловленное параллельно протекающей реакцией выделения водорода.

Исследовано комплексообразование в борглюконатном электролите для получения нанокристаллических CoW покрытий при рН = 6 и рН = 8. Показано, что и в этом случае происходит образование комплексов с высоким молекулярным весом, близким к наблюдаемому в борцитратном растворе. Однако в этом случае более вероятным является их существование как индивидуальных комплексов.

1. Eliaz N., Gileadi E. In: Modern Aspects of Electrochemistry. 2008. V.42. PP.191-301.
2. Tsyntsar N., Dikusar A., Cesiulis H., Celis J.-P., Bobanova J., Sidelnikova S.P., Belevskii S., Yapontseva Yu., Bersiriva O., Kublanovsky V. // Powder Metal Metal Ceram. 2009. №7-8. PP.66-78.
3. Brenner A. Electrodeposition of Alloys. New-York. Academic Press Inc., 1963.
4. Podlaha E.J., Landolt D. // J. Electrochem. Soc., 1996, V.143 (3). PP. 893-899.
5. Holt M.L. // Trans. Electrochem. Soc. 1937. V. 71. P. 301.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (Проект № 11.817.05.05.А), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ИНДИЙ-ОЛОВЯННЫХ ОКСИДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Белобаба А.Г., Зелинский А.Г., Маслий А.И., Гусев А.А.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия, masliy@solid.nsc.ru

Уникальные свойства смешанных оксидов типа $\text{In}_{0,82}\text{Sn}_{0,18}\text{O}_3$, известных в литературе по англоязычной аббревиатуре как ИТО (Indium-Tin Oxides), делают их незаменимым материалом в производстве прозрачных проводящих пленок для жидкокристаллических дисплеев, солнечных батарей и оптоэлектрических приборов. Пленки из ИТО получают в основном напылением, используя металлокерамические магнетронные мишени. Для регенерации отработанных (на 60-70 %) мишеней из дорогостоящих ИТО в настоящее время используются многоступенчатые реагентные методы на основе растворов концентрированных сильных кислот. Исследуются альтернативные способы обработки ИТО, например, электрохимические методы.

В настоящей работе приведены результаты исследования электрохимического поведения ИТО в растворах H_2SO_4 , HCl , Na_2SO_4 , KOH . В экспериментах использовали методы циклической вольтамперометрии, гравиметрии, атомной абсорбции, а также рентгенофазовый анализ (РФА) для определения состава и структуры исходного образца из отработанных мишеней¹ и продуктов их электрохимической обработки.

Вольтамперные измерения, проведенные на рабочих электродах из отработанных мишеней, показали, что в широкой области потенциалов, зависящей от pH и природы раствора, ИТО являются электрохимически инертным материалом. Однако при потенциалах отрицательнее – 0,6 В (х.с.э) в кислых растворах и отрицательнее – 1,6 В в щелочных, ИТО подвержены процессам восстановления. РФА продуктов восстановления показал, что они состоят из In и Sn и их интерметаллидов.

Скорость восстановления ИТО и выход по току зависят от времени, плотности тока (i), концентрации и природы раствора. Со временем скорость восстановления заметно падает, причем в H_2SO_4 сильнее, чем в HCl . Снижение скорости связано с постепенным увеличением толщины слоя металла, затрудняющего доступ раствора к оксидам. Увеличение концентрации существенно повышает скорость восстановления ИТО и выход по току: например, в H_2SO_4 при переходе от 1М к 6М раствору значение выхода по току возрастает с 20,6 % до 53,7 % при $i = 8 \text{ А/дм}^2$. Полученные металлы In и Sn можно перевести в раствор путем их анодного или химического растворения.

При анодной обработке ИТО растворяются. В H_2SO_4 скорость растворения растет пропорционально плотности тока и слабо зависит от времени электролиза и концентрации раствора: в диапазоне 0,1М – 6М при $i = 20 \text{ А/дм}^2$ скорость составляет 25 г/ч дм^2 , выход по току 75 - 90%. В HCl при повышении ее концентрации параметры растворения существенно снижаются (с 20 г/ч дм^2 и 58 % в 0,1М до 1 г/ч дм^2 и 2% в 3М растворе при $i = 20 \text{ А/дм}^2$), что вызвано ускорением побочной реакции выделения Cl_2 . Скорость анодного растворения ИТО в 1М Na_2SO_4 (8 г/ч дм^2) сравнима с ее значениями для кислот, но больше, чем в 1М KOH (0,2 г/ч дм^2).

Таким образом, показано, что и катодное восстановление ИТО до In и Sn и прямое анодное растворение этих оксидов пригодно для утилизации отработанных мишеней и получения технологических «окон» в слоях ИТО.

¹ Образцы отработанных мишеней любезно предоставлены нам Московским представительством фирмы Samsung.

АНАЛИЗ СКОРОСТИ РАВНОМЕРНОЙ (ОБЩЕЙ) КОРРОЗИИ В ИНГИБИРОВАННОЙ И НЕИНГИБИРОВАННОЙ ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ

Амирханова Н.А., Квятковская А.С., Белов П.А., Амирханова Ф.А.

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

В нефтегазовой отрасли стоит остро проблема защиты трубопроводов от коррозии, одним из наиболее эффективных и легко осуществимых способов уменьшения потерь от коррозии является применение ингибиторов, позволяющих существенно повысить надежность и долговечность оборудования без изменения технологических характеристик основного процесса.

Изучались ингибиторы, полученные в результате реакции конденсации жирных кислот талового масла (ЖКТМ) с диэтилентриамином (ДЭТА) в органическом растворителе с ароматическим производным (ингибитор 1) и с добавкой неионогенного ПАВ (ингибитор 2). Ингибиторы предназначены для защиты от коррозии промышленного оборудования и оборудования в процессах нефтепереработки.

Анализ скорости равномерной коррозии определяли по токам коррозии, полученным экстраполяцией Тафелевских участков первой катодной и анодной ветви, так же определялись показатели, характеризующие устойчивость «плёнки» ингибитора на поверхности металла и влияние ингибитора на замедление локальной коррозии:

- наличие гистерезиса между анодными ветвями диаграммы при прямой и обратной поляризации (наличие гистерезиса свидетельствует о частичной или полной десорбции ингибитора с поверхности металла);

- максимальный ток при поляризации рабочего электрода на 250 мВ от равновесного потенциала в анодную область (разница данного показателя в присутствии и отсутствии ингибитора коррозии характеризует «устойчивость» плёнки ингибитора);

- более высокое значение потенциала, при котором происходит «срыв» ингибитора с поверхности металла, также говорит об эффективности ингибитора.

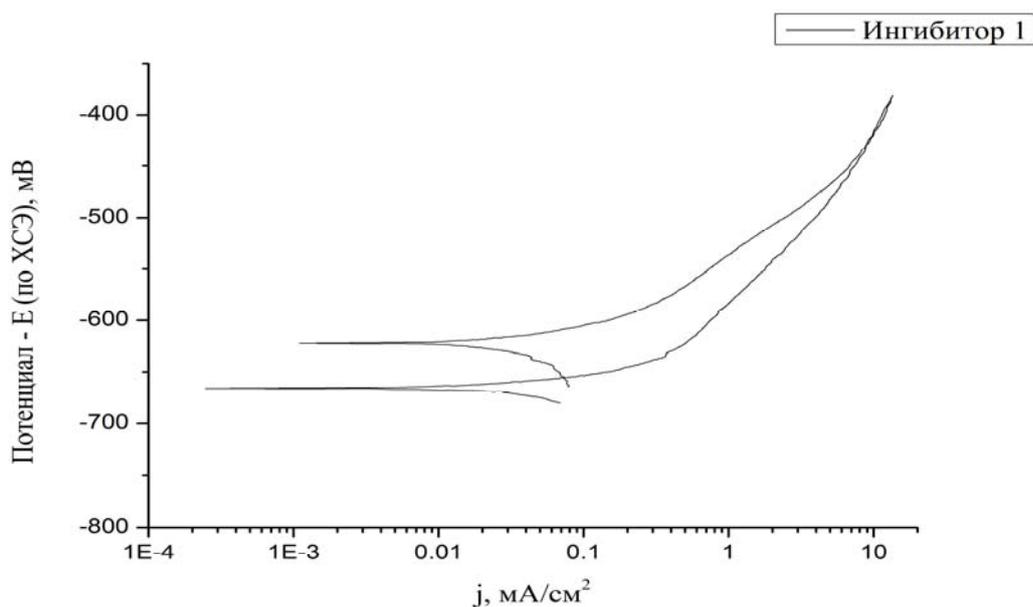


Рис.1. Циклическая вольтамперограмма в пластовой воде с добавкой ингибитора 1 (25 мг/л).

Установлено, что при введении 25 мг/л ингибиторов 1 и 2 характер коррозионного процесса изменяется, вследствие десорбции молекул ингибитора с поверхности металла при поляризации. При прямой поляризации наблюдается существенное снижение наведенного тока в сравнении с неингибированной средой. При рассмотрении обратной поляризации появляется петля гистерезиса, подтверждающая частичную или полную десорбцию ингибитора с поверхности металла, рисунок 1 и 2. Из рисунков видно, что петля гистерезиса более выражена, при введении ингибитора 2. Следовательно, более эффективен в защите от коррозии ингибитор 2.

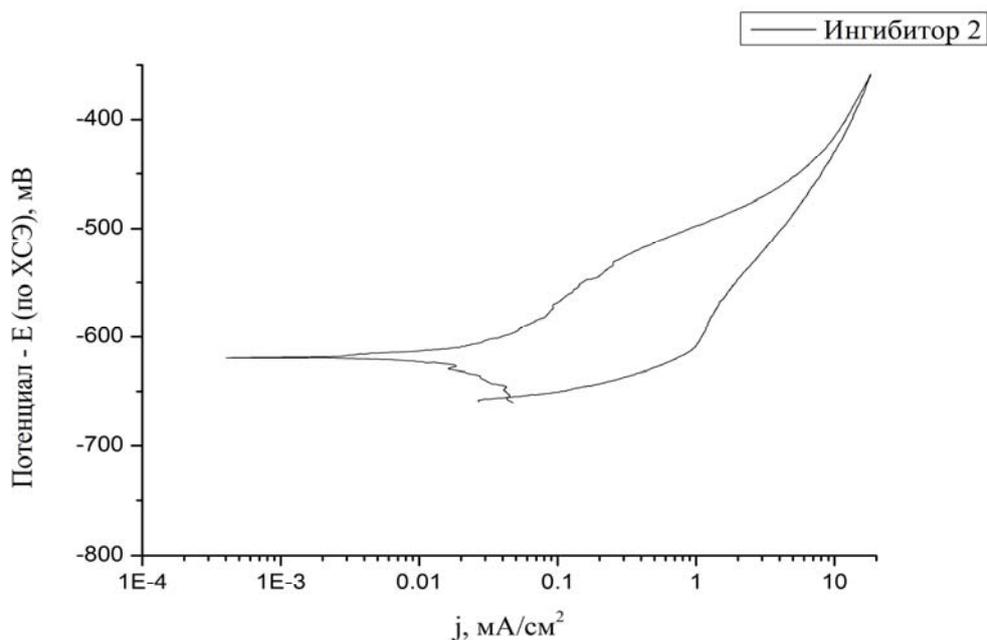


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма в пластовой воде с добавкой ингибитора 2 (25 мг/л).

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ МЕЗО-ТРИФЕНИЛКОРРОЛА

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

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

Ароматические макрогетероциклические соединения, такие как металлопорфирины, металлофталоцианины и их аналоги, представляют собой пример наиболее перспективных металлокомплексных катализаторов, применимых для разработки электрохимических датчиков на содержание кислорода, катализированных катодов. Однако, если электрокаталитические свойства порфиринов (H_2P) и фталоцианинов к настоящему времени в основном изучены, то интерес к исследованию аналогов H_2P с измененным строением координационного центра N_4H_2 только нарастает.

Ранее нами было исследовано влияние природы металла ($M = Cu^{III}, Zn^{II}, Co^{III}, Mn^{III}, Fe^{IV}$) на электрокаталитические свойства металлокорролов [1]. В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии изучена каталитическая активность *пара*-замещенных 5,10,15-трифенилкорролов [$H_3(ms-Ph)_3Cor$] и их комплексов с *d*-металлами в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в 0,1М водном растворе гидроксида калия. Было показано, что по электрокаталитической активности корролы-лиганды, и, особенно, комплексы превосходят порфирины близкого строения (H_2TPP , см. рис.); максимальную электрокаталитическую активность корролы проявляют в виде комплексов с марганцем(III).

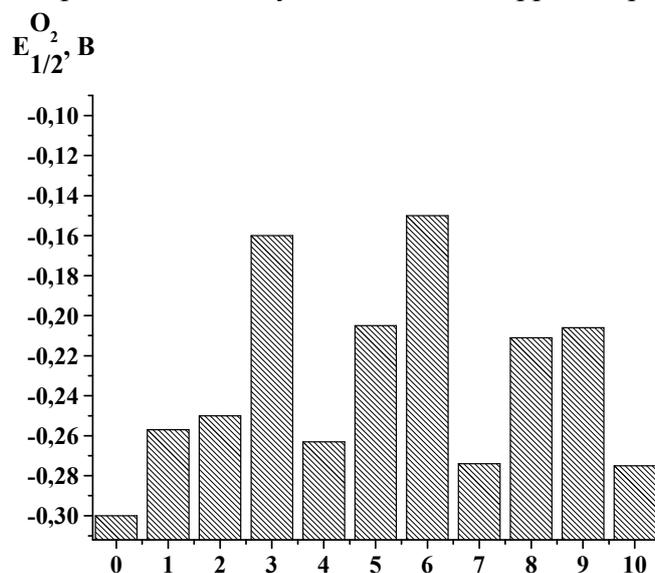


Рис. Значения потенциала восстановления кислорода на электроде, модифицированном 5,10,15-триарилкорролами и их комплексами с *d*-металлами:
0 - УТЭ – стандарт,
1- $H_3(ms-Ph)_3Cor$,
2- $Cu^{III}(ms-Ph)_3Cor$,
3- $Mn^{III}(ms-Ph)_3Cor$,
4- $H_3(ms-4-MeOPh)_3Cor$,
5- $Cu(ms-4-MeOPh)_3Cor$,
6- $Mn(ms-4-MeOPh)_3Cor$,
7- $H_3(ms-4-NO_2Ph)_3Cor$,
8- $Cu(ms-4-NO_2Ph)_3Cor$,
9- $Mn(ms-4-NO_2Ph)_3Cor$,
10- H_2TPP .

Можно также предположить, что для данного ряда соединений повышению электрокаталитической активности благоприятствует наличие электронодонорных заместителей в макроцикле.

1. Базанов М.И., Березина Н.М., Каримов Д.Р., Березин Д.Б. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 4. С. 386.

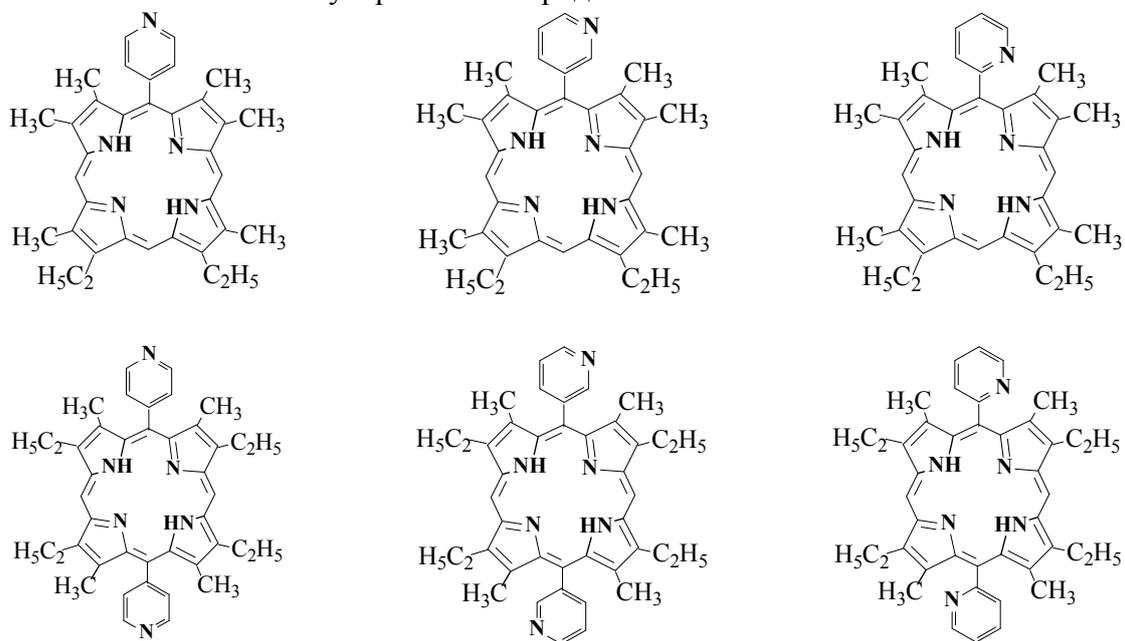
Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 12-03-97542-р_центр_а), компании «ОПТЭК», ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос. контракт №02.740.11.0253) за финансовую поддержку исследований.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ МОНО- И ДИПИРИДИЛПОРФИРИНОВ

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

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

Известно, что металлопорфирины и металлофталоцианины являются высокоэффективными катализаторами многих реакций окисления и восстановления. Продолжая поиск соединений, обладающих высокими электрохимическими характеристиками в настоящей работе методом ЦВА проведено сравнительное исследование электрохимического поведения изомеров моно- и дипиридилпорфирина в 0,1М растворе КОН (рис.). Представляло интерес проследить влияние положения гетероатома азота в пиридинильных фрагментах на характер циклических *I,E*-кривых, значения редокс-потенциалов и электрокаталитическую активность порфиринов в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.



Для указанных порфиринов, имеющих алкильные заместители в β -положениях порфина, характерны три стадии электровосстановления макроцикла и пиридинильных фрагментов. Установлено, что химическое превращение пиридинильных заместителей происходит после присоединения первого электрона к сопряженной π -электронной системе порфиринового макроцикла. Изомерия порфирин-лигандов не оказывает значительного влияния на значения редокс-потенциалов, характеризующих электровосстановление порфиринового цикла, и на электрокаталитическую активность процесса электровосстановления молекулярного кислорода. Увеличение количества пиридинильных заместителей в молекуле порфина приводит к повышению способности тетрапирольного макроцикла к восстановлению и росту значений $E_{1/2}(O_2)$.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 12-03-97542-р_центр_a), компании «ОПТЭК», ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос. контракт №02.740.11.0253) за финансовую поддержку исследований.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА Co-W ПОКРЫТИЙ

Бобанова Ж.И.^{1,2}, Петренко В.И.¹, Кроитору Д.М.¹, Дикусар А.И.^{1,2}

¹Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Республика Молдова

²Приднестровский государственный университет им.Т.Г.Шевченко,

Тирасполь, Приднестровье, *bobanova@phys.asm.md*

В настоящее время наиболее распространенными твердыми и износостойкими покрытиями является хромовые, полученные электрохимическим методом, однако для их получения используются высокотоксичные электролиты, что заставляет искать замену этим покрытиям. Альтернативой могут служить сплавы кобальта с вольфрамом, обладающие высокой твердостью, жаростойкостью, и специфическими трибологическими, магнитными, электрическими свойствами. В настоящее время перспективными для осаждения сплавов Co-W являются цитратные и глюконатные растворы.

Значения шероховатости R_a покрытий, полученных из глюконатных электролитов значительно меньше ($R_a = 0,15-0,2$ мкм) по сравнению с R_a (0,8-0,9 мкм) покрытий, полученных из цитратных электролитов. Профилографические исследования показали, что при осаждении Co-W покрытий из цитратных электролитов формируется поверхность с выраженной неоднородностью и заметными дефектами. Снижение шероховатости покрытий, полученных из цитратных электролитов было достигнуто введением в электролит добавок ПАВ (бутиндиола, олеата натрия). В этом случае поверхность покрытий существенно сглажена, отсутствуют выраженные дефекты, а параметр R_a равнялся 0,25-0,40 мкм.

Состав покрытия и ВТ зависит от состава глюконатного раствора (в частности, его pH) и режима осаждения (i_k). Увеличение i_k приводит к уменьшению содержания вольфрама, что может быть связано с усилением блокировки поверхности продуктами восстановления.

ВТ с увеличением i_k до 7 А/дм² и pH до 8 проходит через максимум и достигает минимальных значений при $i_k = 7$ А/дм². В цитратных и глюконатных растворах при 2 А/дм² достигается предельный ток, хотя концентрация солей кобальта серноокислого и вольфрамата натрия в глюконатном растворе в 4 раза меньше, чем в цитратном, что позволяет предположить, что предельный ток не является диффузионным, а связан с образованием на катоде продуктов неполного восстановления вольфрамат-ионов.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в покрытиях из цитратных электролитов образуется кристаллическое соединение близкое к Co_3W , что подтверждается дифракционным спектром с острыми дискретными линиями $d=2,21.1,95.1,28$ Å. Сплавы Co-W, из глюконатных растворов, содержат до 15%ат. W ($i_k = 1$ А/дм², pH 5, pH=8) и представляет твердый раствор на основе α -кобальта. При $i_k = 3-5$ А/дм² и pH =5 покрытия аморфизируются, а на дифрактограммах появляется размытая линия с максимумом при $\theta = 28,4^\circ$. Но при pH =8 ($i_k = 3$ и 5А/дм²) осаждается поликристаллический α -Co. В зависимости от условий электролиза возможен переход аморфных пленок в кристаллическое состояние и в областях обогащенных вольфрамом образуется кристаллическое соединение Co_3W .

Микротвердость полученных покрытий достигала 650-700 кг/мм², причем у покрытий из глюконатного электролита она была выше. Коэффициент трения покрытия таких образцов был ниже по сравнению с покрытиями из цитратного электролита.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (Проект № 11.817.05.05.А), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т. Г. Шевченко.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ С ЦИНКОВОЙ МАТРИЦЕЙ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Богдан А.Н., Коробов В.И.

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара,
Днепропетровск, Украина, Bogdan_a_n@list.ru

В настоящее время остро стоит проблема получения новых материалов и покрытий с заданными эксплуатационными свойствами. Перспективным способом решения данной проблемы является получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП), которые представляют собой покрытия металлами, содержащими высокодисперсные включения частиц типа оксидов, нитридов, карбидов, боридов, силицидов и других веществ, обеспечивающих широкий спектр химических и физических свойств КЭП, которыми не обладает ни одна фаза в отдельности.

В настоящей работе были исследованы методы получения и свойства композиционных электрохимических покрытий (КЭП), полученных из цинкатных электролитов.

Применяя в качестве дисперсной фазы (ДФ) различные тонкодисперсные порошки (SiC, TiO₂, Cu) удалось получить качественные КЭП с повышенными антикоррозионными свойствами. Показано, что введение мелкодисперсных частиц SiC или TiO₂ в цинковую матрицу оказывает заметное влияние на анодное поведение гальванического покрытия в 0,5 М NaOH. Это влияние проявляется в снижении величин токов в областях активного растворения и пассивации. Причем степень указанного влияния существенно зависит от состава электролита и режима получения покрытий. Отмечено, что увеличение плотности тока осаждения КЭП способствует уменьшению анодных токов на i-E кривых. Проведенные коррозионные испытания подтвердили эффективность использования частиц SiC и TiO₂ для получения КЭП с повышенной коррозионной стойкостью.

Наблюдается очень существенное уменьшение анодных токов растворения покрытия при использовании в качестве ДФ микропорошка меди. В случае применения ультразвукового перемешивания данный эффект проявляется в меньшей степени, что можно объяснить уменьшением количества включений частиц ДФ в цинковую матрицу, а также изменением тонкой структуры получаемого покрытия.

Изменяя режим электролиза и состав электролита можно влиять на качество и физико-химические параметры получаемых композиционных покрытий, что позволяет получать защитные покрытия с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СОВМЕСТНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СВИНЦОВИСТЫХ БРОНЗ

Богданович Е.Н.¹, Шалимов Ю.Н.^{1,2}

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

²ОАО НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия

bogden@list.ru, shalimov_yn@mail.ru

При совместном электроосаждении компонентов значительно различающихся потенциалами восстановления на катоде и возможным выделением водорода необходимо учитывать перенапряжение выделения водорода. Это связано с тем, что вероятность образования водорода будет выше в местах восстановления атомов меди. С одной стороны, это явление способствует уменьшению скорости образования атомов меди за счет конкурирующего процесса – выделения водорода, с другой стороны, высокое значение перенапряжения выделения водорода на свинце уменьшает вероятность образования гидридной фазы типа PbH или PbH₂. Кроме того, совместное восстановление водорода с катионами металлов вызывает изменение концентраций разряжающихся ионов в зоне реакции. Таким образом, образование газообразного водорода при совместном осаждении таких металлов усложняет кинетику процесса электрокристаллизации сплава.

Для устранения этих явлений целесообразно использовать электрохимические процессы в условиях импульсных режимов электролиза. При этом параметры импульсного тока оказывают определяющее влияние на кинетику образования сплава. По нашему мнению лучших результатов можно достичь, используя частотно-модулированные импульсные токи с чередующимися последовательно сериями импульсов, различающихся частотами их следования и длительностью.

Что касается длительностей импульсов поляризующего тока, то выбор их необходимо осуществлять из критерия $\tau_p < \tau_{\text{имп}}$ (τ_p – время релаксации иона определенной природы, $\tau_{\text{имп}}$ – длительность импульса). Необходимо также учитывать поверхностную температуру на процессы массопереноса, которая может оказать отрицательное влияние на стадию кристаллизации.

Кроме того, в системах, различающихся сильной степенью разбавленности растворов, необходимо учитывать скорости миграции катионов (Cu²⁺, Pb²⁺, Sn²⁺) в следствие их концентрационной неоднородности. Поскольку атомы водорода отличаются максимальной подвижностью, то процесс их восстановления практически не влияет на скорость разряда и концентрация ионов водорода в приэлектродном слое не изменяется в такой степени, как у катионов выделяющихся металлов.

Таким образом, перечисленные выше условия способствуют реализации системы, в которой ионы водорода выполняют роль стабилизирующего фактора. Однако, влияние ионов водорода может иметь иной характер в системах, где перенапряжение его выделения не сильно отличается для компонентов, входящих в состав электролита. В частности, при электрохимическом осаждении палладия восстанавливающийся катион палладия (атом палладия) будет играть роль стока для ионов водорода, находящихся в электролите. В этом случае характер протекающих в системе процессов имеет прямо противоположный смысл – концентрация ионов водорода в приэлектродном слое будет максимальной, оказывая тормозящее действие на процессы разряда других катионов.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ РАБОЧИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ОКСИДНО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Борзова Е.В.¹, Пименова А.М.¹, Гришина Е.П.^{1,2}, Волков С.В.³, Рыбин С.В.³

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

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

³ОАО «Элеконд», Сарапул, Россия

borzova_ev@bk.ru

Алюминиевые оксидно-электролитические конденсаторы являются незаменимыми элементами в радиоэлектронике и электротехнике. В основном они используются в цепях выпрямителей переменного тока, в источниках вторичного электропитания и в звуковоспроизводящей аппаратуре. Основными преимуществами этих конденсаторов являются их высокая удельная емкость, надежность, широкий диапазон рабочих температур, а также низкая стоимость. В качестве рабочих электролитов используют растворы органических кислот и солей в органических растворителях. Наибольшее распространение получили электролиты на основе этиленгликоля, диметилформамида и γ -бутиролактона. При этом информация о коррозионной активности этих электролитных систем в отношении алюминия, который является основой конденсатора, практически отсутствует.

В данной работе представлены результаты изучения электропроводности рабочих электролитов на основе указанных органических растворителей в области положительных температур и их коррозионной активности в отношении компактной алюминиевой фольги (А99, $C_{уд}=200$ мкФ/дм²) и алюминиевой фольги с высокоразвитой поверхностью ($C_{уд}=10\ 000$ мкФ/дм²).

Кондуктометрические исследования проводили при помощи измерителя иммитанса Е7-20 в термостатируемой ячейке с гладкими платиновыми электродами в диапазоне температур 15-85°C; коррозионные свойства электролитов оценивали методом измерения ряда электрических параметров (емкости, сопротивления границы раздела фаз электрод|электролит, тангенса угла диэлектрических потерь и др.) при помощи измерителя иммитанса Е7-20 и методом электрохимической импедансной спектроскопии с помощью Solartron SL 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer.

Установлено, что температурная зависимость удельной электропроводности всех электролитов может быть удовлетворительно описана уравнением Аррениуса. Удельная электропроводность (при 25°C) и эффективная энергия активации удельной электропроводности электролитов составляют соответственно 1.03 См/м и 20.6 кДж/моль (электролит на основе этиленгликоля), 0.97 См/м и 9.1 кДж/моль (электролит на основе диметилформамида) и 0.41 См/м и 11.5 кДж/моль (электролит на основе γ -бутиролактона).

Проведены долгосрочные коррозионные испытания, имитирующие хранение алюминиевого оксидно-электролитического конденсатора (в условиях разомкнутой цепи) при комнатной температуре, в ходе которых проводились периодические замеры электрических параметров фольги.

На основании данных, полученных методом электрохимической импедансной спектроскопии, проведено моделирование эквивалентной электрической схемы для систем Al фольга|электролит, рассчитаны параметры этой схемы и установлено их изменение во времени.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ТКАНЕЙ

Братков И.В., Юдина Т.Ф., Еришова Т.В., Яковлева Н.В., Смирнов Н.Н.

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

В настоящее время все более широкое применение находят новые химические источники тока (ХИТ) – электрохимические конденсаторы (ЭК). Их основными преимуществами перед другими ХИТ являются большая емкость (до нескольких кФ), большая скорость заряда. Принцип работы таких конденсаторов основан на аккумулирование энергии в двойном электрическом слое, возникающем на границе электрод/электролит. В связи с этим электроды, применяющиеся в ЭК, должны удовлетворять ряду критериев, в частности иметь высокую удельную поверхность. Широкое применение получили электроды из угольных лент, обладающих высокой удельной поверхностью, низкой электропроводностью, доступностью пор ионам электролита.

Известно, что на поверхности углеграфитовых материалов присутствуют поверхностные функциональные группы (ПФГ). Из литературных данных известно, что ПФГ на угольных электродах ЭК могут оказывать значительное влияние на смачиваемость, нулевой заряд, сорбцию ионов, саморазряд. ПФГ могут быть нескольких типов – кислые, щелочные или нейтральные. Высокое содержание нестабильных кислых кислородсодержащих групп приводит к значительному росту скорости саморазряда. Предполагается, что такие группы могут быть активными центрами окислительно-восстановительных реакций, а также способствовать разложению компонентов электролита. Наличие кислородсодержащих ПФГ приводит к нестабильности емкости конденсатора. Для изучения влияния приложенного потенциала на свойства поверхности углеродных тканей нами использован метод рК-спектроскопии. Исследования проводились на тканях марок 1, 2, 3 в диапазоне потенциалов от -0,2 до -1,2В относительно хлорид-серебряного электрода сравнения.

Установлено, что характер зависимости концентрации ПФГ от потенциала электрода для тканей марок 1 и 2 одинаковы. При смещении потенциала в отрицательную сторону со значения -0,2В до -1,0В происходит постепенное увеличение концентрации поверхностных групп примерно на 0,2-0,4 ммоль/г, за счет роста концентрации щелочных фенольных групп. При дальнейшем уменьшении потенциала электрода наблюдается резкий скачек концентрации ПФГ на 0,8-1,0 ммоль/г. В случае ткани марки 3 зависимость концентрации от значения потенциала электрода имеет иной вид. При изменении потенциала от -0,2 до -0,6В концентрация ПФГ резко падает с 1,7 до 0,9 ммоль/г, а затем наблюдается рост концентрации до 1,0-1,6 ммоль/г. Такая зависимость связана прежде всего с наличием на поверхности большого количества нестабильных кислых кислородсодержащих групп, а именно карбонильных и карбоксильных. Очевидно, что в зависимости от приложенного потенциала возможны процессы их электроокисления или восстановления.

Таким образом, приложенный к углеродной ткани потенциал оказывает значительное влияние на концентрацию ПФГ. Влияние поляризации также зависит от марки ткани. Для тканей марок 1 и 2 оптимальным рабочим диапазоном потенциалов, с точки зрения стабильности состава и концентрации ПФГ, является интервал от -0,2В до -1,0В. Использование ткани марки 3 для электродов ЭК нежелательно по сравнению с тканями 1 и 2, т.к. для нее характерна нестабильность концентрации и состава ПФГ во всем диапазоне исследованных потенциалов. Концентрация ПФГ существенно зависит не только от марки ткани, но и от величины приложенного потенциала.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ, МИКРОСТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ И НИКЕЛЯ

Скибина Л.М., Бурдина Е.И., Мазурицкий М.И.¹

¹Южный федеральный университет, химический факультет, физический факультет, Ростов-на-Дону, Россия, skibina@sfnedu.ru

Развитие современных технологий повышает требования к электрохимическим покрытиям. Они должны обладать высокой электропроводностью, особыми магнитными характеристиками, высокой коррозионной стойкостью в специфических условиях эксплуатации. В ряде случаев включение органических соединений в состав катодноосаждаемых покрытий приводит к значительному улучшению их физико-механических характеристик [1]. Широкие возможности регулирования состава и структуры, а, следовательно, и свойств металлоорганических покрытий путем подбора исходных веществ определенной химической природы и концентрации позволяют использовать их в качестве эффективных электропроводящих и магнитных покрытий.

В работе изучали влияние ϵ -капролактама (КЛ) и N-метилпирролидона (МП) на кинетику электроосаждения меди и никеля, микроструктуру и качество получаемых покрытий. Согласно поляризационным и импедансным измерениям, данные соединения тормозят электрохимическую реакцию восстановления ионов металлов во всей исследованной области концентраций (от 0,1 до 2 моль/л). Эффективность добавок связана с адсорбцией на поверхности металла: для N-метилпирролидона эффективная степень заполнения никелевого катода достигает 0,95 при объемной концентрации добавки 1 моль/л, в то время как для меди θ' имеет невысокие значения – от 0,2 до 0,5.

Спектральные и аналитические измерения состава полученных покрытий свидетельствуют о наличии в них органической составляющей, что говорит о включении молекул добавок в состав осадков. Согласно рентгенофлуоресцентным данным, полученным на спектрометре СПАРК-1-2М, объемный коэффициент упаковки меди и никеля в присутствии лактамов меньше, чем для чистых металлов, и продолжает уменьшаться с возрастанием времени электролиза, что может быть свидетельством наличия в них органических включений.

Согласно данным АСМ и растровой электронной микроскопии в присутствии добавок происходит изменение микрорельефа поверхности: уменьшение размера металлических зерен осадков, появление особой текстуры. Исследование триботехнических свойств модифицированных покрытий на основе меди и никеля выявило значительное уменьшение коэффициента трения. Влияние добавок на микротвердость покрытий различно: в присутствии КЛ происходит значительное увеличение как средней, так и максимальной микротвердости никелевых покрытий, в то время как присутствие МП в сульфатном электролите приводит к снижению относительной микротвердости никелевых осадков и ее увеличению для медных.

Таким образом, путем варьирования объемной концентрации добавки можно эффективно регулировать не только скорость и кинетику процесса электроосаждения, но и микроструктуру, морфологию поверхности и свойства металлоорганических покрытий.

1. Скибина Л.М., Кузнецов В.В., Соколенко А.И., Лоскутникова И.Н., Якушева М.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. №1. С. 78-83.

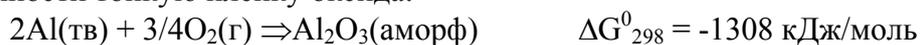
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТЕМПЛАТА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Буслаев С.С.¹, Дунаев А.В.², Парфенюк В.И.¹

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия, E-mail: vip@isc-ras.ru

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

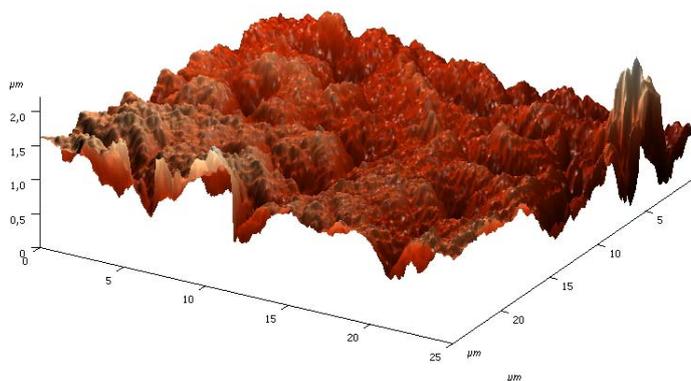
На воздухе или в водной среде алюминий самопроизвольно образует на своей поверхности тонкую пленку оксида:



Данный плотный оксидный слой имеет небольшую толщину от 5 до 20 нм, которая предохраняет металл от дальнейшего окисления. Более толстые пленки оксида алюминия возможно получить из водных растворов электролитов.

В зависимости от условий проведения процесса возможно получить пленки двух типов: барьерные и пористые [1]. В электролитах, не содержащих кислот, действующих растворяюще на оксидный слой, можно получить пленки барьерного типа, в более агрессивных растворах кислот - пористые. На данный момент все больше растет интерес к пленкам второго типа, которые могут выступать как современный материал в качестве: устройств хранения информации с высокой плотностью записи; функциональных наносистем; высокочувствительных химических сенсоров; электронных устройств нанометровых размеров; биологических мембран [2].

Получив пористый оксид алюминия методом анодного окисления (анодирования), мы имеем возможность задавать необходимые параметры темплату, т.е. представляется возможным варьировать: толщину оксидной пленки, ее пористость, диаметр и объем пор, расстояние между центрами соседних пор, а также скорость роста оксида. При этом, что не маловажно, алюминий способен создавать на своем оксиде систему упорядоченных массивов пор [3], размеры которых будут зависеть от напряжения, температуры и выбранной для



электролита анодирования кислоты или необходимой смеси кислот позволяющих изменять меру растравливания поверхности оксида, а, следовательно, и образование пористой структуры [4].

электрохимического темплатного синтеза. На рисунке приведена атомно-силовая микрофотография поверхности анодированного алюминия после анодного окисления алюминиевой фольги.

Из кислых растворов на основе серной кислоты анодным окислением получен пористый оксид алюминия, который может служить матрицей для получения одно- и двумерных наноструктур металлов методом

1. S. Tajima // *ElectrochimActa*. 1977. V. 22. P. 995.
2. S. Shingubara. // *J. Nanoparticle Res.* 2003. V. 5. P. 17.
3. Paul G. et al. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2003. V. 6. №10. P. 42.
4. Ma Song-Jiang, Luo Peng, Zhou Hai-Hui, Fu Chao-peng and KuangYa-Fei // *Journal of Trans. Nonferrus Met. Soc. China*. 2008. V. 18. P. 825.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С L-ФЕНИЛАЛАНИНОМ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

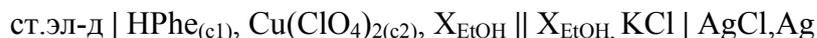
Буров Д.М.¹, Леденков С.Ф.¹, Вандышев В.Н.²

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

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

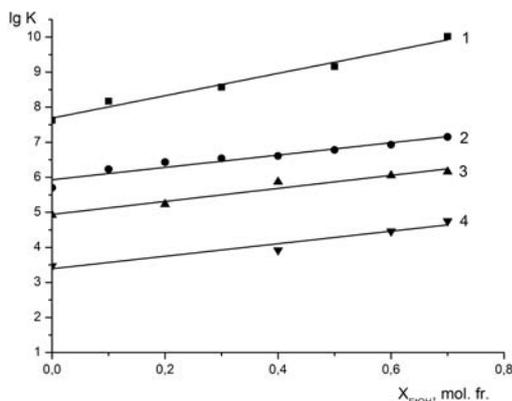
E-mail: vandychev@isuct.ru

С целью продолжения исследований, изложенных в работе [1], в настоящей работе методом потенциометрии были определены константы устойчивости фенилаланинатового комплекса меди (II) $[\text{CuPhe}]^+$ в водно-спиртовых растворителях в интервале концентраций 0 ÷ 0,7 мол. долей этанола, а также константы кислотной диссоциации лиганда по группе $-\text{NH}_3^+$. В ходе эксперимента при 298.15 К измеряли ЭДС следующей электрохимической цепи:



$c_1=0,01$ моль/л; $c_2=0,01$ моль/л; $\text{X}_{\text{EtOH}}=0 \div 0,7$ мол. долей этанола. Точность измерения ЭДС составляла 0,1 мВ. Был использован стеклянный электрод марки ЭСЛ-63-07, имеющий значение коэффициента электродной функции 58,5 мВ/рН. Калибровка электродной пары проводилась по стандартным буферным растворам и по водно-этанольным растворам HClO_4 (0,01 моль/л).

В термостатируемую потенциометрическую ячейку объемом 20 мл помещали водно-этанольный раствор, содержащий L-фенилаланин и перхлорат меди. Водно-спиртовой раствор гидроксида натрия (0,02 моль/л) добавляли в ячейку микробюреткой. Точность измерения ЭДС составляла 0,1 мВ. Калибровка электродной пары проводилась по стандартным буферным растворам и по водно-этанольным растворам HClO_4 (0,01 моль/л).



Найденные константы устойчивости моно-комплекса $\lg K_1$ соответствуют литературным данным. В качестве вспомогательных величин в расчетах были использованы константы автопротолиза $\lg K_s$ водно-этанольных растворителей. Устойчивость комплекса $[\text{CuPhe}]^+$ (1) увеличивается с ростом концентрации этанола в смеси, причем функция $\lg K_1=f(\text{X}_{\text{EtOH}})$ изменяется симбатно аналогичным функциям для глицинатного(3) и тирозинатного(2) комплексов меди (см. рис.). Таким образом, замена воды на водно-этанольный растворитель приводит к примерно

одинаковому приросту констант устойчивости $\lg K_1$ всех трех комплексов, невзирая на существенные различия в размерах, структуре и в параметрах сольватации аминокислотных лигандов. То объясняется тем, что комплексообразование происходит за счет координации одних и тех же донорных групп лигандов, а именно карбоксилатной и аминогруппы, суммарные энергетические затраты на десольватацию которых в ходе комплексообразования одинаковы для всех лигандов данного ряда.

1. Вандышев В.Н., Леденков С.Ф., Буров Д.М. //Тезисы докл.111 Международ.конфер. «Современные методы в теоретич. и эксперимент.электрохимии» .Плес. 2011. С.143.

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСА МЕДИ (II) С L-ФЕНИЛАЛАНИНОМ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

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

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
E-mail: vandychev@isuct.ru

В данной работе на примере фенилаланинатового комплекса меди (II) рассматривается влияние фактора сольватации на процесс комплексообразования. Для этого потенциометрическим методом были определены константы устойчивости комплекса $[CuPhe]^+$ в водно-спиртовых растворителях в интервале концентраций $0 \div 0,7$ мол. долей этанола, а также константы кислотной диссоциации лиганда по группе $-NH_3^+$.

Были рассмотрены устойчивость фенилаланинатовых комплексов в водно-этанольных смесях с позиции сольватационно – термодинамического подхода, который связывает изменение $\lg K_{уст}$ с термодинамическими функциями сольватации участников реакции. Из термодинамического цикла, описывающего перенос реакции комплексообразования из воды в неводный растворитель, можно получить следующее вполне строгое уравнение:

$$2,303RT(\lg K_{X_2} - \lg K_{aq}) = -\Delta_t G^{\circ}_r = \Delta_t G^{\circ}(Phe^-) + \Delta_t G^{\circ}(Cu^{2+}) - \Delta_t G^{\circ}([CuPhe]^+) \quad (1)$$

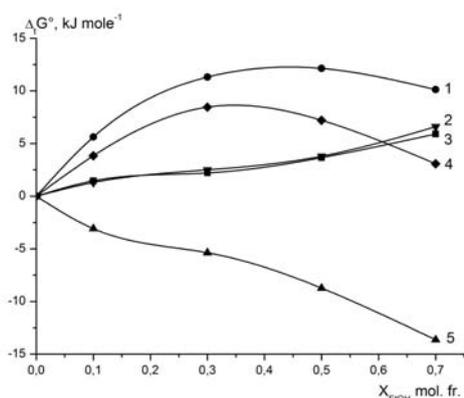
где $\Delta_t G^{\circ}$ - изменение энергии Гиббса реакции или реагентов при их переносе в неводный растворитель, а $\lg K_{X_2}$ и $\lg K_{aq}$ – константы устойчивости комплекса в неводной и водной среде. Величина $\Delta_t G^{\circ}(Phe^-)$ была вычислена по уравнениям(2, 3):

$$\Delta_t G^{\circ}(Phe^-) = \Delta_t G^{\circ}_r - \Delta_t G^{\circ}(H^+) + \Delta_t G^{\circ}(HPhe) \quad (2)$$

$${}_t G^{\circ}_r = -2,303RT(\lg K^{H1}_{X_2} - \lg K^{H1}_{aq}) \quad (3)$$

Значения $\Delta_t G^{\circ}(H^+)$ взяты из литературы, константы кислотной диссоциации $\lg K^{H1}_{X_2}$, $\lg K^{H1}_{aq}$ определены экспериментально. Из литературных данных по растворимости фенилаланина в водно-этанольных смесях при 25°C найдены энергии Гиббса переноса аминокислоты из воды в бинарные растворители:

$${}_t G^{\circ}(HPhe) = -2,303RT \lg \frac{C_{X_2}}{C_{H_2O}} \quad (4)$$



где C_{X_2} , C_{H_2O} – растворимость фенилаланина (моль/л) в бинарном растворителе и воде соответственно. Растворимость фенилаланина изменяется в пределах $0,012 \div 0,168$ моль/л, что дает возможность считать величину $\Delta_t G^{\circ}(HPhe)$ приближенной к стандартному состоянию бесконечно разбавленного раствора. Для комплексного иона параметры переноса $\Delta_t G^{\circ}([CuPhe]^+)$ были рассчитаны по уравнению (1).

Рост значений $\Delta_t G^{\circ}(Phe^-)$ в водно-этанольных растворах (кривая 1) указывает на ослабление сольватации лиганда в спиртовом растворе. Сольватация комплексного иона $[CuPhe]^+$ неоднозначным образом зависит от состава растворителя: по мере увеличения концентрации этанола наблюдается сначала десольватация (рост $\Delta_t G^{\circ}$), а потом усиление сольватации в обогащенных этанолом растворах (кривая 4). Сольватация L-фенилаланина, а также иона меди, в этаноле несколько ослабляется (кривые 3 и 2).

Анализ полученных термодинамических данных указывает на то, что наиболее вероятной причиной роста устойчивости комплекса $[CuPhe]^+$ в спиртовых растворах является ослабление сольватации электронодонорных функциональных групп лиганда.

МЕТАЛЛО-ОКСИДНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Варенцов В.К.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
E-mail: vvk@ngs.ru

Создание электродных материалов всегда являлось важной задачей теоретической и инженерной электрохимии. Электродные материалы в традиционных областях их использования в процессах электролиза и химических источниках электрической энергии, а также для суперконденсаторов должны быть химически и электрохимически стойкими в агрессивных средах обладать хорошей электропроводностью, развитой реакционной поверхностью и селективностью. Этим требованиям соответствуют углеродные волокнистые материалы (УВМ), состоящие на 85 – 99,9% из углерода. Свойства большинства отечественных УВМ, состоящих из волокон диаметром 5-15 микрон, с позиций использования их в электрохимических процессах изучены в [1].

Нанесение на волокна УВМ металлов и их соединений, в частности, оксидов металлов представляется перспективным для расширения объектов использования получаемых композитов. Нами экспериментально рассмотрены вопросы нанесения оксидов металлов на различные УВМ (тканые, нетканые, комбинированные), отличающиеся удельной электропроводностью, реакционной поверхностью (ВНГ, ВИНН-250, ВВП-66-95, КНМ, АНМ, НТ-1 и др) из водных растворов электролитов. На первом этапе исследований использовались исходные материалы, в дальнейшем предварительно электрохимически активированные, что позволило улучшить адгезионные свойства материалов. Нанесение оксидов металлов возможно по двум направлениям; первое – непосредственное нанесение оксидов металлов, второе – нанесение металлов или их соединений с последующим переводом в оксиды химическим или электрохимическим способом.

Нанесение оксидов металлов осуществлялось из растворов различными способами. 1- электрохимическим восстановлением (MnO_2 , NiO), электрохимическим окислением (MnO_2 , PbO_2); 2- электросорбцией коллоидов с последующей термической обработкой (MnO_2); электросорбция коллоидов может осуществляться как при анодной, так и при катодной поляризации в зависимости от заряда сорбируемой коллоидной частицы. 3 - пропиткой УВМ раствором соли или смеси солей с последующей термической обработкой (ОРТА, ОКТА), 4 – получение коллоидного раствора непосредственно в объеме УВМ за счет химической реакции с последующей термической обработкой.

Исследование применения полученных материалов для различных процессов показало их высокую эффективность. Например, композиционные электроды УВМ - ОРТА и УВМ – ОКТА позволили значительно интенсифицировать процессы окисления роданид- и цианид-ионов в растворах, образующихся при гидрометаллургической добычи золота. Композиты УВМ - MnO_2 с удельной емкостью 40 – 180 Ф/г (в зависимости от способа нанесения оксида и вида используемого УВМ) являются перспективными ионисторами. Использование оксидных анодов на основе УВМ для процессов электролиза, а также в химических источниках тока очевидно и позволяет вести процессы в широком интервале плотностей тока.

1. Варенцов В.К. // Интенсификация электрохимических процессов: сб. научн. тр. М.: Наука. 1988.- С.94.-118.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ИЗ НИТРИТНО-НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

Варенцов В.К., Варенцова В.И.

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия.

E-mail: vvk@ngs.ru

Одной из важных задач переработки отходов отработанного ядерного топлива является извлечение платиновых металлов: палладия, родия и рутения из сложных по составу многокомпонентных водно-хвостовых растворов (ВХР), содержащих ~ 3,5 моль/л HNO_3 , а также около 10 ммоль/л HNO_2 , образующейся за счет радиолиза азотной кислоты. Содержание платиновых металлов в этих растворах составляет сотни миллиграммов на литр. Анализ состава растворов и рассчитанных равновесных потенциалов окислительно-восстановительных реакций компонентов, входящих в эти растворы, свидетельствует о возможности использования электролиза для извлечения Pd, Rh, Ru, Ag. Предпочтительными для этого являются электроды из углеродных волокнистых материалов (УВМ), обладающие высокой реакционной поверхностью, химической, электрохимической и радиационной стойкостью в этих растворах.

Исследования электроосаждения Pd, Rh, Ru, Sb в зависимости от условий электролиза (плотности тока, скорости протока раствора), вида УВМ (ВИНН-250, КНМ, НТ-1) и состава раствора при их индивидуальном присутствии в растворе показали возможность их количественного извлечения на катоды из УВМ. Палладий и сурьма извлекаются до низких остаточных концентраций при низких плотностях тока. Родий и рутений при низких плотностях тока не извлекаются. Количественно эти металлы начинают осаждаться при плотностях тока свыше 2000 А/м^2 . Параллельно с восстановлением ионов перечисленных металлов идет восстановление азотной кислоты, негативное влияние на эффективность их восстановления оказывают ионы железа, молибдена, нитрит-ионы.

Установлено, что эффективность электроосаждения родия при его индивидуальном присутствии в растворе определяется формой его нахождения в растворе. Если для родия, находящегося в полиядерной форме можно обеспечить степень извлечения до 98%, то для родия, в форме тринитротриака не более 20% за 3,5-4 часа электролиза при плотности тока 5000 А/м^2 . Наличие в растворе рутения и молибдена значительно снижает степень извлечения родия.

Электроосаждение металлов из имитационных нитритно-нитратных, растворов содержащих наряду с указанными платиновыми металлами соединения Sb, Mo, Ni, Cs, Cr, La, Ba, Sr, Zr, Fe, ионы SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} двухстадийным электролизом обеспечивает отделение палладия от сопутствующих металлов. На первой стадии совместно с палладием осаждаются серебро, теллур, степень их извлечения превышает 99%. На второй – совместно с палладием осаждаются родий и рутений. Растворение металлов, осажденных на углеродный волокнистый электрод на первой стадии, и их последующее электроизвлечение позволяет получить катодный металл, обогащенный палладием. Исследовано растворение осажденных металлов в растворах соляной и азотной кислот за счет работы короткозамкнутой электрохимической системы УВМ – раствор кислоты - металл, а также анодных растворением. Показана возможность получения растворов с высоким содержанием палладия без присутствующих в исходном растворе сопутствующих ионов металлов.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕН

Вихарев А.Н., Соболева Е.С., Кошель С.Г., Доброхотов В.Б.

ФГБОУ ВПО Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия, real_next@mail.ru

В связи с ускоренным развитием различных отраслей промышленности, актуальной задачей для современной технологии является получение функциональных гальванических покрытий с заданными свойствами. В настоящее время в технологии остро стоят проблемы трения и износа, что требует от гальванотехников не только разработки, но и внедрения в производство твердых и износостойких покрытий. Основным покрытием для увеличения износостойкости является хромовое покрытие. Однако, высокая токсичность и канцерогенные свойства электролитов хромирования заставляют искать ему замену. Альтернативой хрому могут стать гальванические покрытия сплавами никеля с тугоплавкими металлами, одним из которых является молибден. Электрохимические покрытия сплавом никель-молибден обладают значительной микротвердостью, коррозионностойки в среде неокисляющихся кислот и щелочей, а также обладают таким важным свойством как низкий коэффициент трения о сталь и чугун в агрессивных средах.

В литературных источниках имеются сведения о наличии кислых и щелочных электролитов для получения гальванических покрытий сплавом никель-молибден, однако до настоящего времени эти покрытия крайне редко применялись в промышленности. Это, в первую очередь, связано с нестабильностью существующих электролитов. Разработка новых электролитов для получения электрохимических сплавов никель-молибден осложнена тем, что некоторые системы, содержащие молибден, могут быть очень сложными, т.к. в них одновременно и независимо происходят два или несколько процессов, в результате чего получается смесь нескольких соединений. Природа образующихся соединений, их количества зависят иногда в значительной степени от температуры, концентрации, pH раствора, редокспотенциала, относительных количеств исходных веществ и других факторов.

В настоящей работе для электроосаждения сплава никель-молибден используется сернокислый электролит никелирования (Уоттса) с добавлением молибденовокислого натрия. Для поиска оптимальных режимов ведения электролиза, процессы электроосаждения проводили в диапазоне плотностей тока 0,5..10 А/дм². Экспериментально установлено, что в диапазоне 3..8 А/дм² покрытия обладают наилучшей адгезией к подложке, равномерным распределением по поверхности катода.

Для определения содержания молибдена в гальваническом покрытии использован фотометрический роданидный метод. Результаты показали, что доля молибдена в покрытии по массе в исследуемом диапазоне плотностей тока 3..8 А/дм² составляет 5 %. Содержание молибдена в катодном осадке не зависит от плотности тока и незначительно снижается при увеличении продолжительности процесса электроосаждения.

Для оценки свойств, были получены образцы катодных гальванических покрытий сплавом никель-молибден. Как прототип и базовый объект для сравнения были получены также образцы никелевых гальванических покрытий. Проводились испытания на микротвердость. Установлено, что гальванические покрытия сплавом никель-молибден обладают твердостью в 1,5-2 раза выше, чем никелевые покрытия, полученные из того же сернокислого электролита никелирования (Уоттса) без добавления молибденовокислого натрия.

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАССЕЙВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ И НИКЕЛИРОВАНИЯ

Волкович А.В., Помогаев В.М.

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

Влияние температуры на рассеивающую способность (РС), а в конечном итоге на равномерность гальванических покрытий весьма неоднозначно. С одной стороны температура снижает поляризацию, что может отрицательно сказаться на РС, с другой – повышает электропроводность и, как следствие, приводит к росту рассеивающей способности электролитов. В связи с этим представляет большой интерес изучение влияния температуры на рассеивающую способность в различных по своим электрохимическим характеристикам электролитах.

В данной работе исследовано влияние температуры на РС по току в некоторых электролитах меднения и никелирования и сделана попытка дать теоретическую интерпретацию влияния температуры в электролитах с различной формой поляризационной кривой.

Исследования проводили в щелевой ячейке Молера $l/h = 2.35$ на разборном десятисекционном катоде. Одной из проблем измерения РС при различных температурах, является проблема повышения точности измерения. Стандартный, рекомендуемый ГОСТом, блок имеет тот недостаток, что переходное сопротивление “катод – контактная пластина” сильно зависит от степени прижима катода к пластине, температуры его разогрева и прочих факторов. Погрешность измерения достигает 10% единиц РС. Таким образом, изменение РС при изменении температуры соизмеримо с погрешностью измерения. Для снижения ошибок измерения, связанных с контактами, в настоящей работе использовали модифицированный катодный блок, содержащий одну пластину фольгированного медью гитенакса размером 70x104 мм, с ее краев на расстоянии 2 мм медь удалялась. Медную фольгу прорезали на 10 секций шириной 9,75 мм, которые затем припаивали непосредственно к соответствующим калиброванным сопротивлениям. Подготовка катодной пластины перед работой общеизвестна. На одной пластине проводили серию опытов при одной плотности тока, меняя температуру в заданном диапазоне. Вторая проблема при измерении РС – нагрев электролита в щелевой ячейке и снижение испарения электролита. Применение змеевиков в катодной зоне ячейки недопустимо, т.к. изменяется первичное распределение тока. Поэтому мы использовали ячейку с полый перегородкой и полым дном, через которые циркулировала горячая вода. Для снижения испарения электролита ячейку прикрывали специальной крышкой.

Результаты экспериментов показали, что при низких плотностях тока рассеивающая способность по току серноокислых и пиррофосфатных электролитов меднения растет с ростом температуры, при повышении плотности тока до 1,2 – 2 А/дм² зависимость проходит через минимум. Причем если в серноокислых электролитах, содержащих 200 г/л основного компонента минимум наблюдается при 2 А/дм², то в пиррофосфатном электролите, содержащем 90 г/л сульфата меди, он появляется уже при 1,2 А/дм².

Получены соотношения, качественно достаточно точно описывающие влияние температуры на рассеивающую способность электролитов по току, но применимые только к идеальным системам с известной замедленной стадией процесса.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФАКТУРИРОВАНИЯ СЛОЖНОПРОФИЛИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Галанин С.И., Шорохов С.А., Колупаев К.Н.

Костромской государственной технологической университет
Кострома, Россия, sgalanin@mail.ru

В последние годы в зарубежном производстве ювелирных изделий и бижутерии достаточно широко используются в изделиях из широкой гаммы металлических материалов различно фактурированные сложнопрофилированные поверхности. К большому сожалению, в отечественной промышленности за редким исключением такие поверхности практически не используются. Это во многом связано с отсутствием рентабельных технологических операций, оборудования для их реализации, а также квалифицированного инженерного и технического персонала.

В отечественной ювелирной промышленности для создания подобных фактур используется литьё по выплавляемым моделям, где фактуры формируются непосредственно при формообразовании и требуют последующей финишной обработки; штампование при условии достаточной крупносерийности изделий из-за требований рентабельности; пескоструйная обработка абразивами различных размеров; лазерная обработка и ряд других. Все эти процессы имеют ряд недостатков и могут использоваться далеко не во всех случаях. Например, фактурирование поверхности «тонких лепестков раскрытого цветка», выполненных из относительно тугоплавкого сплава, в условиях мелкосерийного производства может вызывать определённые трудности.

Альтернативой указанным способам могут являться незаслуженно забытые и достаточно малораспространённые в нашей стране химические и электрохимические методы фактурирования, известные уже на протяжении более ста лет. Эти методы в основном используются ограниченным числом художников-ювелиров при изготовлении эксклюзивных или малосерийных ювелирно-художественных изделий «вручную». Методы обладают рядом специфических особенностей, во многом регламентирующих недостаточность промышленного использования:

- малая рассеивающая способность некоторых электролитов, затрудняющая фактурирование сложнопрофилированных поверхностей;
- необходимость тщательного подбора составов электролитов и режимов обработки конкретных материалов;
- относительно невысокая производительность, связанная с необходимостью маскирования необрабатываемых участков поверхности;
- необходимость тщательного подбора материала, используемого для защитных масок, которые могут отслаиваться от поверхности в процессе обработки;
- ограниченность работы по времени электролитов для химической обработки и ряд других.

Однако возможность получения широкой гаммы фактур (матовых, полуматовых, полублестящих, блестящих), обладающих специфическим декоративным видом, свидетельствует о перспективе использования способов для обработки многих металлов и сплавов, как цветных, так и драгоценных. Кроме того, предлагаемое фактурирование придаёт поверхностям изделий «живой» вид, что выделяет их из безликой массы изделий, выполненных промышленными высокопроизводительными способами.

Проведённые исследования по фактурированию поверхности сплавов на основе меди (меди, томпака, латуней, мельхиора, бронзы), ювелирных сплавов серебра, титана ОТ4-1 показали широкие декоративные возможности способа.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕКОРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Шорохов С.А., Галанин С.И., Дубова Ю.Л.

Костромской государственной технологической университет
Кострома, Россия, sgalanin@mail.ru

Разнообразные сплавы меди (латуни и бронзы) широко используются для изготовления ювелирно-художественных изделий различными типами литья и механической обработки. После этих операций, как правило, требуется финишная обработка с целью придания поверхности повышенной отражательной способности и низкой шероховатости.

Обработка в электролитах полирования может проводиться с целью придания поверхности низкой шероховатости и высокой отражательной способности, а также для придания ей определённых фактур. Причём формирование как полированной, так и фактурированной поверхности возможно в электролите одного состава только при изменении режимов обработки.

Электрохимическое полирование (ЭХП) сплавов на основе меди рекомендуется проводить в электролитах на основе ортофосфорной кислоты с различными неорганическими и органическими добавками.

Проведённые ранее исследования показывают, что результат ЭХП и электрохимического фактурирования (ЭХФ) кроме прочих условий в значительной степени зависит от микроструктуры сплава, то есть от предыстории обработки металла – подвергался ли он литью, механической деформации или поверхностной обработке, рекристаллизационному отжигу и т.п.

Исследовалась электрохимическая обработка (ЭХП и ЭХФ) сплавов БХ–1, БХ–2, БХ–3, Л85, ЛМц61–16, БрО10Ц2 в электролитах следующего состава: 1 – H_3PO_4 – 900 г/л, Cr_2O_3 – 150 г/л; 2 – H_3PO_4 – 670 мл, H_2SO_4 – 100 мл, H_2O – 300 мл; 3 – H_3PO_4 – 470 мл, H_2SO_4 – 200 мл. Условия обработки (температура t , напряжение U , плотность тока i и продолжительность τ) устанавливались экспериментально. ЭХФ проводилось при температуре 18–30°C, продолжительности процесса 1, 3, 5, 10 минут при плотности тока $i_a = 20–25$ А/дм².

Микроструктурное травление производилось в электролите следующего состава: 0,3 г $FeCl_3$ + 2,4 мл HCl + 100 мл H_2O при температуре $t = 15–18$ °C.

Измерение шероховатости поверхности производилось на микроскопе МИИ–4. Поверхность с увеличением 200, 800 фотографировалась на металлографическом микроскопе «МЕТАМ 32–ЛВ».

В результате исследований взаимосвязи микроструктуры сплавов и результатов ЭХП и ЭХФ выявлена эффективность ЭХП латуни Л85 в электролите 1, что связано с однородной структурой металла, состоящей из α -твёрдого раствора цинка в меди. Положительная динамика ЭХП наблюдается на Л85 в электролите 3; БХ–3 в электролите 1. Небольшой сглаживающий эффект на БХ–3 в электролите 1 связан с присутствием незначительного количества олова (малое содержание в сплаве $Cu_{31}Sn_8$ (Cu_5Zn)).

Отсутствие эффекта сглаживания микронеровностей поверхностей на других сплавах в исследованных электролитах связано с образованием двухфазной структуры металла (БХ–1, БХ–2, БрО10Ц2), а также с присутствием в α -твёрдом растворе магния, повышающего коррозионную стойкость латуни (ЛМц 61–16), но в то же время препятствующий эффективному ЭХП.

Определены составы электролитов и режимы обработки для эффективного полирования и получения декоративных фактур поверхности.

АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Галушко А.С., Антипанов Н.А., Стрюков А.В., Шарлай Е.В. Рябухин А.Г.

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
sharlayev@rambler.ru

В химии и электрохимии аморфных сплавов, в том числе на основе металлов подгруппы железа, до сих пор существует немало белых пятен, тем более, что поведение подобных объектов находится в существенной зависимости от хорошей воспроизводимости условий их получения. Данная работа продолжает цикл исследований, посвященных комплексному изучению коррозии и электрохимии нанокристаллических и аморфных сплавов.

Объектами исследования послужили нанокристаллический сплав 5БДСР и аморфный сплав 2НСР производства Ашинского металлургического завода (Челябинская область, г. Аша). Аморфное состояние начальных образцов было подтверждено рентгеноструктурным анализом.

В качестве рабочего электролита на данном этапе был выбран классический 3%-ный раствор NaCl (х.ч.), готовившийся заново перед каждым циклом измерений на дистиллированной воде. рН в среднем составлял 5,5 единиц. Измерения проводились при комнатной температуре ($t = 21 \pm 2^\circ\text{C}$) с помощью потенциостата IPC-Pro и трехэлектродной ячейки с графитовым вспомогательным электродом и насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения. Площадь исследуемых электродов составляла $0,5 \text{ см}^2$.

Для коррозионной обработки начальных образцов их помещали в герметичный сушильный шкаф, где создавалась влажность, близкая к 100% и поддерживалась температура на уровне 100°C .

Циклическая вольтамперометрия при скоростях развертки потенциала 20 - 130 мВ/с выявила несколько особенностей в электрохимическом поведении объектов в 3%-ном растворе NaCl:

- величина анодных и, соответственно, катодных токов на сплавах зависит от вида рабочей зоны – контактная сторона аморфной ленты (прилежавшая к охлаждающему барабану) в целом более электроактивна;

- в области анодных токов для обоих сплавов практически отсутствуют участки пассивации, анодные участки вольтамперограмм при этом носят сглаженный характер, затрудняющий интерпретацию данных;

- последующая катодная поляризация показывает наличие трех пиков в случае 5БДСР и двух основных для 2НСР, связанных со стадийным восстановлением растворимых и нерастворимых анодных продуктов, содержащих, в основном, ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , что подтверждается результатами микроанализа соответствующих образцов на растровом электронном микроскопе;

- скорость анодного растворения сплава при прочих равных условиях выше для 2НСР;

- катодные токи обработанных в течение 15, 30 и 46 суток образцов находятся в прямо пропорциональной зависимости от времени коррозионной обработки во влажной атмосфере.

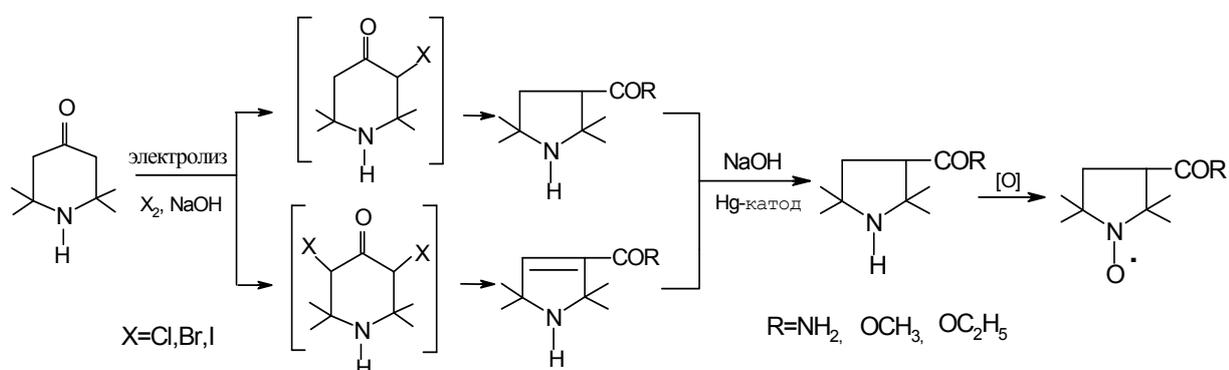
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ПИРРОЛИНА ДО СООТВЕТСТВУЮЩИХ ПИРРОЛИДИНОВ

Гарбузняк Д.С., Каган Е.Ш., Жукова И.Ю., Кашипарова В.П.

Южно-Российский государственный технический университет (НПИ),
Новочеркасск, Россия, e-mail: da_gina@bk.ru

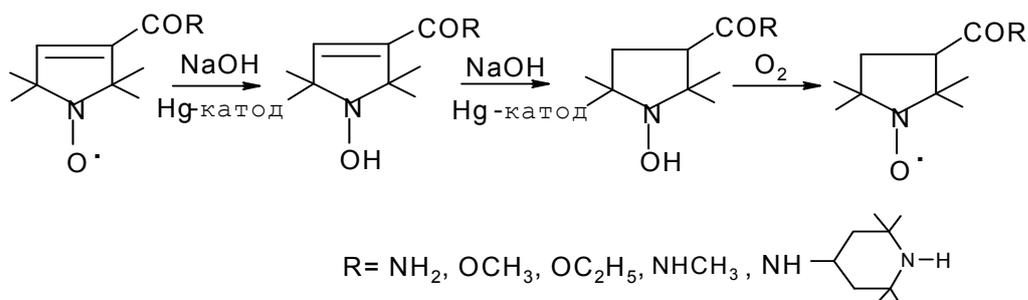
Нитроксильные радикалы ряда 2,2,5,5-тетраметилпирролина, синтезируемые из соответствующих пирролидинов, находят применение в качестве антиоксидантов, инициаторов радикальной полимеризации, термо- и светостабилизаторов полимеров, спиновых меток и зондов при изучении биологических объектов, а также в других областях науки и техники.

Обычно процесс их синтеза включает реакции образования моно- и дигалогенпроизводных 4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидина, которые далее в результате перегруппировки Фаворского превращаются в неделимую смесь пирролинов и пирролидинов.



Определенные трудности возникают на этапе восстановления соединений ряда 2,2,5,5-тетраметилпирролина до соответствующих пирролидинов. Нами предложен эффективный электрохимический способ восстановления пирролинов до пирролидинов на предварительно полученной электролизом раствора NaOH амальгаме натрия. Реакция проходит в мягких условиях с количественным выходом.

Метод может быть использован для восстановления нитроксильных радикалов ряда пирролина до соответствующих радикалов ряда пирролидина. Восстановление нитроксильной группы является прямым процессом, а восстановление двойной связи происходит амальгамой, образующейся при электролизе раствора NaOH на ртутном катоде. Происходящие превращения представлены на схеме:



ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гильберт С.В., Просянюк В.В., Суворов И.С., Коробков А.М.

Открытое акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр
«НИИ прикладной химии», Московская обл., г. Сергиев Посад, Россия
E-mail: niiph@niiph.ru

Современная автономная электроэнергетика интенсивно развивается и выдвигает повышенные требования к качественным показателям источников питания. В РФ и за рубежом проводятся работы по улучшению характеристик источников питания за счёт применения модифицированных и наноструктурированных материалов и компонентов.

Исследования в РФ и за рубежом по изменению основных свойств электродных компонентов модифицированием их поверхностей механическим, химическим или механохимическим методами, а также переводом их в наноразмерные частицы, подтверждают возможность реализации высокой эффективности электрохимических систем и создания источников тока с рекордными удельными характеристиками.

В ОАО «ФНПЦ «НИИ прикладной химии» разработаны миниатюрные резервные источники электрического тока, представляющие собой батареи высокотемпературных гальванических элементов (ВГЭ). Они обеспечивают прямое преобразование химической энергии электродных композиций, выполненных из разнородных энергетических конденсированных систем в электрическую в режиме горения.

Для батарей ВГЭ характерны универсальность по способам задействования (электрическим, механическим, тепловым импульсами), малое время активации, простота конструкции, высокая надёжность работы независимо от пространственной ориентации и дешевизна. Они могут быть любой формы, работают при воздействии механических и иных нагрузок в температурном диапазоне $\pm 60^{\circ}\text{C}$, не требуют регламентных проверок и обслуживания в течение всего гарантийного срока не менее 20 лет, имеют самые высокие показатели по удельной мощности, их объём может быть менее 1 см^3 . Это даёт возможность управлять огневыми и электрическими сигналами (осуществлять их взаимное преобразование). Их можно использовать по прямому назначению в качестве универсальных источников электрического питания приборов и оборудования во время работы экспедиций, при ликвидации последствий катастроф и стихийных бедствий, для энергообеспечения бортовых систем и устройств различного назначения.

Системы сигнализации, блокировки и защиты на основе батарей ВГЭ способны преобразовывать механические, тепловые и другие несанкционированные воздействия в сигналы, воспринимаемые человеком: свечение сигнальных ламп, цифровых панелей, звуковые сигналы. Они могут включать или отключать соответствующее оборудование и механизмы, приводить в действие огнетушители и другие устройства. Тепловые, механические и иные датчики на их основе устанавливают в пожарно-охранные средства в качестве источников и усилителей тока.

Следует отметить, что потенциальные возможности миниатюрных резервных источников тока (батарей ВГЭ) не поддаются пока объективной оценке, так как для широкого практического применения они рекомендованы несколько лет назад. Новые пути существенного улучшения их технических характеристик будут выявлены при учёте закономерностей конкурирующих процессов тепловыделения и генерирования тока в тонких многослойных электродных композициях на основе активных модифицированных материалов (в том числе, с нанометровыми размерами частиц).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕДИ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОЙ ИЗ ПИРОФОСФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА И АНСАМБЛЯ НАНОПРОВОДОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ТЕМПЛАТНЫМ СИНТЕЗОМ

*Мырзак В.А.¹, Глоба П.Г.¹, Белевский С.С.¹, Сидельникова С.П.¹, Каздобин К.А.²,
Першина Е.Д.³, Дикусар А.И.^{1,4}*

¹Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Республика Молдова,

²Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев,
Украина,

³Таврический университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина,

⁴Приднестровский госуниверситет, им. Т.Г.Шевченко,
Тирасполь, Приднестровье, dikusar@phys.asm.md

Показано [1], что при электрохимическом темплатном синтезе в условиях импульсного электроосаждения ансамбля нанопроводов меди и висмута в матрицу из оксида алюминия с различным диаметром пор (20-200 нм) скорость электроосаждения (а также высота осажденного слоя при постоянной величине пропущенного заряда) определяется в том числе и коррозией осажденного металла в паузе. Из полученных результатов следовало, что наблюдаемый эффект обусловлен коррозией с кислородной деполяризацией, а скорость этого процесса зависела от диаметра пор, увеличиваясь с уменьшением их диаметра, что свидетельствовало о размерном эффекте скорости коррозии в рассматриваемом диапазоне размеров.

В докладе представлены результаты сравнительного анализа спектров электрохимического импеданса массивных слоев меди, электроосажденной из пирофосфатного электролита и ансамбля нанопроводов со средним диаметром 90 - 200 нм, электроосажденных из того же электролита. Приводятся также значения потенциала открытой цепи (ОСР), которые рассматривались в качестве коррозионных потенциалов для вышеуказанных материалов в пирофосфатном растворе и модельном растворе (хлоридно-сульфатный раствор), моделирующем коррозионную среду.

Показано, что если для массивной пленки электроосажденной меди потенциалы коррозии (ОСР) не зависели от размеров поверхности, то для ансамбля нанопроводов вышеуказанные потенциалы отличались от значений, полученных для массивной поверхности.

Анализ спектров электрохимического импеданса показал следующее. Массивные пленки можно представить эквивалентной схемой, включающей объемное сопротивление (сопротивление электролита), емкость, сопротивление переносу заряда (которое является индикатором скорости коррозии), и индуктивное сопротивление, обусловленное наличием адсорбированного кислорода (коррозия с кислородной деполяризацией). Пленки с ансамблем нанопроводов можно представить как содержащие бифункциональную пленку (две последовательно включенные RC- цепочки, сопротивление переносу заряда одной из которых существенно ниже, чем для объемной поверхности). Очевидно, что наблюдаемые спектры обусловлены наличием двух коррозионных процессов: материала, осажденного в порах с существенно более высокой скоростью коррозии и на поверхности мембраны со скоростью коррозии, близкой к скорости коррозии объемных образцов.

1. Globa P. G., Sidel'nikova S. P., Tsyntsaru N. I., Dikusar A. I. // *Russian J. Electrochem.* 2011. v. 47 (3), pp. 357 – 360.

Работа выполнена в рамках молдо-украинского проекта (10.820.05.14/UF), бюджетного финансирования АН Молдовы (Проект № 11.817.05.05.А), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ И АМПЛИТУДЫ ИМПУЛЬСОВ НАПРЯЖЕНИЯ НА ХАРАКТЕР АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ НИКЕЛЯ

Демьянцева Н.Г.¹, Кузьмин С.М.^{1,2}, Балмасов А.В.³

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный энергетический университет
им. В.И. Ленина, Иваново, Россия, E-mail: demyantseva@bk.ru

²Институт 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

Ранее [1] нами предложена методика исследования точности формообразования никеля в условиях импульсной электрохимической обработки. Там же доказано, что точность формообразования (на примере введенного нами коэффициента формы k) достигает максимального значения при определенной частоте следования импульсов напряжения. В настоящей работе исследуется влияние амплитуды импульсов на положение максимума введенного критерия точности формообразования. Показано, что при уменьшении амплитудного значения напряжения в импульсе величина коэффициента формы увеличивается, а максимум критерия точности смещается в сторону меньших частот (рис. 1). Так при скорости 0,29 мм/мин при амплитуде напряжения 26 В максимум коэффициента формы равен 0,9 находится в диапазоне частоты 4-8 кГц, а при амплитуде напряжения 14 В максимум коэффициента формы равен 1,8 и находится в области 3 кГц.

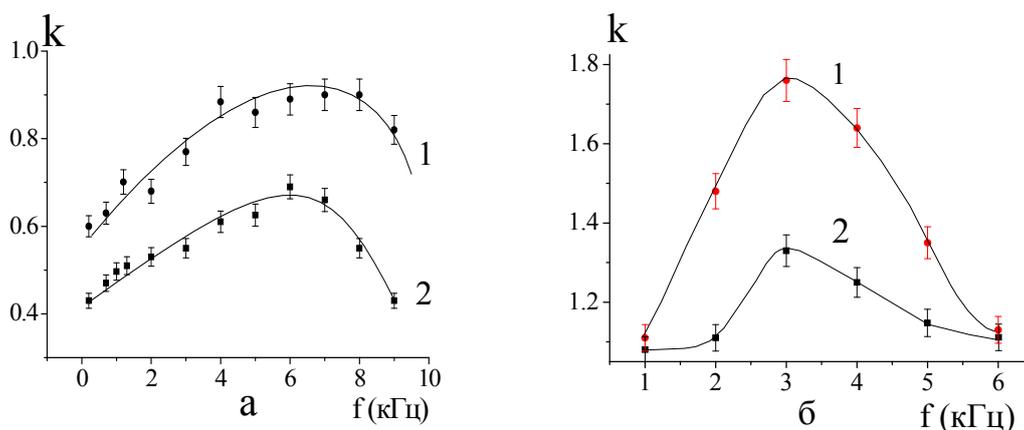


Рис. 1 Влияние частоты следования и амплитуды импульсов напряжения на величину коэффициента формы k при электрохимической размерной обработке никеля неизолированным электродом-инструментом. Параметры ЭХО: скорости электрода-инструмента 0,29 мм/мин (1) и 0,25 мм/мин (2) при амплитуде однополярных полусинусоидальных импульсов 26 В (а) и 14 В (б).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГАЗОПОГЛОЩЕНИЯ НА ПОЛОЖИТЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АБСОРБТИВНО-СТЕКЛЯННЫХ МАТРИЦ

Денисова Т.С., Бурашникова М.М., Казаринов И.А.

ФГБОУ ВПО Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Саратов, Россия, TanaDen@gmail.com

Одной из основных задач при совершенствовании герметизированных и создании герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов является направленный выбор сепарационных материалов, обеспечивающих создание единого межэлектродного пространства, позволяющего эффективно управлять газодиффузионным потоком. Целью настоящего исследования являлась оптимизация кислородного цикла в герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторах (СКА) с использованием в качестве сепараторов некоторых образцов абсорбтивно-стеклянных матриц, производимых зарубежными фирмами.

Объектами исследования являлись сепарационные материалы трех фирм производителей: «Hollingsworth» (США), «Bernard Dumas» (Франция) и «BMSK AT Nippon» (Япония).

Данные о скоростях ионизации (поглощения) кислорода на свинцовых электродах СКА с сепараторами из абсорбтивно-стеклянных матриц при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде при давлении 10 кПа представлены в таблице 1.

Таблица 1

I _{выд.} , мА	Сепараторы					
	«Hollingsworth»		«Bernard Dumas»		«BMSK AT Nippon»	
	I _{погл.} , мА	I _{погл.} /I _{выд.} , %	I _{погл.} , мА	I _{погл.} /I _{выд.} , %	I _{погл.} , мА	I _{погл.} /I _{выд.} , %
50	32	64.7	25	50.0	41	81.3
100	63	62.7	45	45.0	73	73.3
200	105	52.7	78	39.0	124	62.2
300	136	45.4	104	34.7	171	57.1
400	162	40.5	129	32.3	221	55.3
500	197	39.3	159	31.8	263	52.7
600	235	39.1	182	30.3	330	55.0
700	261	37.3	224	32.0	405	57.9
600	229	38.1	189	31.5	332	55.3
500	193	38.7	171	34.2	290	58.0
400	162	40.5	148	37.0	221	55.3
300	133	44.2	122	40.7	166	55.3
200	104	51.8	91	45.5	118	59.2
100	58	58.0	47	47.0	64	63.7
50	32	64.7	20	40.0	32	64.7

Наиболее высокая эффективность поглощения кислорода, рассчитанная как отношение тока восстановления к току выделения, наблюдалась у образца сепаратора марки BMSK AT Nippon. Ее величина составила 53-81%, что связано с его меньшей толщиной (1.07 мм). Однако этот образец обладает низкой механической прочностью. Для образца марки Hollingsworth эффективность газопоглощением составляла 38-64%. Наиболее низкой эффективностью газопоглощения обладает сепаратор марки Bernard Dumas – 30-50%.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ В СОСТАВЕ ГАЗОДИФФУЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА

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

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, Украина,
E-mail: odzhambek@ukrpost.ua

Изучение электрохимических и электрокаталитических свойств порфиринов и их комплексов с металлами является актуальным, ввиду возможности использования данных соединений не только как биологически активных веществ, но и как электрокатализаторов для химических источников тока.

В данной работе методом циклической вольтамперометрии изучено окислительно-восстановительное поведение 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (ТФП), 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирина (ТМФП), 5,10,15,20-тетра-(3,5-ди-третбутилфенил)-порфирина (ТТБ), 10,15,20-трифенил-1-оксонафто-[2,3,4-с,d]порфирина (СОТФП), 5,10,15,20-тетра-(пентафторфенил)-порфирина (ТФФП) и их комплексов с Co(II), Mn(III), Fe(III) в составе кислородного газодиффузионного электрода в щелочном растворе. Образцы катализатора получали методом адсорбции из неводных растворов лигандов и их комплексов на поверхность электропроводного носителя. Воздушные электроды были изготовлены прессованием гидрофобизированных активного и гидрозапорного слоев с токовым коллектором. Циклические I-E-кривые снимали в 7 М растворе КОН при температуре 30°C на воздухе, в интервале потенциалов $-0,4 \div 0,7$ В (электрод сравнения Hg/HgO). Электрохимическую активность электродов на основе образцов активных масс в реакциях электровосстановления и электроокисления кислорода оценивали по величине генерируемого тока в процессе испытаний при значениях потенциала $-0,4$ и $0,7$ В, соответственно. Ресурсные возможности воздушных электродов в циклах изучали в гальваностатическом режиме. Условия циклирования, которые определяли по электрохимической активности электродов при $-0,4$ и $0,7$ В, были следующие: плотность тока при разряде составляла 100 mA/cm^2 ; заряд осуществляли в импульсном режиме средней плотностью тока 20 mA/cm^2 .

Анализ результатов электрохимических исследований кислородных электродов показал, что электрокаталитическая активность порфиринов в реакции электровосстановления кислорода зависит от типа и числа заместителей в фенольном кольце тетрафенилпорфирина, а также изменения симметрии при введении карбонильной группы. В реакциях электровосстановления и электроокисления кислорода наиболее активным из порфиринов оказался 5,10,15,20-тетра-(4-метоксифенил)-порфирин (117 и 31 mA/cm^2 , соответственно). Введение металла в состав каждого из порфиринов существенно повышает каталитическую активность в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления пероксид-иона; устойчивость электродов в процессе циклирования. В зависимости от природы атома металла изменяется механизм реакции восстановления кислорода. По электрохимической активности в реакции электровосстановления кислорода исследуемые металлопорфирины составляют ряд $\text{CoTMFP} > \text{COTFP} > \text{MnTFP} > \text{COTFPFe} > \text{CoTTB}$, а для реакции электроокисления кислорода – $\text{CoTMFP} > \text{COTFPFe} > \text{MnTFP} > \text{COTFP} > \text{CoTTB}$. Наиболее высокую активность (210 и 50 mA/cm^2 , соответственно), а также устойчивость при циклировании получено для электрода на основе CoTMFP, для которого реакция протекает преимущественно по четырехэлектронному механизму.

ОСАЖДЕНИЕ КЭП С ТВЕРДОЙ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ФАЗОЙ

Ершова Т.В.¹, Юдина Т.Ф.¹, Бейлина Н.Ю.², Строгая Г.М.¹, Морокова Т.В.

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

²ОАО «НИИГрафит», Москва, Россия

Создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из актуальных направлений современной гальванотехники. Принцип получения такого рода покрытий основан на том, что вместе с металлами из электролитов-суспензий соосаждаются дисперсные частицы различных размеров и видов. Эти частицы, соосаждаемые при формировании гальванического покрытия, позволяют целенаправленно модифицировать физические и антикоррозионные свойства покрытия, существенно улучшить эксплуатационные характеристики.

В качестве дисперсной фазы КЭП существенный интерес представляют углеродные материалы. Среди них выделяются графит и его производные. Включение частиц данного материала в металлические матрицы позволяет значительно улучшить их износостойкость и коррозионную стойкость. Существенное значение имеет размер частиц дисперсной фазы. В качестве дисперсной фазы в электролиты вводят твердые частицы, размеры которых, как правило, не превышают 3-5 мкм, но в отдельных случаях составляют несколько десятков микрон.

Нами рассматривалась возможность создания КЭП на основе никелевой матрицы с включением в качестве твердой фазы углеродных порошков различной природы, исследована структура и морфология поверхности получающихся покрытий.

Из известного множества электролитов никелирования для осаждения КЭП выбрали наиболее часто применяющиеся на практике, стабильно работающие серноокислые электролиты.

В качестве твердой дисперсной фазы использовали следующие порошки: 1) активированный уголь; 2) графитированный кокс мелкого помола; 3) слоистый графит марки ГО-1; 4) коллоидный графит С-1, которые отличаются по среднему размеру частиц.

Установлено, что мелкодисперсные порошки (активированный уголь, графитированный кокс, коллоидный графит) введенные в сухом виде, плохо смачиваются раствором и для равномерного распределения частиц по объему необходимо интенсивное перемешивание. При небольших концентрациях частицы дисперсной фазы включаются в состав покрытия и полностью зарастаются никелем. При увеличении содержания твердой фазы в растворе некоторая доля твердых частиц в виде конгломератов остается не покрытой металлом. При использовании предварительной обработки смачивающей и диспергирующей добавкой частицы твердой фазы становятся гидрофильными, равномерно распределяются в объеме электролита. Дисперсные частицы включаются в состав осадка, практически полностью затягиваясь никелем.

Частицы графита ГО-1 крупнее изначально и имеют больший вес. Они включаются в покрытие в небольшом количестве. Количество высокодисперсных коллоидного графита и графитированного кокса в покрытии заметно больше.

С изменением структуры покрытий меняются и их физико - механические характеристики.

С увеличением концентрации твердой фазы шероховатость КЭП возрастает. От природы дисперсной фазы зависит и пористость покрытий.

При толщине 6 мкм наименьшая пористость – 2 поры/см² наблюдалась в покрытиях, содержащих размолотый в вибромельнице графитированный кокс.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ–ЖЕЛЕЗО ИЗ СУЛЬФАТНО-ОКСАЛАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Зайцева А.С., Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.

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

Вследствие высокой катодной поляризации и незначительного перенапряжения водорода процессы электролитического осаждения никеля и железа весьма чувствительны даже к небольшим изменениям кислотности. Чтобы предупредить резкие колебания концентрации ионов водорода, в соответствующие электролиты обычно вводят соединения, образующие буферные системы. Низкая растворимость гидроксидов металлов подгруппы железа существенно ограничивает область допустимых значений рН электроосаждения и вынуждает использовать кислые электролиты, обладающие низкой рассеивающей способностью и выходом по току. Перспективным способом увеличения рабочего интервала рН может служить введение в электролит оксалата аммония, способного образовывать с ионами Ni^{2+} и Fe^{2+} устойчивые оксалатные и аммиачные комплексы, препятствующие выпадению соответствующих гидроксидов. Кроме того, образование оксалатных комплексов железа(II) способствует стабилизации степени окисления металла, препятствуя образованию в электролите ионов Fe^{3+} и предотвращая ухудшение качества получаемого гальванического покрытия. Немаловажными достоинствами этого соединения являются также дешевизна и возможность разложения оксалатных комплексов в сточных водах.

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения никеля, железа и их сплавов из сульфатных и сульфатно-оксалатных электролитов. Начальная концентрация $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ варьировалась от 10 до 280 г/л, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 20 г/л, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ – от 0 до 150 г/л, $V(OH)_3$ – от 20 до 45 г/л, $NaCl$ – от 0 до 20 г/л. Для снижения внутренних напряжений в получаемых гальванических осадках в электролиты вводили добавку сахарина (0.3 г/л). Покрытия сплавами осаждали при катодной плотности тока 1-5 А/дм², температуре 20-60 °С. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом режиме. Электролиты сравнивались по следующим показателям: выход по току, величина поляризации, рассеивающая способность. Полученные покрытия оценивались по внешнему виду, твердости, шероховатости, процентному содержанию компонентов, которое определялось методом атомно-абсорбционного анализа (содержание железа в сплаве составляло от 0 до 64.2%). Методом деформации гибкого катода были получены данные об изменении внутренних напряжений.

Существенным недостатком простых электролитов для получения сплава никель-железо является высокое внутреннее напряжение полученных осадков. Покрытия из таких электролитов растрескиваются и отслаиваются. При исследовании поляризационных кривых установлено, что наибольшей поляризацией обладают растворы комплексных электролитов. Покрытия из комплексных электролитов, в отличие от покрытий, полученных из простых электролитов, не растрескиваются, получают мелкокristаллическими и равномерными, имеют хорошее сцепление с основой.

Работа выполнена в рамках НИИ ТуК ИГХТУ.

ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ВОДОРОДОМ

Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
E-mail: zvygincevaav@mail.ru, shalimov-yn@mail.ru

В работах, связанных с изучением механизмов взаимодействия водорода со структурой металла установлено, что количество растворенного водорода прямо пропорционально числу дефектов в единице объема образца, плотности поляризующего тока и концентрации ионов гидроксония в растворе электролита.

$$V_{H_2} \equiv C_d \cdot [H_3O^+] \cdot i_k,$$

где C_d - концентрация дефектов в единице объема структуры металла; $[H_3O^+]$ – концентрация катионов гидроксония в электролите; i_k – катодная плотность тока.

Из зависимости следует, что амплитуда пика внутреннего трения зависит в сильной степени от всех входящих в выражение величин. Однако, как показали результаты эксперимента в большей мере на содержание растворенного водорода, оказывает влияние концентрации дефектов в структуре металла. По всей вероятности это связано с тем, что не каждое взаимодействие иона водорода с металлом может привести к образованию гидрида. Такая вероятность будет максимальна для систем с наибольшим потенциалом взаимодействия. С другой стороны, это можно объяснить тем, что образование гидрида металла наиболее предпочтительно для случая, когда водород находится в атомарном состоянии. Поскольку время дезинтеграции атомов водорода имеет малые значения, то дефекты металла с наиболее высоким потенциалом будут более вероятны для образования гидридов. Известно, что амплитуда пика внутреннего трения прямо пропорционально, связана с количеством включаемого водорода в электрохимическую систему. Положение пика внутреннего трения на температурной оси определяет температурный интервал начала и окончания диффузионного процесса атомов водорода в структуру металла. Анализируя известное уравнение для простого релаксационного процесса:

$$\Delta (1/T)_{расч.} = K / \Delta H = K / \Delta H \cdot \ln (2 + \sqrt{3} / 2 - \sqrt{3}),$$

где k - постоянная Больцмана; ΔH – энергия активации, кДж/моль; $(2 + \sqrt{3} / 2 - \sqrt{3})$ - эмпирические выражения для расчета крутизны пика.

Можно сказать, что отклонение экспериментального значения от расчетного значения полуширины пика по данной формуле для ряда металлов (хром, никель) лежит в пределах допустимой ошибки. Это обусловлено, очевидно, отклонением температуры в момент измерения от ее реального значения. Как показали результаты исследования, форма пика имеет различную крутизну наклона в зависимости: $Q^{-1} = f(T)$, где T – температура для системы увеличивается пропорционально скважности при постоянной мощности, вводимую в электрохимическую систему. Данное явление можно связать с изменением механизма релаксации в начальном интервале температур и в конечном интервале температур при экстракции водорода из металла.

Таким образом, анализируя характер пиков для различных типов металлических структур можно сделать вывод, о том, что форма пика определяет не только характер релаксационных процессов, но зависит от наличия компонентов в металлах и сплавах, влияющих на процессы диффузии водорода в структурах металла. Включение в электрохимические системы примесей неметаллов формирует структуры с наибольшим числом дефектов в единице объема металла, что определяет их дальнейшее применения для аккумулялирования водорода.

ВЛИЯНИЕ ИНДИЯ НА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Звягинцева А.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Целью данной работы является продолжение изучения влияния режимов электрохимического осаждения на структуру и морфологию покрытий Ni - In. Ранее в работе [1] исследована структура и морфология электрохимических систем Ni-In в зависимости от плотности катодного тока и содержания $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ в электролите. Показано, 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. %. Содержание компонентов в системе Ni-In определялось рентгено-флюоресцентным методом. Проведен анализ структуры покрытий на атомном уровне с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47. Установлено, максимальный размер зерна электролитического никеля в отсутствие индия составляет 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. Топология поверхности полученных пленок сильно развита.

Для исследования фазового состава образцов использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН – 2.0. Система индий – никель является достаточно сложной, в ней обнаружено наличие промежуточных фаз γ , β , ε , δ , δ' и η . Стабильные при низких температурах γ -, β -, ε -, δ' - и η -фазы системы являются твердыми растворами на основе химических соединений Ni_3In (39,46%In), Ni_2In (49.39%In), NiIn (66.16%In), Ni_2In_3 (74.57%In), Ni_3In_7 (82.02%In). Исследование фазового состава проводили систем никель-индий, полученных электрохимическим методом, проводили в зависимости от содержания индия в электролите. Результаты исследования представлены в таблице.

Зависимость фазового состава электрохимических никель - индиевых систем от содержания индия

Содержание $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ в электролите	Ni	InNi ₂	InNi ₃	In ₃ Ni ₂	In ₂₇ Ni ₁₀	In	InNi
2 г/л	+	+	+	+	+	-	-
4 г/л	+	+	+	+	+	+	-
8 г/л	+	+	+	+	+	+	+
12 г/л	-	+	+	+	+	+	+

При исследовании фазового состава электрохимических систем никель-индий от содержания индия нами был обнаружен интересный результат. При содержании в электролите $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ в количестве менее 2 г/л на катоде осаждается никель, присутствие чистого индия и его соединений с никелем не отмечено. С увеличением содержания сульфата индия (III) в растворе до 2 г/л и выше на катоде осаждается чистый никель и интерметаллиды: InNi_2 , InNi_3 , In_3Ni_2 , $\eta\text{-In}_{27}\text{Ni}_{10}$. Однако, в диаграммах равновесного состояния данная фаза $\eta - \text{In}_{27}\text{Ni}_{10}$ отсутствует. По-видимому, наличие данной фазы зависит от способа получения системы In-Ni или она является неравновесной.

1. Звягинцева А.В. Структурно-морфологические особенности формирования электрохимических систем $\text{Ni}_i\text{-I}_n$ / V Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро– и наноструктур». Харьков. 2011. Тезисы докладов. Т.1. С. 36-40.

ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАРГАНЦА И УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Земскова Л.А.¹, Войт А.В.¹, Баринов Н.Н.², Кайдалова Т.А.¹

¹Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

²Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
zemskova@ich.dvo.ru

Композит на основе оксида марганца и биополимера хитозана, осажденных на углеродное волокно (УВ), $MnO_2/CHIT/УВ$ является примером органо-неорганических гибридных материалов. Такой тип новых бионаноконкомпозитов представляет интерес как многофункциональный материал, в котором комбинирование свойств от биополимера и неорганической составляющей привлекательно с точки зрения появления новых электрических, магнитных и других свойств. В качестве неорганической компоненты наиболее интересны в таких материалах слоистые и смешанные оксиды переходных металлов. В слоистые оксиды металлов могут быть внедрены между слоями молекулы-«гости», что весьма интересно для разработки новых катализаторов, электродных материалов, создания селективных сорбентов и сенсоров. Слоистый оксид марганца – бернессит, в котором двумерная слоистая структура построена из соединенных по ребру октаэдров с катионами и молекулами воды между слоями, является зачастую прекурсором для создания новых сорбентов и электродных материалов. Композит $MnO_2/CHIT/УВ$ был получен путем электроосаждения гибридной пленки оксида марганца и хитозана на поверхность УВ, выступающего в качестве катода, из раствора, содержащего $MnCl_2$, NH_4Cl и хитозан с одновременным окислением марганца кислородом воздуха. Предполагается, что хитозан, обладающий рН-зависимой растворимостью, выступает в роли агента, ограничивающего рост частиц оксида, и связующего, улучшающего адгезию частиц оксида к поверхности волокна.

Морфология поверхности композита $MnO_2/CHIT/УВ$ была охарактеризована методом СЭМ (рис. 1).

Характерно, что осаждение частиц хитозана и MnO_2 происходит на внешней поверхности волокна. Размер частиц оксида, включенного в пленку полимера, около 100 нм. Изменение углеродного волокна в результате модификации оценено с использованием электрохимического метода – циклической вольтамперометрии (ЦВА). Для полученного композита (1) наблюдается расширение электрохимического «окна» в анодную область до +1.7 В по сравнению с волокном, модифицированным оксидом марганца (2) или хитозаном (3) осаждением в катодной области (рис. 2).

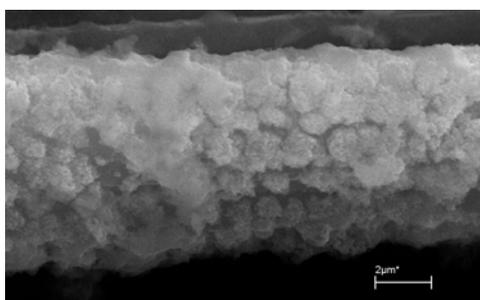


Рис.1. СЭМ-изображение поверхности композита $MnO_2/CHIT/УВ$

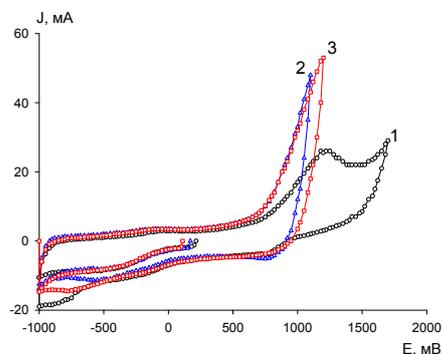


Рис.2. Вольтамперные кривые полученных композитов

Полученный композит может представлять интерес в качестве электродного материала, селективного сорбента и материала для изготовления сенсора.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА НА ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Зерина Т.А., Луковцев В.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия, E-mail: zerina.2006@mail.ru

Ранее нами показана принципиальная возможность получения пленок полиакрилонитрила (ПАН), обладающего диэлектрическими свойствами, электрополимеризацией акрилонитрила (АКН) в присутствии следов воды (~ 0,1 % масс.) и определены некоторые параметры ведения синтеза ПАН [1]. В настоящей публикации мы сообщаем результаты, полученные в ходе изучения влияния природы растворителя на образование пленок ПАН при электрополимеризации АКН.

Процесс вели методом циклической вольт-амперометрии (ЦВА) на железном электроде (содержание Fe – 99,82 % масс.) в апротонном растворителе - ацетонитриле (АН), диметилсульфоксиде (ДМСО), диметилформамиде (ДМФ), пропиленкарбонате (ПК), в присутствии тетрабутиламмония перхлората в качестве электролита. Данные о некоторых физико-химических свойствах вышеперечисленных растворителей приведены в таблице.

Таблица.

Влияние природы растворителя на рост защитной пленки ПАН на Fe.

Растворитель	Донорное число, ДЧ, [2]	Акцепторное число, АЧ, [2]	Диэлектрическая проницаемость, ϵ , (20 ⁰), [2]	Вязкость, η (20 ⁰), Па·с, [3]	$\Delta=(I_1-I_{10})/I_1$
АН	14,1	18,9	36,0	$0,35 \cdot 10^{-3}$	0,83
ДМСО	29,8	19,3	46,7	$2,473 \cdot 10^3$	0,60
ДМФ	16,6	16,0	36,7	$0,80 \cdot 10^{-3}$ (25 ⁰)	0,82
ПК	15,1	18,3	65,0	$0,46 \cdot 10^{-3}$	0,00

О блокировке поверхности пленкой ПАН судили по величине относительного изменения максимального тока в области потенциалов $E=-1,8 \div -2,0$ В (отн. Ag/AgCl) в ходе синтеза $\Delta=(I_1-I_{10})/I_1$, где I_1 - величина тока, измеренная при снятии 1-й ЦВА-кривой, I_{10} – величина тока, измеренная при снятии 10-й ЦВА-кривой.

Анализ представленных в таблице данных обнаруживает корреляцию роста формирования пленки ПАН и диэлектрической проницаемости растворителя ϵ , используемого в процессе. Так, Δ снижается при замене растворителя с меньшим значением ϵ на растворитель с большим ϵ , а в ПК ($\epsilon = 65$) полимер практически не синтезируется. Выявленная корреляция может свидетельствовать о затруднениях, сопровождающих адсорбцию молекул мономера из сильнополярных растворителей как стадию синтеза ПАН, предшествующую переносу электрона с электрода на хемосорбированную органическую частицу [4].

1. Zerina T.A., Lukovtsev V.P., Zolotarevsky V.I. / 9th International Frumkin Symposium. Abst. Moscow. 2010. P.194.

2. Шмид Р., Сапунов Н. Неформальная кинетика. М.: Мир. 1985. С.182.

3. Химическая энциклопедия: В 5 т. М: Сов. энцикл. – Большая Российская энцикл., 1988 - 1998. Т.1. 2. 4.

4. Crispin X., Lazzaroni R., Crispin A., Geskin V.M., Bredas J. L., Salaneck W.R. // J. Electron Spectroscopy and Relat. Phen. 2001. V. 121. P. 57.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ БАРИЯ НА СВОЙСТВА КОРРОЗИОННОГО СЛОЯ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Зотова И.В., Иванов И.В., Бурашникова М.М., Казаринов И.А.

ФГ БОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»,
Саратов, Россия, 88zotovairina91@mail.ru

Основной тенденцией развития свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА) является переход к технологии их герметичного исполнения. Анализ литературных данных показал, что наиболее перспективной альтернативой сурьмяных сплавов являются свинцово-кальциево-оловянные сплавы. В работе [1] было показано, что введение бария в количестве 0.015 масс.% к сплавам PbSnCa существенно улучшает физико-механические свойства и поддерживает их на стабильном уровне, поскольку предотвращает ускоренное старение [2], увеличивая коррозионную стойкость сплавов.

Нашей целью было изучить влияния добавки бария на свойства контактного коррозионного слоя (ККС) сформированного на свинцово-кальциево-оловянных сплавах с различным содержанием бария методом импедансной спектроскопии.

В качестве объектов исследования были использованы PbSnCa сплавы с добавкой бария: Pb–1.0 масс.% Sn–0.06 масс.% Ca–0.015 масс.% Al– x масс.% Ba (где $x = 0, 0.015, 0.03, 0.06$).

Измерения электрохимического импеданса проводились с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N. Перед каждым импедансным измерением на поверхности исследуемых электродов проводилось формирование ККС при различных потенциалах в течение 1 часа после предварительного циклирования (5.5 циклов) в области от -1.0 В до потенциала, при котором наращивалась пленка (1.3, 1.7, 2.05 В, (отн. н.в.э.)). После чего при этих потенциалах снимались импедансные спектры, в области частот от 100 кГц до 1 МГц с амплитудой напряжения 10 мВ. Все измерения проводились при комнатной температуре. Для обработки импедансных спектров использовались эквивалентные схемы предложенные ранее в работе [3].

Пассивирующую пленку, образующуюся на электроде в растворах серной кислоты при потенциалах 1.3 и 1.7 В можно представить как двухслойную, состоящую из сульфата свинца (внешний слой, $R1$) и оксида свинца (II) (внутренний слой, $R2$): Pb|PbO|PbSO₄. При потенциале 1.3 В, соответствующем глубоко разряженному состоянию СКА, общий импеданс системы для PbSnCaBa сплавов несколько меньше чем для PbSnCa сплава. При более положительном потенциале 1.7 В добавка бария приводит к увеличению сопротивления как внутреннего, так и внешнего слоя пленки по сравнению с PbSnCa сплавом. В случае анодного окисления при потенциале 2.05 В пленка, формирующаяся на поверхности электродов однослойна, компактна и состоит из хорошопроводящих оксидов свинца. Сопротивление анодных пленок (R) для бариевых сплавов, формирующихся в этих условиях, имеют большее значение, чем для PbSnCa сплава.

Таким образом, добавка бария в количестве 0.015, 0.03, 0.06 масс.% не оказывает существенного влияния на сопротивление ККС сформированного на поверхности PbSnCaBa сплавов.

1. Иноземцева Е.В., Бурашникова М.М., Казаринов И.А. // Электрохимическая энергетика. 2007. Т. 7. №4. С. 196-199.
2. Jullian E., Albert L., Caillerie J.L. // J. Power Sources. 2003. Vol. 116. P. 185-192.
3. Burashnikova M.M., Kazarinov I.A., Zotova I.V. // J. Power Sources. 2012. Vol. 207. P. 19-29.

РОЛЬ СОПУТСТВУЮЩИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ФОРМИРОВАНИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Ившин Я.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия, E-mail: ivshin@kstu.ru

При осаждении гальванических покрытий основной катодной реакцией является восстановление ионов металла, однако часто при поляризации электрода на нем протекают две или несколько реакций. В большинстве случаев это реакции восстановления доноров протонов из молекул воды или окисление металла основы при осаждении покрытия на более электрохимически активную основу. На электродах могут протекать и другие побочные реакции, это происходит потому, что в электролите находится несколько ингредиентов (ионы или молекулы), способных при данном потенциале электрода претерпевать электрохимические превращения.

Вследствие протекания электрохимических процессов на электроде, в электролите могут происходить и химические реакции, например, изменение лигандного состава комплексов металла, вплоть до образования нерастворимых гидроксисоединений, которые включаются в состав гальванопокрытий. Некоторые реакции протекают параллельно, независимо друг от друга, тогда просто уменьшается выход по току основной реакции, при этом кинетика каждой из параллельных реакций не должна зависеть от других электрохимических реакций.

При осаждении металлов на более электрохимически активную основу имеет место сопутствующая реакция окисления металла основы. При этом ионы осаждаемого металла выступают в роли окислителя для более электрохимически активного металла основы. Протекание сопутствующей реакции окисления металла основы полностью зависит от основной катодной реакции восстановления ионов осаждаемого металла имеет место их полное сопряжение.

Ввиду многостадийности и сложности процесса электроосаждения металла, сопутствующие реакции влияют на свойства гальванического покрытия. Основная катодная реакция восстановления ионов металла и все сопутствующие реакции в той или иной степени влияют друг на друга. Сопутствующие реакции влияют на качество гальванопокрытий, поскольку ими сопровождается большинство процессов в гальванотехнике. Напротив, идеальные случаи формирования осадков в отсутствие сопутствующих реакций крайне редки, и имеют место в концентрированных электролитах при относительно невысоких плотностях тока на не чужеродной основе для весьма ограниченного круга металлов, например, при электрорафинировании меди.

Сопутствующие реакции могут быть благоприятными, например, обеспечивать включение оксидов в осадок при формировании черных покрытий. Они могут являться поставщиками электронов при получении покрытий химическим либо контактным способами. В ряде случаев они нежелательны, т.к. снижают сцепление покрытий с основой в результате контактного обмена, нарушают состав и баланс ванны, приводят к появлению в осадке нежелательных включений.

Таким образом, сопутствующие реакции в большом количестве случаев определяют свойства гальванических покрытий, поскольку они сопровождают большинство процессов в гальванотехнике. Единый подход к учету роли сопутствующих реакций может способствовать повышению качества покрытий и разработке электролитов для получения новых функциональных гальванопокрытий.

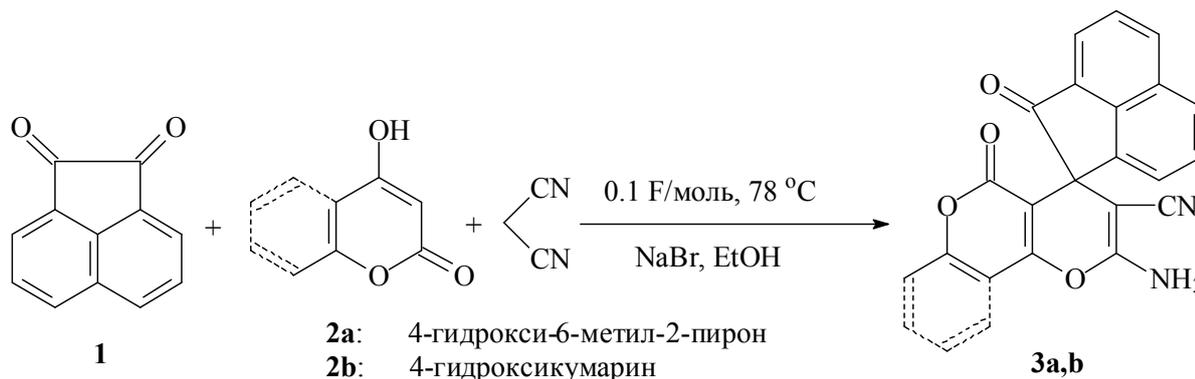
ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ В МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОМ СИНТЕЗЕ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕНАФТИЛЕН-1,4'-ПИРАНО[4,3-*b*]ПИРАНОВ И 1,4'-ПИРАНО[3,2-*c*]ХРОМЕНОВ

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
ilov@ioc.ac.ru

Производные 2-амино-4*H*-пирана обладают широким спектром биологической активности [1]. Недавно нами была реализована мультикомпонентная конденсация изатиннов, циклических 1,3-дикетонов и малонитрила под действием каталитических количеств электрогенерированного основания с образованием спироциклических производных 2-амино-4*H*-пирана [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 **1**, циклических 1,3-кетозифиров **2a,b** и малонитрила в спиртах в бездиафрагменной ячейке в присутствии электролита NaBr приводит к замещенным спироциклическим 2'-амино-аценафтилен-1,4'-пирано[4,3-*b*]пиранам и 2'-аминоаценафтилен-1,4'-пирано[3,2-*c*]хроменам **3a,b** с выходом по веществу 85–95% и выходом по току 850-950%, при этом время реакции составляет 15-30 минут:



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

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

- (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.
- 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.

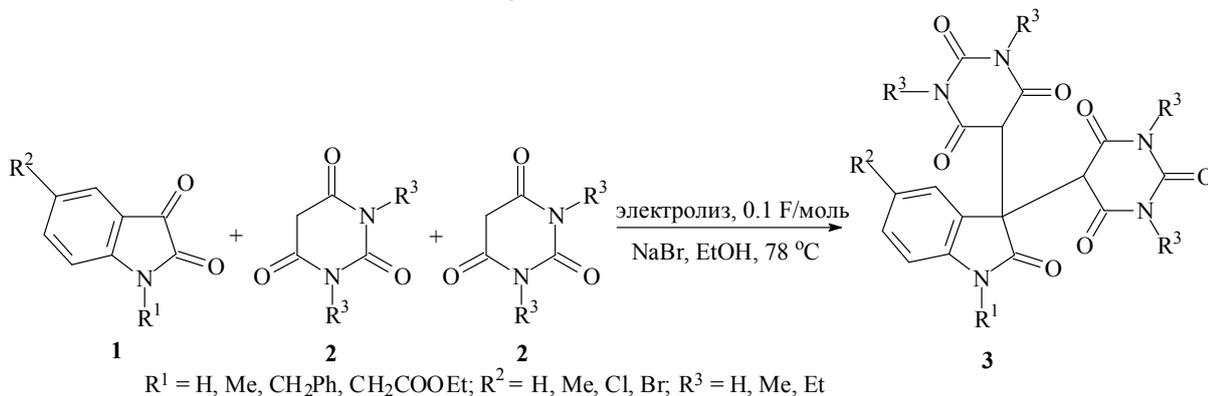
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ БАРБИТУРОВЫХ КИСЛОТ К ИЗАТИНАМ: СИНТЕЗ БИС(БАРБИТУРАТОВ) ОКСИНДОЛА

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия
ilov@ioc.ac.ru

Производные барбитуровой кислоты являются известным классом лекарственных средств широкого спектра действия [1]. Изатин (1*H*-индол-2,3-дион) и его производные также достаточно широко применяются в медицинской химии [2]. Модификация биологически активных индольных фрагментов фармакологически активными фрагментами барбитуровых кислот представляет значительный интерес. Недавно была обнаружена противораковая активность у двух бис(барбитуратов) оксиндола: 5,5'-(2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-индол-3,3-диил)бис(пиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионов) [3].

Мы установили [4], что электрохимически инициированная трансформация изатинов **1** и барбитуровых кислот **2** в замещенные 5,5'-(2-оксо-2,3-дигидро-1*H*-индол-3,3-диил)бис(пиримидин-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-трионы) **3** эффективно протекает при их совместном электролизе в бездиафрагменном электролизере. В оптимальных условиях (этанол, 78 °С) электролиз изатинов **1** и барбитуровых кислот **2** приводит к бис-(барбитуратам) оксиндола **3** с выходом 89-95% и выходом по току 890-950% за 30 мин.



Роль электрического тока заключается в генерации на катоде каталитических количеств алкоголя-анионов, под действием которых образуется анион барбитуровой кислоты. Последующий процесс, протекающий в растворе, представляет собой типичную каскадную реакцию Кневенагеля-Михаэля.

Преимуществами разработанного метода синтеза перспективных с точки зрения медицинской химии бис(барбитуратов) оксиндола являются использование каталитического количества электричества, короткое время реакции, простота проведения процесса и его привлекательность с точки зрения «зеленой химии».

1. L.L. Brunton, J.S. Lazo, K.L. Parker // Goodman & Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics, 11th Edition, The McGraw-Hill Companies, Inc., 2006.
2. S.N. Pandeya, S. Smitha, M. Jyoti, S.K. Sridhar. // Acta Pharm. 2005, **55**, 27-46.
3. L.R. Morgan, B.S. Jursic, C.L. Hooper, D.M. Neumann, K. Thangaraj, B. LeBlanc. // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2002, **12**, 3407-3411.
4. M.N. Elinson, V.M. Merkulova, A.I. Ilovaisky, F. Barba, B. Batanero. // Electrochim. Acta, 2011, **56**, 8219-8223.

КИНЕТИКА АНОДНОГО ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОРАЗВИТОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ Au- И Pd-СОДЕРЖАЩИХ ГОМОГЕННЫХ СПЛАВОВ С СЕРЕБРОМ И МЕДЬЮ

Козадеров О.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
ok@chem.vsu.ru

Анодное селективное растворение электроотрицательного компонента А из гомогенного сплава металлической системы А-В является перспективным методом направленного анодного синтеза нанопористых каталитически активных электродных материалов. Избирательное вытравливание более активного металла при превышении определенного критического потенциала приводит к резкому росту вакансионной дефектности поверхностного слоя растворяющегося сплава, вследствие чего электроположительный компонент В переходит в метастабильное, неравновесное, энергонасыщенное состояние. При достижении критической концентрации дефектов становится возможной его необратимая рекристаллизация в собственную фазу с одновременной коалесценцией вакансий и формированием пористой структуры, пронизанной сетью трещин, каналов и питтингов.

Целью работы является изучение кинетики рекристаллизации золота и палладия при анодном закритическом селективном растворении сплавов систем Cu-Au, Ag-Au и Ag-Pd в кислых нитратных или сульфатных растворах.

Анодное растворение Au- и Pd-содержащих сплавов, построенных на основе серебра или меди, характеризуется обогащением поверхностного слоя электроположительным компонентом и резким ростом тока в области критических потенциалов, отвечающих началу морфологического развития электродной поверхности, что подтверждается результатами сканирующей зондовой микроскопии.

Хроноамперограммы сплавов частично линейризуются в логарифмических координатах, что позволило выделить транзиент парциального тока рекристаллизации по разности общего анодного и парциального тока нестационарной диффузии электроотрицательного компонента. Найдено, что рост 3D-зародыша золота и палладия контролируется поверхностной диффузией ад-атомов Au или Pd, образующихся в результате мгновенной активации центров гетерогенной нуклеации. С ростом превышения потенциала над критическим, при переходе от Pd- к Au-содержащим системам, и тем более от Ag,Au- к Cu,Au-сплавам скорость нуклеационного процесса увеличивается. Видимо, ускорение растворения серебра или меди способствует увеличению дефектности и быстрому накоплению ад-атомов Au или Pd. Критическая дефектность достигается в Cu,Au-сплавах раньше, видимо, из-за более значительных напряжений, связанных с большим различием атомных радиусов компонентов. Переход от Pd к Au, в свою очередь, вызывает рост поверхностно-диффузионной подвижности ад-атомов более благородного металла и ускоряет его фазовую перегруппировку. Добавление в раствор органических кислот и легирование сплава, напротив, снижают скорость твердофазной нуклеации. Адсорбция ПАВ на активных центрах поверхности, видимо, способствует снижению подвижности ад-атомов золота и (или) концентрации потенциальных центров зародышеобразования. Легирующий компонент, в свою очередь, при потенциалах растворения серебра окисляется, образуя оксиды, которые, скорее всего, и играют роль «стопоров» в процессе рекристаллизации.

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ НА КОМПАКТНОМ И АНОДНО-МОДИФИЦИРОВАННОМ ПАЛЛАДИИ В КИСЛОМ СУЛЬФАТНОМ РАСТВОРЕ

Козадеров О.А., Иконникова Е.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
ok@chem.vsu.ru

Анодное окисление муравьиной кислоты на платине осложнено формированием стабильных интермедиатов, в том числе, адсорбированных молекул СО, которые блокируют поверхность электрода и ингибируют процесс. Отравление палладия молекулами СО, образующимися в ходе дегидратации муравьиной кислоты, напротив, весьма замедлено. В этом преимущество Pd как материала анода-катализатора в топливных элементах, построенных на использовании муравьиной кислоты в качестве восстановителя. Селективное растворение гомогенного Pd-содержащего сплава, в результате которого формируется высокоразвитый поверхностный слой, существенно обогащенный палладием, является перспективным способом направленного анодного синтеза электрокаталитически активных материалов. Действительно, рост общей реакционной поверхности сплава в ходе морфологического развития наряду с вероятной интенсификацией процесса на структурно-разупорядоченном электроде обеспечивает сочетание экстенсивного и интенсивного подходов к увеличению его каталитической активности.

Задачи работы - установление природы кинетических ограничений анодного окисления НСООН на палладии и выявление роли предварительного развития поверхности в скорости электроокисления НСООН на сплаве Ag₉₂Pd₈. Экспериментальные исследования проводили в деаэрированном водном растворе муравьиной кислоты на фоне серной кислоты на компактном палладиевом и сплавном Ag₉₂Pd-электроде, предварительно подвергнутом селективному вытравливанию серебра. Степень развития поверхности сплава оценивали по соотношению начальных катодных токов восстановления ионов серебра, фиксируемых к одному и тому же моменту времени на исходном и модифицированном электродах.

Анализ циклических вольтамперограмм свидетельствует о том, что процесс электроокисления на палладии протекает преимущественно по так называемому прямому пути, с образованием короткоживущего интермедиата – адсорбированного формиата. Зависимость тока в максимуме $i_{\text{макс}}$ от квадратного корня из скорости развертки $v^{1/2}$ линейна и экстраполируется в начало координат, что свидетельствует о наличии диффузионных ограничений анодного процесса, который, однако, обратимым не является: потенциал максимума $E_{\text{макс}}$ заметно облагораживается при увеличении v . Регрессионный анализ хроноамперограмм с применением уравнений смешанной электрохимически-диффузионной кинетики позволил определить сугубо кинетические токи анодного окисления, не осложненные диффузией. Скорость электроокисления НСООН на анодно-модифицированном сплаве резко повышается в сравнении с компактным палладием. Эффект вызван как увеличением площади поверхности электрода, так и повышением каталитической активности поверхностного слоя модифицированного сплава в результате его структурно-морфологического разупорядочивания.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ H₂S И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ РЕДОКС-МЕДИАТОРА

Колдаева Ю.Ю., Летичевская Н.Н., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
berberova@astu.org

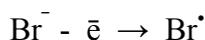
В последнее время важное значение для проведения органического электросинтеза в мягких условиях приобрело применение редокс-медиаторов. Данные методы получения органических производных являются более эффективными и экологичными по сравнению с традиционными.

Электрохимические реакции H₂S в присутствии редокс-медиатора Br⁻/Br[•] позволяют осуществлять превращения реагента с участием органических соединений при более низком окислительном потенциале. Непосредственный перенос электрона от молекулы H₂S на поверхность анода происходит при потенциале окисления E_{па} = 1,6 В в CH₃CN отн. Ag/AgCl (в нас. KCl). В случае применения редокс-медиатора Br⁻/Br[•] снижение анодного перенапряжения при окислении H₂S составляет ΔE = 0,9 В.

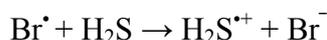
Процесс непрямого электрохимического окисления H₂S в реакциях с гексен-1, бензолом, толуолом и пиридином характеризуется более высокими значениями скорости, селективности и выхода тиопроизводных исходных субстратов.

Общий механизм промотирования медиатором (NBu₄Br) процесса анодного окисления H₂S при взаимодействии с органическими соединениями (RH) включает следующие стадии:

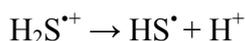
1. Электрогенерирование активной формы медиатора и образование радикального интермедиата:



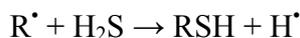
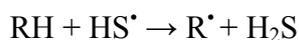
2. Генерирование тиильного радикала из молекулы сероводорода:



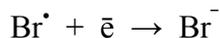
3. Фрагментация нестабильного катион-радикала сероводорода:



4. Тиолирование органического субстрата с участием образующихся тиильных радикалов:



5. Регенерирование медиатора на катоде:



Электролиз смеси H₂S и RH с участием медиатора NH₄Br проводили в ходе процесса "in-cell", при котором окисление реагента осуществляли в одну стадию непосредственно в электролизере. В результате проведенных реакций был получен спектр различных органических производных серы, в присутствии каталитических количеств редокс-медиатора при комнатной температуре.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00513), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (ГК № 16.740.11.0441)

КАТОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МЕТАЛЛПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ ПЛАТИНА/ПОЛИМЕТИЛОЛАКРИЛАМИД И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Колзунова Л.Г.^{1,2}, Щитовская Е.В.^{1,2}, Григорьева Е.Д.^{1,2}

¹Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
kolzunova@ich.dvo.ru

В последние годы большое внимание исследователей и практиков привлекают композиционные материалы на основе различных полимеров с включением наноразмерных частиц благородных металлов. Методы получения таких композитов разнообразны. В настоящей работе изучалась возможность одностадийного электрохимического формирования методом электро(со)полимеризации композитов на основе акриламида, его производных и формальдегида с включением наноразмерных частиц платины.

Было установлено, что включение платины в структуру полимерной матрицы требует введения в композицию хитозана. Известно, что хитозан способен образовывать интерполимерные комплексы за счет амидных групп. Он растворим в кислотах, но переходит в щелочной среде в нерастворимое состояние. Щелочная среда, создающаяся в прикатодном слое при электролизе водных растворов за счет разложения воды, может приводить к формированию полимерных материалов сложного фазового состава и строения, придавать материалу новые свойства, улучшать характеристики получаемых пленок.

Установлено, что увеличение содержания хитозана в электролите ($ZnCl_2$ -хитозан) снижает скорость осаждения цинка, не изменяя потенциал его восстановления, что может указывать на способность исследуемых веществ к комплексообразованию. Исследовано влияние хитозана на электро(со)полимеризацию акриловых мономеров и формальдегида. Определены вольтамперные характеристики компонентов электролита ($ZnCl_2$ -хитозан; акриловые мономеры (акриламид, N,N' -метиленабисакриламид)- $ZnCl_2$ -хитозан- H_2PtCl_6). Установлено, что повышение содержания хитозана при постоянстве концентрации остальных компонентов (смесь мономеров, формальдегид, $ZnCl_2$, хитозан) приводит к снижению электропроводности сформированных полимерных пленок (электропроводность оценивали по остаточному току электрополимеризации). Тогда как добавление в композицию $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ позволяет получать электропроводящие пленки, что обусловлено высокой электропроводимостью как самой $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, так и электровосстановленных наночастиц платины в композите.

С помощью импедансных измерений в условиях потенциостатического электролиза получены сведения об особенностях распространения полимерного осадка по поверхности катода (нержавеющая сталь) в процессе электрополимеризации. Установлен характер изменения емкости и сопротивления электрода в процессе его модификации полимером и рассчитаны значения этих характеристик. Для полимеров, содержащих платину, сопротивление возрастает в начальный момент электролиза вследствие включения частиц платины в полимер, и через 50-100 с практически не меняется. Максимум емкости наблюдается в начальный момент электрополимеризации вследствие наибольшей адсорбции на электроде акриламида и цинк-мономерного комплекса. Введение в композицию добавки хитозана приводит к возрастанию емкости в процессе восстановления цинка и платины на катоде.

ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В УСЛОВИЯХ КОНКУРИРУЮЩЕГО ПЕРЕНОСА ОДНО- И ДВУХЗАРЯДНЫХ ПРОТИВОИОНОВ

Родзик И.Г.,² Колзунова Л.Г.^{1,2}

¹Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
kolzunova@ich.dvo.ru

Ионообменные мембраны, избирательно проницаемые для определенных видов ионов, используются в электродиализных процессах для синтеза, разделения и очистки неорганических и органических веществ. Такие мембраны могут быть получены модификацией поверхностно-активными веществами готовых коммерческих ионообменных мембран.

Ранее нами было показано, что перспективным модификатором является хитозан, содержащий гидроксильные и первичные аминогруппы. Для получения более плотных пленок на поверхности сульфокатионитовой мембраны МК-40 осуществляли поперечное сшивание хитозана эпихлоргидрином, который взаимодействует предпочтительно с гидроксильными группами, или глутаровым альдегидом, взаимодействующим с аминогруппами. Такая обработка поверхности мембраны заметно снижает перенос Mg^{2+} и Ca^{2+} по сравнению с Na^+ при последующем электродиализе растворов, содержащих смеси хлоридов магния или кальция и натрия. Уменьшение переноса ионов магния и кальция относительно ионов натрия объясняется образованием на поверхности мембраны пленки хитозана, имеющей положительно заряженный полимерный каркас, который препятствует миграции однозарядных ионов в меньшей степени, чем двухзарядных ионов. С целью снижения набухаемости пленки хитозана и возрастания величины электростатического барьера проводили алкилирование первичных аминогрупп хитозана $-NH_2$ и превращение их в четвертичные аммониевые группы $-N^+(CH_3)_3$. В качестве алкилирующего агента использовали йодистый метил. Установлено, что с ростом плотности тока и толщины пленки модификатора перенос ионов магния и кальция уменьшается в ~ 2 раза по сравнению с исходной мембраной МК-40. Показано преимущество модификации сульфокатионитовой мембраны электроосаждением слоя хитозана в электродиализном аппарате. При таком способе модификации коэффициент избирательности переноса Mg^{2+} относительно Na^+ изменяется от 1,09 до 0,5 при плотности тока $1,5 \text{ А дм}^{-2}$ (концентрация хитозана в рабочем растворе $0,1 \text{ г л}^{-1}$).

При исследовании избирательности переноса карбонат-ионов относительно хлорид-ионов через высокоосновную анионитовую мембрану МА-41 использовали рабочий раствор, содержащий 0,25 н. NaCl + 0,25 н. Na_2CO_3 . Поверхность мембраны модифицировали электроосаждением альгината натрия, полученного из бурой водоросли. Показано, что при электродиализе рабочего раствора, содержащего альгинат натрия концентрации $1-2 \text{ г л}^{-1}$, коэффициент избирательности переноса карбонат-ионов относительно хлорид-ионов в диапазоне плотностей тока $0,25-1 \text{ А дм}^{-2}$ снижается в 2-3 раза.

Разработанные способы модификации ионообменных мембран обладают определенными преимуществами и недостатками, значения которых необходимо учитывать в каждом конкретном случае применения электродиализа.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МЕДИ НА ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

Демеев Б.Б., Нурманова Р.А., Калтаев Н., Наурызбаев М.К.

Центр физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. Аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан, bdemeev123@mail.ru

Путем снятия квазистационарных поляризационных кривых изучен процесс электрокристаллизации меди на поли-и монокристаллических одноименных электродах из растворов 0,5 М CuSO₄+1,0 М H₂SO₄ (потенциостат-гальваностат IPC-Pro M). Показано, что при наложении перенапряжения переноса заряда на кристаллизационное перенапряжение, ход поляризационных кривых обладает рядом характерных особенностей. Поскольку в рамках теории замедленного разряда Фрумкина величина коэффициента переноса $\alpha = \text{const}$, то изменение кажущегося коэффициента перехода можно объяснить наложением перенапряжения кристаллизации. При этом, в определенных случаях, т.е. при $\lambda \ll x_0$, (глубина проникновения адатомов меньше середины расстояния между ступенями роста), т.е. когда процесс электрокристаллизации лимитируется поверхностной диффузией адатомов, кажущиеся коэффициенты переноса приближаются к предельным величинам $\alpha_k = 0,25$ и $\alpha_a = 0,75$.

Показано, что при постоянных коэффициентах переноса, величина b_k в уравнении Тафеля закономерно изменяется в зависимости от величин кинетических параметров электрокристаллизации. Модельными расчетами определены параметры кристаллизационной стадии процесса: θ^1_w , θ_{ad} которые зависят от величины перенапряжения η . Определены кинетические параметры: i_0 , α , b_k разряда-ионизации меди на моно- и поликристаллических медных электродах.

Предложен метод определения (при $|\eta| \gg \frac{2,3RT}{F}$) средней степени заполнения (θ_{ad})

поверхности электрода адатомами, которая соответствует $C_{ad}(x=x_0)/G$, при заданных величинах перенапряжения. Показана возможность расчета величины θ_{ad} для случая электроосаждения меди в присутствии ПАВ. Из опытных поляризационных кривых определены средние степени заполнения поверхности ПК и МК электродов адатомами в присутствии и в отсутствие ПАВ. Степень заполнения поверхности МК {100} электрода адатомами выше, чем ПК электрода. Величина θ_{ad} в присутствии ПАВ также выше, чем в их отсутствие, что объяснимо, т.к. молекулы органического вещества, блокируя поверхность электрода уменьшают величину λ_0 (глубину проникновения) и увеличивают величину x_0 (половина расстояния между ступенями роста). Отделение величины перенапряжения кристаллизации от общего на реальных поляризационных кривых по предложенному методу представляется возможным, вследствие трудности непосредственного экспериментального определения многих величин, входящих в уравнения электрокристаллизации предложенных Дж.Бокрисом, Энио и др. Влияние же ПАВ на электрокристаллизацию металлов является вопросом малоизученным и требует дальнейшего рассмотрения.

О МОДЕЛИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Конакбаева Э.Г., Наурызбаев М.К., Нефедов А.Н., Тастанова А.М.

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан, konakbaeva@mail.ru

Известно, что работа цинкового электрода в щелочных растворах имеет некоторые особенности, которые приводят к таким проблемам, как коррозия цинка, пассивация цинка и старение раствора и гидроокиси цинка.

Математическое моделирование выступает в настоящее время как новый универсальный компонент методологии науки. Математическое моделирование не отвергает, а дополняет традиционные классические методы исследования, позволяя получить надежное, хотя и эмпирическое знание по интересующей проблеме за более короткое время и менее дорогостоящим образом, чем при использовании классических методов. Математическое моделирование определяет общую перспективу экспериментального исследования явления или процесса. Наряду с натурным экспериментом, оно способствует правильной интерпретации и уточнению результатов измерений и позволяет наиболее эффективно определять направление последующих исследований.

Типичные математические модели выражают фундаментальные законы природы в конкретных ситуациях. Такими моделями являются, в основном, физические модели явлений. Если же фундаментальные законы, которым подчиняется явление, недостаточны, то приходится довольствоваться так называемыми имитационными моделями. Поняв характер и природу изучаемого явления, и заменив реальный исходный объект одной из его возможных математических моделей, мы делаем, первый, но наиболее важный шаг в его описании.

Так нами для моделирования электродных процессов на цинковом электроде был выбран гальваностатический метод. Данный метод позволяет учитывать перенапряжение, обусловленное емкостью двойного слоя, влияние которой становится определяющим при коротких импульсах тока и которая на цинковом электроде в щелочных растворах имеет большую величину в связи с развитой поверхностью электрода.

При моделировании был проведен учет влияния двоиных эффектов (емкости двойного слоя) на зависимость «потенциал-время» при наложении прямоугольных импульсов тока на межфазной границе «поверхность цинкового электрода-раствор щелочи». Показано, что с увеличением фактора шероховатости цинкового электрода происходит усиление влияния двоиных эффектов на кинетику перехода $Zn^0 - e \rightarrow Zn^+$.

Влияние присутствия ингибитора коррозии цинка в щелочных растворах на двоиные эффекты на цинковом электроде выразилось в уменьшении псевдоемкости двойного слоя.

Разработка программы для расчета закономерностей электрохимических процессов на цинковом электроде была проведена с помощью пакета MatLab 6.1 и системы Simulink 4.1.

Преимуществами работы в среде этих пакетов математических вычислений является разработанный и оптимизированный математический аппарат вычисления матриц, дифференциальных и интегральных уравнений, наличие мощного графического интерфейса, открытого программного кода, допускающего программирование Пользователем программного обеспечения пакета.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ И СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА С МОЛИБДЕНОМ, ВОЛЬФРАМОМ И РЕНИЕМ

Конакбаева Э.Г., Наурызбаев М.К., Соколов А.Ю., Холкин О.С.

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан, konakbaeva@mail.ru

Для получения новых материалов с заданными свойствами исследовано электрохимическое осаждение сплавов железа с тугоплавкими металлами: вольфрамом, молибденом и рением. Работа была направлена на оптимизацию методов ведения процесса электролиза для их получения.

Для уменьшения времени и затрат на эксперименты проводили предварительные теоретические расчеты систем для электролитического осаждения сплавов на основе железа. Моделирование электролитов (относительного содержания форм существования компонентов электролита) в зависимости от pH, концентрации компонентов, температуры проводили с использованием компьютерной программы моделирования гидрохимических равновесий Visual Minteq с учетом констант устойчивости соответствующих комплексов. С помощью этой программы определяли области pH и температуры, при которых для каждого из компонентов электролита преобладают равновесные формы, которые должны способствовать электроосаждению их в сплав. Исследования по электроосаждению сплавов и снятию поляризационных кривых проводили с использованием цитратного электролита.

Произведён теоретический расчёт содержания в растворе ионных форм железа, молибдена и вольфрама и рения при различных значениях pH. Каждая форма имеет своё, наиболее благоприятное для её нахождения, значение pH.

Полученные данные позволили сделать предположение о теоретически благоприятном для электрохимического осаждения тройных Fe-Mo-W сплавов интервале значений pH: 5,5 - 7.

Для изучения характера влияния pH электролита на процесс электрохимического осаждения сплавов, была снята серия потенциодинамических поляризационных кривых. Электроосаждение при pH 6,0 позволило получить сплав с твёрдостью 687,5 кгс/мм² и выходом по току 53,8%, что подтверждает предварительные выводы о формировании качественных осадков тройных сплавов Fe-Mo-W в интервале pH 5,5 - 7. Для этого же сплава отмечено наибольшее содержание железа. Изменение значения pH в интервале от 5,5 до 6,5 приводит к значительному изменению морфологии поверхности покрытия. В общем случае, с увеличением pH электролита поверхность сплава приобретает более однородную структуру.

Получены зависимости относительного содержания форм компонентов от концентрации основных компонентов электролита.

Состав электролита для осаждения трехкомпонентного сплава Fe-Mo-Re подобрали на основании данных опытов по получению покрытий Fe-Mo-W сплавами

Провели серию опытов по электроосаждению покрытий трехкомпонентными сплавами Fe-W-Re. Для электроосаждения выбирали предельную плотность тока из поляризационных кривых. При увеличении pH электролита до значения 5,5, микротвердость сплава также увеличивается, однако, у покрытия, полученного при pH 6,5 поверхность более равномерная.

Определены оптимальные параметры электроосаждения тройных сплавов с повышенной микротвердостью. На основании полученных данных разработана методология получения электролитических многокомпонентных сплавов с заданными свойствами.

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ СЛОЕВ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ГРАНИЦЕ С ВОЗДУХОМ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ

Королянчук Д.Г., Нефедов В.Г., Букатина М.Р.

ГУВЗ Украинский государственный химико-технологический университет
Днепропетровск, Украина, e-mail: VNefedov@i.ua, korolyanchuk@ua.ru

Ранее [1] уже сообщалось о существовании крокетного механизма переноса зарядов вдоль поверхности раздела фаз газ-жидкость при электролизе воды. По нашему мнению, он заключается в туннелировании зарядов по упорядоченным структурам воды – гигантским гетерофазным кластерам. На размеры кластеров и, соответственно, величину эффективной электропроводности влияет состав электролита, природа ионов, их размер, заряд и величина химического потенциала, толщина слоя электролита. Было показано, что величина эффективной электропроводности в тонких слоях электролита может превышать объемную в сотни раз. Как отмечается в литературе, преимущественное существование кластеров наблюдается у поверхности раздела фаз, и, следовательно, на их структуру, величину и электропроводность оказывает влияние строение поверхности. В настоящее время надежных инструментальных методов изучения строения поверхности воды нет, поэтому единые представления о ее строении также отсутствуют. Наши данные свидетельствуют в пользу того, что поверхность образована диполями воды, преимущественная часть которых ориентирована кислородом в сторону газовой фазы. С избыточными атомами водорода взаимодействуют ионы гидроксила, образовавшиеся при диссоциации воды. Они формируют плотную часть ДЭС, а гидратированные ионы гидроксония или другие катионы – его размытую часть. Об этом свидетельствует изменение ζ -потенциала газовых пузырей, который меняется от -140 мВ в щелочных средах до +20 мВ в кислых. Изоэлектрическая точка поверхности лежит в пределах pH от 2 до 5, по данным разных авторов. Введение в воду посторонних ионов искажает ее структуру и уменьшает величину прироста удельной электропроводности от примерно 16-кратной величины, до 1,5-2,5 кратной, в зависимости от концентрации и природы электролита.

Нами были проведены исследования зависимости величины эффективной электропроводности слоев электролита толщиной 1 мм от pH при постоянных ионных силах от 1,5 до 0,15. Было показано, что максимальных прирост электропроводности по сравнению с объемной наблюдается при pH 3, и достигает примерно 6-кратной величины при ионной силе 0,15. В более кислых и более щелочных растворах прирост электропроводности меньше. Причем наблюдается тенденция к смещению пика электропроводности в сторону меньших pH при увеличении ионной силы. Такое изменение по нашему мнению связано с нейтрализацией избыточных OH-ионов у поверхности раздела фаз, исчезновением двойного электрического слоя и меньшим деструктурирующим действием на гигантские гетерофазные кластеры, по которым осуществляется перенос H^+ и/или OH-ионов, выделяющихся на электродах при электролизе воды.

1. Нефедов В.Г., Королянчук Д.Г. Новый эффект аномально высоких подвижностей H^+ и OH-ионов у поверхности раздела газ-жидкость. / III Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес. 2011. Тез. докл. С. 122.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ В МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРЫ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Коротков В.В., Кудрявцев В.Н.

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, gtech@muctr.ru

Электроосаждение в порах трековых мембран является перспективным способом изготовления микро- и наноразмерных металлических проволок. Нами были получены микро- и нанопроволоки никеля из электролита состава (г/л): NiSO₄·7H₂O – 200, H₃BO₃ – 30, NiCl₂·6H₂O – 20, pH 4,5, t 50°C, с использованием мембран из ПЭТФ.

Процесс электроосаждения никеля в поры мембран диаметром от 100 до 500 нм был изучен в потенциостатическом режиме при различных потенциалах. Рост никеля в порах мембран подчиняется тем же закономерностям, что и рост кобальта [1]. Так, например, при потенциале -600 мВ поры мембраны толщиной 10 мкм заполняются никелем примерно за 400 с, подъём тока на 400-й секунде (кривая 3, рис.1) отвечает росту «шляпочек», после их срастания в сплошную поверхность (около 550-й секунды) ток устанавливается на постоянном значении. От диаметра пор время заполнения их металлом практически не зависит.

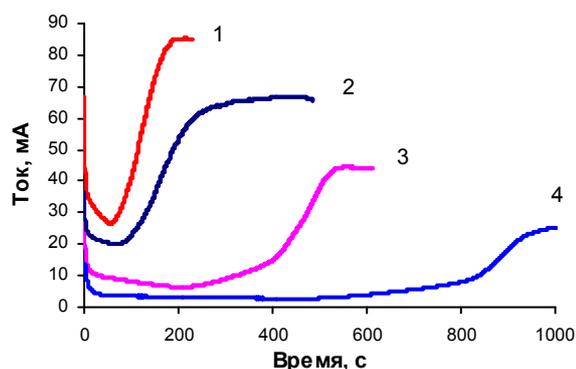


Рис.1. Хроноамперограммы осаждения никеля в порах диаметром 0,1 мкм.

**1: -700 мВ, 2: -650 мВ,
3: -600 мВ, 4: -550 мВ.**

Скорость электроосаждения металла внутри пор заметно выше, чем на плоской поверхности при тех же условиях. При потенциале -550 мВ никель в порах растёт на 30-40% быстрее, чем покрытие на плоской

поверхности. При потенциале -700 мВ электроосаждение в порах идёт в 4-5 раз быстрее, чем на поверхности (таблица). Чем отрицательнее потенциал, тем значительнее превышение скорости роста металла в порах над скоростью роста на поверхности. В настоящее время достаточных объяснений этому явлению нет. Можно предположить, что повышенные скорости электроосаждения в порах достигаются за счёт особенностей диффузии никеля в узких каналах, или увеличения роли миграции в переносе ионов металла от устья поры к месту их разряда.

E, мВ	Скорость роста никеля в порах, мкм/мин (v ₂)		Скорость роста никеля на плоской поверхности, мкм/мин (v ₁)	Отношение v ₂ /v ₁ , раз	
	диам. 0,1	диам. 0,5		диам. 0,1	диам. 0,5
-700	9,3	7,0	1,75	5,3	4,0
-650	7,0		1,35	5,2	
-600	1,53	1,71	0,84	1,82	2,04
-550	0,72	0,73	0,52	1,38	1,40
-500		0,28	0,21		1,33

1. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А. Особенности электроосаждения кобальта в микро- и наноразмерные поры в трековых мембранах. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. XIX. №4. С. 23-28.

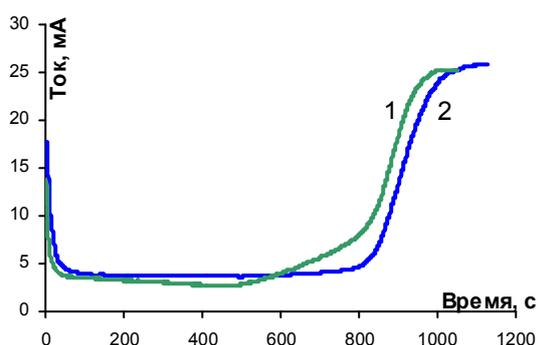
ИЗГОТОВЛЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ МИКРО- И НАНОПРОВОЛОК ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ В ПОРЫ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Коротков В.В.^{1,2}, Кудрявцев В.Н.¹, Загорский Д.Л.², Бедин С.А.²

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

²Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН, Москва, Россия
gtech@muctr.ru

Никелевые проволоки диаметром 100, 200, 500 и 550 нм были получены в порах трековых мембран методом электроосаждения при постоянном потенциале из электролита, содержащего $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 200 г/л, H_3BO_3 30 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 20 г/л, pH 4,5 при температуре 50–55 °С.



Процесс можно остановить в любой заданный момент для получения микро- и нанопроволок нужной длины, но не превышающей толщины мембраны. При $E = -550\text{ мВ}$ скорость роста проволоки составляет 0,70-0,75 мкм/мин и практически не зависит от диаметра. Были получены микрофотографии проволок диаметром 550 нм со степенью заполнения около 25%, 50%, 75% и 100% пор мембраны толщиной 10 мкм (рис.2).

Рис.1. Хроноамперограммы осаждения никеля в поры диаметром 0,1 мкм (1) и 0,5 мкм (2) при $E = -550\text{ мВ}$.

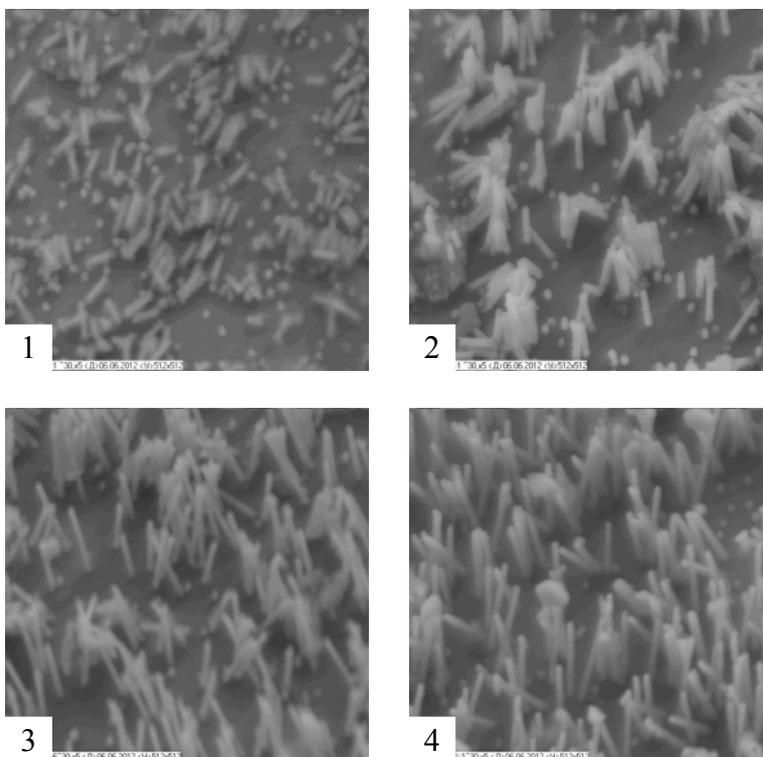


Рис.2. Электронные микрофотографии никелевых проволок диаметром 0,55 мкм, полученные после удаления трековой мембраны. Высота (или длина) проволок, примерно (мкм): 1.- 2,5; 2.- 5,0; 3.- 7,5; 4. – 10. Сторона кадра 30,5 мкм.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С КАТИОНОМ 1- БУТИЛ- 3- МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

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

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
ok.sunia@yandex.ru

Ионные жидкости на основе солей N,N' -диалкилимидазола – перспективные растворители для различных химических и электрохимических технологий, так как обладают высокой ионной проводимостью, широким электрохимическим окном, низкой летучестью и экологической безопасностью. Практически важным свойством жидкофазных материалов, которое зависит от протекающих в этих системах ассоциативно-диссоциативных химических реакций, является электропроводность.

Методом кондуктометрии изучали электропроводность ионных жидкостей 1-бутил-3-метилимидазолия $BMImX$, где X - $[Br]^-$, $[BF_4]^-$, $[NO_3]^-$, $[PO_4]^{3-}$ и $[HSO_4]^-$. Ионные жидкости были синтезированы и характеризованы методами NMR, масс и IR спектроскопии. Содержание воды в образцах контролировали амперометрическим титрованием по методу Фишера. Значения удельной объемной электропроводности (κ) «высушенной» и «обводненной» соли определяли с помощью измерителя иммитанса E7-20 в герметически закрытой кондуктометрической ячейке с гладкими платиновыми электродами. Измерения проводились на переменном токе в диапазоне частот $f = 1 \div 20$ кГц. Температурный диапазон измерений – от 20 до 80 °С. Точность поддержания температуры 0,1 °С.

Установлено, что в бинарной системе $BMImX-H_2O$ вода является активным компонентом, взаимодействующим с данной солью: на концентрационных зависимостях удельной электропроводности (κ) и удельной электропроводности, исправленной на вязкость ($\kappa \cdot \eta$), имеются максимумы, приходящиеся на молярное соотношение компонентов смеси ~1:1. При этом соотношении компонентов в бинарной системе, по-видимому, происходит структурная перестройка: расплав ($C_{H_2O} < 50$ мол.%) \leftrightarrow раствор ($C_{H_2O} > 50$ мол.%), при комнатной температуре происходит образование крупных, кубической формы прозрачных кристаллов состава $BMImBr \times 0.5H_2O$ [1].

Получены изотермы удельной электропроводности бинарных систем $BMImHSO_4-H_2O$ и $BMImBF_4-H_2O$. Величина κ смесей $BMImHSO_4-H_2O$ возрастает при увеличении содержания воды во всем исследованном диапазоне соотношения компонентов. Закономерности концентрационного поведения величины κ в этом случае аналогичны закономерностям, установленным для системы $BMImBr-H_2O$. При эквимолярном соотношении компонентов образуются кристаллогидраты состава $BMImBF_4 \times 0.5H_2O$.

Получены температурные зависимости удельной электропроводности обводненных ионных жидкостей. Низковязкие $BMImBF_4$ и $BMImNO_3$ ионные жидкости показывают линейное поведение в координатах $\lg \kappa(T^{-1})$. Зависимости $\lg \kappa(T^{-1})$ более вязких $BMImHSO_4$ и $[BMIm]_3PO_4$ ионных жидкостей нелинейные.

1. Гришина Е.П., Пименова А.М., Раменская Л.М., Краева О.В. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 11. С. 1257.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Булавин В.И.¹, Вьюнник И.Н.², Крамаренко А.В.¹

¹Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Харьков, Украина

²Харьковский национальный университет им.В.Н. Каразина, Харьков, Украина

В протолитических растворителях (ПР) (вода, н-спирты) протон образует сольваты MH^+ и M_2H^+ (M - молекула растворителя). Именно ближняя сольватация протона определяет его аномально высокую электропроводность (ЭП), которую можно разделить на гидродинамическую и эстафетную (прототропную) составляющие. Для объяснения ЭП протона используют кластерную модель растворителя, в которой передача протона от иона H_3O^+ (ROH_2^+) к молекуле M происходит по объёму «свободного растворителя» вдоль сильной Н-связи внутри кластера M_2H^+ (катиона Цунделя (КЦ) $H_3O_2^+$; $(ROH)_2H^+$). Сближение иона H_3O^+ и молекулы M с образованием КЦ можно считать стадией переноса протона ионом H_3O^+ гидродинамическому механизму. Катион Цунделя также может участвовать в переносе заряда по гидродинамическому механизму. В фрагменте структуры $-O-H \cdots O-$, общим для воды и н-спиртов, протон координирует одну молекулу M по типу ковалентной связи, а вторую – по Н-связи. Согласно литературным данным, ковалентный вклад в общую энергию Н-связи составляет ~10 %, что повышает устойчивость группировок $-O-H \cdots O-$ и $-O-H^+ \cdots O-$ и уменьшает расстояние $O-O$. Протон в катионе Цунделя стремится занять равновесное положение между молекулами воды, чему препятствуют тепловые флуктуации в растворителе. Сильное же поляризующее действие протона оказывает влияние на оба атома O в КЦ. При синхронизации этих взаимодействий в катионе Цунделя происходит деформация электронного облака центрального атома и распад КЦ без обмена и с обменом протоном между молекулами воды. Второй случай отвечает переносу протона на длину Н-связи, т.е. ковалентная связь в H_3O^+ катиона Цунделя сперва растягивается, затем разрывается. Н-связь же между частицами $H_3O^+ \cdots H_2O$ превращается в ковалентную. Фактически происходит пересольватация протона, которую можно рассматривать как лимитирующую стадию в переносе протона по прототропному механизму.

Предлагаемая схема переноса протона подтверждается результатами нашего квантово-химического моделирования для воды и н-спиртов от метанола до н-пентанола в рамках теории функционала плотности на уровне B3LYP/6-31+G(d,p). Эти результаты хорошо согласуются с известными в литературе данными (вода, метанол, этанол).

ВЯЗКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОХРОМНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕТИЛВИОЛОГЕНА

Крестниковская Е.А., Неверов И.В.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный энергетический университет
им. В.И. Ленина, Иваново, Россия

Ацетонитрил (АЦН) и гамма-бутиролактон (ГБЛ) широко используются при создании электрохромных систем (ЭХС), функционирующих в широком температурном интервале. Оптическая плотность, время окрашивания, плотность тока и другие параметры ЭХС зависят от коэффициента диффузии электроактивного компонента. В свою очередь коэффициент диффузии аналитически связан с коэффициентом вязкости (η). В литературе приводятся данные по вязкости АЦН и ГБЛ при комнатной температуре [1]. Представляет интерес исследовать коэффициент вязкости в интервале температур от -40°C до $+50^\circ\text{C}$. В эксперименте использовался вискозиметр ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0,54 мм, установленный в термостатируемую камеру. Температура в камере поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

ГБЛ марки ХЧ последовательно очищали фракционной дистилляцией, перегонкой над литием при пониженном давлении ($1,3 \div 2,7$ кПа). Второй растворитель – АЦН брался хроматографической чистоты. Окончательное удаление примесей из ГБЛ и АЦН проводилась на установке для зонной очистки. Степень чистоты контролировалась по спектрам поглощения на спектрофотометре СФ-46. Полученные экспериментальные значения η , (в Па·сек) приведены в таблице.

Таблица.
Вязкость АЦН и ГБЛ.

Температура, $^\circ\text{C}$	АЦН		ГБЛ	
	$\eta_{\text{в}} \cdot 10^{-3}$	$\eta_{\text{т}} \cdot 10^{-3}$	$\eta_{\text{в}} \cdot 10^{-3}$	$\eta_{\text{т}} \cdot 10^{-3}$
-40	0.83	0.82	7.95	8.08
-30	0.70	0.70	6.20	6.03
-20	0.59	0.60	4.62	4.62
-10	0.51	0.53	3.59	3.62
0	0.46	0.47	2.86	2.89
+10	0.42	0.42	2.32	2.35
+20	0.39	0.37	1.91	1.94
+30	0.36	0.34	1.65	1.63
+40	0.32	0.31	1.41	1.38
+50	0.29	0.29	1.20	1.19

Зависимость коэффициента вязкости от температуры хорошо аппроксимируется формулами: $\eta_{\text{т}} = 10^{-9} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp(10,54/RT)$ для АЦН,

$$\eta_{\text{т}} = 4 \cdot 10^{-10} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp(16,75/RT) \text{ для ГБЛ,}$$

где T – температура, К; $R = 8,31 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; размерность $\eta_{\text{т}}$ – Па·сек.

Расчет по экспериментальным формулам значения $\eta_{\text{т}}$ также приведен в таблице. Отклонение экспериментальных результатов от теоретических не превышает 3% для АЦН и 2% для ГБЛ во всем исследуемом интервале температур. Такое соответствие полученных данных свидетельствует о применимости теории активированного состояния к вязкому течению этих растворителей.

1. Неверов И.В., Пугачев Ю.Ф. // Электрохимия. 1986. Т.22. №.1. С. 58.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИШЕНИ ИЗ СПЛАВА КРЕМНИЙ-ХРОМ-НИКЕЛЬ, ПОДВЕРГНУТОЙ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ

Крестниковская Е.А., Крестниковский А.Г., Неверов И.В.

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный энергетический университет
им. В.И. Ленина, Иваново, Россия

Целью исследований являлось установление изменений химического состава резистивных пленок РС-3710 (37% Cr, 53% Si, 10% Ni) в процессе длительной эксплуатации напылительной установки. Пленки наносились методом ионно-плазменного распыления на подложки из ситалла и NaCl. Определение химического состава производилось методом микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе РЭМ-200. (при ускоряющих напряжениях 20 кВ), снабженном приставкой для рентгеновского микроанализа от ЭММА-4. Градуировка спектрометра осуществлялась по чистым элементам кремния, хрома и никеля. Определение химического состава пленок на ситалле было затруднено из-за сильного влияния подложки, содержащей большое количество кремния. Влияние подложки из NaCl проявлялось в том, что в спектре появлялась спектральная линия хлора, незначительно искажающая линии кремния и хрома. Поэтому исследовались пленки, напыленные на подложки из NaCl.

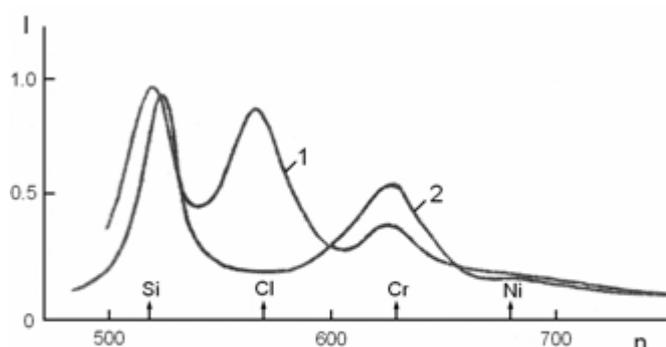


Рисунок. Рентгеновские спектры пленки на подложке NaCl (1) и мишени (2)

На рисунке приведены спектры резистивной пленки РС-3710, полученной при ионно-плазменном распылении мишени, эксплуатирующейся в течение года, и исходного образца мишени (по оси ординат – относительная интенсивность, по оси абсцисс – номера каналов анализатора спектрометра). Видно, что состав пленки существенно отличается от исходного состава мишени. Оценочные расчеты показывают, что химический состав исходной мишени: Si – 49%, Cr – 43%, Ni – 8%, а состав пленки; Si – 62%, Cr – 28%, Ni – 10%.

Расчеты производились по интегральной интенсивности спектральных линий.

Следует отметить существенную погрешность в определении содержания никеля, спектральную линию которого искажает интенсивная линия хрома. Такое резкое изменение состава пленок в процессе эксплуатации мишени объясняется следующим образом. Коэффициенты распыления кремния, хрома к никеля сильно различаются и при энергии ионов аргона 600 эВ составляют для кремния 0.5, для хрома – 1.3, для никеля – 1.5. В процессе длительной эксплуатации мишени содержание в ней кремния изменяется более существенно, чем хрома и никеля, и в результате поверхность обедняется атомами кремния, что отражается на составе напыленной пленки. Изменение состава приводит к изменению таких электрофизических параметров, как поверхностное сопротивление, температурный коэффициент сопротивления и, что особенно важно, временная стабильность пленки. Указанные обстоятельства приводят к необходимости регулярной шлифовки поверхности или замене мишени.

РАДИКАЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ОДНОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Комарова Н.С.¹, Кривенко А.Г.¹, Рябенко А.Г.¹, Дроздов С.М.², Наумкин А.В.³

¹Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия,

²Филиал института энергетических проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия,

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва, Россия, krivenko@icp.ac.ru

Предложен электрохимический способ контролируемой прививки полярных групп на поверхность одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) путём проведения электролиза воды в анодной области потенциалов. Установлено, что при наложении потенциала ($E \geq 1$ В (нас.к.э.)) на нанотрубный электрод по ходу электролиза наблюдается существенное увеличение величины дифференциальной ёмкости (в 20÷50 раз), рассчитанной из токов циклических вольтамперограмм в области потенциалов, характеризующихся отсутствием фарадеевских токов электродных реакций. Рост ёмкости двойного электрического слоя на ОСУНТ электроде в ходе экспериментов однозначно связан с увеличением поверхности нанотрубок, доступной раствору электролита, за счет приобретения нанотрубками гидрофильных свойств в результате возникновения функциональных групп на их поверхности [1]. Предполагается, что основным функционализирующим агентом являются гидроксил-радикалы, образующиеся в результате одноэлектронного окисления разряжающихся молекул воды. Далее они атакуют поверхность ОСУНТ с образованием гидроксильных групп. Термодинамические характеристики такой реакции для ОСУНТ различной хиральности были рассчитаны в [2], где было показано, что изменение свободной энергии реакции достигает 80 - 90 кДж/моль, а константа скорости близка к диффузионно ограниченной. Далее происходит глубокое электрохимическое окисление гидроксильных фрагментов до карбонильных, карбоксильных групп и эфирных функциональных групп. Что же касается последних, то, вероятно, они образуются путем встраивания активных кислородных интермедиатов в гексагональную решетку нанотрубок с появлением несимметричных семи-, восьми-, девятичленных и более циклов, т.н. дырок в графеновой поверхности. Суммарный процент функциональных групп в зависимости от условий электролиза по результатам анализа РФЭ спектров [3] может составлять от 12 до 19 % по отношению к количеству атомов углерода в ОСУНТ.

1. Krivenko A.G., Komarova N.S., Ryabenko A.G., Sul'yanov S.N. // *Electrochem. Com.*, 2010. V. 12. P. 1049.
2. Galano A., Francisco-Marquez M., Martinez A. // *J. Phys. Chem. C*, 2010. V. 114. P. 8302.
3. Komarova N.S., Krivenko A.G., Ryabenko A.G., Naumkin A.V., Stenina E.V., Sviridova L.N. // *Carbon*, 2012. V. 50. P. 922.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЕРРЕНАТА АММОНИЯ НА КОКСУЙСКОМ ШУНГИТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Кудреева Л.К., Серикбаев Б.А., Курбатов А.П., Кулбаева Ж., Супиева Ж.

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

Спрос на металлический рений и на его сплавы обусловлен уникальными их свойствами, которые оказывают влияние на другие металлы, придавая ковкость, жаропрочность, коррозионноустойчивости при высоких температурах. Наиболее крупное месторождение, содержащее рений, Джесказганское в Казахстане. Практическое значение исследований в этой области связано, с одной стороны, решением вопроса об извлечении рения из растворов в процессе получения чистого металла, с другой стороны – с выяснением возможности использования рения для гальванических покрытий. Теоретические вопросы по катодному электроосаждению рения интересны потому, что рений выделяется из кислородсодержащего аниона, данные, полученные на примере рения, могут быть полезны для анализа других аналогичных процессов.

Цель данного исследования является изучение электрохимического поведения перренатов аммония в азотнокислых растворах (0,05 М HNO_3) с использованием Коксуйского шунгитового электрода.

При электровосстановлении перренат-ионов на поверхности шунгитового электрода нами не наблюдалась волна его электровосстановления, хотя имеет место рост катодного тока, что может быть связано протеканием катодного процесса с участием ионов ReO_4^- . При обратном ходе (анодных ход) вольтамперограммы при потенциалах: $E_1=+0,1\text{В}$ и $E=+0,35\text{В}$ наблюдается две волны электроокисления, которые связаны с необратимым по стадийным окислением с образованием анодных продуктов.

Данный факт указывает по – видимому, на то, что на поверхности электрода накапливаются две формы осадка, предположительно ReO_2 и Re , полученные в результате катодного восстановления перрената аммония. Как показал анализ, ЦВА окисление процесса линейно изменяется в зависимости от концентрации перренат – ионов в растворе.

На основании данных циклических вольтамперограмм, снятых при разных скоростях развертки потенциала, содержащем 0,1М перрената аммония, установлено, что с ростом скорости развертки потенциала пик тока окисления повышается. Высота пика тока окисления линейно зависит от корня квадратного из скорости развертки потенциала.

Таким образом, нами показано, что в азотнокислых растворах при электрохимическом восстановлении перренат – ионов образуется ReO_2 и Re . Можно предположить, что лимитирующей стадией процессов как анодного, так и катодного процессов является доставка вещества к реагирующей поверхности.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ТИТАНА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ ChCl И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ ПЛЕНОК

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

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
no_kud@mail.ru

Известно, что свойства анодных оксидных пленок на металлах существенно зависят от свойств применяемого электролита. Изменяя анионный и катионный состав раствора, можно получить как плотные изолирующие слои, так и пленки с высокоразвитой поверхностью. На титане в разбавленных растворах минеральных кислот (H_3PO_4 , H_3BO_3) получают беспористые пленки TiO_2 барьерного типа; в присутствии F^- -ионов диоксид титана подвергается химическому растворению, что способствует формированию пористых пленок. Установлено, что оба вида оксидов, сформированных в кислых водных растворах, обладают фотоэлектрохимической активностью, что предопределяет применение тонкопленочных TiO_2 -электродов в системах преобразования энергии солнца в электрическую энергию. Одной из важнейших задач альтернативной энергетики является повышение fotocувствительности TiO_2 , в связи с чем актуален поиск новых реакционных сред для формирования оксидных пленок на титане, обладающих большей фотоактивностью. В свете данной задачи представляет интерес применение ионных жидкостей в качестве электролита для анодного формирования диоксида титана

Цель данной работы: установить особенности процесса электрохимического окисления титана в ионной жидкости – хлориде холина (ChCl) и определить условия получения fotocувствительных анодных оксидных пленок.

Анодирование титана проводили в ионной жидкости ChCl с равновесным содержанием воды 25 масс. % при напряжениях 10, 50 и 100 В в течение 10 и 30 минут при температуре $18 \pm 1^\circ\text{C}$. Для измерения фотопотенциала оксидированного титанового электрода и фототока цепи $\text{Ti}|$ анодная пленка $|0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4|\text{Pt}$ использовали в ячейку из оптического кварцевого стекла марки КУ-1 и источники монохроматического УФ-света с длиной волны $\lambda=254 \text{ нм}$ и $\lambda=366 \text{ нм}$ (Benda UV-Handlampe NU-6 W) и смешанного света (газоразрядная лампа высокого давления HWL (MBFT) 160 W) при температуре $18 \pm 1^\circ\text{C}$.

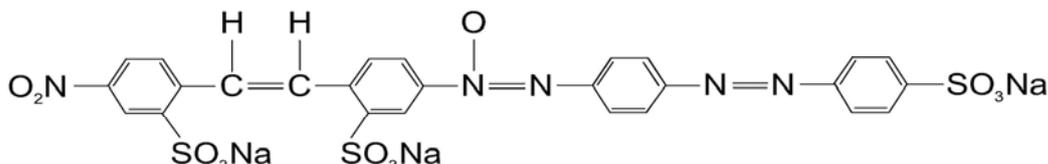
С применением оптической микроскопии установлено, что оксидная пленка, образующаяся на титане в растворе $\text{ChCl-H}_2\text{O}$, в результате анодно-анионного воздействия подвергается локальным разрушениям. В местах пробоя пленки активизируется анодное растворение металла. При этом продукты анодного растворения (возможно, TiOCl_2) образуют глобулы, число и величина которых возрастает с увеличением приложенного напряжения и времени анодирования. Полученная пленка fotocувствительна, причем увеличение времени анодирования с 10 до 30 мин при всех напряжениях приводит к увеличению фото-э.д.с. и плотности тока короткого замыкания \sim в 2 раза. Эффективность преобразования энергии падающего фотона в ток (IPCE) находятся в пределах 0.05-0.26 % при $\lambda=254 \text{ нм}$ и 0.65-3.35 % при $\lambda=366 \text{ нм}$, что превышает величину IPCE для ячеек с диоксидом титана, полученным электрохимическим оксидированием в кислотах. Термическая обработка анодированных электродов при температурах $500-700^\circ\text{C}$ приводит к увеличению фототока, при этом величина IPCE возрастает до 1.24 % и 7.72 % для $\lambda=254$ и 366 нм соответственно.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СТОЧНЫХ ВОД АНИЛИНОКРАСОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, НА ПРИМЕРЕ УДАЛЕНИЯ ИЗ НИХ КРАСИТЕЛЯ ОРАНЖЕВОГО 2Ж

Кузнецов В.В., Михеева Е.Н.

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

Электрохимические методы очистки сточных вод находят всё более широкое применение. В данной работе предпринята попытка электрохимического окисления сточных вод, содержащих краситель оранжевый 2Ж. Соединение имеет следующую структуру:



Электрохимическое окисление красителя оранжевого 2Ж проводили в модельных водных растворах при различных рН ($c = 0.1$ г/л). В качестве анодного материала были использованы ОРТА, платинированный титан и двуокись свинца.

Анодные поляризационные кривые в растворах, содержащих краситель, совпадали с кривыми, полученными в «холостых» опытах в растворах, не содержащих красителя. Следовательно, можно предположить, что сам краситель не вступает в электрохимическую реакцию, а кинетика выделения кислорода на исследованных материалах практически не применяется при введении красителя оранжевого 2Ж в состав раствора.

Однако при проведении электролиза в кислых растворах ($\text{pH} = 0.0-2.0$; анод –Pt/Ti) наблюдалось исчезновение окраски раствора. Уменьшение концентрации оранжевого 2Ж подтверждается и спектрометрически (электропроводность раствора при $\text{pH} = 0.0-2.0$ достаточна для проведения электрохимической обработки сточных вод).

Можно предположить, что обесцвечивание раствора происходит вследствие разрушения молекул красителя оранжевого 2Ж активными формами кислорода, образующихся на аноде в процессе его выделения.

Для проверки этого предположения было исследовано окисление красителя на различных анодных материалах: ОРТА, Pt/Ti, PbO₂. Было обнаружено, что наиболее быстрое обесцвечивание раствора происходит на PbO₂ – анодах. Скорость разрушения красителя коррелирует с потенциалом анода в процессе электролиза: чем положительнее его значение, тем быстрее происходит обесцвечивание. На исследованных анодных материалах эта скорость снижается в ряду PbO₂ > Pt/Ti > ОРТА. Наблюдающаяся закономерность может быть объяснена тем, что при более положительных потенциалах анода происходит более эффективная генерация активных форм кислорода (НО•, NO₃•, NO₂•⁻ и т.д.).

Учитывая то, что анодный выход по току кислорода близок к 100 % и выход по току водорода также составляет 100 %, рН раствора в ходе электролиза в бездиафрагменной ячейке не должно изменяться. Однако при проведении экспериментов было обнаружено снижение рН раствора. Следовательно, при окислении красителя образуются H₃O⁺ - ионы. На основании материального баланса было подсчитано, что при окислении одной молекулы красителя образуется 6 протонов. Детальный анализ продуктов окисления будет проведён в дальнейших работах.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ АНИОННЫХ И НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ В АНОДНОЙ ОБЛАСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ

Кузнецов В.В., Михеева Е.Н.

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

В настоящее время актуальной задачей для общества является поиск наиболее практичного и дешевого способа удаления поверхностно-активных веществ из сточных вод различных производств.

В данной работе исследовано электроокисление анионных (додецилбензолсульфонат натрия) и неионогенных (синтанол АЛМ-10 и полиэтиленоксид ПЭО-1500) ПАВ на Pt/Ti - и ОРТА-анодах. Эксперименты проводились путём снятия анодных потенциодинамических ($v = 2$ мВ/с) поляризационных кривых.

Площадки предельного тока были зафиксированы при электроокислении ПЭО-1500 при рН = 12.0 – 13.0, как на Pt/Ti – аноде ($E = 900 - 1400$ В), так и на ОРТА ($E = 650 - 1100$). Исследование влияния гидродинамических условий на значения i , соответствующие предельному току, проведенное методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ) показало, что он имеет диффузионную природу.

При увеличении рН раствора, содержащего ПЭО-1500, от 0 до 2.0 происходит смещение поляризационных кривых выделения кислорода в область менее положительных потенциалов. По-видимому, это явление связано с тем, что потенциал кислородной реакции становится менее положительным ($E_p = 1.23 - 0.059\text{pH}$). Действительно, для Pt – электрода

$(\frac{\partial E_{\text{NH}_2}}{\partial \text{pH}}) = - 60$ мВ [1]. Таким образом, такое поведение характерно для электродов из благородных металлов.

Электрохимическое поведение синтанола – 10 и додецилбензолсульфоната натрия более сложное. В кислых растворах этих поверхностно-активных веществ при увеличении рН от 0 до 2.0 происходило смещение поляризационных кривых не в отрицательную, а в положительную сторону. Можно предположить, что такое смещение связано с адсорбционными явлениями и лучшей адсорбируемостью исследованных соединений при меньших кислотностях раствора.

Предельные токи, зафиксированные для этих поверхностно-активных веществ при рН = 12 – 13, имеют не диффузионную природу, и, по-видимому, также связаны с адсорбционными явлениями на поверхности электрода.

1. M.R.Tarasevich., Andrzej Sadkowski., Ernest Yeager., Oxygen electrochemistry. // In Comprehensive Treatise of Electrochemistry. V. 7. Plenum Press New York. – London. 1983. P. 301 – 398.

О ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ СДВИГОВ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИЛОВ В ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Куклин Р.Н., Емец В.В.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия, E-mail: kuk-rudolf@yandex.ru

Сдвиги равновесного электродного потенциала в поверхностно-активных электролитах являются проявлением сложных взаимодействий на межфазной границе компонентов раствора с поверхностью металла. В ряде случаев они играют важную роль в кинетике электрохимических реакций. Интерес к природе этого явления подогревается его фундаментальным характером и прикладным значением. Установлена несомненная роль взаимодействий на электронном уровне [1], отраженная термином частичный перенос заряда.

Эффекты специфической адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) электролита оказывают значительное влияние на формирование межфазного потенциала электрода в активном электролите. Природу этих эффектов связывают со сложными взаимодействиями компонентов раствора с поверхностью металла, следствием которых является частичный перенос электронного заряда через межфазную границу. Действительно, нетрудно представить, что электронные системы ПАВ при тесном контакте оказываются под сильным воздействием со стороны электронной системы металла, в свою очередь, электроны металла испытывают дополнительное рассеяние возмущающим полем адсорбата. Однако в рамках химических представлений продвинуться дальше не представляется возможным.

Явления, разыгрывающиеся на межфазной границе металл-электролит, интенсивно исследуются в последние годы, и представляют большой, многоплановый интерес. В их основе лежат физические механизмы, характерные для процессов, протекающих в наносистемах. Поверхностно-активный анион или молекула, адсорбированные на межфазной границе металл-электролит, и рассматриваемые в нано-масштабе, представляют собой, фактически, квантовую точку, которая обменивается электронной плотностью с Ферми-морем. Взаимодействие электронных систем адсорбата и металла является достаточно сильным и ведет к серьезной реорганизации электронного распределения относительно исходного положения: систем, разделенных большим расстоянием. Короткодействующая аттракционная составляющая взаимодействия зависит от близости энергетического уровня ПАВ энергии Ферми электронов в металле. Это позволяет выразить решение общей квантовомеханической задачи для реорганизованной электронной плотности в терминах резонансного взаимодействия [2]. Электроны металла испытывают дополнительное рассеяние, вызываемое присутствием квантовой точки на поверхности металла. Плотность реорганизованного заряда может быть выражена, пользуясь обобщенным правилом сумм Фриделя [3], через фазы потенциального и резонансного рассеяния. Резонансная часть представляет электронный заряд, сохраняющийся на ПАВ, потенциальная – заряд, частично переносимый в металл.

Наведенная разность потенциалов (сдвиг межфазного потенциала) определяется средней плотностью диполей, ассоциированных с локальными изменениями электронной плотности на межфазной границе.

1. Schultze J.W., Vetter K. //J. Electroanal. Chem. and Interface Electrochem. 1973. V. 44. P. 63.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука. 1989.
3. Rontani M. //Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 076801.

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АНОДНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА В БАРБОТИРУЕМОЙ ЯЧЕЙКЕ

Кусманов С.А., Наумов А.Р., Белкин П.Н., Морохина И.Н.

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,
Кострома, Россия, E-mail: sakusmanov@yandex.ru

Работа посвящена изучению влияния времени эксплуатации электролита на характеристики анодной цементации сталей в барботируемой ячейке.

Анодному нагреву подвергались шестигранные образцы из стали 20 высотой 15 мм и размером грани 4 мм. В качестве рабочего раствора использовался водный раствор хлорида аммония (2 моль/л) и глицерина (1 моль/л) объемом 3,5 л. Эксперимент состоял из двух серий опытов (по 100 мин работы электролита) с разной скоростью расхода воздуха (v): 25 и 90 л/ч, который использовался для охлаждения электролита. В каждой серии проводили цементацию образцов в течение 10 мин при постоянном напряжении 240 В с последующим охлаждением в электролите от температуры насыщения, а также на воздухе после 2 мин выдержки при 650° С. Результаты проведенного исследования для разных v представлены в таблице.

Таблица.

Параметр	$v = 25$ л/ч		$v = 90$ л/ч	
	10 мин	100 мин	10 мин	100 мин
Плотность тока j , А/см ²	1,29	1,48	2,02	1,85
Изменение массы анода $\Delta m_{эл}$, г	0,4066	0,4297	0,5544	0,4354
Изменение массы анода $\Delta m_{воз}$, г	0,5723	0,4937	0,6758	0,5134
Температура электролита $T_{эл}$, °С	40	50,6	36,5	41,5
Температура нагрева $T_{ан}$, °С	918	785	871	878
Толщина перлитного слоя h , мкм	36	12	24	24

Установлено, что плотность тока в системе при увеличении v с 25 до 90 л/ч растет. При этом замечено, что по мере эксплуатации электролита при v , равной 25 л/ч, плотность тока увеличивается, а при v , равной 90 л/ч, уменьшается. Изменение массы образцов после закалки в электролите коррелирует с изменением плотности тока: чем выше j , тем больше $\Delta m_{эл}$. После охлаждения образцов на воздухе было обнаружено увеличение убыли массы в целом для обеих серий относительно $\Delta m_{эл}$, что связано с увеличением продолжительности процесса на 2 минуты за счет времени выдержки.

Обнаружено, что при увеличении v температура электролита снижается, что объясняется улучшением отвода тепла из раствора за счет интенсификации его перемешивания. Также замечено, что с увеличением времени эксплуатации электролита его температура повышается для обеих серий опытов, причем с уменьшением v градиент $T_{эл}$ растет. Следствием увеличения температуры электролита явилось повышение скорости испарения его летучих компонентов с 1,5 мл/мин для v , равной 90 л/ч, до 2 мл/мин для v , равной 25 л/ч.

Подтверждена зависимость температуры нагрева от температуры электролита за счет изменения толщины парогазового слоя. Установлено, что при v , равной 90 л/ч, температура нагрева практически не изменяется на всем временном интервале, а при v , равной 25 л/ч, наблюдается снижение температуры более чем на 50° С. Аналогично изменяется толщина перлитного слоя после цементации. Таким образом, наиболее оптимальной будет v , равная 90 л/ч, которая обеспечивает постоянную температуру нагрева и толщину цементованного слоя при эксплуатации электролита, а также низкую скорость испарения летучих компонентов электролита.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ АНОДНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ В БАРБОТИРУЕМОЙ ЯЧЕЙКЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА И ТОЛЩИНУ ЦЕМЕНТОВАННОГО СЛОЯ

Кусманов С. А., Смирнов А. А., Соловьева А. А., Белкин П. Н.

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,
Кострома, Россия, E-mail: sakusmanov@yandex.ru

Анодный электролитный нагрев реализуется в установках химико-термической обработки (УХТО) различных конструкций, которые различаются в первую очередь по типу системы охлаждения электролита. В настоящий момент достаточно изучен процесс анодной цементации в установках с проточным электролитом, в то время как для систем с непроточным электролитом, наиболее эффективными из которых являются УХТО с барботируемыми ячейками, имеются лишь некоторые рекомендации по проведению цементации. Целью данной работы является изучение влияния управляющих параметров (напряжения, продолжительности, скорости расхода воздуха) и размеров образцов на важнейшие характеристики процесса (температуру нагрева, плотность тока, скорость растворения) и толщину цементованного слоя.

Анодному нагреву подвергались шестигранные образцы из стали 20 высотой 15 мм и размером грани 4 мм. В качестве рабочего раствора использовался водный раствор хлорида аммония (2 моль/л) и глицерина (1 моль/л) объемом 3,5 л. Для принудительной циркуляции электролита в ячейке использовали барботаж воздухом, который выходил из сопла, расположенного на дне рабочей камеры под анодом.

Определение влияния рабочего напряжения U (в интервале от 180 до 260 В), продолжительности обработки t (от 3 до 10 мин) и скорости расхода воздуха v (от 10 до 90 л/ч) на температуру нагрева T (°С) и плотность тока j (А/см²), а также влияние U и v при $t = 4$ мин на скорость растворения w (г/(см²·мин)) и толщину цементованного слоя h (мкм) осуществлялось с использованием полного факторного эксперимента. В результате были получены линейные регрессионные модели вида:

$$y(T) = 815 - 4X_1 + 8X_2 - 11X_3 - 8X_1X_2 + 4X_1X_3 - 2X_2X_3 + 4X_1X_2X_3,$$

$$y(j) = 1,81 + 0,19X_1 - 0,15X_2 - 0,07X_3 - 0,05X_1X_2 - 0,02X_1X_3 - 0,18X_2X_3 - 0,01X_1X_2X_3,$$

$$y(w) = 0,0216 + 0,0041X_1 - 0,0057X_2 - 0,0015X_1X_2,$$

$$y(h) = 55 + 11X_1 + 15X_2 - 6X_1X_2,$$

где $X_1 = v$, $X_2 = U$, $X_3 = t$.

Согласно полученным коэффициентам регрессии температура нагрева снижается при увеличении скорости расхода воздуха, что вероятно связано с охлаждением анода воздухом из компрессора; повышается при увеличении подаваемого напряжения, что коррелирует с ВТХ для данного диапазона напряжений; снижается при увеличении продолжительности обработки, что объясняется разогревом раствора электролита и увеличением толщины парогазовой оболочки. Плотность тока зависит от управляющих параметров следующим образом: повышается при увеличении скорости расхода воздуха и понижается при увеличении напряжения и продолжительности обработки. Скорость растворения анода полностью коррелирует с плотностью тока в системе. Толщина цементованного слоя растет при увеличении скорости расхода воздуха и рабочего напряжения.

Для определения влияния размеров образцов на температуру нагрева, плотность тока, скорость растворения и толщину слоя изменяли их высоту: 12, 25, 40 мм. В результате было установлено, что с увеличением высоты образца и, соответственно, глубины его погружения значения всех исследуемых характеристик снижаются.

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ СТАЛИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ АЦЕТОНИТРИЛА И ХЛОРИДА АММОНИЯ

Кусманов С. А., Паркаева Ю. В., Белкин П. Н., Наумов А. Р.

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова,
Кострома, Россия, E-mail: sakusmanov@yandex.ru

Анодный электролитный нагрев позволяет осуществлять насыщение поверхностного слоя стали атомами легких элементов (углерод, азот, кислород, бор). В практике химико-термической обработки широкое распространение получило насыщение одновременно несколькими компонентами, например, нитроцементация, которая позволяет улучшать одновременно прочностные свойства и стойкость к коррозии [1]. Источниками атомов диффундирующих элементов являются растворы электролитов. В данной работе предложено использование ацетонитрила, как источника углерода и азота при нитроцементации.

Нитроцементации подвергались шестигранные образцы из стали 20 высотой 15 мм и размером грани 4 мм. В качестве рабочего электролита использовался водный раствор ацетонитрила (10% масс.) и хлорида аммония (10% масс.). Результаты показали, что для данного состава электролита возможен нагрев образцов до 900° С (максимум на ВТХ наблюдается при 230...250 В), что позволяет осуществлять диффузию атомов углерода и азота. После нитроцементации образцы подвергали закалке в электролите от температуры насыщения. Обнаружен рост толщины образуемого мартенситного слоя при увеличении температуры и продолжительности обработки (рис. 1). Микротвердость закаленного слоя (рис. 2) достигает 6,5 ГПа после 7 мин обработки при 850° С, что соответствует микротвердости, достигаемой после нитроцементации с закалкой в карбамидном электролите при данных условиях [2].

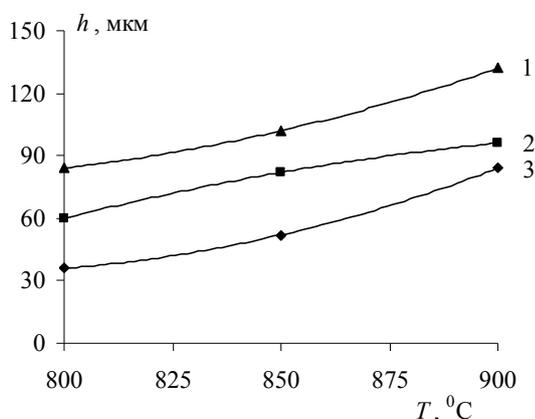


Рис. 1. Зависимость толщины мартенситного слоя от температуры нагрева после нитроцементации в течение: 1 – 10 мин, 2 – 7 мин, 3 – 3 мин.

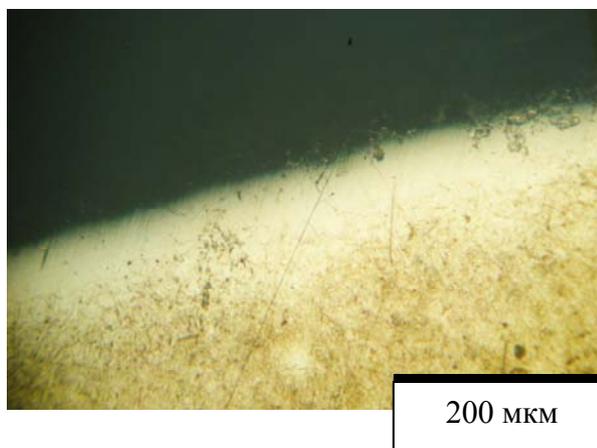


Рис. 2. Микроструктура закаленного слоя после нитроцементации при 850° С в течение 7 мин.

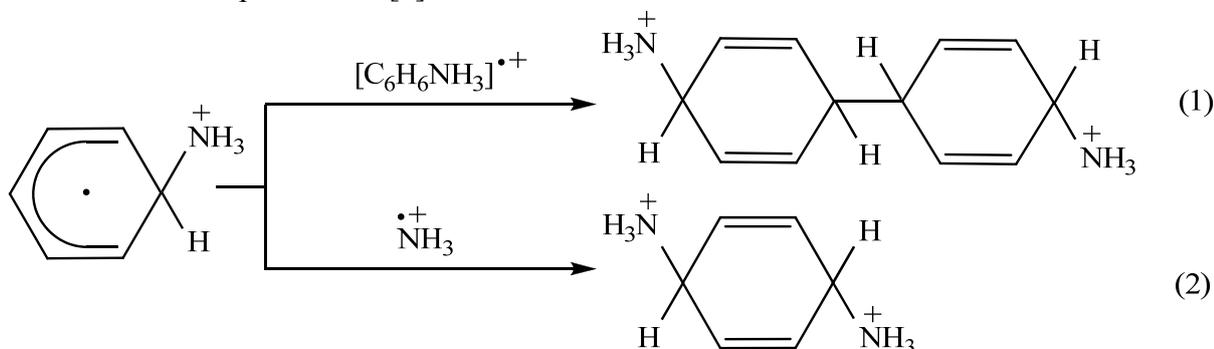
1. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Том I. – М.: Техносфера, 2011. – 464 с.
2. Dyakov I., Mukhacheva T., Kusmanov S. // BALTTTRIB'2011: proceedings of the VI International scientific conference. Kaunas. 2011. P. 172-175.

АМИНИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ HCl

Лисицын Ю. А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия, Yuri.Lisitsyn@ksu.ru

Электрохимическое аминирование бензола, субстрата, неактивированного по отношению к электрофильным реагентам, проводят в водно-органических средах, содержащих медиаторную систему Ti(IV)/Ti(III), гидроксилламин и высокую концентрацию серной кислоты [1]. В этих условиях ионы Ti(IV) обеспечивают окисление аминокциклогексадиенильных радикалов до анилина, подавляя их реакцию с бензолом и бирадикальные реакции (1) и (2), приводящие к образованию неустойчивых аминосоединений, разлагающихся во времени до анилина, дифенила и аммиака [2]. В водно-органических растворах 11 М H₂SO₄, например, общие выходы анилина и изомерных фенилендиаминов по току и гидроксилламину превышают 99 % при полной конверсии источника аминорадикалов [1].



В рамках поиска менее жестких условий аминирования бензола до анилина в данной работе предпринята попытка использования в эксперименте водных растворов HCl. Электролизы проводили в диафрагменной ячейке, объем католита составлял 25 мл, объем бензола и площадь ртутного катода – 5 мл и 12.3 см². За основу эксперимента были взяты условия, использованные при функционализации C₆H₆ в водных растворах H₂SO₄ [3]: c_{Ti(IV)} = 0.25 М, c_{NH₂OH} = 0.2 М, i = -6 мА/см², Q = 250 Кл, T = 40°С.

При аминировании C₆H₆ в растворах 2-8 М HCl (более кислые среды не рассматривали из-за окисления в них Hg) образуются анилин с выходом по току до 12% и еще три продукта. Согласно данным газожидкостной хроматографии до и после обработки хлороформенного экстракта раствором HCl, а также тонкослойной хроматографии (пластины Silufol UV-254, проявитель – 4-диметиламинобензальдегид) эти продукты являются аминами, отличными от изомерных фенилендиаминов, дифениламина и 4-аминодифенила. По-видимому, как и в средах с концентрацией H₂SO₄ менее 11 М, в растворах HCl окислительный потенциал Ti(IV) недостаточен для эффективного окисления аминокциклогексадиенильных радикалов, и полученные амины являются полупродуктами разложения неустойчивых аминов. Следовательно, растворы HCl, по-видимому, непригодны для синтеза анилина из бензола.

1. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 9. С. 1129-1133.
2. Albisetti C.J., Coffman D.D., Hoover F.W., Jenner E.L., Mochel W.E. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 6. P. 1489-1494.
3. Лисицын Ю.А., Конончук А.М., Каргин Ю.М. // Ж. общ. химии. 1997. Т. 67. Вып. 4. С. 646-648.

АМИНИРОВАНИЕ АНИЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ H₂SO₄

Лисицын Ю. А., Сухов А. В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Россия, Yuri.Lisitsyn@ksu.ru

В водных растворах серной кислоты с ее концентрацией более 7 М основными продуктами катодно инициируемого аминирования бензола с помощью системы Ti(IV) – NH₂OH являются анилин и изомерные фенилендиамины [1].

В развитие вышеупомянутого исследования с целью оценки влияния природы заместителя в ароматическом кольце на состав продуктов катион-радикального замещения в настоящей работе изучен процесс электрохимического аминирования анизола в водных растворах 1.5-15 М H₂SO₄.

Аминирование проводили в трехэлектродной диафрагменной электрохимической ячейке. Для предотвращения реакции электрохимического выделения водорода в растворах 1.5-8 М H₂SO₄ использовали ртутный катод, в более кислых средах рабочим являлся платиновый электрод. Электролизы выполняли при условиях аминирования анизола в сернокислых средах, содержащих органический растворитель [2]: объем католита = 25 мл, $c_{\text{Ti(IV)}} = 0.1 \text{ М}$, $c_{\text{NH}_2\text{OH}} = 0.2 \text{ М}$, $i = -2 \text{ мА/см}^2$, $T = 40^\circ\text{С}$. Количество электричества, потребляемое в процессе аминирования, составляло 482.4 Кл и соответствовало полной теоретической конверсии гидроксилamina в процессе с участием одного электрона на одну его молекулу (в этих условиях общий выход аминов по току (ВТ) совпадает с выходом по гидроксилмину [2]). Детали электрохимического эксперимента, выделения и анализа аминсоединений были аналогичны описанным в работе [2].

В растворе 1.5 М H₂SO₄ продуктами электролиза являются изомерные анизидины, их общий ВТ составляет 6.1% (*орто* : *пара* : *мета* = 70 : 23 : 7). Рост концентрации кислоты вплоть до 4-5 М сопровождается снижением выхода анизидинов при возрастании в них доли *пара*-изомера. В 6 М H₂SO₄ ВТ анизидинов начинает повышаться, и появляется дизамещенный продукт - 4-метокси-1,3-фенилендиамин. В более кислых средах зависимости выходов анизидинов и метоксифенилендиамина от концентрации H₂SO₄ проходят через максимумы соответственно в 14 (ВТ = 34.1%, *орто* : *пара* = 41 : 59) и 10 М H₂SO₄ (ВТ = 25.2%). В 15 М растворе кислоты выходы вышеупомянутых продуктов составляют 13.9 (*орто* : *пара* : *мета* = 14 : 85 : 1) и 1%.

Преимущественное образование *орто*- и *пара*-анизидинов в рассматриваемых условиях обусловлено природой метоксигруппы, являющейся в реакциях электрофильного замещения активирующим *орто*-, *пара*-ориентантом. Появление небольшого количества *мета*-анизидина и возрастание доли *пара*-изомера при снижении выхода 4-метокси-1,3-фенилендиамина в растворах с концентрацией кислоты более 10 М указывают на протонирование в данных средах ОСН₃-группы. Протонированная метоксигруппа является дезактивирующим *мета*-ориентантом, и дикатион *пара*-анизидина, по-видимому, как и дикатион фенилендиамина [1], полностью дезактивирован по отношению к аминокатион-радикалу. Снижение общего выхода анизидинов по току и ВТ *мета*-изомера в растворах с концентрацией серной кислоты более 14 М связано, вероятно, с проявлением реакции сульфирования анизола.

1. Лисицын Ю.А., Конончук А.М., Каргин Ю.М. // Ж. общ. химии. 1997. Т. 66. Вып. 12. С. 2034-2038.
2. Лисицын Ю.А., Сухов А.В. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 10. С. 1262-1267.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА НА РЕЗИСТИВНОЙ ЛЕНТЕ ПРИ ПОСТОЯННОЙ И ПЕРЕМЕННОЙ ЕЕ ЛОКАЛЬНОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Маслий А.И., Поддубный Н.П., Вайс А.А., Медведев А.Ж.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия, masliy@solid.nsc.ru

Методами математического и физического моделирования (с использованием модели из электропроводной бумаги) исследовано распределение тока в прямоугольной электрохимической ячейке с эквипотенциальным анодом и резистивным ленточным катодом. Для случая линейной катодной поляризации и однородной ленты с постоянной локальной проводимостью κ_l получены критерии подобия электрического поля на ленте ($\frac{\alpha \cdot \kappa_l}{L^2} = const$ и $\frac{\kappa_l}{L \cdot \kappa_{ж}} = const$, где L – длина ленты, α – поляризуемость, κ_l и $\kappa_{ж}$ – проводимости ленты и раствора) и исследовано влияние различных параметров. Получено хорошее количественное совпадение расчетных и экспериментальных профилей распределения тока на ленте. Показано, что при малых значениях критериев подобия наблюдается сильно выраженный терминальный эффект. Для его ослабления и достижения практически равномерного распределения тока на ленте требуется увеличение ее проводимости примерно в 100 раз.

С использованием граничного условия для тока внутри ленты на границе с токоподводом показано, что снижению омических потерь в ленте и, соответственно, ослаблению терминального эффекта способствует не только рост средней проводимости ленты, но и возрастающий к токоподводу переменный профиль ее локальной проводимости. Рассмотрены разные формы возрастающих профилей $\kappa_l(x)$: линейный, параболический и гиперболический. Показано, что все они ослабляют терминальный эффект в основном за счет снижения плотности тока на ленте вблизи токоподвода. Лучший выравнивающий эффект при минимальном изменении средней проводимости ленты дает гиперболический профиль $\kappa_l(x)$. На примере возрастающего и ниспадающего к токоподводу линейных профилей $\kappa_l(x)$ с одинаковым средним значением проводимости ленты теоретически показана и экспериментально подтверждена важная роль профиля $\kappa_l(x)$. Если возрастающий к токоподводу профиль заметно улучшает равномерность распределения тока на ленте по сравнению с $\kappa_{l,ср}$, то такой же обратный (ниспадающий к токоподводу) профиль $\kappa_l(x)$ резко усиливает неравномерность распределения тока.

Таким образом, из полученных расчетных и экспериментальных результатов следует, что терминальный эффект на резистивной ленте достаточно чувствителен к изменению $\kappa_l(x)$ вблизи токоподвода. При этом наибольшую опасность для равномерности распределения тока представляют профили подслоя с уменьшающейся в этой области проводимостью ленты. Наоборот, неравномерное распределение толщины подслоя с повышенной проводимостью у токоподвода полезно и улучшает равномерность распределения тока вдоль ленты даже по сравнению с идеально равномерным нанесением того же количества металла.

Благодарность: авторы благодарны А.Х. Хабибуллину за помощь в постановке задачи и ведущему программисту М.А. Костыря за проведение численных расчетов и помощь в оформлении доклада.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта № 55 Президиума СО РАН и программы фундаментальных исследований ОХМ РАН (проект 5.8.3).

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМА, СКОРОСТИ И НАПРАВЛЕНИЯ ПРОТОКА РАСТВОРА НА КОНЕЧНУЮ МАССУ ДВУХ МЕТАЛЛОВ ВНУТРИ ПОРИСТОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ИХ РАЗДЕЛЬНОМ И СОВМЕСТНОМ ОСАЖДЕНИИ

Маслий А.И., Поддубный Н.П., Медведев А.Ж., Карунина О.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия, masliy@solid.nsc.ru

С помощью ранее разработанной динамической модели электросаждения металлов внутри пористого электрода (ПЭ) для двух разных металлов (Ag и Cu) с фиксированными значениями равновесных потенциалов и кинетических констант изучено влияние скорости ($m_v = 0,01-20 \text{ см}^3/\text{с}$) и направления потока раствора на конечную массу металлов m_k при их раздельном и совместном осаждении. Расчеты проведены для эквипотенциального ПЭ и двух значений объема обрабатываемого раствора: $V_\infty = 10^5 \text{ см}^3/\text{см}^2$ (прямоточный режим) и V_{\min} – циркуляционный режим с минимальным объемом, обеспечивающим заполнение критического сечения ПЭ до заданной конечной пористости. Основные результаты исследования сводятся к следующим выводам:

1. Для всех вариантов электролиза зависимости $m_k = f(m_v)$ имеют немонотонный характер с максимумом в области средних m_v ($0,2-1 \text{ см}^3/\text{с}$). Высота и положение максимумов при этом существенно зависят от режима электролиза. Показано, что форма зависимости $m_k = f(m_v)$ отражает изменение равномерности распределения катодного осадка внутри ПЭ.

2. По сравнению с раздельным осаждением Ag и Cu их совместное выделение внутри ПЭ всегда ведет к снижению максимума m_k и его смещению в область более низких m_v . Уменьшение массы для Ag составляет 1,7 раза при V_∞ и 2,7 раза при V_{\min} . Еще более значительное снижение m_k наблюдается для более электроотрицательного компонента Cu – соответственно 3,6 и 2,7 раза.

3. Переход от прямоточного к циркуляционному режиму сопровождается ростом m_k . Эффект сохраняется в широком диапазоне высоких и частично средних m_v (до положения максимума). При раздельном осаждении прирост массы наблюдается для обоих металлов, а при совместном – только для Cu и количественно зависит от потенциала осаждения.

4. Тыльная подача раствора всегда существенно выгоднее, чем фронтальная. Ее преимущество по величине m_k при раздельном осаждении металлов составляет для Ag 1,5-1,6 раза, а для Cu – 1,9-2,2 раза. При совместном осаждении металлов преимущество тыльной подачи проявляется еще сильнее: 2,1-2,2 раза для Ag и 2-2,9 раза для Cu. При фронтальной подаче суммарная масса осадка снижается в 2,5-2,7 раза. Это вызвано тем, что при фронтальной подаче раствора профили концентрации $c(x)$ и потенциала $E(x)$ внутри ПЭ изменяются в одном и том же направлении (от фронтальной плоскости к тыльной), а при тыльной подаче – в противоположных направлениях. Кроме того, по мере роста m_v при тыльной подаче критическое сечение ПЭ перемещается от тыльной плоскости (точка ввода раствора в ПЭ) к фронтальной плоскости с наибольшим значением потенциала.

5. Экспериментальные зависимости $m_k = f(m_v)$ для тыльной подачи при выделении Ag и совместном осаждении Ag и Cu из щелочных тиосульфатных растворов на ПЭ из углеродного войлока ВИНН-250 качественно согласуются с расчетами.

Работа выполнена в рамках программы бюджетных исследований Президиума СО РАН (проект V.36.4.6).

ВЫБОР ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЛЕСТЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЯ

Медведев Г.И., Рыбин А.А., Дорогова Ю.Ю., Макрушин Н.А.

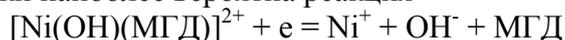
Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева, Новомосковск Тульской обл., Россия,
nmakrushin@gmail.com.

Основные преимущества блестящих никелевых покрытий по сравнению с матовыми заключаются в экономии цветного металла, устранении трудоемкой и вредной операции – полировании и связанных с нею расходов, возможностью ведения непрерывного процесса при нанесении никелевых слоев на различные металлы. Для получения таких покрытий никеля в качестве добавок в электролиты применяют различные органические вещества: спирты, альдегиды, кетоны, продукты конденсации.

В работе проведены исследования по использованию в качестве блескообразующей добавки двухатомного непредельного спирта 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола (ДГД) при его совместном присутствии с формальдегидом и бензальдегидом в сульфатном электролите никелирования. Исследования проводили в электролите следующего состава (г/л): NiSO₄ – 150-300, NaCl – 15-20, H₃BO₃ – 20-30, Na₂SO₄ – 50-100, pH = 2-5. Температура 20-50⁰С. Процесс электроосаждения проводили в электролитах без перемешивания и с перемешиванием. Никель осаждали на стальные образцы до толщины 6-12 мкм. Аноды применяли из никеля. Установлено, что в электролите никелирования, содержащем ДГД, формальдегид и бензальдегид, в процессе электроосаждения происходит выравнивание субмикро- и микронеровностей поверхности катода, то есть получают блестящие покрытия с выровненной поверхностью.

С целью выяснения механизма действия органических веществ на процесс электроосаждения никеля проведено квантовохимическое исследование системы, состоящей из гидратированных ионов, присутствующих в электролите, молекул ДГД, формальдегида и бензальдегида. Квантовохимические расчеты проводили в рамках полуэмпирического метода РМЗ, достаточно хорошо описывающего параметры межмолекулярных взаимодействий по сравнению с другими полуэмпирическими методами, а также ab initio – расчетами в различных базисах. Проведены исследования системы, состоящей из гидратированных ионов никеля, молекул ДГД и их молекулярных радикалов 2-метил-3-гексин-2,5-диола (МГД).

Полученные результаты показали, что в объеме электролита наиболее устойчивыми комплексными частицами являются [Ni(H₂O)_x(МГД)_y]²⁺. В прикатодном слое за счет подщелачивания электроактивными частицами являются [Ni(OH)(МГД)]⁺, [Ni(OH)]⁺, [Ni(H₂O)(МГД)]²⁺. Достаточно широкое разнообразие комплексных частиц в прикатодном слое предполагает механизм их разряда по маршрутам, проведенные исследования которых показали, что энергетически наиболее вероятна реакция



с последующим восстановлением образующихся ионов Ni⁺ по реакции до металлического никеля.

Полученные данные позволили разработать сульфатный электролит никелирования для получения блестящих покрытий с выровненной поверхностью. Состав электролита (г/л): NiSO₄·7H₂O – 200-250, NaCl – 15-20, H₃BO₃ – 20-30, Na₂SO₄ – 50-100, 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диол – 1-3, формальдегид – 8-10, бензальдегид - 1-2; i_к = 2-16 А/дм². Выход по току 75-95%. Температура электролита 40-50⁰С, pH = 4-5. Аноды никелевые, S_A:S_K = 2:1. Механическое перемешивание.

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СЛАБОЩЕЛОЧНОМ БОРАТНОМ БУФЕРНОМ РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИД- И БРОМИД-ИОНОВ

Минакова Т.А., Чикова А.Т., Калужина С.А.

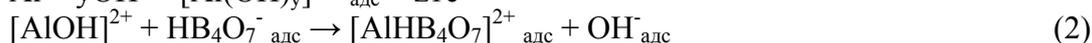
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия,
tatiana_bor_vrn@mail.ru

В настоящей работе изучена локальная активация (ЛА) алюминия (А99) в боратном буферном растворе (0,2 М Н₃ВО₃ + 0,05 М Na₂В₄О, рН 8.4) (ББР) с добавками галогенид-ионов (Сl⁻, Вr⁻), диапазон концентраций которых варьировал от 10⁻⁵ М до 10⁻¹ М. В исследованной системе ББР (с высокой буферной емкостью) стабилизирует рН в объеме и в приэлектродном слое электролита, в то время как роль хлорид- и бромид-ионов, напротив, состоит в растравливании поверхности алюминиевого электрода, вызывая интенсивное питтингообразование (ПО).

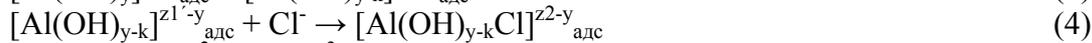
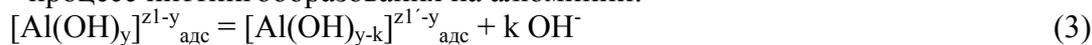
Сложность изученной системы предполагает высокую чувствительность и разнообразие применяемых физико-химических методов, в числе которых были использованы электрохимические методы (вольтамперометрия и хроноамперометрия, совмещенные с оптической (МБС-2 и МИМ-7) и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) (JEOL-6380LV), дополненные энергодисперсионным анализом (ЭДА) поверхности металла на приставке INCA Energy-250.

Анализ результатов электрохимических исследований, включающих набор таких количественных характеристик локальной активации, как потенциал питтингообразования (Е_{ПО}), потенциал ЛА (Е_{ЛА}), стойкость к ЛА (ΔЕ_{ЛА}), индукционный период (τ_{инд}), величина обратная которому пропорциональна скорости процесса ПО), показал, что галогенид-ионы, начиная с определенной концентрации (С_{Сl⁻} ≥ 5·10⁻⁴ М и С_{Вr⁻} ≥ 10⁻³ М) вызывают нарушение пассивного состояния алюминия. При этом с увеличением концентрации агрессивных анионов глубина (h) и диаметр питтингов возрастают (h = 3...21 мкм (при С_{Сl⁻} = 5·10⁻⁴...10⁻¹ М) и h = 3...18 мкм (при С_{Вr⁻} = 10⁻³...6·10⁻³ М)). Вольтамперограммы Al в изученных растворах имеют аналогичную форму, характеризующуюся резким ростом анодного тока при достижении Е_{ПО}, величина которого сдвигается в зону более отрицательных значений потенциалов с ростом концентраций добавок. Определенные хроноамперометрически значения Е_{ЛА} следуют той же тенденции (Е_{ЛА} = 0,56... -0,48 В (н.в.э.) (при С_{Сl⁻} = 5·10⁻⁴...10⁻¹ М); Е_{ЛА} = 0,24... -0,14 В (н.в.э.) (при С_{Вr⁻} = 10⁻³...6·10⁻³ М) при параллельном уменьшении ΔЕ_{ЛА}. На основе полученных в работе количественных характеристик процесса ЛА и современных теорий конкурентной адсорбции, комплексообразования и нуклеофильного замещения был предложен механизм ПО на алюминии под действием галогенид-ионов в боратном буферном растворе (при рН 8.4):

- образование пассивирующей пленки на поверхности алюминия:



- процесс питтингообразования на алюминии:



где по реакции (2) образуется адсорбированный комплекс [AlHВ₄О₇]²⁺_{адс}, не участвующий в дальнейшем процессе. Предложенный механизм подтвержден результатами кинетического анализа, СЭМ и ЭДА.

ОПТИМИЗАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Na_2S_3 - КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРОГО ХИТ

Мустяца О.Н.¹, Антишко А.Н.², Катеринко И.И.¹

¹Национальный транспортный университет, Киев, Украина, E-mail: chemus@ukr.net

²МВЭЭ НАН Украины, Киев, E-mail: mbee@ukr.net

Разработка серно-натриевого аккумулятора с твердым натрий-проводящим электролитом (β -глиноземом) связана с перспективой использования его в качестве химического источника тока в разных областях народного хозяйства, и, прежде всего, в электромобилях.

Электродвижущая сила элемента системы Na-S равна 2,08 В, теоретическая удельная энергия для токообразующей реакции $2\text{Na} + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}$ составляет 1430 Вт·ч/кг. Натрий и сера дешевые; температура их плавления равна соответственно 97,8 и 122,8°C; при рабочей температуре (~ 300°C) активные вещества находятся в жидком состоянии. В качестве электролита используются прессованные и спеченные таблетки или керамические пробирки из β -глинозема толщиной 0,5-1 мм. Отрицательным электродом является металлический натрий; положительный электрод представляет собой пористый графит, пропитанный серой. При разряде на положительном электроде образуются полисульфиды натрия: $2\text{Na}^+ + \text{XS} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_x$. Разряд ограничивается образованием трисульфида натрия Na_2S_3 ($t_{\text{пл}} = 234^\circ\text{C}$) - жидкого при рабочих температурах; при более глубоком разряде образуется твердая фаза Na_2S_2 ($t_{\text{пл}} = 475^\circ\text{C}$) и Na_2S ($t_{\text{пл}} = 1180^\circ\text{C}$), что снижает обратимость работы аккумулятора. Для приведения в действие батареи необходимо предварительно расплавить серу и натрий. В дальнейшем рабочая температура поддерживается за счет джоулева тепла, выделяющегося при работе батареи. В связи с этим при циклировании аккумулятора происходит изменение структуры материала положительного электрода. На разных стадиях заряда и разряда это смесь полисульфидов, владеющих определенной α , $t_{\text{пл}}$, термостойкостью и другими параметрами.

С целью оптимизации физико-химических свойств Na_2S_3 исследовано влияние добавок NaCl, NaBr, P, Al_2S_3 (до 22 мас.%), образующих гомогенные материалы в расплаве и снижающих температуры плавления образцов систем. Время выдержки в зависимости от количества, качества добавки и температуры колебалось в интервале 30-90 мин., а температура в печи - от 300 до 500°C. Гомогенные материалы исследовались на малогабаритном нагревательном столе типа БОЭЦИУС с наблюдательным оборудованием РНМКО 05, применяемым для термического анализа. Результаты измерений представлены в таблице.

Таблица.

Влияние неорганических добавок на температуру плавления Na_2S_3 .

Добавка Мол. %	NaCl		NaBr		P		Al_2S_3	
	мас. %	$t_{\text{пл}}$	мас. %	$t_{\text{пл}}$	мас. %	$t_{\text{пл}}$	мас. %	$t_{\text{пл}}$
5	2,12	195	3,67	200	1,13	200	-	-
10	4,37	230	7,44	202	2,36	180	10,50	185
15	-	-	11,33	182	3,70	160	-	-
20	9,32	250	15,32	220	5,17	145	15,71	200
25	-	-	19,44	240	-	-	-	-
30	14,98	270	-	-	-	-	20,89	230
40	21,51	289	-	-	-	-	-	-

Установлено, что добавки неорганических веществ (до 20 мол.%) в расплав Na_2S_3 , ведут к снижению $t_{\text{пл}}$ материалов систем. Максимальное понижение температуры плавления наблюдается для образцов системы Na_2S_3 -P и составляет 89° С (см. таблицу).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТРИСУЛЬФИДА НАТРИЯ В ТВЁРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Мустяца О.Н.¹, Антишко А.Н.², Орел В.П.²

¹Национальный транспортный университет, Киев, Украина, E-mail: chemus@ukr.net

²МВЭЭ НАН Украины, Киев, E-mail: mbee@ukr.net

Использование трисульфида натрия (Na_2S_3) в качестве электрохимически активного катодного материала в среднетемпературных вторичных химических источниках тока обуславливает всестороннее исследование его физикохимических свойств с целью оптимизации работы натрий-серного аккумулятора.

Изучена электропроводность (κ) материалов на основе Na_2S_3 с добавками NaBr, CuCl и P в количествах не выше 10 мол.% при разных температурах (130-850°C) как в жидком, так и в твердом состояниях. κ трисульфида натрия растёт от 0,045 См/см при 240°C до 2,47 при 708°C по линейной зависимости, что характерно расплавам ионных соединений. Начиная с 270 и до 230°C наблюдается увеличение угла наклона функции κ -t, что свидетельствует о резком увеличении вязкости Na_2S_3 и кристаллизации его при 230°C. Расплав NaBr имеет κ вблизи $t_{\text{пл}}$ равную 2,87 См/см (750°C). С увеличением температуры κ возрастает практически по тому же закону, что и для Na_2S_3 . Добавка 5 мол.% NaBr ведет к снижению общей электропроводности в среднем на 8,8 % при 650°C и 20,8 % при 300°C. При температурах в интервале 255 - 190°C κ материала системы выше и составляет 0,13 См/см при 235°C, что на 85% выше, чем для Na_2S_3 . Добавка 10 мол.% NaBr резко снижает κ в системе.

Добавка CuCl до 10 мол.% включительно не меняет характер проводимости материалов системы, а понижает её величины максимум на 4,3%. Существенно, что 1,0 и 2,5 мол.% CuCl не меняя общей проводимости расплава, понижают температуру плавления Na_2S_3 соответственно на 50 и 20°C. С увеличением концентрации CuCl в расплаве отношение κ_p/κ_m для образцов возрастает: 6,2 (2,5 мол.% CuCl); 13,3 (35 мол.% CuCl); 26,6 (10 мол.% CuCl). Интересно, что для состава с 2,5 мол.% CuCl κ в твердом состоянии изменяется по закону, близкому к экспоненциальному. Это свидетельствует о полупроводниковой природе проводимости твердого материала. На изотермах κ прослеживается чёткий относительный минимум.

На поляризационных кривых розплава Na_2S_3 с появлением добавки CuCl появляется новая поляризационная волна при потенциалах в пределах 0,3-0,4 В, которая связывается с разрядом меди на электроде. С введением 1,0 мол.% CuCl высота предельного тока (ПТ) возрастает в 5,6 раза. Увеличение содержания CuCl до 2,0 мол.% ведёт к возрастанию ПТ в 8,3 раза. Это связывается с образованием на поверхности электрода высокопроводящих плёнок Cu_2S , что препятствует его блокированию.

Введение фосфора в расплав Na_2S_3 резко снижает общую электропроводность в системе. Так, если при 600°C κ расплава трисульфида равна 2 См/см, то при этой же температуре с добавкой 5 мол.% P она уже составляет 0,47 См/см, то есть всего 23,5% от первоначальной величины. Очевидно, как и в предыдущих системах (Na_2S_3 - NaBr; Na_2S_3 - CuCl), в расплавах системы Na_2S_3 - P происходит химическое взаимодействие, которое приводит к разрыву цепной структуры Na_2S_3 и "сшиванию" ее фосфором. Это приводит к увеличению размеров частиц и уменьшению подвижности носителей тока. Как результат, в целом наблюдается падение общей проводимости.

Анализ данных указывает на целесообразность использования для улучшения электрохимических характеристик расплавов Na_2S_3 добавок CuCl.

ВИД ЛОКАЛЬНОГО ПОРАЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ СКОРОСТИ РАЗВЕРТКИ ПОТЕНЦИАЛА В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИД - ИОНЫ

Нафикова Н.Г.¹, Калужина С.А.², Горбанева С.В.²

¹Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, Россия

²Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

E-mail: kaluzhina@vmail.ru

Известно, что локальная активация (ЛА) пассивной поверхности металла существенно снижает эксплуатационные характеристики конструкционного материала. В настоящей работе показана необходимость учета содержания агрессивных Cl^- -ионов и скорости сканирования потенциала на природу и интенсивность локального поражения железа-армко, контактирующего со слабощелочными средами.

Эксперименты осуществлялись на стационарном электроде из железа-армко в классической трехэлектродной ячейке со свободным доступом воздуха и при температуре 20 ± 2 °С в боратном буферном растворе ($pH = 8,4$) с использованием комплекса электрохимических методов, оптической и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа (ЭДА). Концентрация активирующей добавки варьировала в диапазоне $C = 5,0 \times 10^{-4} \div 1,5 \times 10^{-3}$ М, скорость сканирования потенциала - $v_p = 3 - 50$ мВ/с.

Результаты исследования показали, что находящееся в пассивном состоянии в боратном буферном растворе железо-армко подвергается ЛА при всех изученных концентрациях Cl^- -ионов. При этом потенциал ЛА ($E_{ЛА}$) линейно снижается с увеличением концентрации активатора по уравнению: $E_{ЛА} = a - b \lg C$, где $b = 0,26$ В, а формальный кинетический порядок реакции по Cl^- -ионам ($n_{Cl^-} \rightarrow 1$), что подтверждает адсорбционный механизм процесса ЛА [1], с лимитирующей стадией образования адсорбированного комплекса, способного переходить в раствор. Этот вывод коррелирует с установленным методом ЭДА отсутствием на поверхности железа-армко атомов хлора.

Изучение влияния скорости развертки потенциала на процесс ЛА показало, что при $v_p = 3 - 20$ мВ/с локальные поражения представляют собой питтинги (ПТ), а при $v_p = 30 - 50$ мВ/с преобразуются в язвы (Табл. 1). Полученные результаты свидетельствуют о том, что процессы зарождения и развития ПТ протекают быстрее, чем их репассивация, и наиболее четко это проявляется при $v_p = 50$ мВ/с.

Таблица 1.

Вид поверхности железа-армко при различных скоростях развертки потенциала (v_p , мВ/с) в $0,2$ М $H_3BO_3 + 0,05$ М $Na_2B_4O_7 + 1,0 \times 10^{-3}$ М $NaCl$.

$V_p = 3$ мВ/с	$V_p = 50$ мВ/с
Средняя глубина поражений: 3 мкм	Средняя глубина поражений: 7 мкм
Вид состояния поверхности	Вид состояния поверхности
	

Это можно объяснить образованием под действием агрессивных ионов анодных участков активного металла с высокой плотностью тока на поверхности пассивного металла (катодная зона), что приводит к формированию ПТ [1]. Чем больше ток и катодная защита около ПТ, тем меньше вероятность образования другого ПТ по соседству, что наблюдалось экспериментально.

1. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989.

ПРОБЛЕМЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИХ ГЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НАНОКОМПОЗИТОМ ОУН/ПММА

Нгуен Ван Тхык¹, Шмуклер Л.Э.², Фадеева Ю.А., Сафонова Л.П.

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
les@isc-ras.ru

Применение однослойных углеродных нанотрубок в виде нанокompозитов с полимерами в различных электрохимических устройствах весьма перспективно. Даже малые добавки композита способствуют росту электропроводности систем и увеличению их механической стабильности. Основная проблема, возникающая при использовании нанотрубок – это их диспергирование в органических растворителях и полимерных матрицах. Получение гелевых электролитов с высокой концентрацией индивидуальных наночастиц затруднительно из-за сильной агломерации, происходящей за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. В работе [1] предложена стратегия функционализации нанотрубок методом радикальной полимеризации *in-situ* метилметакрилата в сольвофобном растворителе. С использованием данного подхода в настоящей работе синтезирован нанокompозит однослойные углеродные нанотрубки/полиметилметакрилат (ОУН/ПММА). Полученные функционализированные нанотрубки были использованы для модифицирования протон-проводящих гелевых электролитов на основе ПММА, допированного растворами ортофосфорной кислоты в диметилацетамиде (ДМАА). Диспергирование функционализированных нанотрубок в гелевом электролите производили в ультразвуковой ванне при частоте 35 kHz в течение 2 часов. Для удаления крупных агломератов систему центрифугировали со скоростью 15000 об/мин до получения прозрачного стабильного геля.

В случае присутствия в гелевом электролите функционализированных нанотрубок проявляется композитный эффект, в результате которого происходит некоторое снижение сопротивления геля (табл.).

Таблица. Удельная электропроводность гелевых электролитов при различном содержании нанокompозита ОУН/ПММА

состав геля	$\kappa \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
9 мас.% ПММА – [0.1MН ₃ PO ₄ - ДМАА]	2.16
9 мас.% ОУН/ПММА – [0.1MН ₃ PO ₄ - ДМАА]	2.39
9 мас.% ОУН/ПММА – [0.1MН ₃ PO ₄ - ДМАА] (после центрифугирования)	2.74

Диспергированные в геле наночастицы увеличивают транспорт протонов за счет того, что создают локальные области, в которых облегчен перенос заряда. Однако на данном этапе не удалось достичь высокой концентрации индивидуальных наночастиц из-за высокой вязкости системы.

1. Guo G., Yang D., Wang C., Yang S. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. P. 9035.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 11-03-00311-а и 12-03-97534).

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ Ni С УГЛЕРОДНЫМ НАНОМАТЕРИАЛОМ

Нефедов В.Г.¹, Королянчук Д.Г.¹, Ваганов В.Е.², Захаров В.Д.²

¹ГУВЗ Украинский государственный химико-технологический университет,
Днепропетровск, Украина, e-mail: VNefedov@i.ua, korolyanchuk@ua.ru

²Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
Россия, Владимир

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) обладают рядом уникальных свойств, высокой пластичностью, тепло- и электропроводностью металлов, но превосходят их по твердости, триботехническим свойствам, жаростойкости. Свойства КЭП зависят от природы и размеров наполнителей, их количества в покрытии и взаимодействия с металлической матрицей. Наиболее распространенными наполнителями являются аморфный углерод, графит, кремний, оксиды, бориды и нитриды металлов. По форме они в большинстве случаев соответствовали определению микропорошки и тонкие микропорошки с размером частиц от 0,01 до 50 мкм. В последнее время значительный интерес в промышленности вызывает применение различного рода углеродных наноматериалов (УНМ) включающих: фуллерены, микро- и нано- графит; углеродные нановолокна и нанотрубки (УНТ). Использование УНМ в качестве наполнителя в КЭП способно обеспечить получение новых функциональных свойств покрытий и материалов. Целью данной работы было получение и оценка свойств композиционных никелевых покрытий на основе УНМ.

Для возможности сравнения свойств покрытий на первом этапе проводился электролиз с целью получения чистого никелевого покрытия из электролитов разных составов. Затем, для получения КЭП к электролиту добавлялась навеска УНМ от 1 до 10 г/л в объеме, и проводился электролиз для осаждения покрытия толщиной 20 мкм. Съемка с помощью сканирующего микроскопа показала значительное измельчение зерна осадка при изменении концентрации УНМ 1 г/л и изменение дальнейшее изменение структуры при дальнейшем повышении концентрации УНМ. Ход поляризационных кривых при этом не изменялся, наличия дополнительных ПАВ в растворе не выявлено. Выход по току остается примерно одинаковым. Можно предположить, что одним из факторов, влияющих на изменение структуры образцов, является интенсивное перемешивание раствора и движение суспензии УНМ вдоль поверхности электрода. При этом может меняться рН приэлектродного слоя, а также наличие в нем гидроксидов никеля и их количество, что в свою очередь влияет на качество осадка. Возможно также взаимодействие УНМ с металлом покрытия и искажение кристаллической решетки металла вблизи УНМ.

Микротвердость осадка при введении в раствор 1 г/л УНМ повышалась от 304 до 378 кгс/мм² (примерно на 20%). При дальнейшем увеличении концентрации УНМ в объеме микротвердость не менялась.

Триботехнические испытания образцов показали увеличение износостойкости покрытия КЭП при повышении концентрации УНМ в растворе от 1 до 10 г/л. Это, скорее всего, связано с повышением содержания углерода в покрытии, который выступает в роли твердой смазки.

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ ПЛЕНОК, ДОПИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНАМИ

Носков А.В., Алексеева О.В., Краев А.С., Агафонов А.В.

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

Важнейшая задача физической химии высокомолекулярных соединений - создание полимерных нанокомпозитов с регулируемыми свойствами. В многочисленных публикациях приводятся факты, свидетельствующие о том, что даже малые добавки наномодификатора могут привести к кардинальным изменениям в физико-химических характеристиках материала. Особый интерес исследователей вызывают электрические параметры композитов – их знание позволяет целенаправленно синтезировать как высокопроводящие, так и изолирующие вещества. С научной точки зрения и в плане практического использования перспективны пленочные полимеры, модифицированные нанокремнекислотными частицами – фуллеренами.

Целью настоящей работы были модификация полистирола (ПС) фуллеренами и изучение влияния концентрации C_{60} на диэлектрическую проницаемость, диэлектрические потери и электропроводность полученных композитов. Фуллеренсодержащие полистирольные пленочные композиты получали методом полива раствора, содержащего ПС и C_{60} , на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя. Для оценки диэлектрических свойств пленок были проведены измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь в широком интервале частот переменного тока и рассчитаны диэлектрическая проницаемость (ϵ) и удельное сопротивление вещества пленки (ρ).

Проведенные исследования показали, что для всех образцов диэлектрическая проницаемость практически не изменяется с частотой (при $f=10^4 \div 3.2 \cdot 10^6$ Гц), что свидетельствует о неполярности (слабой полярности) полученных полистирольных и композиционных фуллеренсодержащих пленок. При этом для образцов, содержащих 0.035 масс. % C_{60} получены минимальные значения ϵ (таблица)

Таблица.

Характеристики композитов ПС+ C_{60} в зависимости от состава.

Концентрация C_{60} , масс. %	d, мм	ϵ	$\text{tg}\delta$	ρ , Ом·м
0.0	1.01	2.685	$(1.75 \div 15.01) \cdot 10^{-4}$	$2.40 \cdot 10^{12}$
0.001	1.00	2.730	$(1.84 \div 40.40) \cdot 10^{-4}$	$2.25 \cdot 10^{12}$
0.010	1.08	2.655	$(1.37 \div 11.73) \cdot 10^{-4}$	$3.11 \cdot 10^{12}$
0.035	1.13	2.540	$(4.61 \div 24.00) \cdot 10^{-4}$	$9.65 \cdot 10^{11}$
0.100	1.08	2.610	$(8.83 \div 23.87) \cdot 10^{-4}$	$4.90 \cdot 10^{11}$
0.500	1.09	2.835	$(1.27 \div 59.08) \cdot 10^{-4}$	$3.14 \cdot 10^{12}$
1.000	1.05	2.730	$(8.50 \div 24.60) \cdot 10^{-4}$	$1.68 \cdot 10^{12}$

Вывод о слабой полярности изученных полистирольных систем подтверждается результатами анализа частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь: в интервале $100 \div 10^5$ Гц установленные значения $\text{tg}\delta$ не зависят от частоты и составляют $10^{-3} \div 10^{-4}$. Значения удельного сопротивления исследованных пленок, рассчитанные исходя из установленных величин $\text{tg}\delta$ при частоте 100 Гц (таблица), свидетельствуют об их чрезвычайно малой электрической проводимости. Это означает, что при допировании полистирола фуллеренами в количестве до 1 масс. % электроизоляционные свойства полимера не ухудшаются, что имеет важное прикладное значение.

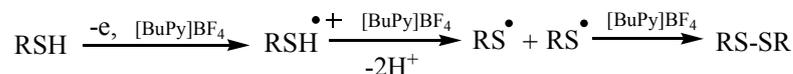
Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р-центр-а).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Охлобыстина А.В., Стороженко В.Н., Охлобыстин А.О., Арефьев Я.Б., Литвин А.А.

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия,
ion-radical@gmail.com

В работе исследованы процессы электрохимической активации тиолов в ионной жидкости (ИЖ), которые являются «зелеными» растворителями, так как обладают рядом привлекательных свойств: негорючесть, нетоксичность, невзрывоопасность, безвредность для окружающей среды и др. Известно, что ИЖ имеют широкое электрохимическое «окно», что позволяет их эффективно использовать в электрохимии. Нами была синтезирована ИЖ - соль тетрафторбората бутилпиридиния ([BuPy]BF₄). На циклической вольтамперограмме (ЦВА) [BuPy]BF₄ наблюдается примесь влаги при потенциале 1,27В. Присутствие воды ухудшает вид ЦВА, но увеличивает вязкость ИЖ, что благоприятно воздействует на чувствительность определения. Окисление C₄H₉SH в [BuPy]BF₄ происходит при потенциале 1,8 В. В результате электролиза C₄H₉SH при постоянном потенциале наблюдается снижение высоты пика окисления тиола и образование продуктов димеризации тиола – дисульфидов H₉C₄SSC₄H₉ (ИК-спектр $\nu \approx 500 \text{ см}^{-1}$ - валентные колебания дисульфидных S-S; УФ-спектр - $\lambda = 230 \text{ нм}$). Механизм окисления тиола в ИЖ аналогичен механизму окисления тиолов в классических органических растворителях (ацетонитриле, хлористом метиле) в присутствии фонового электролита и подчиняется схеме:



Таким образом, электрохимическое окисление тиолов в ионных жидкостях является перспективным направлением и позволяет совершенствовать существующие методы синтеза с точки зрения экологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента МК-923.2012.3, Федеральной целевой программы (гос. контракт № 16.740.11.0594 от 31 мая 2011) и гранта РФФИ № 12-03-00513-а.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ОКИСНО-НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Петрулис М.А., Иванова С.Б., Радкевич Ю.Б.

Закрытое акционерное общество
«Научно-исследовательский институт химических источников тока-2»,
Саратов, Россия, nihit@san.ru

Изготавливаемые в ЗАО «НИИХИТ-2» никель-кадмиевые аккумуляторы (НКА) типа НКМ с длительной сохранностью энергии обеспечивают высокую работоспособность в широком интервале температур и токовых нагрузок, имеют высокие мощностные характеристики, малый саморазряд и длительный гарантийный срок службы. Возрастающие требования по удельным характеристикам НКА НКМ вызывают необходимость дальнейшего увеличения удельной емкости металлокерамических (МК) окисно-никелевых электродов (ОНЭ) за счет оптимизации структуры пористых МК основ, которая зависит от ряда факторов, в том числе от размеров и формы частиц используемого никелевого порошка, отношения массы никелевого порошка к массе раствора связующего в пасте.

Целью данной работы являлось определение электрических характеристик МК ОНЭ, изготовленных нанесением на никелевую подложку пасты с уменьшенным содержанием карбонильного никелевого порошка 1Л8 (вариант 1) и с использованием нанопорошка никеля в качестве пастовой добавки (вариант 2) и последующим спеканием в атмосфере водорода.

При идентичных условиях изготовления МК ОНЭ вариантов 1 и 2 применение нанопорошка никеля в качестве пастовой добавки привело к увеличению толщины и пористости спеченных заготовок (0,40-0,42 мм и 81,9 %), но в тоже время и к увеличению электросопротивления ($14,35 \cdot 10^{-4}$ Ом), по сравнению с заготовками варианта 1, толщина которых составила 0,34-0,36 мм, пористость - 76,6 % и электросопротивление - $6,56 \cdot 10^{-4}$ Ом, а также позволило увеличить закладку активного материала в заготовках за меньшее количество циклов пропитки.

Испытания ОНЭ в составе аккумуляторов на срок гарантии показали, что ОНЭ, изготовленные с сокращением количества никелевого порошка в пасте (вариант 1), и с добавкой нанопорошка никеля (вариант 2) имели более высокие емкостные характеристики (на ~ 8,8 % и 11,8 % соответственно), по сравнению с серийными аккумуляторами.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали принципиальную возможность увеличения удельных характеристик НКА НКМ при уменьшении никелевой составляющей в пасте и использовании нанопорошка никеля в технологическом процессе изготовления МК ОНЭ.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ И СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР ИЗ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АМИНОУКСУСНУЮ КИСЛОТУ

Петрушова О.Ю., Шеламова С.В., Цупак Т.Е.

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

Исследовано влияние состава сульфатно-хлоридного электролита с добавкой аминокислотной кислоты на электроосаждение никеля и сплава никель-фосфор. Концентрации сульфата никеля и соляной кислоты в электролитах нанесения сплава Ni-P были постоянны: 0,5М и 0,1М соответственно. В электролитах никелирования ион хлора вводили в виде $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Концентрация аминокислотной кислоты (АУК) варьировалась от 0,1 до 0,2М, гипофосфита натрия – от 0,05 до 0,1М. Также вводились добавки: лаурилсульфат натрия (ЛС) – 0,1-1г/л и сахарин – 2г/л.

Значение pH электролитов 2,05-2,35, температура растворов $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Показано, что аминокислотная кислота обеспечивает стабильность pH раствора в процессе электролиза, изменение pH в большинстве электролизов не превышало ΔpH 0,05. Исследованные электролиты комплексные, выполнен расчет их равновесных составов.

Из всех электролитов получены светло-серые осадки никеля и сплава никель-фосфор, иногда с питтингом. В электролитах никелирования выход по току падает с повышением концентрации аминокислотной кислоты в электролите, повышается в присутствии добавок ЛС и сахарина и составляет 47÷86%. Выход по току сплава изменяется от 48 до 90%. В присутствии гипофосфита натрия (0,05М) выход по току сплава Ni-P, по сравнению с электролитом никелирования с той же концентрацией аминокислотной кислоты, увеличился почти на 10% при плотностях тока 2-7 А/дм².

Содержание P в сплаве изменяется от 1,8 до 5,9 масс.%. Показано, что с понижением концентрации гипофосфита натрия и аминокислотной кислоты в электролите, а также увеличением катодной плотности тока, содержание P в осадке уменьшается.

Покрывая сплавом Ni-P получились компактные, зернистые, без трещин. Пористость никелевых покрытий, полученных из электролита с концентрацией АУК 0,2М, уменьшается с увеличением катодной плотности тока i_k . При более низких плотностях тока поры крупные, расположены по всей поверхности образца. При плотности тока i_k 10 А/дм² покрытие практически беспористо. Покрытия сплава Ni-P, полученные из электролита оптимального состава, практически беспористы по всей поверхности.

Катодные осадки, полученные из электролита в присутствии гипофосфита натрия, обладают повышенной микротвердостью, особенно после термообработки, по сравнению с осадками Ni. С увеличением катодной плотности тока от 2 до 7 А/дм² микротвердость сплава Ni-P растет от 4,9 до 6,8 ГПа без термообработки и от 7,7 до 8,4 ГПа после термообработки. Максимальное значение микротвердости соответствует i_k 7 А/дм² и C_p 2,5 мас. %.

На основании полученных данных был выбран оптимальный состав электролита для осаждения сплава Ni-P в присутствии аминокислотной кислоты с добавками ЛС и сахарина. Покрытия, полученные из такого электролита, практически беспористы, коррозионностойки в растворе 0,5М H_2SO_4 после термообработки и обладают повышенной микротвердостью, особенно после термообработки.

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ В РАБОЧИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ОКСИДНО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Пименова А.М.¹, Борзова Е.В.¹, Гришина Е.П.^{1,2}, Волков С.В.³, Рыбин С.В.³

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

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

³ОАО «Элеконд», Сарапул, Россия

ampim@mail.ru

В ряду радиодеталей массового применения алюминиевые оксидно-электролитические конденсаторы (АОЭК) занимают важное место при производстве современной радио и микроэлектроники. Основными компонентами АОЭК являются алюминиевая фольга и рабочий электролит, к которым предъявляются жесткие требования. При производстве новых электролитических конденсаторов (К50-87 - К50-92) в качестве рабочих электролитов применяют сложные многокомпонентные системы на основе органических растворителей. Эти электролитные системы в широком диапазоне температур (-60 - +125С) в течение длительного срока эксплуатации обеспечивают стабильность электрических параметров [www.elecond.ru].

Цель данной работы – установление закономерностей электрохимического поведения конденсаторных алюминиевых фольг в рабочих электролитах 150 (на основе диметилформамида), П 11 (на основе γ -бутиролактона), М (на основе этиленгликоля), предоставленных ОАО «Элеконд», г. Сарапул.

Объекты исследования – конденсаторные алюминиевые фольги А99 ($C=200\text{мкФ/дм}^2$), Карра 204 ($C=10000\text{мкФ/дм}^2$), К3 ($C=20000\text{мкФ/дм}^2$), WFC-206 ($C=24500\text{мкФ/дм}^2$).

Поляризационные исследования выполняли при помощи потенциостата ПИ-50-1 в трехэлектродной термостатируемой электрохимической ячейке. Потенциал измеряли относительно платинового квази-электрода сравнения. Методом циклической вольтамперометрии получены поляризационные кривые при температурах 25, 45, 85 °С и скоростях развертки потенциала 5-100 мВ/с.

Анализ поляризационных кривых показал, что гладкая алюминиевая фольга А99 во всем изученном диапазоне температур необратимо окисляется в рабочих электролитах. При анодной поляризации на поверхности компактного алюминия формируется резистивный слой, который обладает высокой химической устойчивостью в данных средах. Плотности тока волн анодного окисления (j_a) с увеличением температуры (t) и скорости развертки потенциала (V) линейно возрастает, а потенциалы волн анодного окисления на половине их высоты ($E_{1/2}$) с увеличением температуры смещаются в катодную область. При повторном сканировании потенциала ток снижается до нуля, при этом в катодной части поляризационной кривой наблюдается расширение «электрохимического окна» рабочих электролитов на ~ 0.5 В, а анодный процесс смещается в область более положительных потенциалов.

Поляризационное поведение травленных алюминиевых фольг - Карра 204, К3, WFC-206 в РЭ характеризуется высокими токами заряжения двойного электрического слоя (д.э.с.) на границе раздела фаз металл/оксид/рабочий электролит. Величина плотности тока заряжения д.э.с. сохраняется на исходном уровне в течение многократного (≥ 500) циклирования потенциала. На основании значений плотности токов заряжения рассчитана емкость двойного слоя для травленных алюминиевых фольг в РЭ.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПАРЦИАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИНКА В РАСТВОРАХ NaOH

Протасова И.В., Алешина Л.А.

Воронежский государственный университет,
Россия, Воронеж, protasova@chem.vsu.ru

Анализ закономерностей анодного окисления цинка позволяет предположить, что изменение скорости анодного окисления цинка в щелочном растворе сопряжено с изменением соотношения скоростей парциальных процессов. Анодное окисление цинкового электрода можно представить как совокупность одновременно протекающих стадий активного растворения цинка, формирования фазы пассивирующего слоя и его растворения. Целью данной работы является установление соотношения скоростей парциальных процессов при анодной поляризации цинкового электрода в растворах NaOH.

Изучение закономерностей парциальных процессов проводилось на основании результатов многоциклических хроноамперометрических измерений в растворах 0,2 М и 2 М NaOH на вращающемся дисковом цинковом электроде с графитовым кольцом. Скорости парциальных процессов оценивали при анодных потенциалах, отвечающих области активного растворения (предпика), области восходящей ветви пика, пика и области пассивности цинка. Полагали, что химическое растворение пассивирующего слоя с образованием растворимых гидроксо-комплексов цинка не вносит вклада в общий ток поляризации электрода, однако количество химически растворившегося цинка учитывалось в токовых единицах. Принимали, что ток, фиксируемый на цинковом дисковом электроде при потенциале поляризации суммируется из токов активного растворения и пассивации, рассматриваемых как независимые. При этом ток кольцевого электрода, на котором поддерживается потенциал восстановления растворимых продуктов ионизации цинка, складывается из токов растворения диска и оксида, а также фонового.

Установлено, что в 2 М NaOH скорость активного растворения монотонно возрастает с увеличением потенциала. Скорость пассивации сопоставима по величине со скоростью активного растворения на всей области потенциалов. При потенциалах активного растворения и пассивации она довольно быстро достигает квазистационарного значения, а при потенциале пика процесс пассивации монотонно замедляется во времени. Зависимость скорости химического растворения от поляризации, также как и скорости пассивации, повторяет ход суммарной анодной поляризационной кривой.

Уменьшение концентрации гидроксида натрия до 0,2 М сопровождается уменьшением скоростей всех парциальных реакций и изменению характера кинетических зависимостей. В 0,2 М NaOH при потенциалах предпика основной вклад в общую скорость вносит активное растворение цинка, при этом скорость процесса пассивации сравнима по величине со скоростью активного растворения, однако несколько уступает по величине, а скорость химического растворения вносит незначительный вклад в скорость суммарного процесса. При потенциалах восходящей ветви анодной кривой пассивация протекает со значительно большей скоростью по сравнению с активным и химическим растворением. В области пика вклад пассивационных процессов становится максимальным. Увеличение потенциалов до области пассивного состояния цинка, приводит к снижению скоростей всех парциальных процессов. Значения скоростей активного растворения и пассивации становятся близки и превышают скорость химического растворения.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМ ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

Пятачков А.А., Пятачкова Т.В.; Юдина Т.Ф., Рыжова О.Б.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, e-mail: rem@isuct.ru

Процессы химического восстановления металла растворённым восстановителем (химическая металлизация) являются более сложными и менее изученными по сравнению с гальваническими. К ним не всегда применимы электрохимические методы исследования и моделирования, что затрудняет прогнозирование результатов.

При химическом меднении формирование покрытия происходит на поверхности диэлектрика по активационным центрам (А.Ц.) сформированным при операциях сенсбилизации ($\text{Sn}_{\text{сенSn}^{2+}}$) и активации (Pd^{2+} или Ag^+).

С целью выявления наиболее эффективных систем химического меднения, были получены термодинамические (E,G) и кинетические (J) параметры процесса химического меднения. В качестве модели использовали короткозамкнутый элемент с электродами, соответствующими технологической схеме подготовки поверхности из катодного и анодного растворов химического меднения с различными лигандами.

Результаты предоставлены в таблице №1.

Таблица 1.

Термодинамические и кинетические параметры систем химического меднения.

Моделируемые А.Ц. системы электродов.	Растворы химического меднения с лигандами								
	ТЭА			С.С			ТЭА+С.С		
	E (В)	G (кДж/ моль)	J (мА/ см ²)	E (В)	G (кДж/ моль)	J (мА/ см ²)	E (В)	G (кДж/ моль)	J (мА/ см ²)
$\text{Sn}_{\text{сенSn}^{2+}} - \text{Sn}_{\text{сенSn}^{2+}}$	0,29	56,80	0,16	0,05	8,70	0,11	0,39	69,80	0,25
$\text{Pd}_{\text{актPd}^{2+}} - \text{Pd}_{\text{актPd}^{2+}}$	0,64	123,50	1,00	0,65	126,20	0,75	0,71	137,10	1,95
$\text{Ag}_{\text{актAg}^+} - \text{Ag}_{\text{актAg}^+}$	0,59	112,10	0,50	0,64	122,50	0,44	0,64	123,10	1,05
$\text{Sn}_{\text{сенSn}^{2+}} - \text{Pd}_{\text{актPd}^{2+}}$	0,87	168,60	2,00	0,84	161,90	1,25	0,92	177,01	3,10
$\text{Sn}_{\text{сенSn}^{2+}} - \text{Ag}_{\text{актAg}^+}$	0,78	152,40	0,91	0,82	158,40	0,62	0,87	166,20	1,76

**ТЭА – триэтаноламин; С.С – сегнетова соль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$);

Анализ результатов показывает, что наиболее эффективными (высокоскоростными) являются системы с разнопотенциальными электродами. Скорость процесса возрастает в 1,5-2 раза по сравнению с однопотенциальными. Природа лигандов в растворе химического меднения оказывает существенное влияние на скорость процесса. Использование полилигандного электролита позволяет достичь максимальной скорости. По-видимому, в этом электролите наблюдается синергетический эффект, что возможно полезно при разработке составов растворов химического меднения.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ БЕНЗПИНАКОНА ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Ранчина Д.В.¹, Сыроешкин М.А.¹, Мендкович А.С.¹, Русаков А.И.², Гультай В.П.¹

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия
gvp@ioc.ac.ru

Исследовано электрохимическое поведение бензпинакона (**1**) в апротонных растворителях (ДМФА, MeCN, ТГФ). Данные (рис. 1а и 2) циклической вольтамперометрии (ЦВА), хроноамперометрии (ХА) и численного моделирования указывают на наличие инициируемой переносом электрона реакции распада **1** на бензофенон (**2**) и электрохимически неактивный бензгидрол (**3**). Об этом свидетельствует, в частности тот факт, что хроноамперограммы **1** (рис. 2) имеют форму, характерную для катодно инициируемых циклических («цепных») реакций.

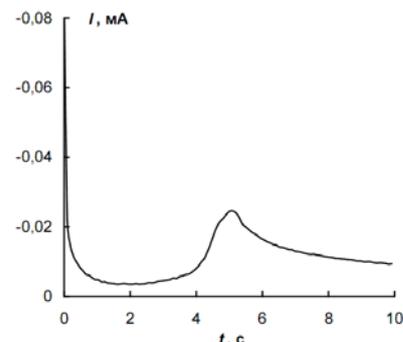
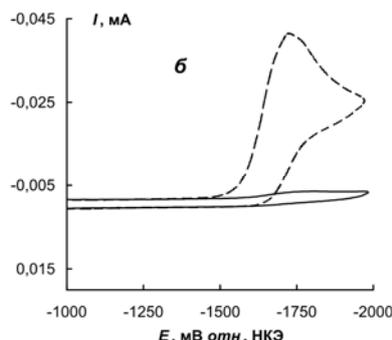
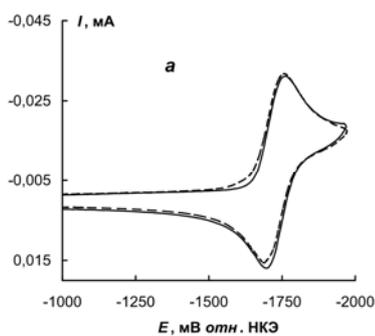
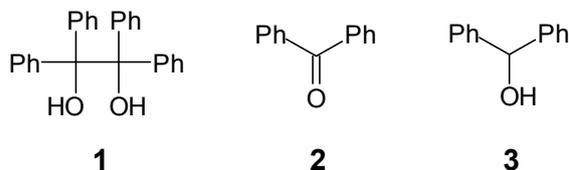


Рис. 1. ЦВА-кривые 5 ммоль/л бензпинакона (—) и бензофенона (---) в отсутствии (а) и присутствии 5 ммоль/л PhOH (б) в 0.1 М Bu₄NClO₄/ДМФА на стеклоуглеродном электроде, $\nu = 0.1$ В/с

Рис. 2. ХА-кривая 5 ммоль/л бенз-пинакона в присутствии 2 ммоль/л PhOH в 0.1 М Bu₄NClO₄/ДМФА на стеклоуглеродном электроде ($E = -2000$ мВ отн. НКЭ)

Присутствие в растворе донора протонов в концентрациях близких к концентрации **1** подавляет образование **2** (рис. 1б), а нейтрализация донора протонов эквивалентным количеством основания сопровождается восстановлением исходной ЦВА кривой. Это позволяет исключить возможность того, что в роли переносчика электрона на **1** может выступать восстанавливаемая при -1.75 В примесь (например **2**), содержащаяся в исходном **1**.

Существование описанной выше реакции диссоциации должно учитываться при планировании электросинтеза пинаконов путем восстановления кетонов.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного контракта 02.740.11.0636 ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ КАЛИЙ ТИТАНИЛ ФОСФАТА

Русов В.А.¹, Захарова Н.А.¹, Каплун А.Б.², Мешалкин А.Б.²

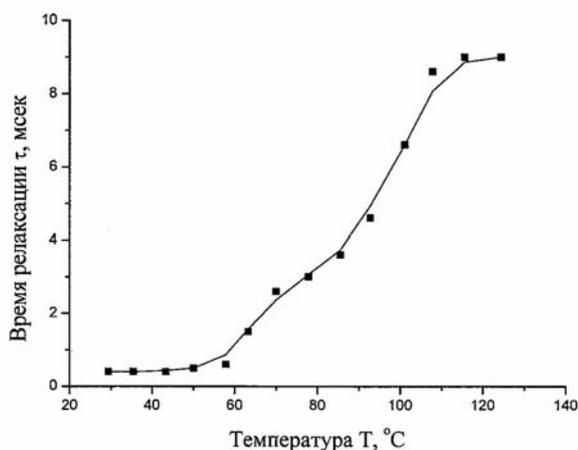
¹ФГУП Научно-производственная корпорация Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, С-Петербург, Россия, v.rusov@yandex.ru

²Институт теплофизики им.С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия, kaplun@itp.nsc.ru

В работе исследуется кинетика тока проводимости высокоомных кристаллов калий титанил фосфата (КТР) с электрическим сопротивлением $(1\div 5)\times 10^{10}$ омхсм, выращенных из растворов в фосфатном расплаве модифицированным методом Чохральского. Кристаллы изготовлены в ООО "Кристаллы Сибири" (г. Новосибирск).

Хорошо известно, что кристаллы КТР относятся к классу твердых электролитов со структурной разупорядоченностью. К настоящему времени четко показано, что калиевая решетка разупорядочена за счет перехода калия в междуузельные позиции и именно дрейф слабосвязанных ионов калия в широких винтообразных каналах структуры обуславливает высокую ионную проводимость кристаллов КТР. То есть для кристаллов КТР характерна чисто ионная проводимость, обусловленная дрейфом ионов калия. При проведении экспериментов использовался нестационарный метод, связанный с изучением зависимостей токов проводимости через кристалл от времени при резком изменении напряженности электрического поля, к нему приложенному.

Показано, что изменение тока проводимости в широком температурном диапазоне, в основном, обусловлено механизмами тепловой ионной поляризации. При включении и выключении электрического поля происходит медленное изменение импульса тока проводимости. Так, при комнатных температурах длительность фронта при длительности импульса 40 мсек составляет порядка 5,2 мсек.



Проведенные нами исследования показали, что время релаксации тока проводимости (см. рисунок), так же как и ток в кристаллах КТР, существенно возрастает с повышением температуры. Установленные закономерности изменения тока проводимости в кристаллах КТР в импульсном режиме существенно расширяют возможности их применения в электрооптике.

В электрооптических модуляторах Nd:YAG лазеров с импульсным смещением длительность импульса смещения обычно лежит в диапазоне $(50\div 300)$ мсек. В таком режиме ток проводимости через высокоомные

кристаллы КТР не превышает 100 нА и, как показали наши испытания на ресурс, практически, нет ограничений использования модуляторов на кристаллах КТР, связанных с их электрохромной деградацией.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ОЛОВО-ИНДИЙ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Рыбин А.А., Макрушин Н.А., Медведев Г.И.

ФГБОУ ВПО «Российский химико–технологический университет
им. Д.И. Менделеева» Новомосковский институт (филиал), Новомосковск, Россия
E-mail: andrewrybin2@gmail.com

Изучен процесс электроосаждения сплава Sn-In из сульфатного электролита в присутствии органических веществ. Исследования проводили в электролите состава, г/л: SnSO_4 – 5-30; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 5-65; H_2SO_4 – 20-200; синтанол ДС-10 – 0,5-2 г/л; формалин (37% р-р) – 1-10 мл/л; бутендиол-1,4 – 5-20 мл/л.

Результаты исследований по влиянию органических веществ на внешний вид получаемых покрытий показали, что качественные покрытия с блеском при $i_k = 1-7 \text{ А/дм}^2$ получаются только при совместном присутствии в электролите синтаноло, формалина (37%-й раствор) и бутендиола-1,4. Отклонение от этих пределов концентраций приводит к получению некачественных светло-серых и матовых покрытий. Следует отметить, что блестящие покрытия получаются только в электролите с перемешиванием.

Установлено, что состав сплава сильно зависит от соотношения концентраций Sn(II) и In(III) в электролите. Так, в электролите, содержащем SnSO_4 – 30 г/л; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 5-20 г/л и органические добавки, получается сплав с содержанием индия от 1 до 10 масс.% при $i_k = 1-7 \text{ А/дм}^2$. Повышение концентрации соли индия при постоянном содержании соли олова в электролите приводит к увеличению содержания индия в сплаве.

С другой стороны, в электролите состава SnSO_4 – 5 г/л; $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 30-90 г/л в присутствии органических веществ получается сплав с содержанием индия в зависимости от катодной плотности тока от 47 до 57% масс.%, однако в этом случае уменьшается рабочий интервал плотностей тока до 1-2 А/дм².

Установлено, что с ростом катодной плотности тока ВТ сплава уменьшается. Наиболее сильное снижение ВТ наблюдается в электролите, содержащем более высокую концентрацию соли индия.

Исследовано влияние концентрации H_2SO_4 и катодной плотности тока на содержание индия в сплаве. Показано, что с ростом концентрации H_2SO_4 в электролите содержание индия в сплаве проходит через максимум, который наблюдается при концентрации H_2SO_4 равной 100 г/л.

Исследована катодная поляризация при электроосаждении олова, индия, и сплава Sn-In. Установлено, что органические вещества ингибируют процесс электроосаждения. Рассчитаны парциальные плотности тока выделения Sn и In в сплав. Построена зависимость $\lg[\text{Sn}]/[\text{In}] - \lg[\text{Sn}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$ для сплавов различного состава. На основании этих данных сделано заключение о том, что для сплавов содержащих от 10 до 1 масс.% In образуется сплав типа механической смеси, а для сплавов содержащих от 57 до 47 масс.% In – сплав типа твердого раствора.

Исследована зависимость степени блеска (Б) и степени заполнения поверхности от катодной плотности тока. Показано, что степень блеска проходит через максимум, а степень заполнения снижается с ростом катодной плотности тока. Величина степени заполнения поверхности в области i_k для получения блестящих покрытий ($i_k = 1-7 \text{ А/дм}^2$) изменяется от 95 до 41%.

Проведенные исследования позволили разработать сульфатные электролиты для электроосаждения сплава Sn-In регулируемого состава.

НЕРАВНОВЕСНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ В КАЧЕСТВЕ ПЕРЕМЕННОЙ ВЕЛИЧИНЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНТРОПИИ

Садаков Г. А.

ЗАО «Потенциал СК», Апрелевка, Московская область, Россия
Potencial_SK@mail.ru

Электрохимические реакции в электрическом поле можно рассматривать как своего рода химические превращения с соответствующим химическим потенциалом и средством, которые приводят к образованию новой фазы и являются одним из примеров необратимых процессов, «порождающих энтропию» [1]. Использование энтропии, производства энтропии в научной практике электрохимии будет решающим моментом в её истории. Получит развитие неравновесная электрохимия [2]. Она постепенно будет осваивать искусство описывать динамику электрохимических систем, отличительной особенностью которых, приводящей к увеличению энтропии, является необратимость, например, превращение электрической энергии в химическую (электролиз), химической в электрическую (гальванический элемент).

Экспериментальные результаты из разных источников и разных авторов были рассмотрены и проанализированы с использованием закономерностей неравновесной электрохимии [2].

Уделим внимание некоторым из них.

- Для замкнутых электрохимических систем (электролиз, гальванический элемент, короткозамкнутый гальванический элемент) были получены зависимости i (A/cm^2) плотность тока – $\varphi e/T$ (Дж/К) электрическая энтропия, представляющая изменение магнитного потока в условиях протекания электрохимического процесса. Кривая изменения магнитного потока i (A/cm^2) – $\varphi e/T$ (Дж/К) получает объяснение тем, что в основе работы электродов в любой замкнутой электрохимической системе лежит закон электромагнитной индукции Фарадея. Если напряжение (эдс) индукции пропорционально магнитному потоку, зависящему от плотности тока и частоты его изменения, то имеет место электромагнитное явление самоиндукции. На электродах и в электролите протекают следующие процессы. К отрицательному (анод) и положительному (катод) полюсам, (соединённых между собой проводником с электронной проводимости) по ионным проводникам из электролита движутся ионы (под влиянием электрического поля между ионом и вихревым электрическим полем контура) с частотой, прерывания тока в элементарных актах, создавая вокруг них переменные индукционные магнитные поля, в контуре которых на поверхности металла-электрода образуются переменные напряжения (эдс) самоиндукции, вихревые электрические поля, индукционные токи, участвующие в окислении анионов – пополнение тока электронами и восстановлении катионов – расходовании электронов. На аноде и катоде протекают фазовые переходы с образованием новой фазы, подчёркивая необратимость. **Напряжение (эдс) самоиндукции, вихревое электрическое поле порождаются не зарядами, а переменным магнитным полем.** Радиус ионного проводника рассчитывается на основе экспериментальных данных. Длина проводника принята равной толщине диффузионного слоя. Присутствие ионных проводников в электролите можно оценить визуально, через волокнистую структуру химически осаждённых и гальванических покрытий. Их кристаллиты вытянуты в длину по одной из своих кристаллографических осей перпендикулярно плоскости электрода, образуя волокнистую закономерно возникающую структуру. Ионные проводники направляют ионы к месту роста волокон.

- Катодный и анодный электрохимические процессы имеют собственную величину движущей силы φ/T (В/К) (напряжение (эдс) самоиндукции к температуре К), измеряемую количеством кантов. Квант движущей силы, новая фундаментальная физическая константа –

$\varphi^0 / K = k/e = 8,6170837 \cdot 10^{-5}$ В/К (где k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона). Кванту

соответствует порог напряжения $\varphi^0 = 0,025248055$ В при 293К (20°C), при котором

электрохимический процесс прекращается.

- Электрохимические процессы описываются кинетическими структурными коэффициентами n/z и z/n , которые представляют отношение электрической энтропии к кинетической и наоборот. n – определяет количество компонентов в ионе и его заряд и имеет отношение к количеству кинетической энтропии $S = nkAlgi$, полученной при образовании n связей с ионом в среде электролита; z – определяет величину заряда иона или кластера, взаимодействующего с электронами при образовании новой фазы и имеет отношение к количеству электрической энтропии $S = \varphi z e / T$ возникающей в результате реакции или поступающей в электрохимическую систему от источника тока.

- Поскольку в качестве координаты используется термодинамическая функция состояния – энтропия, то возникает понятие и изучение фазовых переходов I и II рода. Наблюдается кинетический переход от существующей фазы к образованию новой.

- В рамках электрохимии необратимых процессов **находят решение сложные проблемы теоретической и прикладной электрохимии**, например, о природе электрокапиллярного максимума, о разрушении сетки водородных связей воды под влиянием концентрации KCl , $NaCl$, Na_2SO_4 , о влиянии высоких температур на состав коллективного иона, в условиях электрохимического осаждения и анодного растворения металлов, о роли перекиси водорода и составе анионов, участвующих в анодных процессах растворения металлов, выделения кислорода.

1. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. - М.: Мир, 2002. 461 с.

2. Садаков Г. А. Необратимые электрохимические процессы. Термодинамика. Кинетика. - М.: Полиграф сервис. 2009. 192 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОКСТРУКТУРЫ СПЛАВА Re–Se, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ЩЕЛОЧНОГО И КИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Салахова Э.А., Новрузова Ф.С., Калантарова Р.Е., Гулузаде Л. М., Гусейнова Р.А.

Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан, elza_salahova@mail.ru

В связи с тем, что сплавы халькогенидов рения являются полупроводниковыми материалами, широко используемыми в современной технике, их применение в той или другой области техники обусловлено их физико-химическими и электрофизическими свойствами. Поэтому, решая вопрос об использовании полупроводниковых материалов, в первую очередь, необходимо обратить внимание на их физические и электрофизические свойства

Исследовалась микроструктура катодных пленок Re–Se, полученных электрохимическим способом из различных электролитов. Изучено влияние условий электролиза и концентрации компонентов электролита на микроструктуру получаемых пленок. Для получения тонких покрытий сплава Re-Se из кислого электролита, использовался электролит следующего состава (моль/л): 0,01- 0,10 NH_4ReO_4 + 0,01- 0,10 SeO_2 + 2,0 H_2SO_4 при плотности тока 1-10 mA/cm^2 . Для получения тонких покрытий сплава селена с рением из щелочного электролита использовался электролит состава (моль/л): 0,01- 0,10 NH_4ReO_4 + 0,01-0,10 SeO_2 + 1 NaOH при плотности тока 1-20 mA/cm^2 , температуре 75°C на Pt (подложке).

В процессе изучения условий электролиза установлено, что для получения качественных осадков Re–Se наиболее благоприятная температура 75-80° С. Микроскопическое изучение поверхности катодных осадков Re-Se показали, что на катоде получаются плотные, мелкокристаллические покрытия черного цвета. Особенно сильное влияние на качество осадков оказывает плотность тока. Более качественные осадки получаются при низких плотностях тока. Повышение плотности тока приводит к постепенному ухудшению структуры катодных осадков. Микрофотография осадков ReSe_2 , полученные из щелочного электролита показали, что при низких плотностях тока (1 – 5 mA/cm^2) на катоде получаются блестящие, мелкокристаллические осадки толщиной 5 мкм. При плотности тока выше 10 mA/cm^2 на катоде образуются довольно рыхлые черные осадки, легко отсыпавшиеся от металлической основы. Подобное влияние плотности тока на внешний вид и структуру электролитических сплавов Re-Se можно объяснить следующим образом: при плотности тока ниже предельного доставка ионов к поверхности электрода не ограничена диффузией и связанная с ней скорость кристаллизации удовлетворительна. Однако по достижению области предельного тока доставка ионов к поверхности катода затрудняется, что отражается на скорости кристаллизации. Из-за уменьшения количества ионов, разряжающихся на катоде, поверхность электрода частично пассивируется, кристаллизация происходит на активных участках. В результате этого образуются губчатые и довольно рыхлые осадки в виде беспорядочных ориентированных мелкокристаллических агрегатов, плохо связанных между собой и поверхностью катода.

Такое же влияние на качество осадков оказывает повышение температуры электролита, так как при этом также увеличивается область плотностей тока, при которых получаются качественные осадки. С целью выяснения кристаллической структуры, фазового состава и для подтверждения результатов исследования микроструктуры тонких покрытий халькогенидов рения проводилось рентгенографическое исследование получаемых сплавов на аппарате ДРОН – 3, Си – излучение.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Re-S

Салахова Э.А., Меджидзаде В.А., Гусейнова Р.Э., Ханкишиева Н.Н., Гейбатова А.Ф.

Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан, elza_salahova@mail.ru

Сплавы рения с серой используются как фоточувствительный материал в виде тонких покрытий в полупроводниковой технике. Кроме этого сплавы рения с серой используются в качестве катализаторов в процессе дегидрогенизации спиртов. Широкое применение тиомочевинных и сульфидных соединений для получения полупроводниковых соединений послужило причиной для изучения процессов совместного электроосаждения рения с серой из этих электролитов.

Целью настоящей работы является получение полупроводниковых сплавов Re-S из тиомочевинного электролита в виде тонких пленок на различных металлических подложках и изучение процесса образования сплава с помощью поляризационных кривых, снятых потенциостатическим методом, а также определение химического и фазового составов полученных осадков. Для сближения потенциалов осаждения металлов использовали тиомочевинный электролит, где рений образует более прочные комплексы и осаждение рения происходит без заметного затруднения. Изучено влияние рН электролита на процесс совместного электроосаждения рения с серой из тиомочевинного электролита. Начиная с рН от 1 до 4 совместное электроосаждение сплава сопровождается наличием предельного тока и с увеличением значения рН величина предельного тока уменьшается. Наблюдаемое явление можно объяснить с тем, что с увеличением значения рН на поверхности электрода образуются различные промежуточные соединения, которые пассивируют поверхность электрода. Также было изучено влияние температуры на совместное электроосаждение рения-серы из тиомочевинного электролита. С повышением температуры поляризационные кривые смещаются в положительную сторону, т. е. катодная поляризация уменьшается. Поляризационные кривые характеризуются предельными токами, которые с повышением температуры и концентрации возрастают. На поляризационных кривых, полученных при температурах 60 и 80⁰С, волны анодного окисления уменьшаются и волна окисления рения увеличивается.

С целью выяснения природы стадии, определяющей, скорость процесса образования Re-S, изучено влияние скорости развертки на скорость совместного электроосаждения рения с серой из тиомочевинного электролита. Увеличение скорости развертки потенциала приводит к увеличению скорости катодного процесса. Эта зависимость имеет линейный характер, что указывает на диффузионную природу предельного тока. Изучено влияние концентрации тиомочевины на совместное электроосаждение сплава и установлено, что процесс замедляется. Это можно, объяснить, тем, что с повышением концентрации тиомочевины в электролите образуются более прочные комплексы и для их восстановления нужно была высокая поляризация. Известно, что в зависимости от концентрации избытка комплексообразователя в растворе может существовать ряд комплексных форм в соответствии с их константами неустойчивости. С увеличением концентрации комплексообразователя происходит постепенный переход от одной промежуточной формы комплекса к другой. С увеличением концентрации тиомочевины, также увеличивается содержание серы в осадке и ухудшается качество осадков, которое связано с повышением концентрации коллоидной серы в катодном осадке.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЧИСТОМ ЖЕЛЕЗЕ

Саргисян С.А.¹, Маргарян К.С.², Саркисян А.С.²

¹Государственный инженерный университет Армении, Ереван, Армения

²Ереванский Государственный медицинский университет им. М. Гераци,
Ереван, Армения, artsar@web.am

Материалы, получаемые из композитов, находят самые разные, подчас довольно неожиданные применения, во многом стимулирующие исследования в этой области.

В частности нанокompозитные материалы, содержащие наночастицы серебра, обладают уникальными свойствами и перспективны для медицины, нанофотоники и катализа. Свойства наночастиц серебра (размерность, распределение, стабильность и др.) существенно зависят как от природы стабилизирующей полимерной матрицы, так и от условий формирования наночастиц в композите. В этом отношении поли-1-винил-1,2,4-триазол является оригинальным, нетоксичным, полимером, проявившим себя в качестве эффективного стабилизатора наночастиц серебра и других металлов.

Возможность формирования металлополимеров и металлополимерных покрытий изучена при совмещении электрохимической полимеризации 1-винил-1,2,4-триазола (ТР) с катодными или контактными выделениями металлов.

Электролиз водно-органических растворов ТР и акриламида (АА) в присутствии AgNO_3 на чисто железном электроде приводит к формированию композиционных покрытий с содержанием металла 5-10 %, только при наличии инициатора пероксидного типа, потенциал электровосстановления которого близок к потенциалам выделения металлов.

Нами синтезированы металлосодержащие полимерные покрытия окунанием чисто железной пластинки в водно-органический раствор ТР и АА, содержащей в качестве активатора соли металлов. AgNO_3 и персульфата калия в качестве инициатора.

При контактном обмене одновременно с выделением наночастиц серебра образуются полимерные молекулы 1-винил-1,2,4-триазола, которые равномерно обволакивают частицы серебра, образуя агрегаты металл-полимер, приводящие к образованию прочно сцепленных с поверхностью материала подложки композиционные полимерные покрытия.

Тестирование защитных свойств покрытий, показало, что они превосходят, как по водопоглощению, так и по защитным антикоррозионным свойствам получаемые традиционными методами.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ЛАЗЕРНОЙ МОДИФИКАЦИЙ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНАТАЗА

Сегин М.Я., Потапенко Т.Л.

Прикарпатский национальный университет имени Василя Стефаника,
Ивано-Франковск, Украина, E-mail: sehin_misha@yahoo.com.

При интеркаляции оксидов переходных металлов литием, как известно, величина переноса заряда зависит от взаимного энергетического расположения интеркалянта и уровня Ферми в запрещённой зоне. Таким образом, влияя на положение химического потенциала матрицы, можно влиять на энергетику интеркалиционного токообразования вообще. В связи с этим возникает проблема поиска способов влияния и исследования свойств. Один из способов решения этой проблемы есть применение комбинированного метода термической и лазерной модификаций наноразмерного анатаза, что позволяет формировать структуры с прогнозируемыми характеристиками.

В форме напесованных таблеток нанопрошка диаметром 1 см термическая обработка анатаза (концерн "Aldrich") проводилась у вакууме 10^{-6} Па при температурах 500 и 700 °С в течении 1 ч. Лазерное облучение исследуемого материала импульсами лазера, работающего в режиме модулированной добротности с энергией в импульсе $E = 0,02 - 0,04$ Дж и частотой следования импульсов $f = 28$ Гц, проводилось в течении 5 мин.

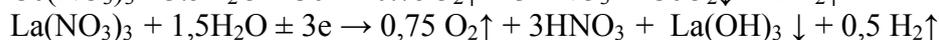
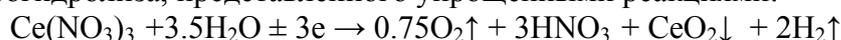
Показано, что термическая обработка анатаза у вакууме при 700° С с последующим лазерным облучением с энергией в импульсе 0,02 Дж приводит к возрастанию удельной емкости для литиевой интеркаляции токообразования до 1378 мА·ч/г в сравнении с 620 мА·ч/г для исходного материала.

РАЗДЕЛЕНИЕ РЗЭ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Седнева Т.А., Локшин Э.П.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия,
E-mail: sedneva@chemistry.kolasc.net.ru.

В сырьевых минералах (апатит, лопарит, монацит, бастнезит) содержание CeO_2 колеблется от 25 до 55 % от $\Sigma\text{РЗЭ}$. Отделение предварительно окисленного церия(IV) из растворов трехвалентных РЗЭ на ранних технологических операциях с использованием электромембранного электролиза способствовало бы значительному сокращению потоков и потребления реагентов при получении качественных продуктов. В противоположность известным методам анодного окисления Ce(III) на модельных растворах солей с различным соотношением церия(III) и лантана(III) были разработаны условия мембранного электрогидролиза, представленного упрощенными реакциями:



Использование анионообменной мембраны создает условия формирования осадков в катодной камере (рис) с одновременной рекуперацией кислоты в анолите.

Продукты электрогидролиза различной термообработки охарактеризованы методами химического анализа, РФА (ДРОН-3, излучение CuK_α), БЭТ по азоту (TriStar 3020), термического анализа (NETZSCH STA 409 PC/PG) и РЭМ-микроскопии (SEM LEO-420). Ими являлись наноразмерные либо индивидуальные, либо смешанные оксидные продукты церия(IV) и лантана(III) фиксированного состава (рис.).

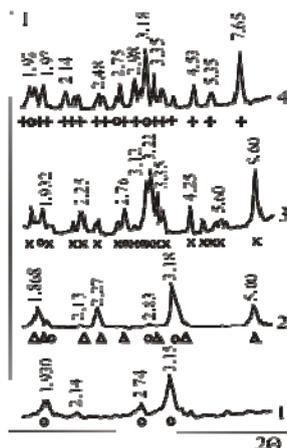


Рис. Рентгенограммы продуктов электрогидролиза нитратов с различным соотношением Ce:La и полученных при различных плотностях тока: A/дм^2 : 1,3 – 5; 2,4 – 15; Соотношение солей, %: 1, 2 – 3Ce:1La ; 3 – 1Ce:1La ; 4 – 1Ce:3La ; Фазы: о – $\text{CeO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; Δ – $\text{La(OH)}_3\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; x – $\text{LaNO}_3(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$; + – $\text{LaNO}_3(\text{OH})_2$

Последующая дегидратация при термообработке осадков способствует эффективному разделению церия и лантана выщелачиванием за счет увеличения разницы между растворимостью в разбавленных кислотах обезвоженного CeO_2 и оксидных соединений лантана (табл.).

Таблица. Выщелачивание церия и лантана из продукта электрогидролиза с соотношением в осадке 3Ce:1La в зависимости от термообработки и кислоты

t, °C	Состав осадков по РФА	5 г/л HNO_3		5 г/л HCl			
		Т:Ж	Извлечение, %		Т:Ж	Извлечение, %	
			Ce	La		Ce	La
80	$\text{CeO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{La(OH)}_3\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	1:40	7,4	59	1:50	10	85
400	CeO_2 , LaOOH	1:40	0,04	71	1:50	0,07	100
700	CeO_2 , La_2O_3	1:40	0,09	59	1:50	0,19	90

Аналогичное разделение реальных растворов РЗЭ, нуждается в оптимизации.

Полученные наноразмерные 10÷60 нм порошки некоторых индивидуальных и смешанных дегидратированных продуктов проявляют фотокаталитическую активность в видимой области, $\lambda \geq 670$ нм, солнечного спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ 1937.2012.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ ИЛИ ЛАНТАНА

Седнева Т.А., Локшин Э.П.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия,
E-mail: sedneva@chemy.kolasc.net.ru

Нанодисперсные порошки оксидов РЗЭ, в т.ч. Се и La, находят все большее применение в производстве люминофоров, полупроводниковых материалов, а также катализаторов. Используемые методы гидролиза в щелочных средах из растворов сложного состава многостадийны, реагентоемки, продолжительны, характеризуются значительным объемом сбросов, а получаемые осадки Се и La - аморфные основные соли переменного состава, что ограничивает их широкое применение.

Разработан безреагентный способ получения оксидов Се или La в процессе гидролиза их минеральных солей с одновременной рекуперацией кислот в мембранном электролизере. Процесс осуществляется в катодном пространстве электролизера с анионообменной мембраной МА-41 при непрерывной циркуляции в замкнутых циклах анолита и католита по схеме:

+ (анод), H_2O , HNO_3 || МА-41 || $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и/или $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, H_2O , (катод) -

Варьирование параметров электролиза, состава и потоков электролитов обеспечивает получение наноразмерных порошков диоксида церия $\text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или гидроксида лантана стабильного состава $\text{La}(\text{OH})_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, термическая обработка которых через ряд фазообразований приводит к получению дегидратированных продуктов CeO_2 или La_2O_3 .

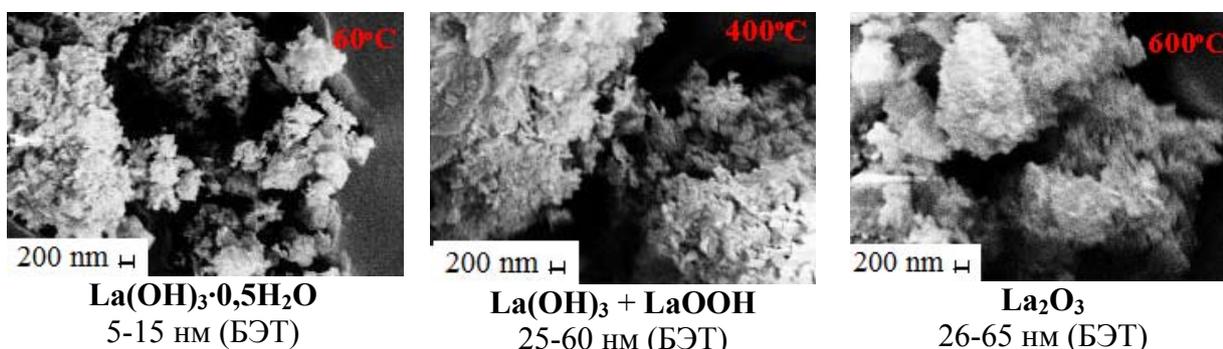


Рис. SEM-микрoграфия продукта электрогидролиза $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ после термообработки при различных температурах

Свободная удельная поверхность продуктов электрогидролиза составляет $10 \div 150 \text{ м}^2/\text{г}$, чему соответствуют порошки в наноразмерном диапазоне от ~ 80 до 6 нм . При этом дисперсность порошков повышается как с понижением плотности тока, так и с понижением концентрации электролита. Термообработка сопровождается агрегацией и некоторым укрупнением частиц.

Синтезированные порошки обладают фотокаталитической активностью, которая находится в сложной зависимости, как от размеров кристаллитов, так и от удельной поверхности и фазового состава, меняющихся при термообработке. Максимальной ФКА обладают осадки, прошедшие термообработку при минимальной температуре дегидратации.

Процесс сопровождается одновременным концентрированием минеральных кислот до $25 \text{ мас.}\%$ в анодной камере электролизера.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ 1937.2012.3

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОМЕРНОСТИ РОСТА Co-W НАНОПРОВОДОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНО-БОРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В МЕМБРАНЫ АНОДИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Силкин С.А.^{1,2}

¹Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Республика Молдова

²Приднестровский государственный университет им. Т.Г.Шевченко,
Тирасполь, Приднестровье, longamin@rambler.ru

Электроосаждение металлов и сплавов в мембраны анодированного оксида алюминия (АОА) это один из перспективных и широко распространенных методов получения нанопроводов с широким диапазоном AR.

В большинстве случаев после получения нанопроводов, мембрана растворяется в NaOH, а нанопровода собираются для различного рода исследований (XRD, ТЕМ, магнитные свойства). В большинстве случаев авторы исследуют структуру и свойства одиночного нано или микро провода, и не исследуют равномерность заполнения мембраны нанопроводами. Хотя именно равномерность заполнения является неотъемлемой частью перехода к промышленному применению наноструктур.

Для электроосаждения в мембрану был выбран сплав Co-W потому что он имеет комплекс трибологических, магнитных, механических свойств и высокую коррозионную стойкость. Изменяя концентрацию W в сплаве, можно управлять свойствами получаемого композитного материала.

Цель исследования заключалась в исследовании электроосаждения Co-W сплавов в мембраны АОА и обеспечении контроля за заполнением мембраны сплавом с постоянным составом.

Электроосаждение Co-W нанопроводов велось из цитратно-боратного электролита при pH 5 и 6,7 и 8. Осаждение велось в АОА мембраны Whatman, толщиной 60мкм (фильтрующий слой 2мкм), средний диаметр пор 240нм, температура осаждения 20-60°C. Со стороны фильтрующего слоя для образования проводящей подложки наносился слой золота толщиной около 0,5-1 мкм (gold sputter deposition). После осаждения нанопроводов, образец ломался и изучалось его поперечное сечение с помощью SEM и EDX.

Co-W нанопровода получали: а) гальваностатически (плотность тока 6-12мА/см²); б) потенциостатически (катодный потенциал 0,8-1,1В); импульсным электроосаждением ($T_{имп}$ -4-2000 мс, $i_{имп}$ -7.5-60 мА/см²), скважность 2, 3, 5.

Полученные результаты позволяют говорить о том, концентрация вольфрама в сплаве зависит от условий электроосаждения (pH, плотности тока (потенциала), температуры). Показано что при осаждении в электролите с pH 6,7 равномерного осаждения не наблюдается, в связи с интенсивным выделением водорода, а при pH 8 осаждение не происходит. В связи с этим дальнейшее исследование проходило в электролите с pH 5.

Наилучшее заполнение мембраны наблюдается при осаждении с использованием импульсных режимов микросекундного диапазона при температуре 20°C. Однако равномерность роста нанопроводов при потенциостатическом и гальваностатическом осаждении близка к получаемой при импульсном токе.

Финансирование осуществляется в рамках проекта "TEMADEP" (IRSES contract n 05-104-7540).

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЦИНКА И АЛЮМИНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ НАТРИЕВОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

Соколов И.А., Крийт М.Е., Нараев В.Н., Пронкин А.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия.
marisha_spb@pisem.net

Введение Al_2O_3 в силикатные и боратные стекла сопровождается ростом электрической проводимости, диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь. Сведения о влиянии оксида алюминия на фосфатные стекла в литературе практически отсутствуют.

Термодинамические расчеты показывают, что введение Al_2O_3 в состав натриевофосфатных стекол приводит к образованию полярных структурно-химических единиц (с.х.е.) состава $Na^+[AlO_{4/2}]^-$ с переходом алюминия из VI координации в тетраэдрическую. Синтез стекол $Na_2O-Al_2O_3-ZnO-P_2O_5$ сопровождается образованием полярных с.х.е. типа $Na^+[AlO_{4/2}]^-$ и $Na^+[O^-PO_{3/2}]$, при диссоциации которых образуются ионы натрия, участвующие в переносе электрического тока.

Однако, увеличение $[Na^+]$ до $\sim 9 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ не сопровождается изменением электропроводности. Этот факт, по-видимому, обусловлен тем, что степень блокирования алюмосиликатных (γ_{Al}) и фосфатных (γ_P) полярных с.х.е. меньше 6 и процессы миграции диссоциированных ионов Na осуществляется в среде чужеродных с.х.е.

$$\gamma = \frac{[\text{непроводящие с.х.е.}]}{[\text{проводящие с.х.е.}]}$$

При $[Na^+] > 9 \cdot 10^{-3}$ моль/см³ степень блокирования $\gamma_{Al} > 6$, а $\gamma_P < 6$ и ионы Na^+ , образующиеся при диссоциации фосфатных полярных с.х.е. мигрируют по всему объему стекла в среде $Na^+[O^-PO_{3/2}]$.

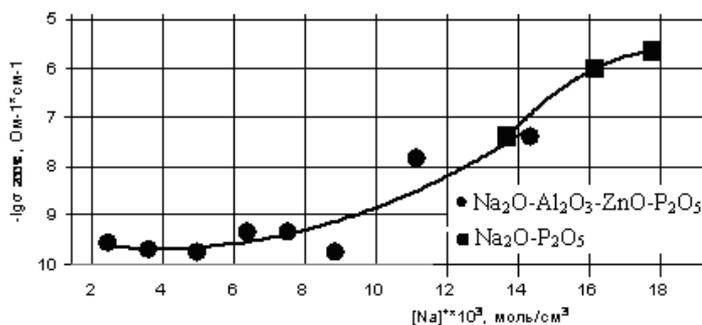


Рис. Зависимость удельной электрической проводимости стекол систем $Na_2O-Al_2O_3-ZnO-P_2O_5$ и $Na_2O-P_2O_5$ (по данным [1])

В пользу этого свидетельствует сопоставление проводимости стекол $Na_2O-Al_2O_3-ZnO-P_2O_5$ с электропроводностью стекол $Na_2O-P_2O_5$ с близкой концентрацией ионов Na^+ (см. рис).

1. Соколов И.А., Мурын И.В., Крийт В.Е., Пронкин А.А. // Физика и хим. стекла 2011. Т. 37. №4. С. 351-361.

О ПРИРОДЕ ПРОВОДИМОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМ $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$

Соколов И.А., Крийт М.Е., Нараев В.Н., Пронкин А.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт – Петербург, Россия
marisha_spb@pisem.net

Влиянию оксида алюминия на физико-химические (и особенно электрические) свойства силикатных и боратных стекол посвящен ряд публикаций. Для интерпретации резкого возрастания электрической проводимости в некоторых публикациях было постулировано, что чисто электролитическая проводимость сменяется на электронную, например [1,2,3]. Однако, в [4] было экспериментально показано, что в стеклах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ сохраняется ионная проводимость, обусловленная миграцией ионов натрия. Усложнение состава стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ за счет введения оксида цинка увеличивает химическую устойчивость и приводит к падению электрической проводимости. Для выявления причин подобного явления в настоящей работе была изучена природа носителей тока и определены их числа переноса.

По результатам электролиза образцов стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ с использованием методики Гитторфа показано, что в стеклах составов $9,4\text{Na}_2\text{O}-3,4\text{Al}_2\text{O}_3-38,4\text{ZnO}-48,8\text{P}_2\text{O}_5$ и $4,8\text{Na}_2\text{O}-1,7\text{Al}_2\text{O}_3-42,8\text{ZnO}-50,7\text{P}_2\text{O}_5$ (в мол.%) в переносе электричества участвуют ионы натрия, истинные числа переноса (η) которых равны $\sim 0,99$. В дальнейшем определение чисел переноса ионов Na^+ осуществлялось с использованием методики Тубандта (табл.1).

Таблица 1.

Результаты определения чисел переноса ионов натрия в стеклах систем
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$.

Содержание оксидов в стекле, мол.%				$t, ^\circ\text{C}$	Количество Электричества Q, Кл	η_{Na^+}
Na_2O	Al_2O_3	ZnO	P_2O_5			
7,0	2,5	40,6	49,9	392,8	9,8	0,990
12,0	5,0	36,0	47,0	380,5	11,5	0,982
14,0	5,0	34,0	47,0	385,8	14,2	0,973
16,7	6,0	31,5	45,8	390,3	14,8	0,979
20,6	7,4	27,8	44,2	395,4	13,7	0,994
$\eta_{\text{cp}} =$						0,985

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что носителями электрического тока в стеклах изученных систем являются ионы натрия, образующиеся при диссоциации полярных структурно-химических единиц (с.х.е) $\text{Na}^+[\text{AlO}_{4/2}]^-$ и $\text{Na}^+[\text{O}^- \text{PO}_{3/2}]^-$.

1. Иоффе В. А. // Журнал тех.физики. 1954. Т24. №6. С. 611-622
2. Иоффе В.А. // Журнал тех.физики . 1956. Т26. №3. С. 516-526
3. Иоффе В.А, Ячевская И.С. // Журнал физ. твердого тела 1958. Т28. N10. С. 2454-2464.
4. Мюллер Р. Л., Пронкин А.А. Полищелочной эффект у боросиликатных стекол. / Сб. Химия твердого тела. - Л.: изд-во ЛГУ, 1965. С. 134-145.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОИАНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ГРАФИТА

Солодов А.С., Кошель С.Г., Соболева Е.С.

Ярославский государственный технический университет,
Ярославль, Россия, rota2@yandex.ru

Углеродные материалы (УМ) весьма широко используются в различных областях науки и техники, что предопределяет неослабевающий интерес к ним со стороны исследователей. В настоящее время одним из актуальных направлений развития науки и техники является разработка и получение новых материалов с уникальными свойствами. К такой группе материалов можно отнести полианилин. Перспективным является создание комплексов полианилина с УМ, позволяющее совместить свойства полианилина со свойствами углеродных материалов. Комплексы полианилина с УМ позволят повысить эксплуатационные характеристики композиций на их основе. Использование УМ, способных к каким-либо специфическим или неспецифическим взаимодействиям с полианилином, позволит повысить антикоррозионные характеристики полимера. Комплексы полианилина с УМ являются перспективными материалами для использования в качестве средств защиты от коррозии. Эти материалы будут способны заменить широко используемые экологически опасные пигменты пассивирующего типа на основе хроматов и свинца.

В работе рассмотрена возможность создания комплексов полианилина с УМ в результате электрохимического синтеза. Для этой цели был проведен электрохимический синтез полианилина в водном растворе сульфата анилина и серной кислоты в присутствии УМ. Процесс синтеза полимера осуществлялся в потенциостатическом и в гальваностатическом режимах. В качестве УМ использовали следующие порошки: 1) активированный уголь; 2) технический углерод (сажа); 3) шунгит. Углеродные порошки, введенные в сухом виде, плохо смачиваются раствором и для равномерного распределения частиц по объему необходимо интенсивное перемешивание, а так как во время электрохимического синтеза перемешивание нежелательно, то необходимо использование смачивающей и диспергирующей добавки. При этом частицы УМ становятся гидрофильными, равномерно распределенными в объеме электролита, то есть раствор становится коллоидным, и отпадает необходимость в перемешивании.

Было проведено исследование влияния УМ на синтез в потенциостатическом и гальваностатическом режиме, при этом в первом случае наблюдалось уменьшение предельной плотности тока образования полианилина, а во втором уменьшение начального пика образования поверхностного слоя. Это может быть связано с внедрением углеродного материала в структуру полианилина.

На ЦВА пленок полианилина, полученных в присутствии УМ, наблюдается как смещение анодного пика в положительную сторону, так и его уменьшение, при этом катодный пик смещается в отрицательную сторону. Кроме того, при увеличении количества УМ в электролите смещение характерных пиков проявляется в большей степени. Так же были проведены коррозионные исследования стали ст-3, пассивированной полианилином, полученным в присутствии УМ. Установлено влияние УМ на пассивирующую способность комплексов полианилина.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР ИЗ СУЛЬФАТНО-ГЛУТАРАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Спицина А.А., Цупак Т.Е.

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

В настоящей работе были исследованы некоторые физические и физико-химические свойства покрытий сплавом никель-фосфор, полученных из сульфатно-глутаратно-хлоридного электролита. Исследование влияния состава электролита и условий электролиза на процесс электроосаждения сплава проводили при $t=50$ °С из растворов следующих составов: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 М, HCl 0,05 М, $(\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$ 0,1-0,4 М, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,1-0,25 М, рН 2,0-3,5. Сплав осаждали при катодной плотности тока от 2 до 10 А/дм². Покрытия никель-фосфор осаждали на образцы из меди марки М-1 (толщина покрытий составляла 10 мкм), а также на сталь марки Ст 08 кп (толщина 24 мкм).

Из всех электролитов при $i_k=5;7;10$ А/дм² осаждались плотные, блестящие осадки с хорошей адгезией к медной основе. При $i_k=2$ А/дм² осадки блестящие, компактные, но с локальным питтингом.

Важным фактором, во многом определяющим физико-химические свойства сплава никель-фосфор, является содержание в нем неметалла, а именно фосфора. Количество включенного в катодный осадок фосфора зависит от состава электролита и режима электролиза. Содержание фосфора меняется от 1,1 до 9,7 масс.%, ВТ изменяется от 40 до 86% в зависимости от рН раствора, концентрации гипофосфита натрия, глутаровой кислоты и катодной плотности тока. Повышение содержания фосфора в катодном осадке достигается снижением катодной плотности тока, рН раствора и увеличением содержания гипофосфита натрия в электролите. Повышение катодной плотности тока и рН раствора, а также понижение концентрации гипофосфита натрия приводит к увеличению ВТ сплава.

Микротвердость сплава никель-фосфор определяли с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке 100 г (0,98 Н) до и после термообработки. Термическую обработку осадков сплава никель-фосфор проводили в электропечи СНОЛ-3/11-И2, в воздушной среде при температуре 400 в течение 1ч.

Микротвердость свежесозданного сплава никель-фосфор находится в интервале значений от 2,6 до 4,7 ГПа до термообработки и от 5,5 до 7,5 ГПа после термообработки.

Отмечены общие закономерности между изменениями содержания фосфора в сплаве и его микротвердостью. Так снижение фосфора в сплаве с увеличением i_k приводит к уменьшению микротвердости сплава. Микротвердость сплава зависит от его структуры. Исследование фазового состава сплава (1) показали, что сплав представляет собой пересыщенный твердый раствор фосфора в никеле. Термическая обработка сплава вызывает изменение фазового состава, влияя на его микроструктуру, улучшая физико-механические свойства, вследствие образования фазы фосфидов никеля (Ni_3P).

На основании проведенных исследований можно рекомендовать определенный состав электролита для электрохимического осаждения покрытий сплавом никель-фосфор, а также условия проведения электролиза: рН 2,0, катодная плотность тока от 2 до 10 А/дм², температура 50°С.

(1) «Измерения рентгено-фазового состава выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева»

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ ГРАФИТОВ АГ-1500 И ГСМ

Строгая Г.М.¹, Юдина Т.Ф.¹, Ершова Т.В.¹, Бейлина Н.Ю.², Сусова Л.Л.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, e-mail: gstrogaya@inbox.ru

²ОАО «НИИГрафит» Москва, Россия.

Нанесение металлов на порошки различной природы является перспективным направлением в области создания композиционных материалов. Такие материалы могут использоваться как самостоятельно, так и в качестве составной части более сложного композита. В ИГХТУ накоплен большой опыт металлизации природных графитовых порошков.

В данной работе изучали химическое никелирование искусственного графита марки АГ-1500, изготовляемого из не прокаленного нефтяного кокса, каменноугольного пека и добавки природного графита, а также специального малозольного графита кристаллического типа марки ГСМ.

Цель работы – разработка процесса осаждения «островкового» никеля (2-10 масс.%) при условии максимального восстановления металла из раствора на поверхности порошка за одну операцию.

Опробованы разнообразные способы подготовки поверхности графитов, различные по составу растворы никелирования, а также в широких пределах изменяли содержание всех основных компонентов электролитов. В процессе никелирования фиксировали период индукции, момент максимальной скорости, время окончания восстановления. В исходном и отработанном растворах определяли содержание ионов никеля, что позволяло оценить полноту их выработку по никелю (ПВН).

Оценка влияния температуры (30-70°C) четырех разработанных растворов на скорость восстановления никеля, кинетику окисления восстановителя, выработку раствора и качество порошка показала, что температура 40-45 °С является наиболее оптимальной. При этой температуре из раствора за 10-20 минут на обоих графитах осаждается 98-100% никеля. При температуре более 50°C ПВН уменьшается, что вероятно связано с пассивацией свежесожденного никеля.

В результате найден вариант одностадийного процесса никелирования без операции активирования и без введения в электролит добавок-активаторов. Последнее вызывало определенное недоумение, т.к. восстановление никеля гипофосфитом протекает только на каталитически активных центрах, а не активированный углерод таковых на своей поверхности не должен иметь. Попытка аналогичного никелирования природного графита ГАК не дала положительных результатов.

При исследовании изменения потенциалов ГСМ и ГАК во время их выдержки в растворе, содержащем все компоненты, кроме ионов никеля, т.е. в растворе гипофосфита натрия, обнаружено значительное смещение потенциала в область отрицательных значений только электрода из ГСМ. Кроме того, выявлено, что на поверхности ГСМ и АГ-1500, в отличие от ГАК, наблюдается разложение гипофосфита. Данные результаты можно было объяснить лишь тем, что поверхность ГСМ и АГ обладает определенной активностью по отношению к реакции окисления восстановителя. Методом рК и ИК-спектроскопии исходных порошков графита обнаружено наличие на поверхности ГСМ и АГ фенольных групп порядка 0,15-0,20 ммоль/г. Вероятно именно они и являются для этих графитов своеобразными «активаторами» поверхности, способствуя протеканию реакций окисления гипофосфита и восстановления никеля. Данное предположение коррелируется с результатами работы, в которой для активации поверхности графита ГАК в раствор вводили добавки, относящиеся к классу фенолов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРА(*p*-НИТРОФЕНИЛ)ПОРФИНА В ДИХЛОРМЕТАНЕ

Тесакова М. В., Парфенюк В. И.

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
Иваново, Россия, E-mail: vip@isc-ras.ru

Методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства тетра(*p*-нитрофенил)порфина в дихлорметане. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с помощью потенциостата P-30SM, фирмы Elins (г. Черноголовка). Потенциостат обеспечивает вывод измеряемых сигналов в цифровом формате, что позволяет производить компьютерную обработку экспериментальных данных. Вольтамперометрические кривые снимали при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. В начальный момент развертка потенциалов проводилась в сторону отрицательных значений. Рабочий электрод представлял собой стержень из стеклоуглерода (Glassy Carbon, Siggradur), боковая поверхность которого изолирована фторопластовой оболочкой, с площадью рабочей поверхности 12.6 мм². В качестве электрода сравнения использовали промышленный насыщенный каломельный электрод, который отделяли от основного объема раствора капилляром Лuggина. Противозэлектродом служила платиновая проволока. Вспомогательный электрод отделяли от основного объема раствора стеклянной мембраной. Исследования электрохимических свойств порфирина проводили в свежеприготовленных растворах дихлорметана с добавлением вспомогательного электролита (0.1 М тетрабутиламмония перхлората (ТВАР)). Концентрация исследуемого порфирина составляла 10⁻⁴-10⁻³ моль/л. Перед измерением редокс-потенциалов для удаления кислорода через раствор пропускали аргон в течении 10 минут, во время измерений аргон пропускали над раствором. Все эксперименты были выполнены при контролируемой температуре 20 ± 1° С. Потенциалы представлены относительно насыщенного каломельного электрода.

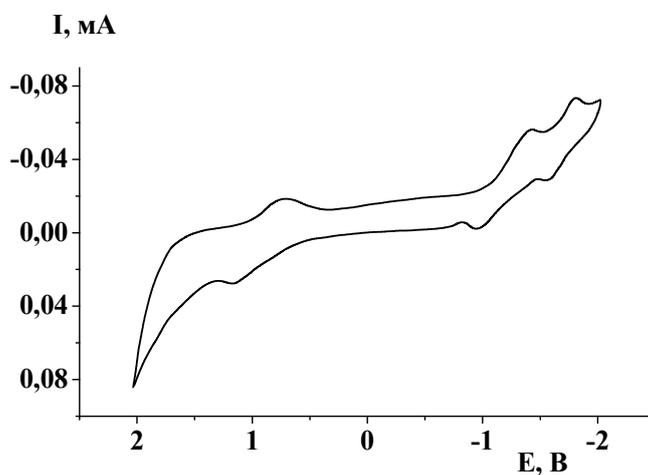


Рисунок 1. ЦВА раствора тетра(*p*-нитрофенил)порфина в дихлорметане при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

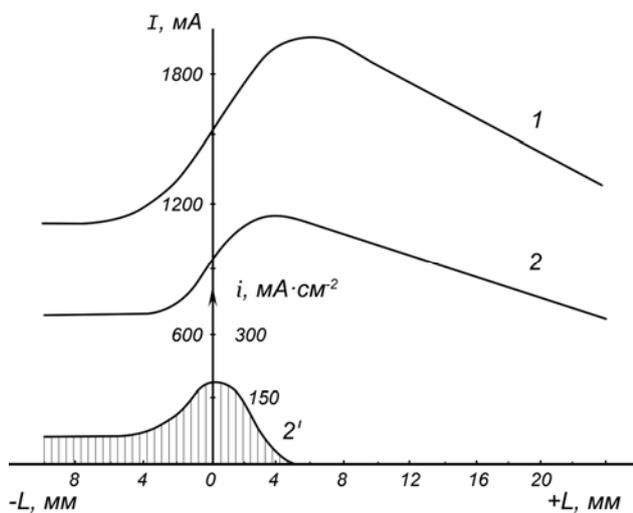
Для тетрас(*p*-нитрофенил)порфина в области положительных потенциалов (0.5÷1.3 В) наблюдаются два максимума, соответствующие окислению H₂T(*p*-NO₂Ph)P с образованием π-анион радикала (рис. 1). В области отрицательных потенциалов для H₂T(*p*-NO₂Ph)P наблюдаются четыре максимума, соответствующие восстановлению порфирина с образованием π-катион радикала (-0.8÷-1.5 В) и дикатиона (-1.4÷-1.9 В) (рис. 1).

ТРАНСПОРТНЫЕ СТАДИИ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НА КИСЛОРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ГИДРОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Ткаленко Д.А., Кудря С.А., Вишневецкая Ю.П., Ткаленко М.Д., Будько В.И.

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

Макрокинетика катодного восстановления кислорода на пористых электродах была достаточно хорошо изучена в связи с разработкой топливных элементов, в которых в качестве электролитов используются водные растворы электролитов. В виду того, что в значительно меньшей степени изучен этот процесс в высокотемпературных топливных элементах, в данной работе рассмотрены особенности его протекания в гидроксидных расплавах (расплавы КОН, NaOH и КОН - NaOH эвтектического состава). При проведении исследований использовался частично погруженный электрод (ЧПЭ), который рассматривался как модель поры газодиффузионного электрода. Метод ЧПЭ предоставляет возможность изучать кинетику электродных процессов в условиях интенсивного диффузионного потока ионизируемого газа и устанавливать основную зону реакции. На основе анализа зависимости тока от потенциала и положения ЧПЭ ранее был сделан вывод о том, что в водных растворах ионизация газа протекает, в основном, на небольшом участке электрода в верхнем крае мениска и в непосредственно примыкающей к нему части пленки, вклад же диффузии газа через объем электролита в общий ток составляет не более 3 %. К аналогичным результатам пришли и при исследовании макрокинетики кислородного электрода в карбонатных расплавах.



Специфической особенностью расплавленных гидроксидов является то, что в них по химическому механизму в относительно больших количествах растворяется кислород. В результате взаимодействия кислорода с расплавом образуются ионы O_2^- и O_2^{2-} , которые выполняют роль переносчиков активного кислорода. Благодаря образованию таких ионов даже на полностью погруженной части никелевого электрода регистрируются плотности тока до 70 мА/см^2 . Эти же ионы могут с относительно большой скоростью переносить кислород и через основную, широкую часть мениска. В тонкой же части мениска и в прилегающей к нему пленке процесс тормозится доставкой в зону реакции воды (вода присутствует в расплаве в небольших количествах). В связи с такими особыми свойствами гидроксидных расплавов процесс катодного восстановления кислорода на ЧПЭ локализуется на уровне электролита, то есть в широкой области мениска. Это показано на рисунке, на котором изображены кривые $I-L$, отражающие зависимость суммарного тока I на частично погруженном никелевом электроде от степени его погружения L в расплавах КОН при $427 \text{ }^\circ\text{C}$ (L - расстояние от верхней кромки ЧПЭ до уровня электролита) в атмосфере кислорода и воздуха (1 и 2 соответственно). Кривая 2' отражает изменение плотности тока по высоте электрода. Как видно, именно на уровне электролита ($L = 0$) достигается локальная скорость катодного процесса на уровне 200 мА/см^2 , что по крайней мере на два порядка выше плотности тока, которая устанавливается на ЧПЭ в водных растворах электролитов.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ХРОМ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Токарева И.А., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
E-mail: shalimov_yn@mail.ru

Использование хромоникелевых сплавов в технологиях электрохимического получения металлов нашло наиболее широкое применение в процессах создания материалов с определенными функциональными свойствами. В частности, такие сплавы с определенным соотношением компонентов никеля и хрома находят применение в системах с заданным соотношением температурного коэффициента сопротивления.

В разработанных ранее технологиях получение таких систем осуществлялось нанесением методом гальваники одного из компонентов на предварительно подготовленную основу другого компонента. Однако, в этом случае возникали трудности, связанные с получением постоянного химического состава образующейся системы. Предложенные нами электролиты [1] исключают основной недостаток этой технологии. Это связано с тем, что в процессе совместного осаждения двух компонентов соотношение между ними можно регулировать, изменяя режимы электролиза. В предложенном электролите за счет буферирующего действия дикарбонновых кислот удается достаточно точно поддерживать значение кислотности электролита в приэлектродном слое. Кроме того, эти электролиты характеризуются широким диапазоном рабочих плотностей катодного тока (5-30 А/дм²). Выход по току компонента никеля линейно зависит от плотности тока. Особенностью этой системы является то, что на выход по току обоих компонентов неоднозначно влияние оказывает частота следования импульсов. Так, было установлено, что ионы никеля могут восстанавливаться при частотах следования импульса до 5000 Гц. Для хрома же было установлено, что качественную структуру металла можно получить, только используя низкочастотные режимы электроосаждения (предельная частота следования импульсов 50 Гц). При повышении частоты следования выше 50 Гц наблюдается отслаивание покрытия от основы, что можно очевидно объяснить замедленностью стадии разряда комплексного иона хрома из этого электролита.

Нами были разработаны номограммы, используя которые можно получить составы сплавов в широком изменении диапазона концентраций любого из компонентов. Таким образом, используя предложенный состав электролита и изменяя режим электроосаждения можно получить системы проводимости с заданным значением температурного коэффициента сопротивления (ТКС).

Подбор значений ТКС осуществляется изменением плотности тока в импульсе, его скважности или частоты следования.

1. Шалимов Ю.Н. Влияние тепловых и электрических полей на электрохимические процессы при импульсном электролизе. – Дисс., ВГТУ. - Воронеж, 2006. – 354 с.

АВТОНОМНЫЕ УСТАНОВКИ ЭНЕРГООБЕСПЕЧЕНИЯ НА БАЗЕ КРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

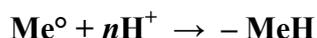
Трофимец И.Н., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
E-mail: *shalimov_yn@mail.ru*

Одной из актуальных задач в системах транспорта нефти и газа является энергообеспечение промежуточных станций перекачки продуктов электроэнергий. Не всегда целесообразным и экономически выгодным вариантом может оказаться прокладка линии электропередач, в следствие большой удаленности от населенных пунктов. Наиболее рационально в этом случае использовать автономные энергоустановки энергоносителем для которых служат непосредственно продукт транспортировки (нефть или газ) отбор топлива для питания энергоустановок осуществляется через редуцирующие устройства.

В зависимости от вида перекачиваемого топлива в состав энергоустановки могут входить технологические узлы различного назначения. При транспорте сырой нефти для питания приводного двигателя генератора необходимо предусмотреть систему подготовки топлива, включающую устройства экстракции сопутствующих примесей и реактор гидрирования. В зависимости от функционального назначения энергоустановка может включать в себя узел теплообменника и даже систему отопления (при варианте постоянного обслуживания персоналом).

Высокая степень автономности установок обеспечивается за счет использования водородных аккумуляторов на основе гидридов металлов. Гидрирование электродов-аккумуляторов осуществляется электрохимически по схеме в специальных электролизерах от альтернативных источников или схемы собственных нужд:



Выделяющийся в процессе электролиза воды кислород используется в установке утилизации продуктов экстракции сырой нефти. Экстракция водорода из накопителей осуществляется термодиффузным способом. Автономные установки такого типа позволяют осуществлять телеметрический контроль технического состояния нефтепровода в автоматическом режиме работы.

Автономные установки такого типа могут быть использованы для получения пресной воды на трубопроводах южных широт. Получаемый из энергоносителя водород в воздушно-водородных ГТУ конденсируется в воду, которая при соответствующей обработке может быть использована для потребительских целей, что весьма перспективно для безводных регионов.

АНАЛИЗ ПУТИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА МОНОКРИСТАЛЛАХ Au В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Трунов А.М.

Одесский национальный морской университет, Одесса, Украина,
trunov_am@paco.net

По литературным данным электровосстановления кислорода (ЭВК) на монокристаллах золота характеризуется специфичной особенностью, которая заключается в том, что на Au(111) и Au(110) процесс протекает с образованием ионов HO_2^- , а на Au(100) - с образованием ионов OH^- . Для объяснения этого феномена автор проводит анализ характеристик золота как электродного материала и их соответствия *триаде* требований, которые определяют направление ЭВК.

Во-первых, на поверхности электродного материала в области потенциалов ЭВК должны присутствовать оксиды или гидроксиды с электрохимически активными положительными ионами.

Во-вторых, электродные материалы должны иметь кристаллическую структуру, которая способствует возникновению «мостика» между молекулой кислорода и двумя поверхностными положительными ионами (поверхностные биядерные оксидные нанокластеры).

В-третьих, электрохимический потенциал перехода положительного оксидного иона из окисленного в восстановленное состояние должен быть более положительным, чем потенциал образования ионов HO_2^- .

Анализ литературных данных по cyclic voltammogram приводит к заключению, что на Au(111) и Au(110) в области потенциалов кислородной реакции образования ионов OH^- (0.9-1,0 V vs RHE) отсутствуют оксидные образования (не выполнение *первого* требования триады). Поэтому процесс ЭВК может протекать только с образованием ионов HO_2^- по схеме “Pauling model” или “Griffiths model”.

По данным cyclic voltammogram на Au(100) в области потенциалов кислородной реакции образования ионов OH^- (0.9-1,0 V vs RHE) имеется небольшой пик при потенциале 0.9 V vs. RHE, который указывает на образование небольшого количества оксидов (выполнение *первого* требования триады).

Анализ кристаллической структуры Au (гранцентрированная кубическая решетка с параметром 407,8 пм) показал, что выполняется и *второе* требование триады. Действительно, в такой решетке имеются атомы Au, расстояние между которыми равно 289 пм. Это расстояние сопоставимо с размерами молекул кислорода 240 пм и способствует возникновению поверхностных биядерных оксидных нанокластеров.

К сожалению, в литературе не удалось найти вариант электрохимической реакции на Au, который мог бы коррелировать с потенциалом пика при 0,9 В. Реакция $\text{Au}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Au} + 2\text{OH}^-$, вероятно, может быть одним из вариантов. Однако в справочной литературе пока не удалось найти значения электрохимических потенциалов для этой реакции. Тем не менее, можно констатировать, что на Au(100), очевидно, выполняется и *третье* требование триады.

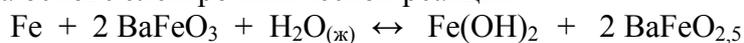
ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Fe (4+) ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Трунов А.М.

Одесский национальный морской университет, Одесса, Украина,
trunov_am@paco.net

Непрерывное получение электротока от преобразователей солнечной энергии требует использования недорогих накопителей энергии. Для разработки таких устройств перспективными могут быть электрохимические системы на основе соединений железа с активными материалами в твердой фазе, которые не предполагают применение дорогих и экологически опасных активных веществ. В этой группе перспективным недорогим накопителем энергии может быть система на основе оксидов железа Fe⁴⁺, например, перовскита BaFeO₃ [1-3]. Условия синтеза, структурные, электрофизические и электрохимические свойства системы Ba-Fe-O описаны в работе [3]. Оксидные системы готовились прокаливанием смеси азотнокислых солей бария и железа при температурах в интервале от 600 до 1200 °С. Образование максимального количества перовскита BaFeO₃ отмечено в случае соотношения Ba:Fe = 2:3 с температурой прокаливания 1000 °С. Электрохимические свойства системы Ba-Fe-O испытаны на примере разрядных характеристик цинковых гальванических элементов. Особенностью элементов с электродной массой на основе BaFeO₃ является высокое безтоковое напряжение. При разряде таких элементов током 150 мА см⁻² получена характеристика ~ 80 мАч г⁻¹.

Предварительные эксперименты показали, что катоды на основе перовскитных материалов проявляют способность восстанавливать потенциал при их анодном окислении после разряда химического элемента. Это явление приводит к идее использовать материалы на основе BaFeO₃ для создания накопителя энергии "Iron Cell". Такой накопитель будет функционировать на основе электрохимической реакции



Особенностью этой реакции является образование электрохимически разупорядоченной структуры перовскита BaFeO_{2,5}. Вероятно, при этом возникает электрохимически активный кластер (Fe-O-Fe)⁴⁺. В таком кластере атомы железа находятся в состоянии Fe³⁺. Конечно, для детального изучения реакции необходимо проведения специальных структурных и электрохимических исследований. Оценочное значение безтокового напряжения "Iron Cell" находится в пределах 1,2 – 1,3 В. Оно сопоставимо с напряжением никель-железного аккумулятора. Преимуществом варианта накопителя энергии "Iron Cell" может быть более низкая стоимость активных материалов и их более высокая экологическая безопасность. Конечно, для детального изучения идеи необходимо проведения специальных структурных и электрохимических исследований.

Как отмечено в публикации [5], аналогичные свойства могут проявлять перовскиты CaFeO₃ и MgFeO₃.

1. Трунов А.М., Уминский М.В. Катодные материалы на основе оксидов Fe⁴⁺ для перезаряжаемых ХИТ. // I Украинский электрохимический съезд.- Киев. - 1995 - С. 211
2. Макождей Ф.В., Уминский М.В., Колесникова І. П. // Вісник ОНУ. 2002. Т. 6. Хімія . № 5. С. 98.
3. Макождей Ф.В., Уминский М.В., Трунов А.М. и др. // Укр. хим. ж. 2003. Т. 69 С.105.
- [4]. Макождей. Ф.В., Уминський М.В., Колесникова І.П и др. // Вісник ОНУ, 2002. Т. 6. Хімія. №7. С. 222.
5. Уминский М.В., Колесникова І.П., Макождей Ф.В. и др. // Вісник ОНУ. 2008. Т. 13. Хімія. №12. С. 102-107.

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ГЕКСАФТОРАРСЕНАТА ЛИТИЯ В МЕТИЛАЦЕТАТЕ

Тюнина Е. Ю.¹, Чекунова М. Д.², Афанасьев В.Н.¹

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

²ФГБОУВПО Ивановский государственный архитектурно-строительный университет,
Иваново, Россия

Успешная разработка новых электролитов для литий-ионных аккумуляторов зависит от знания структуры и движения частиц в растворах электролитов, характеризующих процессы переноса заряда и определяющих эксплуатационные характеристики устройств хранения энергии. В данной работе была определена удельная электропроводность растворов гексафторарсената лития в метилацетате при температурах 253.15, 263.15, 273.15, 283.15, 293.15, 303.15, 313.15, 323.15 и 333.15 К в области концентраций от 0,1 до 2,3 моль/кг. В работе использовалась соль LiAsF_6 , синтезированная по методике [1]. Метилацетат осушали цеолитами, кипятили длительное время с алюмогидридом лития, после чего подвергали дистилляции в среде очищенного аргона. Содержание перекисей в растворителе не превышало 0.005%. Концентрация остаточной воды, определенная методом кулонометрического титрования по К. Фишеру, составляла не более 0.005%. Растворы готовились весовым методом с учетом приведения массы к вакууму. Электропроводность с погрешностью 0.1% определялась по методике, изложенной в [2].

Показано, что концентрационная зависимость удельной электропроводности LiAsF_6 в метилацетате подчиняется полуэмпирическому уравнению Кастела–Амиса. Электропроводность исследуемых растворов возрастает с увеличением температуры, причем в изученном температурном интервале ее изменения могут быть описаны экспоненциальной зависимостью в соответствии с теорией переходного состояния. Энергия активации процесса переноса заряда для исследуемых растворов изменяется от 3.2 до 8.9 кДж/моль с ростом концентрации ионофора. Интересно отметить, что энергия активации процесса переноса заряда для системы LiAsF_6 – пропиленкарбонат ($\epsilon=65.0$) составляет 15.0-26.4 кДж/моль, что характерно для движения шаровых ионов в вязкой среде. Такое различие в энергиях активации может быть связано с разным механизмом переноса заряда. В работе [3] было показано, что даже в разбавленной области концентраций LiAsF_6 в метилацетате сильно ассоциирован, чему способствует низкая диэлектрическая проницаемость растворителя ($\epsilon=6.7$). По-видимому, в области изученных концентраций образуется сетка из ионных пар, и добавление электролита вызывает перенос заряда по ионотропному механизму. Когда ион лития подходит к ионной паре с одной стороны, с другой стороны ионной пары аналогичный ион уходит. Скоростьюопределяющей реакцией является переориентация диполя ионной пары соответствующим образом, причем, в качестве заряженной частицы могут выступать различные типы агрегатов разного размера [4].

1. Афанасьев В. Н., Зяткова Л. А., Тюнина Е. Ю., Чекунова М. Д. // Электрохимия. 2001. Т. 37. С. 56.
2. Tyunina E. Yu., Afanasiev V. N., Chekunova. M. D. // J. Chem. Eng. Data, 2011, 56 (7), P. 3222.
3. Salomon M., Uchiyama M., Xu M., Petrucci S. // J. Phys. Chem., 1989, V. 93. P.4374.
4. Reger A., Peled E., Giladi E. // J. Phys. Chem., 1979. V. 83. P. 873.

ИЗУЧЕНИЕ РЕДОКС-СВОЙСТВ ПОЛИТОПНЫХ КОМПЛЕКСОВ БИОМЕТАЛЛОВ С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ ДИПИКОЛИЛАМИНА И ФЕРРОЦЕНА

Тюрин В.Ю.¹, Моисеева А.А.¹, Дмитриенко А.В.², Милаева Е.Р.

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

²Московский городской педагогический университет, Москва, Россия

tyurin@org.chem.msu.ru, olivecc@mail.ru

Окислительный стресс является одной из важных причин повреждения клеточных мембран, приводит к некрозу клеток и возникновению нейродегенеративных заболеваний, таких, как атеросклероз, гипертония, диабет и др. Поиск и изучение свойств новых цитопротекторов антиоксидантного типа является актуальной задачей. Особый интерес вызывают в связи с этим политопные молекулы, объединяющие в одной молекуле несколько редокс-активных сайтов и способные к переносу электрона и/или атома водорода. Целью данной работы явилось изучение методами ЦВА и ВДЭ редокс-характеристик новых потенциальных цитопротекторов - комплексов биометаллов [Fe (**2**), Cu (**3**), Co (**4**), Mn (**5**), Zn (**6**)] на основе дипиколиламин- ферроценилметилбис(2-пиридилметил)амин (**1**) [1].

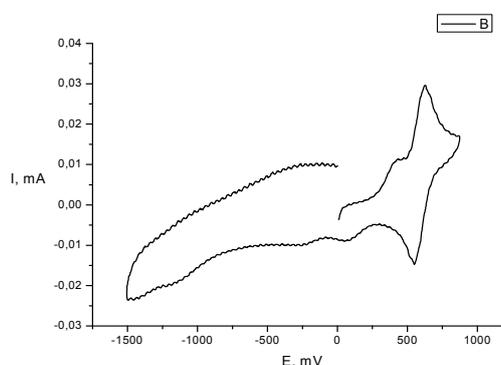
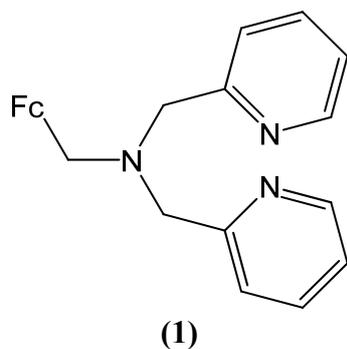


Рис.1 ЦВА соединения **2** (Pt, скорость развёртки 100 мВ/с, $C=10^{-3}$ М, ТВАВF₄ Ag/AgCl, CH₃CN).

Для поведения соединений **1-6** характерно наличие независимых редокс-переходов с участием ферроцениевого фрагмента, дипиколиламина и иона металла. Так, при окислении комплекса **2** имеют место переходы Fe(II)→ Fe(III) и Fc→ Fc⁺. На обратном скане при потенциалах катоднее потенциала восстановления Fc⁺ наблюдается два пика: первый из них (квазиобратимый) отвечает восстановлению Fe(III)→ Fe(II) в комплексе с измененной геометрией (рис. 1). Второй пик соответствует восстановлению Fe(III) в комплексе **2** с измененным лигандным окружением. На ЦВА комплексов **3-6** также отмечены пики редокс-переходов с участием лиганда и иона металла. Наблюдается корреляционная зависимость между потенциалами восстановления пиридиновых фрагментов в лиганде и активностью металлов-комплексообразователей. Предложены подробные схемы окисления и восстановления соединений **1-6** на СУ – и Pt-электродах.

[1] Милаева Е.Р. // Доклады РАН. 2012. Т. 443. С. 77-79.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-03-00937, 11-03-01165, 11-03-01134).

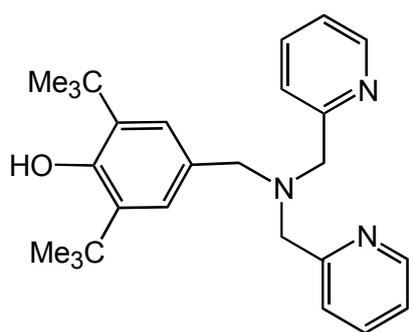
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ПИРИДИНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АНТИОКСИДАНТНЫЕ ФЕНОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Тюрин В.Ю.¹, Моисеева А.А.¹, Дмитриенко А.В.², Милаева Е.Р.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

²Московский городской педагогический университет, Москва, Россия
tyurin@org.chem.msu.ru, olivecc@mail.ru

Производные 2,6-диалкилфенолов широко применяются в качестве антиоксидантов - ингибиторов образования свободных радикалов в процессах окисления субстратов синтетического и природного происхождения. Особое внимание привлекают 2,6-дизамещенных фенолы с редокс-активных пendants, способные выступать в роли биомиметиков. Подобные политопные мультиэлектронные системы, объединяющие в одной молекуле несколько редокс-активных сайтов, открывают возможность для поиска новых типов антиоксидантов и фармацевтических препаратов. Целью настоящей работы являлось изучение редокс-активности комплексов биометаллов $LMCl_2$ ($M = Cu(2), Fe(3), Co(4), Mn(5), Zn(6), Ni(7)$) с лигандом **1** на основе 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и ди(2-пиколил)амина, методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода (ВДЭ).



(1)

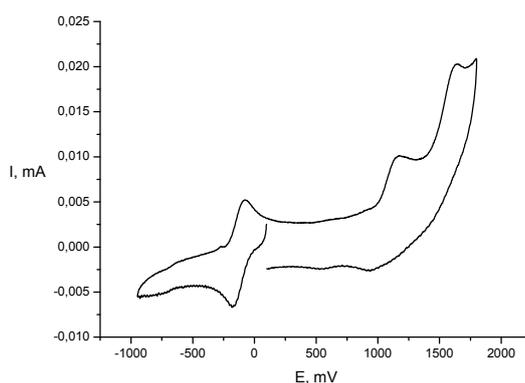


Рис.1 ЦВА соединения **2** (СУ-электрод, скорость развёртки 100 мВ/с, $C=10^{-3}$ М, ТВАВF₄ Ag/AgCl, CH₃CN).

На ЦВА соединений **2-7** наблюдаются пики редокс-переходов с участием как лиганда, так и ионов металла (Рис.1). Предложены подробные схемы окисления и восстановления данных комплексов. Показано, что электрохимическое поведение **2-7** существенно образом зависит от характера поверхности используемого электрода (стеклоуглеродный СУ или Pt - электрод). В случае комплексов **4-7** наблюдается стабилизация электрохимически-индуцированных низковалентных интермедиатов восстановленным при менее катодных потенциалах пиридиновым фрагментом. Образующийся при этом «анионный» лиганд прочно связан с металлом и предотвращает процесс распада комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ ((№ 12-03-00937, 11-03-01165, 11-03-01134).

КРИТЕРИИ КЛАССИФИКАЦИИ И ВЫБОРА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ СОСТАВОВ РАСТВОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

Фадина С.В., Винокуров Е.Г., Колесников В.А.

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

Актуальной задачей современной гальванотехники является снижение негативного воздействия гальванического производства на окружающую среду. Один из путей решения – использование ресурсосберегающих растворов для электроосаждения металлических покрытий.

В данной работе проведен статистический анализ изменения различных параметров составов растворов для электроосаждения металлических покрытий с целью определения критериев разделения их по ресурсоемкости. В качестве показателей ресурсосбережения использовались концентрация осаждаемого металла (c , моль/л) и суммарная концентрация основных компонентов раствора ($\sum_i c_i$, моль экв./л). Также проведена экономическая оценка стоимости 1 м³ растворов различных видов покрытий.

В качестве экспериментальных данных рассматривались сведения о составах растворов, опубликованные в научной литературе в различные годы [1, 2] и каталогах современных компаний [3, 4, 5, 6]. Анализ проводили с помощью методов параметрической и непараметрической статистики.

Расчеты показали, что за последние годы удалось существенно снизить концентрацию ионов электроосаждаемых металлов только в растворах хромирования и цинкования. Для большинства растворов концентрация ионов металлов осталась практически неизменной с 1952 года. Для процесса никелирования в последние годы разработаны растворы с большим содержанием ионов никеля.

Определен концентрационный критерий, позволяющий разделить составы растворов на группы:

I – ресурсосберегающие ($c \leq 0,71$);

II – обычные ($0,71 < c < 0,96$);

III – ресурсоемкие ($c \geq 0,96$).

Аналогичный статистический анализ проведен по изменению величины суммарной концентрации основных компонентов раствора. Полученные данные в целом коррелируют с результатами, полученными при анализе изменения концентрации ионов осаждаемых металлов. Для хромирования наблюдается снижение $\sum_i c_i$, для цинкования – $\sum_i c_i$ практически не изменилась, для процесса никелирования суммарная концентрация основных компонентов увеличилась к 2011 году.

Определен концентрационный критерий, позволяющий разделить составы растворов на группы:

I – ресурсосберегающие ($\sum_i c_i \leq 2,32$);

II – обычные ($2,32 < \sum_i c_i < 2,78$);

III – ресурсоемкие ($\sum_i c_i \geq 2,78$).

Экономическая оценка стоимости составов растворов (рис. 1). Стоимость 1 м³ раствора рассчитывалась по прайс-листу компании ООО «Баум-Люкс» по состоянию на 24.01.2012 г.

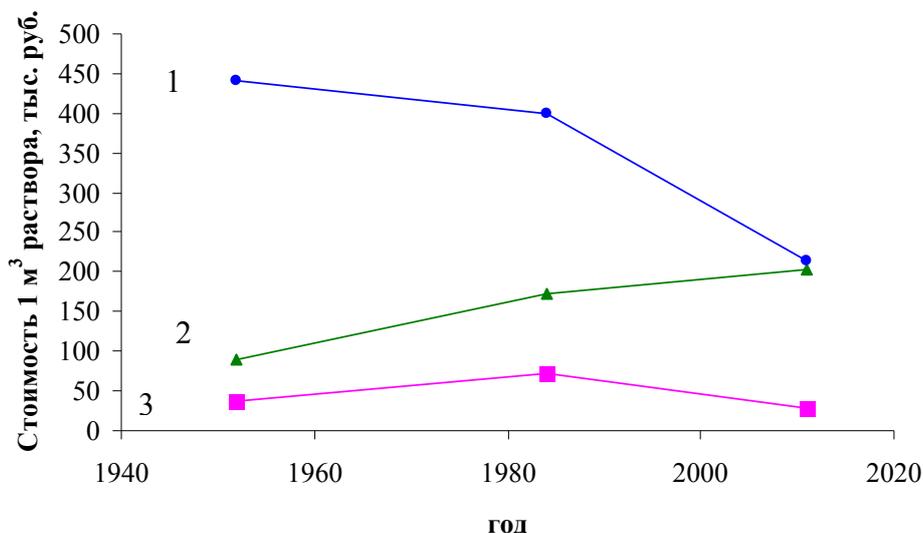


Рис. 1 Стоимость 1 м³ растворов хромирования (1), никелирования (2) и цинкования (3) в различные годы.

Проведенные исследования показали, что стоимость ресурсоемких составов выше стоимости ресурсосберегающих для всех видов покрытий. Однако для растворов хромирования наблюдается тенденция к снижению стоимости в 2011 году, что подтверждается разработанными к настоящему моменту ресурсосберегающими составами растворов.

Таким образом, разработка ресурсосберегающих растворов позволяет не только снизить негативное воздействие на окружающую среду, но и уменьшить затраты на их приготовление, эксплуатацию и обезвреживание.

1. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии. М. : Metallurgizdat. 1953. – Т. 1. 1953. – 624 с.

2. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. / Под ред. М. А. Шлугера. М. : Машиностроение. 1985. – Т. 1. 1985. – 240 с.

3. <http://www.bestgalvanik.ru>

4. <http://www.ecomet.ru>

5. <http://www.galvanik.ru>

6. <http://www.galvanotech.nnov.ru>

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ НИКЕЛЕМ (11) КОКСУЙСКОМ ШУНГИТЕ

Серикбаев Б.А., Камысбаев Д.Х., Кудреева Л.К., Хамхаиш Л.Б.

Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан, kudreeva@mail.ru

Разработка химически модифицированных электродов (ХМЭ) с электрокаталитическими свойствами является перспективным направлением электроаналитической химии, поскольку их применение позволяет повысить чувствительность определения. Один из способов создания ХМЭ состоит в нанесении на поверхности электрода композитной пленки из различных полимеров и неорганических материалов. Расширение круга определяемых органических соединений достигается при введении в состав пленок редокс-медиаторов.

Фенол и его производные, присутствующие в сточных водах в малых количествах, требуют поиск различных путей их концентрирования для дальнейшего их аналитического определения и обезвреживания. Совмещенные методы концентрирования и анализа, такие как вольтамперометрия на композитных электродах, является наиболее перспективными.

При использовании композиционного электрода в качестве индикаторного, анализируемый компонент из водного раствора концентрируется на электроде, а величина электрохимического отклика зависит не только от природы и концентрации определяемого вещества в растворе, но и от его взаимодействия с модификатором.

Наличие развитой поверхности КШ ($S_{уд.}=280 \text{ м}^2/\text{г}$) позволяет концентрировать молекулы фенола в зависимости от потенциала накопления и определять его, благодаря электрокаталитическим откликам при анодной развертке потенциалов. Аналитический сигнал за счет каталитического эффекта позволяет определять наличие фенола при низких концентрациях, особенно для сорбентов с гидрофобными свойствами.

В данной работе были применены принципиально разные подходы с целью получения углеродных материалов с преимущественно микро - и мезопористой структурой на основе Коксуйского шунгита (КШ). Модифицирование КШ производилось введением в матрицу Ni^{+2} , последующим пиролитическим его восстановлением в токе смеси Ar и H_2 в интервале температур $400\text{-}600^\circ\text{C}$. На основе синтезированных композиционных материалов, где в широких пределах изменялась дисперсность никеля, путем прессования были получены электроды, на которых исследовались электрохимическое окисление фенола.

Благодаря простоте и доступности методики изготовления композиционных электродов и возможности совмещения процессов концентрирования и определения фенола найдено оригинальное направление решения аналитического детектирования фенола в широкой области изменения его концентрации (от 10^{-4} до 10^{-2}M) и pH- раствора (от 3 до 12). Установлено, что наибольший каталитический эффект по данным ЦВА наблюдается в фоновом растворе $0,2 \text{ M NaOH}$, что хорошо согласуется с результатами исследований [1].

1. Серикбаев Б.А., Камысбаев Д.Х., Тилепберген Ж.Ж., Ахмет У. // Тезисы докладов III Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес. 2011. Тез. докл. С.138.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ Mo, W НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ КОКСУЙСКОГО ШУНГИТА

Серикбаев Б.А., Камысбаев Д.Х., Кудреева Л.К., Хамхаиш Л.Б.

Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан, kudreeva@mail.ru

В данной работе обсуждаются возможности сорбционного выделения молибдена и вольфрама на углеродсодержащих матрицах и дальнейшего вольтамперометрического изучения их поведения на композиционных системах из Коксуйского шунгита (КШ).

Циклические вольтамперометрические измерения выполнялись на потенциостате – гальваностате ИРС - PrO с линейной разверткой потенциала в интервале от 0,05 до 0,5 В/с при температуре $25 \pm 0,10$ С по трехэлектродной схеме. Углеродсодержащие матрицы готовились смешением угольного порошка с Коксуйским шунгитом и его различных модифицированных форм. Растворы молибдена(VI) и вольфрама(VI) готовили растворением точных навесок их аммонийных солей (осч).

Известно, что вольтамперометрическое определение малых количеств металлов на углеродсодержащих электродах, в частности УПЭ, включает, как правило, стадию их концентрирования на поверхности электрода. В данном случае, использованы природный минерал КШ. Для усиления каталитического эффекта КШ модифицировали ионами Fe (III) и Co (II) (5% от массы шунгита). Техника эксперимента предполагала погружение прессованных форм микро - электродов, изготовленных из КШ, в раствор сульфата натрия (фон), молибдата и вольфрамата аммония.

Электрохимическим способом в потенциодинамических условиях на поверхности предварительно подготовленного электрода из КШ получено композитное покрытие Me-MoO_x. Включение молибдена в состав электродного осадка подтверждено данными циклической вольтамперометрии. На циклических вольтамперограммах, полученных в 0,5 М растворе Na₂SO₄, можно выделить пару пиков при потенциалах - 0.6 В (анодный ход) и - 0.55 В (катодный ход), связанных с окислительно-восстановительными переходами соединений молибдена. Обнаружено, что полученный осадок обладает каталитическими свойствами в отношении реакции восстановления кислорода.

Для вольфрамат ионов в том же фоновом растворе, что и для случая с молибдатом, обнаружены необратимые окислительно – восстановительные волны в области -0,6 В (катодный ход) и -0,4 В (анодный ход). Причем, на анодной ветви ЦВА наблюдается широкая область пассивации поверхности электрода в интервале от $E_1 = -0.5$ В до $E_2 = 1.0$ В, что, по-видимому, связано с образованием нерастворимых форм продуктов окисления вольфрама.

Исследовано влияние времени накопления на аналитический сигнал окислительно – восстановительного определения молибдена и вольфрама из их аммонийных солей. При увеличении времени накопления до 150 секунд величина тока пика увеличивалась до постоянных величин, которые показывают достаточно полное экранирование поверхности продуктами восстановления. Этого времени достаточно для формирования на электроде монослоя продукта извлечения из раствора. Для определения относительно больших концентраций Mo можно использовать время 40–60 с, но для определения более низких концентраций время накопления должно составлять не менее 150 с.

ПРИМЕНЕНИЕ РАСЧЁТОВ ИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЙ УТИЛИЗАЦИИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Хранилов Ю.П., Лобанова Л.Л., Еремеева Т.В.

ФГБОУ ВПО Вятский государственный университет, Киров, Россия

E-mail: vgu_tep@mail.ru

При разработке технологий утилизации жидких неорганических отходов нередко эффективно применение предварительных расчётов ионных равновесий, позволяющее существенно сократить затраты на экспериментальные исследования. Ниже приведены результаты, касающиеся утилизации двух видов отходов гальванических производств – отработанных растворов химического никелирования (ОРХН) и отработанных хромсодержащих растворов (ОХР), содержащих соединения Cr (VI).

При эксплуатации растворов химического никелирования для поддержания кислотности вводится газообразный аммиак, в результате чего к концу срока их службы содержание аммонийного азота доходит в среднем до 1 моль/л. Нейтрализация ОРХН щелочными реагентами при обычном pH реагентной очистки 8,5-9,5 неэффективна из-за связывания ионов никеля в прочные аммиачные комплексы.

В соответствии с теорией ионных равновесий активность никеля [Ni] складывается из: активности простых гидратированных ионов Ni^{2+} ; активности никеля в виде гидрокомплексов с константами устойчивости K_m ; активности никеля в виде аммиачных комплексов с константами устойчивости K_n :

$$[Ni] = [Ni^{2+}] + [Ni^{2+}] \cdot \sum_{1-3}^m K_m [OH^-]^m + [Ni^{2+}] \cdot \sum_{1-6}^n K_n [NH_3]^n = \\ = [Ni^{2+}] \cdot \left(1 + \sum_{1-3}^m K_m [OH^-]^m + \sum_{1-6}^n K_n [NH_3]^n \right)$$

Расчёты ионных равновесий в системе $Ni^{2+} - NH_4^+ - NH_3 - OH^-$ показали¹, что минимальная концентрация никеля в процессе нейтрализации ОРХН достигается при значениях pH 12,5-13. Эксперименты с реальными ОРХН, предоставленные двумя предприятиями, подтвердили необходимость таких высоких значений pH при нейтрализации ОРХН.

ОХР являются потенциальной сырьевой базой для получения свинцового крона². Сброс ОХР на очистные сооружения обусловлен накоплением в них катионных загрязнений, прежде всего ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} . Указанные примеси при синтезе крона образуют окрашенные гидроксиды металлов, что приводит к загрязнению крона. Расчёты ионных равновесий с учетом образования гидрокомплексов металлов примесей показали необходимость предварительной очистки ОХР раствором NaOH с доведением pH до 5 – 7. При данных pH остаточная концентрация примесей не превышает $10^{-3} \div 10^{-7}$ моль/л, что позволяет получать крон требуемого качества.

1. Лобанова Л.Л., Хранилов Ю.П. Расчёт ионных равновесий в процессе нейтрализации отработанных растворов химического никелирования. // Деп. в ВИНТИ 05.06.02, № 1028 – В 2002. – 10 с.

2. Горева Т.В., Хранилов Ю.П. // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. С. 63-66.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РАСТВОРА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Чамашикина Н.Н., Юрьева Г.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Фосфатные покрытия широко используются в качестве адгезионных слоев под лакокрасочные покрытия для защиты металлов от коррозии в различных отраслях промышленности.

Перед фосфатированием производится стадия активации фосфатируемых поверхностей погружением в водную суспензию т.н. активаторов фосфатирования, основными компонентами которых являются нерастворимые фосфаты титана, марганца и др. Активирующие суспензии являются мелкодисперсными системами, размеры частиц которых не превышают 3-5 мкм. Частицы дисперсной фазы, налипая на стадии активации на поверхность металла, становятся дополнительными центрами кристаллизации. Это приводит к уменьшению размеров кристаллов в 2-3 раза и за счет этого уплотнению фосфатных слоев, и повышению их сплошности и защитной способности, а также снижению массы фосфатного слоя и сокращению времени его формирования.

Благоприятно действуя на свойства фосфатных слоев, стадия активации тем не менее усложняет технологию фосфатирования.

С учетом вышеизложенного упрощение технологии нанесения адгезионных фосфатных слоев за счет исключения стадии активации является актуальной научно-технической задачей.

Исследована возможность введения дисперсной фазы непосредственно в раствор фосфатирования. В качестве объекта исследования был выбран раствор кристаллического фосфатирования, содержащий слоеобразующие катионы цинка и меди и гидроксилламин – в качестве ускорителя процесса. В качестве дисперсной фазы были исследованы такие нерастворимые в воде соединения, как $TiPO_4$, TiO_2 и SiO_2 .

Изучено влияние концентраций дисперсных фаз на защитную способность покрытий (ЗСА), массу фосфатного слоя, а также массу стравившегося металла.

Установлено, что слои хорошего качества осаждаются при концентрации дисперсных фаз в растворе в интервале 0,5-3 г/л., а в интервале концентраций 1-2 г/л формируются фосфатные покрытия с наибольшей защитной способностью: 150, 135 и 100 сек для растворов с $TiPO_4$, SiO_2 и TiO_2 соответственно. Слои с требуемой для адгезионных фосфатных слоев массой 2-3,5 г/м² осаждаются во всем диапазоне концентраций SiO_2 и TiO_2 , и при содержании 0,5-1 г/л $TiPO_4$ в растворе.

Выявлено, что в присутствии в растворе SiO_2 предварительная активация обрабатываемых поверхностей в растворе промышленного активатора мало влияет на внешний вид и характеристики фосфатных покрытий - массу и защитную способность покрытий и массу стравившегося металла.

Циклические коррозионные испытания (SCAB-тест) окрашенных фосфатированных стальных образцов, сформированных в присутствии в растворе исследованных дисперсных фаз и без них, показали, что в меньшей степени подверглись коррозии образцы с фосфатным покрытием, сформированным в растворе, содержащем SiO_2 , без предварительной активации.

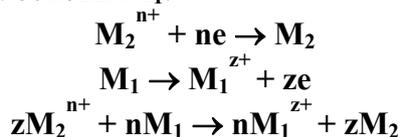
Т. о., разработан раствор для нанесения адгезионных фосфатных слоев, содержащий дисперсную фазу SiO_2 , позволяющий исключить стадию предварительной активации фосфатируемых поверхностей.

ОСОБЕННОСТИ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ПУТЕМ КОНТАКТНОГО ОБМЕНА МЕТАЛЛОВ

Шайхутдинова Ф.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия, E-mail: flura_kzn@mail.ru

Процесс контактного обмена представляет совокупность как минимум двух сопряжённых реакций: катодного восстановления ионов электроположительного металла M_2 и анодного растворения металла основы M_1 :



При исследовании контактного обмена целесообразно выделить стадии процесса и его эволюцию во времени. Если в момент погружения на поверхности имеются оксидные пленки, то вначале может происходить активация или дальнейшая пассивация поверхности. В случае погружения сухой поверхности металла M_1 происходит ее смачивание. В случае погружения смоченной чистой активной поверхности металла M_1 процесс контактного обмена можно разделить на три этапа.

Первый этап характеризуется формированием на поверхности металла основы M_1 определённого числа центров кристаллизации и их умеренным разрастанием, что сопровождается незначительным локальным растворением металла основы M_1 . Этот этап протекает очень быстро - за время порядка $10^{-1} \dots 10^1$ с.

Второй этап соответствует росту компактного осадка металла M_2 и формированию в нем некоторой начальной системы пор. При этом происходит рост локальных разрушений в металле основы M_1 у основания пор. Второй этап завершается при нарушении механической связи между основным металлом и покрытием вследствие образования дендритов металла M_2 или смыкания некоторых разрушений основы под слоем покрытия. Временной интервал этого этапа зависит от скорости процесса контактного обмена и может быть оценен как $10^1 \dots 10^3$ с.

Третий этап контактного обмена характеризуется дальнейшим ростом осадка и растворением основы, при этом происходит постепенное изменение состава раствора и накопление в ней продуктов растворения металла основы, вследствие того, что массообмен между частью электролита под осадком и основным объемом электролита происходит через поры в осадке и затруднен. Одновременно происходит зарастание некоторых пор и дальнейшее смыкание разрушений основы под слоем покрытия. В результате этих явлений происходит отделение осадка M_2 от основы и нарушение сплошности покрытия. В зоне разрыва покрытия свежие порции электролита входят в контакт с основным металлом и процесс возобновляется но с образованием некомпактного осадка и длится до тех пор, пока не иссякнет металл-основа M_1 или ионы металла M_2^{n+} в растворе.

Способ нанесения покрытий путем контактного обмена металлов имеет определенные преимущества перед традиционным электролизом соответствующих растворов. В нем не потребляется электрическая энергия, обеспечивается равномерность покрытий, допускается большая объемная плотность загрузки деталей, существует возможность использовать растворы с низкой концентрацией. Контактное осаждение может использоваться как промежуточная операция при последующем осаждении гальванических покрытий на алюминий и другие активные металлы.

НЕСТАЦИОНАРНОСТЬ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Шалимов Д.Л.¹, Шалимов Ю.Н.², Парфенюк В.И.³

¹ОАО Научное конструкторско-технологическое бюро «Феррит», Воронеж, Россия

²Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

³Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН,
Иваново, Россия, E-mail: vip@isc-ras.ru

Одной из основных причин нестационарности процессов диффузии водорода в электролитических металлах и сплавах является неоднородность объемного распределения дефектов в структуре металла. В связи с этим концентрация водорода в отдельных областях объема металла также будут различны. Такое различие в значениях концентраций при прочих равных условиях для осуществления диффузионного процесса (давление, температура) и определяют его нестационарность.

Второй причиной нестационарности процессов диффузии является наличие «водородных ловушек», роль которых выполняют различные дефекты в структуре металлов.

Выражение для потока произвольно выбранного компонента K (J_k), в частности атома водорода имеет следующий вид:

$$J_k = -D_k \Delta C_k + C_k V_f k$$

где D_k – коэффициент самодиффузии меченных атомов компонента; C_k – концентрация компонента; $V_f k$ – скорость дрейфа атомов рассматриваемого компонента, обусловленная действием силы f .

Под силами f следует понимать вектор взаимодействия, обусловленный температурным воздействием (при наличии градиента). Силы вызывающие миграцию за счет электрических или магнитных полей, а также силы механического воздействия, например, акустического поля или силы механического упругого взаимодействия.

Вопрос о скорости диффузии и вероятности перемещения дефундирующего атома водорода является не простым, поскольку само взаимодействие атома водорода в структуре металла может быть рассмотрено с двух позиций:

1. дефундируют атомы водорода, находящиеся в структуре металла в качестве атомов внедрения и не образующие химической связи непосредственно с атомами металла;

2. дефундируют атомы водорода «потерявшие» связь с атомом металла вследствие разрушения гидрида металла.

Диффузия внедренных атомов водорода сопровождается наименьшими затратами энергии поля возбуждения, чем атомы водорода образовавшиеся в результате разрушения гидридной связи. Вероятность образования водорода по первому или второму механизму определяется из условия прочности связи $Me - H$. Для металлов с большой энергией связи необходимо затратить значительную энергию и поэтому для них величина скорости диффузионных процессов будет много ниже, чем для атомов взаимодействующих по первому типу.

С другой стороны, на нестационарность диффузионных процессов сильное влияние оказывает наличие потенциальных барьеров возникающих в структуре металла в процессе их электрокристаллизации, например, роль такого барьера могут играть межзеренные границы, границы фаз $Me - MeO$, $Me - MeOH$, свободные молекулы компонентов электролита.

Таким образом, нестационарность диффузионных процессов может рассматриваться как типичное состояние структуры металла при экстракции из него водорода.

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТ

Шаповал Г.С., Кругляк О.С., Нестюк Н.В.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
Национальной академии наук Украины,
Киев, Украина, e-mail: radical@list.ru

Клеточные процессы в организме во многом регулируются изменениями внутриклеточного окислительно – восстановительного состояния и, в частности, тиол-сульфидным балансом [1]. В этой связи особое значение имеет информация об адсорбции на отрицательной поверхности жизненно важных металлов железа и меди таких эндогенных антиоксидантов, как серусодержащие аминокислоты. А поскольку редокс-реакции таких аминокислот на поверхности происходят с участием кислорода, очень важно определить его роль в процессе адсорбции этих соединений.

Ранее нами исследована адсорбция на медном электроде ряда протеиногенных аминокислот и установлены особенности этого процесса [2,3].

В данной работе исследована адсорбция цистеина, ацетилцистеина, метионина и трипептида глутатиона на железном и медном электродах в отрицательной области потенциалов в присутствии и в отсутствие кислорода. Методом импедансометрии установлено, что в водном NaCl на поверхности указанных электродов все исследованные аминокислоты адсорбируются в отрицательной области потенциалов, как в присутствии, так и в отсутствие кислорода.

Определены количественные характеристики адсорбции каждой из исследованных аминокислот. Показана зависимость особенностей адсорбции от строения аминокислоты и природы электрода.

Показано, что степень заполнения поверхности железного электрода аминокислотами, содержащими сульфгидрильную группу, значительно выше без доступа кислорода, чем в его присутствии, что не наблюдается в случае аминокислоты с заблокированной серой. Высказано предположение о специфической адсорбции аминокислот за счет ориентированных к поверхности сульфгидрильных групп.

Адсорбированный кислород снижает степень заполнения аминокислотами поверхности железного катода. На медном катоде при потенциалах -0,2 и -0,3 В аминокислоты специфически адсорбируются, в виде комплексов с кислородом, а при $E = -1,1$ В они адсорбируются самостоятельно.

Рассмотрен вопрос об одноцентровости и многоцентровости адсорбции исследуемых аминокислот в зависимости от их концентрации и природы электрода.

На основании полученных данных сделаны предположения о возможности образовании самоорганизованных структур на поверхности использованных электродов.

1. Мартинович Г.Г., Черенкевич С.Н. Окислительно-восстановительные процессы в клетках. Минск: БГУ, 2006. 154 с.
2. Миронюк И.Е., Шаповал Г.С., В.Ф.Громова, Кухарь В.П. // Теорет. и эксперим. химия. 2001. Т.37. №2. С.105-108.
3. Миронюк И.Е., Шаповал Г.С., В.Ф.Громова, Бандуренко А.С., Кухарь В.П. // Теорет. и эксперим. химия. 2004. Т.40. №2. С.105-109.

РАЗРАБОТКА РАСТВОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Шачкова А.М., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Фосфатные покрытия широко используются для защиты металлов от коррозии как в сочетании с лакокрасочными покрытиями, так и в качестве самостоятельных противокоррозионных покрытий в сочетании с маслом или графитом.

В настоящее время в России для осаждения самостоятельных противокоррозионных покрытий под промасливание широко используется раствор кристаллического фосфатирования КФ-7 или его импортные аналоги. Недостатком этого раствора является – содержание в его составе токсичных ионов никеля. Известно, что ионы никеля могут быть заменены в указанном растворе на ионы меди, однако, узкий рабочий диапазон концентрации ионов меди требует слишком частой корректировки раствора. Еще одним недостатком процессов фосфатирования в этом и других растворах кристаллического фосфатирования является их высокая энергоемкость, обусловленная высокими рабочими температурами процессов, такими как 70° С.

С учетом изложенного, целью настоящей работы являлось совершенствование раствора для осаждения противокоррозионных кристаллических фосфатных покрытий в направлении снижения токсичности раствора и снижения рабочей температуры процесса.

Показано, что снижение рабочей температуры раствора КФ-7 даже на 5 градусов приводит к резкому снижению защитной способности (ЗСА) получаемых покрытий.

Исследована возможность замены ионов Ni^{2+} в растворе кристаллического фосфатирования на ионы Ce^{4+} . Установлено, что в интервале концентраций ионов Ce^{4+} 10÷100 мг/л в растворе формируются фосфатные покрытия с массой 5÷7 г/м² и защитной способностью (100÷160 сек), превышающей защитную способность покрытий сформированных в растворе КФ-7, в 3 раза. Электронные фотографии свидетельствуют о том, что осаждающиеся покрытия характеризуются невысокой пористостью и равномерной структурой.

Снижение рабочей температуры с 70 до 40° С практически не сказывается на массе фосфатного слоя (4,8÷6,3 г/м²). Защитная способность во всем интервале концентраций Ce^{4+} при этом несколько снижается, тем не менее значение ЗСА в 1,5 раза выше, чем у покрытий, сформированных из стандартного раствора фосфатирования, содержащего ионы Ni^{2+} .

Заметное ухудшение защитной способности (до 10÷25 сек) происходит при снижении температуры до 20-30° С., хотя масса фосфатного слоя при этом практически не изменяется и составляет ~ 3,3 г/м². Повысить защитные характеристики покрытий при этих температурах удалось введением в раствор гидроксиламина серноокислого.

Установлено, что слои с наибольшей защитной способностью (140-200 сек) формируются при содержании в растворе 1-2 г/л NH_2OH , масса слоя при этом составляет ~ 4 г/м²

В результате проведенных исследований разработан процесс нанесения фосфатных покрытий, позволяющий осаждать при температуре 20-30° С противокоррозионные фосфатные покрытия толщиной 4÷4,5 г/м², которые могут быть использованы в сочетании с масляной или другой ингибирующей пропиткой для защиты от коррозии металлической основы.

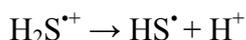
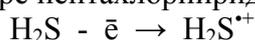
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА И ТИОФЕНА В ПРИСУТСТВИИ АКТИВИРОВАННОГО СЕРОВОДОРОДА

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

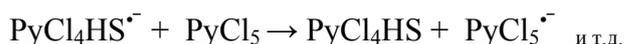
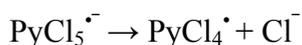
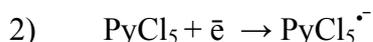
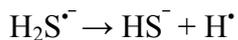
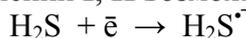
Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
berberova@astu.org

В настоящее время актуальной задачей химии органических соединений является поиск новых реакций, направленных на совершенствование известных труднодоступных методов синтеза. В данной работе исследованы закономерности реакций замещения атома галогена в пентахлорпиридине **I** (-1,86В) и тетрабромтиофене **II** (-2,10В) с участием активированной формы H_2S в CH_3CN .

Ранее нами была подробно изучена анодная окислительная активация сероводорода (1,6В), приводящая к генерированию нестабильного катион-радикала $H_2S^{\cdot+}$ и образованию как электрофила – протона, так и радикальной частицы – тиильного радикала. Этот факт позволил провести реакции радикального замещения атома галогена на HS^{\cdot} в соединениях **I**, **II** в условиях электролиза при потенциале окисления реагента и получить тиопроизводные субстратов. В ходе проведения электросинтеза соединения **I** (2,2В) и **II** (1,96 В) находились в молекулярной форме ввиду высоких значений их потенциалов окисления. Схема превращений в случае окислительной активации H_2S аналогична для соединений **I**, **II** и на примере пентахлорпиридина ($PyCl_5$) имеет вид:



Оказалось также, что восстановительная активация H_2S (-1,70В) на катоде приводит к генерированию нестабильного анион-радикала сероводорода, фрагментация которого способствует образованию тиолат-аниона (0,14В). В присутствии соединений **I**, **II** тиолат-анион вступает с ними в реакции нуклеофильного замещения, что позволило получить тиопроизводные субстратов. Вследствие близости значений катодных потенциалов H_2S и соединений **I**, **II** возможно два направления (1,2) превращений:



Таким образом, при редокс-активации H_2S в присутствии галогензамещенных производных пиридина и тиофена реализуется различный механизм тиолирования гетероароматических субстратов в зависимости от потенциала электролиза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00513), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (ГК № 16.740.11.0441).

РЕДОКС-СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ПИРИДИНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ АНТИОКСИДАНТНЫЕ ФЕНОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Тюрин В.Ю.¹, Шпаковский Д.Б.¹, Дмитриенко А.В.², Моисеева А.А.¹, Милаева Е.Р.¹

¹Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Московский городской педагогический университет, Москва, Россия
dmshpak@mail.ru, tyurin@org.chem.msu.ru

Производные 2,6-диалкилфенолов широко применяются в качестве антиоксидантов - ингибиторов образования свободных радикалов в процессах окисления субстратов синтетического и природного происхождения. Выбор редокс-активных пendants обусловлен биомиметическими особенностями 2,6-дизамещенных фенолов, моделирующих природные системы, в частности, токоферолы, тирозин или тироксин, которые важную роль в клеточном гомеостазе, а также препаратов на основе пиридинов, в частности, *мексидол*.

Целью настоящей работы являлось изучение редокс-свойств методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода (ВДЭ) серии ацетилацетонатных комплексов биометаллов на основе новых пиридинов, содержащих фрагменты 2,6-диалкилфенолов, с замещенными пиридинами в качестве аксиальных лигандов.

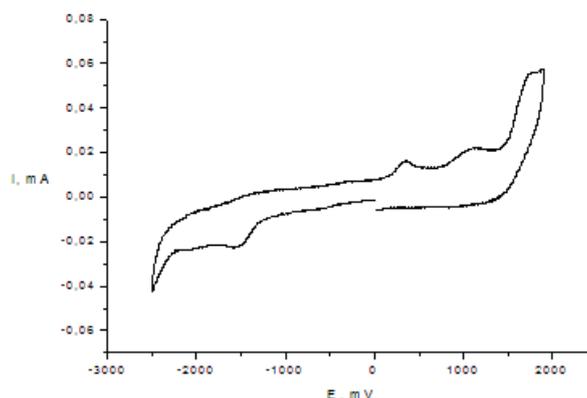
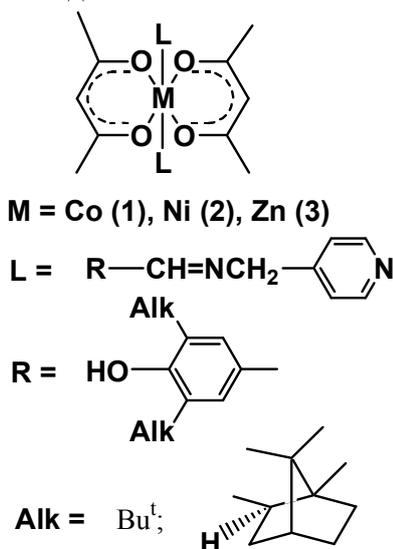


Рис.1. ЦВА соединения **1** (СУ-электрод, скорость развёртки 100 мВ/с, С=1 мМ, ТВАВF₄, Ag/AgCl, CH₃CN).

На ЦВА соединений **1-3** имеются пики, отвечающие редокс-переходам с участием иминного спейсера, 3,5-*трет*-бутилфенольной группы и иона металла (Рис. 1). Предложены схемы окисления и восстановления соединений. Антиоксидантная активность данных соединений изучена спектрофотометрически и электрохимически с использованием ДФПГ-теста [1].

1. В.Ю. Тюрин, Н.Н. Мелешонкова, А.В. Долганов, А.П. Глухова, Е.Р. Милаева // *Известия РАН*, 2011, № 4, С.633-641.

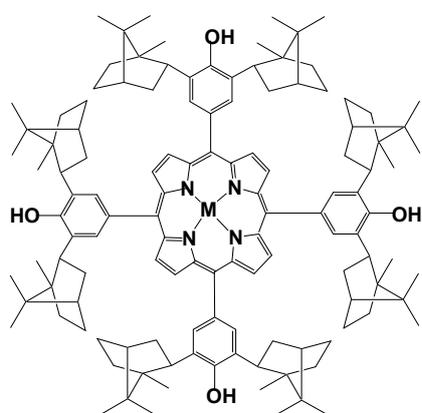
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-03-00937, 11-03-01165, 11-03-01134).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕДОКС-СВОЙСТВ И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСОВ БИОМЕТАЛЛОВ С 5,10,15,20-ТЕТРА-(3,5-ДИ-ИЗО-БОРНИЛ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИНОМ

Шпаковский Д.Б., Тюрин В.Ю., Чжан Цзинвэй, Милаева Е.Р.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва, Россия, dmspak@mail.ru

Изучено электрохимическое поведение порфиринов **1-6** с 3,5-ди-изо-борнилфенольными заместителями методами циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Антиоксидантная активность данных соединений изучена по скорости отрыва атома водорода в реакции со стабильным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ), мониторинг которой осуществлялся методом ЦВА [1].



M = H (1), Fe (2), Mn (3), Zn (4), Cu (5), Co (6).

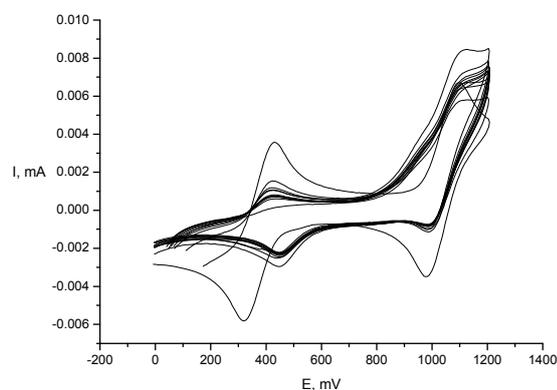


Рис.1. Изменение во времени ЦВА ДФПГ в присутствии **1** (С 1 мМ, Pt, TBABF₄, vs. Ag/AgCl)

Окисление и восстановление данных соединений протекает с участием лиганда (соединения **3,4**), и с участием иона металла (**2, 5, 6**). Вид ЦВА-кривых предполагает возможность процесса внутримолекулярного переноса электрона с фенольной группы на лиганд. Показано, что электрохимическое поведение комплексов зависит от поверхности используемого электрода (стеклоуглеродный (СУ) или Pt-электрод). Предложены схемы, иллюстрирующие редокс-поведение комплексов. На ЦВА ДФПГ в присутствии данных соединений наблюдается падение значения тока в пике волны восстановления радикала (Рис. 1), что позволяет оценить антиоксидантную активность порфиринов металлов. Продемонстрировано, что антиоксидантная активность соединений зависит от природы металла.

1. В.Ю. Тюрин и др. // Известия РАН, 2011, № 4, С. 633-641.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-03-00937, 11-03-01165, 11-03-01134).

ВЛИЯНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА НА РАССЕИВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ

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

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

Применение нестационарного электролиза при электроосаждении металлов представляет все больший интерес. Ток переменной полярности, импульсный электролиз позволяют изменять внешний вид, шероховатость и пористость, микротвердость, защитную и коррозионную стойкость. Применение нестационарного электролиза позволяет интенсифицировать процесс, повысить как рассеивающую, так и кроющую способность электролитов. Реверсивный ток способствует увеличению рассеивающей способности (РС) только в том случае, если РС в анодном процессе меньше, чем в катодном, т.е. если в анодный период идет более интенсивный процесс на нагруженных током участках. Ответ на вопрос о влиянии импульсного электролиза на равномерность гальванических покрытий и РС электролитов неоднозначен.

Целью данной работы является изучение влияния нестационарного электролиза на рассеивающую способность сернокислых электролитов меднения 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 125x9,5x0,5 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 сернокислых электролитов меднения 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 сернокислых электролитов меднения, имеющих поляризационную кривую в форме полуволны с целью повышения рассеивающей способности и равномерности распределения металла целесообразно использование импульсного тока, наложенного на постоянный.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ БОРЦИТРАТНОГО И БОРГЛЮКОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Co-W ПОКРЫТИЙ

*Белевский С.С.¹, Шульман А.И.², Ющенко С.П.^{1,2}, Яхова Е.А.²,
Силкин С.А.^{1,2}, Дикусар А.И.^{1,2}*

¹Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Республика Молдова

²Приднестровский государственный университет им. Т. Г. Шевченко,
Тирасполь, Приднестровье, dikusar@phys.asm.md

Борцитратный [1] и борглюконатный [2] электролиты для получения нанокристаллических Co-W покрытий интенсивно исследуются в последнее время, поскольку технологии, основанные на их использовании, являются реальными кандидатами в качестве замены технологии электролитического хромирования ввиду экологических рисков при использовании последней.

В докладе представлены результаты исследования свойств вышеуказанных электролитов как в процессе их длительного (до трех месяцев) хранения, так и при длительном использовании при эксплуатации в оптимальных условиях электроосаждения, соответствующих образованию нанокристаллических покрытий.

Принципиальным отличием борцитратного от борглюконатного раствора является более высокая концентрация основных компонентов (растворов солей кобальта и вольфрама) в первом случае (в 4 раза) по сравнению со вторым, а также введение в раствор хлорида натрия (помимо комплексообразователя и борной кислоты) во втором.

Показано, что электропроводность борцитратного раствора изменяется при длительном хранении в существенно большей степени (~ в 1,5 раза за исследуемый период), чем борглюконатного (на ~ 8% за тот же период).

Гель-хроматографическое разделение составляющих электролитов показало, что при длительном хранении основной причиной изменений в растворе являются изменения, обусловленные формированием высокомолекулярных комплексов (гетерополикомплексов), образующихся в растворе.

Исследования изменений, происходящих при длительной эксплуатации (до ~ 15 А·час/л для борцитратного и ~ 2 А·час/л для борглюконатного растворов) показало, что существует критический предел степени проработки, при котором электролит теряет свои свойства. Этот предел зависит от гидродинамических условий и равен ~ 10 А·час/л при наличии перемешивания и ~ 4 А·час/л при его отсутствии для борцитратного электролита.

Наличие критического предела степени проработки электролита обусловлено снижением концентрации компонентов, из которых происходит электроосаждение, следствием чего является не только резкое ухудшение шероховатости поверхности, но и снижение концентрации вольфрама в покрытии и катастрофическое уменьшение микротвердости.

1. Tsyntsaru N., Belevskii S., Dikusar A., Celis J.P. // Trans.Inst. Metal Finish. 2008. V. 86. P. 301 – 307.

2. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng M.K. // Wear. 2009. V. 267. P. 934 – 943.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (Проект № 11.817.05.05.А), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т. Г. Шевченко.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОЛИ АЛЮМИНИЯ НА СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ГРАФИТА

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

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,

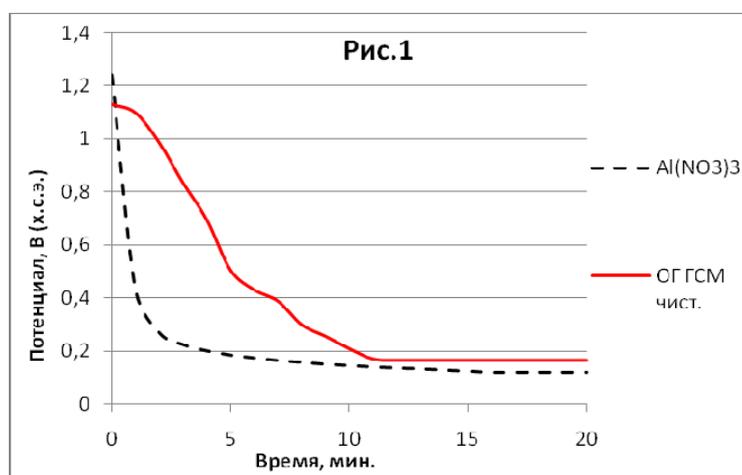
Иваново, Россия e-mail: yudina@isuct.ru

²ФГУП «НИИГрафит», Москва, Россия

В работе исследовано влияние природы соли алюминия на свойства модифицированного графита.

Окислению и терморасширению подвергали графитовый порошок марки ГСМ-1. Химическое окисление графита проводили в концентрированной серной кислоте в присутствии азотсодержащего окислителя (АСО) и азотсодержащего восстановителя (АСВ).

Модифицировали графит введением ионов алюминия в виде солей $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 0,0028 молей металла на 1г графита непосредственно в окисляющую композицию.



Потенциалы как окисленного графита (ОГ) так и терморасширенного графита (ТРГ) при введении ионов алюминия сдвигаются в отрицательную сторону, что свидетельствует о протекании процесса модифицирования.

Red/Ox потенциал окисляющей композиции без добавки соли алюминия составляет 1,2В.

При введении любой из вышеперечисленных солей алюминия Red/Ox потенциал окисляющей композиции становится

положительнее, чем в композиции без добавок, но в процессе модифицирования резко сдвигается в электроотрицательную сторону (рис.1). Такое изменение потенциала может быть вызвано появлением в системе воды, входящей в состав солей и влиянием ионов алюминия.

Проводили исследование коррозионного поведения системы электродов ОГ–Fe, ТРГ–Fe в 5% растворе NaCl. Установлено, что при модифицировании солями алюминия наименьший ток коррозии наблюдается в системе с графитом, полученным в окисляющей композиции с солью $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

Насыпная плотность ТРГ без добавок составляет 3,5-4 г/дм³. Введение $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ снижает насыпную плотность до 2,1 г/дм³, 2,2 г/дм³ и 1,8 г/дм³ соответственно, а добавка $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ приводит к повышению до 5,5 г/дм³. Таким образом, на насыпную плотность, а следовательно, и на свойства модифицированного графита оказывает влияние природа как катиона, так и аниона соли-модификатора.

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Ермаков В.И.

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

Статическая диэлектрическая проницаемость (ДП) ϵ_s и время дипольной диэлектрической релаксации (ДР) τ являются фундаментальными диэлектрическими характеристиками полярного растворителя. При увеличении частоты электромагнитного поля происходит возрастание высокочастотной (ВЧ) электропроводности (ЭП) полярного растворителя. При условии $\omega\tau \gg 1$ (ω – круговая частота) она приближается к своему предельному значению κ_∞ , определяемому выражением:

$$\kappa_\infty = \frac{\epsilon_s \epsilon_0}{\tau} . \quad (1)$$

Отношение статической ДП к времени дипольной ДР, умноженное на величину абсолютной ДП вакуума ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м) – предельная ВЧ ЭП, также является важнейшим параметром полярного растворителя. При сопоставлении величин предельной ВЧ ЭП полярных растворителей можно условно рассматривать структурный и кинетический вклады. Структурный вклад в κ_∞ обусловлен величиной статической ДП полярного растворителя, причем предельная ВЧ ЭП тем выше, чем больше ϵ_s . Значения же статической ДП велики у структурированных за счет образования водородных связей таких растворителей, как вода и формамид. Кинетический вклад в величину κ_∞ обусловлен подвижностью молекул растворителя. Поэтому предельная ВЧ ЭП будет тем больше, чем выше эта подвижность, то есть, чем меньше время дипольной диэлектрической релаксации.

Предельная ВЧ ЭП полярных растворителей соизмерима с удельной ЭП концентрированных растворов неорганических электролитов в этих растворителях. Следует отметить, что при температуре 25 °С максимальная удельная ЭП даже концентрированных водных растворов сильных минеральных кислот (HCl, H₂SO₄, HBr, HI, HNO₃, HClO₄) не превышает величину предельной ВЧ ЭП воды (84,0 См/м).

На основе величины κ_∞ воды можно оценить удельную ЭП водного раствора электролита. Будем считать, что удельная ЭП раствора составляет некоторую часть от предельной ВЧ ЭП воды κ_∞ , которая равна доле молекул растворителя, связанных с ионами электролита. Пусть c и c_0 – концентрации электролита (0,1 моль/л) и растворителя (55,5 моль/л) соответственно, а N – количество молей воды, связанных с одним молем электролита. В результате получаем для удельной ЭП:

$$\kappa = \frac{cN}{c_0} \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{\tau} . \quad (2)$$

Примем, что величина N в растворе KCl равна координационному числу катиона калия (8). Подставляя в уравнение (2) значения c , c_0 , N и κ_∞ , например, для 0,1 М водного раствора хлорида калия, получаем расчетную величину удельной ЭП, равную 1,211 См/м. Экспериментальное значение удельной ЭП этого раствора равно 1,288 См/м. Расхождение между расчетной и экспериментальной величинами ЭП не превышает 6 %, несмотря на то, что при проведении расчета не учитывались изменение концентрации растворителя в растворе, ассоциация ионов, изменение ДП раствора и др.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ГРАФИТОВ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Юдина Т.Ф.¹, Братков И.В.¹, Еришова Т.В.¹, Бейлина Н.Ю.², Калинина Е.Н.¹

¹ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, E-mail: yudina@isuct.ru
²ФГУП «НИИГрафит», Москва, Россия

Изделия из терморасширенного графита (ТРГ) находят широкое применение при изготовлении различных уплотнений. Их отличительной особенностью является простота изготовления, высокая химическая и термическая стойкость. К недостаткам стоит отнести высокую коррозионную активность изделий, связанную с наличием серосодержащих соединений, остающихся после окисления графита. Известно, что модифицирование графита металлами может существенно влиять на электрохимическое поведение графита. Задачей работы было исследование влияния модификации ТРГ электроотрицательными металлами на его коррозионное поведение.

Окислению и терморасширению подвергали природный слоистый графит марки ГСМ-1. Химическое окисление проводили в концентрированной серной кислоте в присутствии азотсодержащего восстановителя (АСВ) и азотсодержащего окислителя (АСО). Модифицировали графит введением иона металла в виде солей ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, NH_4VO_3 , $Bi_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$) концентрацией 0,0028 моль металла на 1г графита непосредственно в окисляющую композицию. В процессе окисления регистрировалось значение Red/Ox потенциала системы. Из полученного окисленного графита (ОГ) и ТРГ изготавливали графитовые электроды, затем определяли их потенциал и испытывали на контактную коррозию в 5% растворе NaCl.

Установлено, что Red/Ox потенциал системы без добавки соли модификатора составляет 1,0-1,1В, добавление модификатора приводит к росту Red/Ox потенциала до значений порядка 1,2-1,35В. Очевидно данный факт связан с протеканием реакций восстановления металла на графите. Значения насыпной плотности зависят от соотношения высоты и диаметра реакционного сосуда, а также от природы модификатора. Для не модифицированного ТРГ $d_{нас} = 5,0$ г/дм³, наименьшее значение насыпной плотности достигается при добавлении солей молибдена или нитрата магния и составляет 1,8-2,2 г/дм³, наибольшее же при использовании вольфрамата натрия и ванадата аммония ($d_{нас} = 16-20$ г/дм³). Стоит отметить влияние природы соли модификатора на насыпную плотность ТРГ. При использовании сульфата магния насыпная плотность равна 5,5 г/дм³, тогда как при использовании нитрата магния $d_{нас} = 2,2$ г/дм³. Очевидно, данный факт связан с большей окислительной способностью ионов NO_3^- , чем у SO_4^{2-} .

Установлено, что модификация ОГ и ТРГ ионами электроотрицательных металлов приводит к сдвигу потенциалов электродов из ОГ и ТРГ в отрицательную сторону. Так, потенциал ТРГ не модифицированного металлом равен -0,16В, наибольший сдвиг потенциала происходит при модификации магнием. Потенциал при этом составляет -0,35В. Однако, при использовании солей висмута, молибдена и ванадия сдвига потенциала не наблюдается. Наряду с этим стоит отметить значительное уменьшение тока коррозии в случае модификации ОГ и ТРГ магнием. Для не модифицированного ОГ и ТРГ значения предельного тока коррозии составляют соответственно 800 и 200 мкА/см², для модифицированного магнием порядка 2-3 мкА/см² для ОГ и ТРГ. Таким образом, видно, что модификация графита магнием позволяет значительно снизить коррозионную активность изделий из ОГ и ТРГ, причем использование нитрата магния предпочтительнее, т.к. позволяет получить ТРГ с меньшей насыпной плотностью.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРОФИЛЛА А

Юрина Е.С.¹, Базанов М.И.¹, Петров А.В.², Тарабукина И.С.³, Белых Д.В.³

¹ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Иваново, Россия

²Ивановский институт ГПС МЧС России, Иваново, Россия

³Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
Сыктывкар, Россия

В данной работе методом циклической вольтамперометрии было исследовано электрохимическое поведение производных хлорофилла *a* (**1-3**, рис. 1). Изученные вещества получены по методике описанной ранее [1, 2]. Циклические *I-E* кривые были измерены в интервале потенциалов 0.0 ÷ -1.5 В на модельном пористом углероде в 0,1 М растворе КОН при 25°C в атмосфере аргона и кислорода в следующей последовательности: 1) в атмосфере аргона (99.99%) до установления постоянного хода потенциодинамической кривой; 2) с изменением скорости сканирования (*V*) от 5 до 100 мВ/с; 3) для различных граничных катодных и анодных значений потенциала;

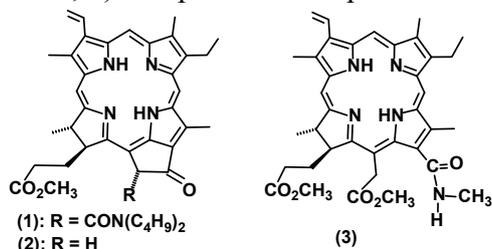


Рис. 1 Структуры исследованных соединений

электрода, содержащего в активной массе соединение (**1**).

Как видно из представленных данных, в атмосфере аргона наблюдается ряд катодных и анодных максимумов, связанных с восстановлением (окислением) органической молекулы. При введении в электролит молекулярного кислорода общий характер *I, E* – кривой не меняется, т. е. на ней сохраняются катодные и анодные

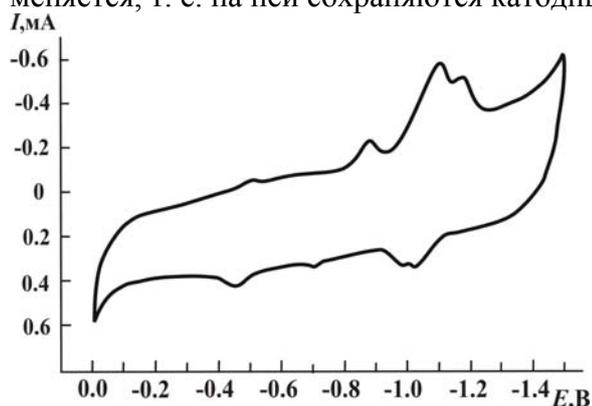


Рис. 2 *I-E* – кривые для электрода с (**1**).
V = 20 мВ/с, в атмосфере аргона.

4) после насыщения электролита дикислородом и последующей отдувки аргоном. Изменение области потенциалов при фиксации *I-E* – кривых, от ранее используемого диапазона (0.5 ÷ -1.5 В), и сокращение числа циклов было связано с некоторым изменением хода циклических вольтамперограмм во времени. На рис.2, в качестве примера, приведены типичные вольтамперные кривые, полученные для

максимумы, связанные с превращением органической молекулы. Одновременно с этим наблюдается появление нового катодного максимума тока в области потенциалов 0.0 ÷ -0.4 В, который связан с протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода. Электрокаталитическая активность безметалльных структурных аналогов хлорофилла *a* сравнима с активностью системы без катализатора (УТЭ).

1. Belykh D.V. et. al. // J.P.P. 2009. V.13. P.949
2. Белых Д.В. и др. // Ж.. орган. химии. 2010. Т.46. С.584.

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ

*Юрина Е.С.¹, Базанов М.И.¹, Чиждова Н.В.², Мамардашвили Н.Ж.², Бурилов А.Р.³,
Гибадуллина Э.М.³, Шаехов Т.Р.³*

¹ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия,

³ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского
научного центра РАН, Казань, Россия

Представленная работа является продолжением систематических исследований, посвященных изучению электрохимических и электрокаталитических свойств макрогетероциклических соединений различной природы. В данном докладе приводится обобщенный материал по электрохимическим свойствам тетрафенилпорфирина, его фосфорилированных мезо-производных и их кобальтовых комплексов.

Фосфорилированные мезо-арилпорфирины были получены реакцией мезо-аминопорфиринов с фосфорилированным метиленхиноном по методике, аналогичной [1]. Электрохимические и электрокаталитические свойства тетрафенилпорфирина и его производных были исследованы методом циклической вольтамперометрии на модельном пористом гидрофобизированном электроде по методике описанной ранее [2,3]. Для оценки электрокаталитического действия комплексов были использованы значения потенциала полуволны первой стадии процесса восстановления дикислорода.

Анализ данных, полученных для электродов, содержащих в активном слое 5,10,15,20-тетра-[(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенилдиалкилокси-фосфорил)-4-аминофенил]-порфирина показал, что электрохимическое поведение этого соединения по сравнению с тетрафенилпорфином не претерпевает существенных изменений. Следует отметить, что на I, E-кривых в дополнении к имеющимся двум стадиям процесса электровосстановления порфиринового лиганда (процессы I и II) появляется дополнительный максимум (III), интенсивность сигнала которого значительно больше, чем для процессов I и II. Возможно, эти максимумы непосредственно связаны с участием в процессах восстановления (окисления) четырех дополнительных атомных группировок фосфорилированного метиленхинона.

При введении в активную массу электрода кобальтовых комплексов исследованных соединений на вольтамперных кривых в исследуемой области потенциалов, наряду с электрохимическими процессами в порфириновом макрокольце, обнаружен квазиобратимый процесс окисления (восстановления) центрального иона металла в области потенциалов (0,3 ÷ 0,0) В.

При введении в электролит молекулярного кислорода, наблюдаются максимумы тока, связанные с процессами его электровосстановления.

1. Исмагилов Р.К., Москва В.В., Архипов В.П., Иванцов А.Е., Копылова Л.Ю. // Ж. общ. химии. 1991. Т. 61. № 2. С. 387–391

2. Базанов М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып.6. С. 62-67.

3. Базанов М.И. и др. // Электрохимия. 2004. Т.40. № 11. С. 1396-1404.

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

**ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА Ag_4RbI_5 ДЛЯ
ИЗУЧЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ СИСТЕМ Ag-Sn-X (X-S, Se)**

Юсубов Ю.А.¹, Алвердиев И.Дж.¹, Имамалиева С.З.², Бабанлы М.Б.²

¹Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан

²Бакинский Государственный Университет,
Баку, Азербайджан babanly_mb@ Rambler.ru

Халькогениды серебра с p^2 -элементами являются перспективными соединениями для разработки новых полупроводниковых, фотоэлектрических, термоэлектрических и др. функциональных материалов.

В данной работе приведены результаты исследования твердофазных равновесий в системах Ag-Sn-X (X-S, Se) и термодинамических свойств промежуточных фаз методом ЭДС. Были составлены концентрационные цепи типа:



и измерены их ЭДС в интервалах температур 300-380К (система Ag-Sn-S) и 300-430К (система Ag-Sn-Se).

В качестве электролита в цепях типа (1) использовали твердый суперионный проводник Ag_4RbI_5 , обладающий чистой ионной проводимостью по катиону Ag^+ . Правыми электродами служили предварительно синтезированные и отожженные сплавы из различных фазовых областей исследуемых систем.

Результаты измерений ЭДС подтвердили правильность ранее построенных нами диаграмм твердофазных равновесий указанных систем, в которых образуются тройные соединения $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, Ag_2SnS_3 , Ag_8SnS_6 , Ag_8SnS_5 , AgSnSe_2 и Ag_8SnSe_6 . Полученные данные ЭДС обработаны методом наименьших квадратов и представлены в виде линейных уравнений типа $E=a+bT\pm tS_E(T)$, из которых по общеизвестным термодинамическим соотношениям вычислены относительные парциальные термодинамические функции серебра в сплавах при 298 К.

На основании диаграмм твердофазных равновесий систем Ag-Sn-X установлены реакции потенциалобразования, с помощью которых вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии вышеуказанных тройных соединений. При расчетах помимо собственных экспериментальных данных использовали стандартные интегральные термодинамические функции соединений SnS_2 , SnS , SnSe_2 и SnSe , а также стандартные энтропии твердых элементарных компонентов.

Полученные значения стандартных термодинамических функций образования и стандартных энтропий представлены в таблице. Погрешности находили методом накопления ошибок.

Стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии халькогенидов серебра-олова

Соединение	$-\Delta_f G^0(298K)$	$-\Delta_f H^0(298K)$	$S^0(298K)$,
	кДж·моль ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
$\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$	358,8±2,3	339,5±12,6	397,9±16,3
Ag_2SnS_3	213,3±1,6	202,7±8,8	260,7±16,8
Ag_8SnS_6	351,7±2,6	328,9±18,0	652,9±16,3
Ag_8SnS_5	355±3,2	330±3,8	628,43±23,6
AgSnSe_2	146,4±0,5	148±3	162±7,2
Ag_8SnSe_6	350,3±1,8	320,4±8,1	736,6±23,8

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТАЛЛИЯ В СТЕКЛАХ As-Se И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ЭДС

Мурадова Г.В.¹, Бабанлы М.Б.¹, Ильяслы Т.М.¹, Юсибов Ю.А.²

¹Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

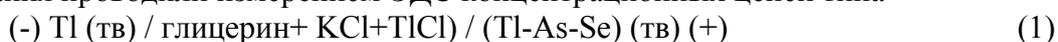
²Гянджинский Государственный Университет, г. Гянджа, Азербайджан

babanly_mb@rambler.ru

Ранее нами показана возможность применения метода ЭДС для изучения стеклообразования в халькогенидных системах и термодинамических свойств стекол [1,2]. В данной работе приведены результаты исследования области стеклообразования и термодинамических свойств стекол системы $Tl-As_{0,33}Se_{0,67}$ этим методом.

Образцы для проведения исследований были синтезированы 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 100ч.

Исследования проводили измерением ЭДС концентрационных цепей типа



в интервале температур 295-360К.

На основании данных измерений ЭДС построен график концентрационной зависимости ЭДС при 298К (рис.). Установлено, что ЭДС в интервале составов $0 < x < 0,33$ является непрерывной функцией состава и понижается с увеличением содержания таллия в стеклах, что находится соответствии с литературными данными о растворении в стеклах $As_{0,33}Se_{0,67}$ до ~ 35 ат.%.
В

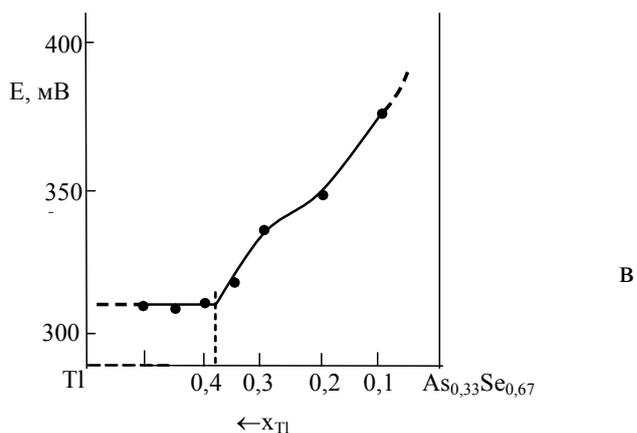


Рис. Зависимость ЭДС концентрационных цепей типа (1) от состава в стеклах $Tl-As_{0,33}Se_{0,67}$ ($T=298K$)

Из уравнений температурных зависимостей ЭДС рассчитаны парциальные молярные функции таллия в сплавах, с использованием которых вычислены термодинамические функции растворения таллия в стеклах $Tl_x(As_{0,33}Se_{0,67})_{1-x}$ и интегральные термодинамических функции смешения последних (табл.).

Стандартные термодинамические функции смешения стекол $Tl_x(As_{0,33}Se_{0,67})_{1-x}$

Состав	$-\Delta_{cm} G^0 (298K)$	$-\Delta_{cm} H^0 (298K)$	$\Delta_{cm} S^0 (298K)$, Дж K^{-1} моль $^{-1}$
	кДж/моль		
$Tl_{0,1}(As_{0,33}Se_{0,67})_{0,9}$	$5,56 \pm 0,11$	$4,85 \pm 0,98$	$2,4 \pm 2,0$
$Tl_{0,2}(As_{0,33}Se_{0,67})_{0,8}$	$6,07 \pm 0,11$	$5,21 \pm 0,98$	$2,9 \pm 2,2$
$Tl_{0,25}(As_{0,33}Se_{0,67})_{0,75}$	$6,52 \pm 0,11$	$5,59 \pm 1,00$	$3,1 \pm 2,4$
$Tl_{0,3}(As_{0,33}Se_{0,67})_{0,7}$	$7,18 \pm 0,12$	$6,08 \pm 1,01$	$3,7 \pm 2,5$
$Tl_{0,35}(As_{0,33}Se_{0,67})_{0,65}$	$7,84 \pm 0,12$	$6,71 \pm 1,01$	$3,8 \pm 2,6$

1. Бабанлы М.Б., Шыхыев Ю.М., Велиева Г.М., Юсибов Ю.А. // Электрохимия. 2012. Т. 48. №1. С. 82-89.

2. Бабанлы М.Б., Ильяслы Т.М., Мурадова Г.В., Бабанлы Д.М. / III Межд. научно-техническая конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес. 2011. Тез. Докл. С. 54.

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНОНИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЗИРОВАННОГО ГРАФИТИРОВАННОГО ВОЙЛОКА

Якубовская Е.В.¹, Волынский В.В.¹, Казаринов И.А.², Новосёлов М.А.³

¹ОАО «Завод АИТ», Саратов, Россия

²ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»,
Саратов, Россия

³ООО «Девон», Москва, Россия, E-mail: katrinjakubovskaj@mail.ru

Для повышения энергетических характеристик и увеличения срока службы никель-кадмиевых аккумуляторов (НКА) наиболее перспективным направлением является изготовление оксидноникелевых электродов (ОНЭ) на металлизированной войлочной основе. Кроме того, что войлочные электроды позволяют увеличить удельные энергетические характеристики и срок службы НКА, процесс производства таких электродов можно полностью автоматизировать, оптимизировать и сделать производство экологически безопасным.

Целью настоящей работы является изучение пористой структуры и разрядных характеристик ОНЭ, изготовленных на основе металлизированного графитированного войлока «Войлокарб-22» с использованием электрохимического метода заполнения основы активным материалом [1, 2].

Из монопористой структуры исходного войлока с размером пор в 10-50 мкм в ходе последующих операций (никелирования, электрохимической пропитки, формировки) изготовлены оксидноникелевые электроды с полидисперсной пористой структурой с размером пор в диапазоне от 0.01 до 100 мкм.

Разрядные характеристики исследуемых ОНЭ изучались в макетах никель-кадмиевых аккумуляторов типа FKM110P, в которых на один ОНЭ, расположенный по центру, приходилось два кадмиевых электрода ламельной конструкции емкостью по 17 А·ч каждый. Циклирование макетов аккумуляторов проводилось следующим режимом: заряд $I=3$ А в течение 9 часов; разряд $I=2,5$ А до потенциала ОНЭ 1,58 В по цинковому электроду.

Таблица.

Результаты испытаний исследуемых оксидноникелевых электродов в макетах никель-кадмиевых аккумуляторов FKM110P.

Результаты испытаний	Время разряда током 1С при 20°C до U=1 В	Время разряда током 0,2С А при минус 18°C до U=1 В	Время разряда током 1С при минус 18°C до U=0,9 В
Макеты аккумуляторов FKM110P	46 мин	5 ч 12 мин	15 мин
Пункты и требования ГОСТ Р МЭК 62259-2007	п. 7.2.1 38 мин	п. 7.2.3 2ч 24 мин	п. 7.2.3 12 мин

Разработанная технология изготовления ОНЭ на основе металлизированного графитированного войлока «Войлокарб-22» позволяет формировать в электродах полидисперсную структуру с оптимальным распределением пор по размерам, что и приводит к существенному увеличению разрядных характеристик электродов.

1. Гришин С.В., Якубовская Е.В., Волынский В.В., Казаринов И.А. // Электрохимическая энергетика. 2010. - Т.10. - №2. - С.97-102.

2. Гришин С.В., Якубовская Е.В., Волынский В.В., Казаринов И.А. // Актуальные проблемы электрохимической технологии. Сборник статей молодых ученых. Том II. – Саратов: ГАОУ ДПО «СарИПКиПРО», 2011. – С.134-139.

ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ СХЕМЫ СИСТЕМЫ НАКОПИТЕЛЬ-ВОДОРОД

Брысенкова Н.В.¹, Шалимов Ю.Н.²

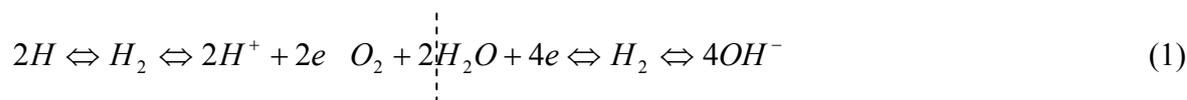
¹ОАО «Концерн «Созвездие», Воронеж, Россия, e-mail: ng_v@mail.ru

²ОАО НКТЬ «Феррит», Воронеж, Россия, e-mail: shalimov_yn@mail.ru

Для рассмотрения процессов наводороживания никеля в применении к накопителю водорода для топливных элементов нами предложена динамическая модель. Моделирование динамических систем состоит в имитации правил перехода системы из одного состояния в другое с течением времени. Под состоянием системы понимается набор значений ее существенных параметров и переменных (в данном случае концентрация водорода в накопителе, потенциал, температура). Изменение состояния системы во времени в динамических системах – это изменение значений переменных системы в соответствии с законами, определяющими связи переменных и их зависимости друг от друга во времени.

Пакет AnyLogic поддерживает разработку и анализ динамических моделей. Этот инструмент содержит средства для аналитического задания уравнений, описывающих изменение переменных во времени, дает возможность учета модельного времени и содержит средства его продвижения, здесь также имеется язык для выражения логики и описания прогресса систем под влиянием любого типа событий, в частности, исчерпания таймаута – заданного интервала времени.

И таким образом рассмотрим систему накопитель-реактор



При этом будем рассматривать только левую часть реактора с накопителем. Распишем потоки. Поток водорода из накопителя в зону реакции определяется анодным процессом, скорость которого лимитируется нестационарной диффузией водорода

$$\bar{J}_1 = i_a = zFD^{1/2}C^v / (\pi)^{1/2} \quad (2)$$

$$D = (1 \pm 0.1) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$$

$$Z = 1$$

$$T = 298 \text{ К}$$

$$R = 8,31$$

$$C^v = x \text{ при } t = 1 \text{ сек}; C^v = 0 \text{ при } t = 10800 \text{ сек}$$

t - время

$$F = 96500$$

Как только $C^v = 0$ включается обратный поток – насыщения накопителя

$$\bar{J}_2 = i_k = ke^{-2F\eta/RT} \quad (3)$$

Здесь скорость потока определяется стадией разряд-рекомбинация. $i_k = \text{const}$ пока $C^v \geq a$, соответственно за время $t = c$.

$$F = 96500$$

$$i_k = i_a = 1000 \text{ А/м}^2$$

Таким образом, задавая известные параметры в программе, можно рассчитать концентрационные профили водорода в накопителе, концентрацию водорода и размеры самого накопителя.

При потоке из накопителя равным 1000 А/м^2 и работе элемента около 3 часов, количество водорода получается около $5 \cdot 10^5$ моль, учитывая экспериментальные данные не трудно перевести на вес накопителя, что соответствует $0,5 \text{ кг/м}^2$ скелетного никеля.

Теоретические расчеты показывают, что возможно создание накопителей водорода вполне возможно на основе таких металлов никель и хром.

Кроме того, эти расчеты можно использовать для разработки обеспечения бесперебойного питания например радиоэлектронных средств связи, для которых необходима управляемая система резервного питания в том числе и в условиях внештатных ситуаций. Это система должна включать в себя основные элементы и блоки, управляемые по программе, алгоритм которой изменяется в зависимости от параметров сигнала датчиков.

Например, при работе системы при номинальных параметрах (t, i) в случае уменьшения тока, потребляемого системой, датчики обратной связи выдают сигнал на увеличение температуры накопителя, в результате чего, количество топлива, подаваемое на топливный элемент, увеличивается, наоборот, при увеличении тока от топливного элемента, блок обратной связи формирует сигнал, в результате которого блокируются отдельные нагревательные элементы накопителя и количество водорода на топливном элементе уменьшается, кроме того, в системе предусмотрена автономная редукция топлива при постоянном потоке водорода от накопителя.

КИНЕТИКА ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА ПРИ ГОРЕНИИ ПОДВОДНОГО ТОРЦЕВОГО РАЗРЯДА

Силкин С.В., Максимов А.И.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,
E-mail: SSV-bunker@rambler.ru

Изучена кинетика диспергирования графитового электрода при горении подводного торцевого разряда на постоянном и переменном токе. Данный процесс может быть полезен для модифицирования поверхности материала, включая полимеры с использованием частиц электрода [1]. В случае использования разряда для очистки и стерилизации воды [2] процесс разрушения электрода играет негативную роль. Это обуславливает практический интерес к изучению кинетики диспергирования электродов в различных режимах горения торцевого разряда.

Экспериментальная установка представляла собой реактор объемом 0,5 л с погруженными в раствор электролита электродами. В качестве анода использовался графитовый стержень диаметром 5мм. Он помещался в кварцевую трубку, и расстояние от торца электрода до среза трубки составляло 5-10мм. Вторым электродом представлял собой стержень из нержавеющей стали. Рабочим электролитом служил раствор сульфата натрия, с концентрацией 10-3 моль/л.

Экспериментальные результаты получены в диапазоне токов 0,6-100 мА, включающих два режима горения разряда, описанных ранее в [3]. Кинетика диспергирования анода получена гравиметрическим методом. Кинетические кривые линейно возрастают с током разряда. В тихом режиме горения скорость диспергирования составляет порядка сотых долей миллиграмм в минуту и резко возрастает в активном режиме, достигая скорости до одного миллиграмма в минуту при токе 100 мА. По кинетическим кривым был рассчитан коэффициент анодного распыления, который равен 1. Размер диспергированных частиц уменьшается с ростом тока.

Кинетические кривые диспергирования катода, полученные анализом состояния поверхности электрода до и после горения разряда также имеют линейный вид. Однако скорость диспергирования катода на три порядка ниже чем анода (поэтому более корректно говорить об эрозии катода). Кинетические кривые диспергирования графитового электрода при горении торцевого разряда на переменном токе также имеют линейный вид и тот же порядок величины скорости диспергирования, что и катода, при тех же условиях горения разряда. Скорость эрозии катода линейно растет с ростом тока разряда, а скорость эрозии электрода при горении разряда на переменном токе нелинейно возрастает с током разряда. По нашему мнению это связано с различием концентраций активных частиц в растворе при горении разряда на постоянном и переменном токе.

Таким образом, процесс диспергирования электрода при горении торцевого разряда от полярности разряда (анодное или катодное диспергирование), способа возбуждения разряда (постоянный или переменный ток), а также от режима горения разряда (тихий или активный режим).

1. Максимов А. И., Никифоров А. Ю. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. №6. С.1-7.
2. Стройкова И.К., Максимов А.И. // Электронная обработка материалов. 2002. №6. 43-49.
3. Хлюстова А.В., Манахов А.М., Максимов А.И. // Электронная обработка материалов. 2009. №6. С. 59-63.

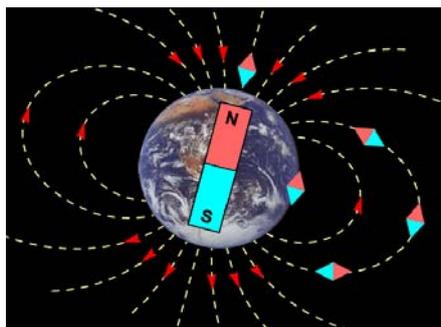
Информация о публикации монографии

Елизавета Захаровна Гак

Агрофизический институт РАСХН, Санкт-Петербург,
Россия

МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ И ВОДНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ – В ПРИРОДЕ, НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ, ТЕХНОЛОГИЯХ

Санкт-Петербург, 2012



Рассматривается комплекс проблем, возникающих в природных объектах и водных средах под действием постоянных и низкочастотных магнитных полей. Рассматривается воздействие как естественных, так и искусственных геомагнитных полей на процессы переноса в водных электролитах, как в объеме, так и на поверхности раздела фаз. Значительное место в книге уделено электромагнитной экологии. Рассматриваются геофизические, биофизические явления, процессы моделирования природных явлений различной природы.

В книге содержится 11 глав, в которых рассмотрена физика явлений на макро и микроуровне. В основу книги положены собственные исследования автора и его соавторов. Книга является продолжением предыдущих 4-х монографий и содержит результаты как собственных исследований, так и литературные данные.

Книга предназначена для широкого круга читателей различного уровня, как для специалистов, так и для студентов, бакалавров, магистров, аспирантов различных специальностей, также и для учителей школ по физике. Приведена информация об ученых, внесших свой личный вклад в решение различных проблем, затрагиваемых в книге. Книга предназначена специалистам как занимающимся фундаментальными исследованиями в области физики воздействия магнитных полей, так и тем, кто занимается прикладными работами в области экологии, геофизики, агрофизики, электрохимии.

Книга представляет интерес для широкого круга специалистов в следующих областях: гидродинамика, в основном магнитогиродинамики и электрогиродинамика, геофизика, физика атмосферы, гравитационные и магнитные аномалии, биофизика, электрохимия (катодное осаждение металла и анодное растворение), влияние космических процессов на биосферу.

Соавторы книги, по различным разделам:

Ананьев И.П. д.т.н., Санкт-Петербург,
Гак М.З., Санкт-Петербург,
Шапкин М.П., Санкт-Петербург,
Гридин В.И., д.г.м.н., проф. академик РАЕН, Москва
Горшков Э.С., Санкт-Петербург,
Комаров П.Г., Санкт-Петербург
Корнеев О. Ю., проф., д.т.н., Санкт-Петербург,
Рохинсон Э.Е., Санкт-Петербург,
Резункова О.П., к.б.н., член-корр. РАЕН Санкт-Петербург,
Черноузько Ю.Л., к.ф.м.н., Москва

Румянцев Евгений Михайлович (25.01.1935- 16.10.2002)
Доктор технических наук, профессор
Лауреат Государственной премии СССР
Заслуженный деятель науки и техники РФ
Заведующий кафедрой ТЭП
Ивановского государственного
химико-технологического университета

«Чтобы знали и помнили...» - так называется замечательная книга Евгения Михайловича Румянцева о своей жизни в учебе, производстве, науке, образовательной деятельности. Талантливый руководитель на производстве, он и в высшей школе проявил себя как великий организатор, создав за предельно короткий срок научный коллектив единомышленников, увлеченных одной идеей – электрохимическая размерная обработка металлов (ЭХРО).

За 15 лет напряженной, невероятно плодотворной работы, новое научное направление сформировалось в признанную в научном мире Ивановскую школу Е.М. Румянцева по анодной обработке металлов. Огромную роль в становлении коллектива сыграли его интуиция, авторитет человека, всегда готового прийти на помощь и отвечающего за свои слова и поступки. То, что это действительно была Школа, говорят четыре докторские диссертации, в которых созданная научная новизна принадлежит одному направлению – ЭХРО, что подтверждает нижеприведенный краткий обзор.

Разработка и исследование ЭХО с вибрацией электрода

В 70-80^е годы прошлого столетия размерная электрохимическая обработка деталей машин переживала настоящий бум. Это было связано с общим подъемом всех отраслей народного хозяйства и, в первую очередь, ключевых – авиационной, космической, автотранспортной, станкостроительной. Новые конструкционные материалы и сложнопрофильные изделия из них требовали новых методов обработки. Электрохимические и электрофизические технологии и оборудование стали одними из приоритетных.

Для обеспечения высокой точности копирования процесс ЭХО должен быть реализован на минимальных значениях межэлектродного зазора (МЭЗ), в сотые доли миллиметра. Это возможно только при импульсно-циклической схеме обработки и условии постоянного контроля за величиной МЭЗ, что, в свою очередь, приводит к усложнению систем регулирования и управления электрохимическим оборудованием.

Е.М. Румянцевым с коллегами была принята концепция, направленная на упрощение и снижение требований к узлам и блокам электрохимического станка, сохранив при этом все требуемые технологические показатели, свойственные импульсно-циклическим способам ЭХО. Уже в 1976 г. поставленная задача была решена, упрощение конструкции станка было доведено до предела (рис. 1). Электрод-инструмент (ЭИ) под действием силы тяжести самопроизвольно, вибрируя, перемещался вниз. Импульсы технологического напряжения подводятся к МЭЗ в промежутке между касаниями электродов через пленку электролита и вязкий прианодный слой.

Разработка была действительно пионерской - впервые источник колебаний электрода-инструмента (малогабаритный магнитный) был установлен на подвижной пиноли станка, при этом при отсутствии специальных систем регулирования и защиты от коротких замыканий. Точность копирования на небольших заглублениях ЭИ была весьма высокой, а процесс шел на удивление стабильно.

Именно эта схема была взята за основу, оснащена совершенной системой регулирования МЭЗ по двум параметрам, одним из которых является остаточное напряжение между электродами вследствие наличия полупроводниковых оксидных пленок.

Результатом упорных научных и практических работ стал серийный электрохимический станок Э-50 нового поколения, с широкими функциональными возможностями.

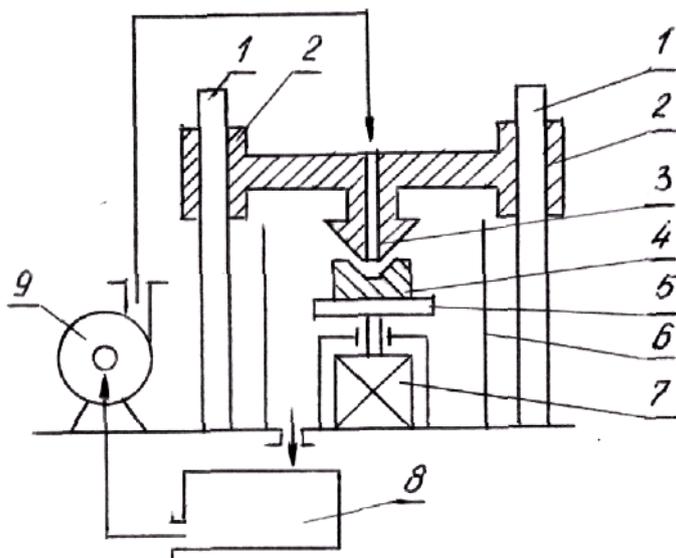


Рис.1 Схема реализации способа с вибрацией детали; 1 -направляющие колонки; 2 - направляющие втулки; 3 - ЭИ; 4 - обрабатываемая деталь; 5 -рабочий стол; 6 - рабочая камера; 7 - вибратор; 8 - емкость с электролитом; 9 - насос подачи электролита.

Теоретические аспекты анодного растворения металлов и сплавов

Экспериментальная база по изучению высокоскоростных анодных процессов была создана к 1977 г. при активном участии и помощи ученых Института электрохимии им. В.И.Фрумкина А.Д.Давыдова и В.Д. Кащеева. За короткое время лаборатория была оснащена всем необходимым оборудованием для поляризационных измерений, в том числе моделирующих процессы в МЭЗ. Однако вскоре стало очевидно отставание теоретических исследований в их классическом варианте от интенсивно развивающейся практической составляющей. Необходимо было создать свою нишу в общем потоке исследований. Новое научное направление поставило задачу дальнейшего развития представлений о значительной роли поверхностных пленок в анодных процессах, отраженных ранее в ряде работ советских и зарубежных ученых.

В основе научного направления лежал комплексный подход к решению конкретных, в перспективе практически важных задач. Этот подход отличался тем, что предполагалось наличие поверхностной пленки даже при плотностях тока, присущих процессу ЭХО. Следствием такого методического подхода явился целый ряд высокоэффективных технологических решений. Вот некоторые из изученных проблем.

Влияние анионного состава электролита.

Главный вывод этого цикла исследований – влияние анионного состава электролита проявляется «через» изменение электрофизических характеристик полупроводниковой поверхностной пленки.

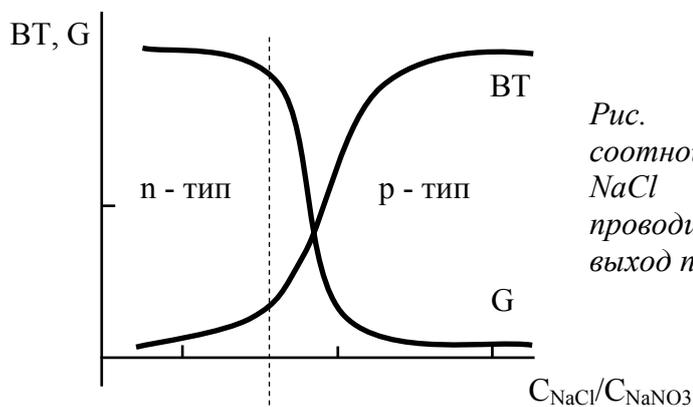


Рис. 2. Влияние соотношения концентрации NaCl и NaNO_3 на проводимость пленки (G) и выход по току (BT)

Всегда имеет место корреляция величины проводимости пленки и выхода по току, а также типов проводимости с изменением соотношения концентрации ионов-активаторов и ионов-окислителей (рис. 2). Характер расположения и хода зависимостей может быть более сложным, но взаимосвязи остаются прежними.

О физической сущности элементов эквивалентной электрической цепи.

Анализ работ по импедансной спектроскопии показал, что систему «металл-пленка-электролит» вполне адекватно отражает схема замещения, представленная на рис. 3.

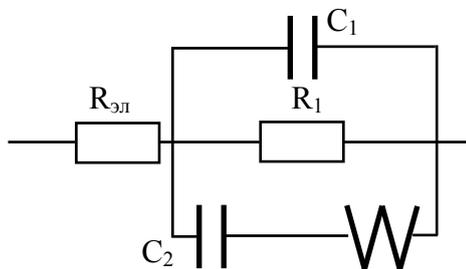


Рис. 3. Эквивалентная схема замещения изучаемых электрохимических систем «металл – пленка – электролит»

Отличие в методологии использования схемы заключалось в том, чтобы физический смысл составляющих её элементов определялся путем сопоставления их значений для металла, подвергшегося различным видам анодной обработки: питтингообразование, рост пленки, высокоскоростной съём припуска, поляризация на различных участках поляризационной кривой и др. Установлено, что параметр W -импеданс Варбурга отражает процессы в пленке, связанные с массопереносом катионов, а параметр C_2 – степень развитости обрабатываемой поверхности, причем зависимость $C_2 - S_{уд}$ нередко имеет линейный характер. Следует подчеркнуть, что результаты импедансной спектроскопии всегда рассматривались в совокупности с данными фотоэлектрополяризации (ФЭП) и рядом технологических параметров, что несомненно приближало теоретические выкладки к реальному анодному процессу. Исследования дополняли рентгенофазовый анализ, Оже-спектроскопия, метод обратного резерфордского рассеяния.

Именно такой комплексный подход к решению теоретических и связанных с ними практических задач позволил дать детальное толкование многим явлениям, среди них самопроизвольный спад и рост потенциала в режиме гальваностата, термокинетическая активация анодного процесса, рост и локальное разрушение барьерных оксидных слоев, особенности анодных процессов в переходных областях поляризационной кривой, легирование поверхностной пленки «с подложки» и «из раствора», влияние гидродинамики электролита в условиях, моделирующих ЭХО, и др.

Необходимо заметить, что такая адаптированная методика импульсных измерений, предлагаемое толкование физической сущности элементов эквивалентной схемы, а также метод ФЭП неоднократно подвергались и подвергаются критике и сомнениям, несмотря на многочисленные доказательства полезности их использования, в том числе практической. Вместе с тем не озвучено ни одного предложения, способного заменить или усовершенствовать данные методы исследования или их альтернативные варианты.

Электрохимическая обработка металлов в водно-органических электролитах

Работы по изучению анодного растворения металлов и сплавов, представляющих особый интерес в промышленности, в водно-органических электролитах одними из первых начали проводить ученые из ИГХТУ и Института химии растворов РАН (в то время ИХНР РАН). Под руководством Е.М.Румянцева и члена-корреспондента АН СССР Г.А.Крестова был исследован ряд металлов, используемых как основа сплавов специального назначения, так и в качестве легирующих компонентов сплавов, эксплуатируемых в экстремальных условиях: никель, вольфрам, цирконий, гафний, хром и др. В результате были

созданы электролиты, позволяющие достичь высокой точности копирования и качества поверхности в условиях реальной ЭХО, даже для сплавов, содержащих электрохимически инертные включения. При этом, как и в случае «классических» водных электролитов, органический компонент влияет на электрофизические свойства поверхностных слоев, формируемых на металлах при анодной поляризации. Именно формирование резистивных слоев с высоким сопротивлением ионному переносу способствует достижению эффекта электрополирования поверхности детали из сплавов с различной электрохимической активностью компонентов. Следует также отметить, что использование водно-органических сред, имеющих существенно меньшую электропроводность, в качестве электролитов для ЭХО стало возможным лишь в результате создания выше упомянутой надежной импульсно-циклической схемы и оборудования на её основе.

В последние три года жизни Евгений Михайлович большую часть времени посвятил восстановлению взаимоотношений науки и производства. Он успел реализовать в промышленности крупные научно-технические разработки – меднение печатных валов для фабрик г. Иваново, меднение волноводов из алюминия для авиационной промышленности. Под его руководством были начаты работы по хромированию сложно-профильных изделий и функциональная обработка поверхности титана, которые в настоящее время неоднократно находили применение на различных предприятиях страны.

В заключение следует сказать, что за относительно короткий период творческой научной деятельности коллективом под руководством Е.М.Румянцева создан мощный потенциал, используя и обогащая который новыми идеями и практическими разработками, можно уверенно и надежно решать многие из стоящих перед нами проблемы и в настоящем, и в будущем.

Обзорные статьи Е.М.Румянцева с коллегами:

1. Румянцев Е.М. Электрохимическая обработка за рубежом. // Журн. Авиац. пром-ть. 1966. № 12.
2. Румянцев Е.М. Уровень и перспективы развития ЭХО в СССР и за рубежом. / Тез. докл. научно-техн. конф. Омск. 1974. С. 6-29.
3. Румянцев Е.М., Волков В.И., Крестов Г.А. Роль поверхностных пленок в процессах высокоскоростного анодного растворения металлов и сплавов. // Изв.вузов и хим.технология. 1983. Т. 26. Вып. 10. С. 1193-1200.
4. Румянцев Е.М., Лилин С.А. ЭХО в неводных средах – эффективный способ обработки металлов. // Журн. ВХО им. Д.И.Менделеева. 1984. №5 С. 80-85.
5. Румянцев Е.М., Невский О.И., Волков В.И. Взаимосвязь состава электролита и электрофизических характеристик поверхностных слоев на аноде с точностью обработки при электрохимической обработке металлов. // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 1988. Т. 31. вып. 1. С. 3-19.
6. Лилин С.А., Носков А.В., Румянцев Е.М. Процессы электрохимической обработки металлов в растворах электролитов // РЖХ. 1993. Т. 37. №1. С. 91-98.

Материал к печати подготовили
Невский О.И., Парфенюк В.И., Гаврилова Е.Л.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А			
Аберяхимов Х.М.	8	Бурдина Е.И.	62
Абрашов А.А.	162, 166	Бурилов А.Р.	176
Агафонов А.В.	124	Буркитбаева Б.Д.	42, 43
Алвердиев И.Дж.	177	Буров Д.М.	64, 65
Алексеева О.В.	124	Буслаев С.С.	63
Алешина Л.А.	129	Бутягин П.И.	27
Амирханова Н.А.	40, 41, 53	В	
Амирханова Ф.А.	53	Ваганов В.Е.	123
Антипанов Н.А.	72	Ваграмян Т.А.	162, 166
Антишко А.Н.	119, 120	Вайс А.А.	115
Аргимбаева А.М.	42, 43	Валиотти А.Б.	131
Арефьев Я.Б.	125	Вандышев В.Н.	64, 65
Артемкина Ю.М.	44, 45, 173	Варенцов В.К.	66, 67
Афанасьев В.Н.	154	Варенцова В.И.	67
Афонина Е.В.	46	Винокуров Е.Г.	157
Б		Вихарев А.Н.	68
Бабанлы Д.М.	48	Вишневская Ю.П.	149
Бабанлы М.Б.	177, 178	Войт А.В.	83
Бабанлы Н.Б.	47, 48	Волков С.В.	26, 60, 128
Базанов М.И.	34, 55, 56, 175, 176	Волкович А.В.	69, 170
Баклан В.Ю.	49	Вольнский В.В.	179
Балмасов А.В.	14, 39, 76, 80	Вьюнник И.Н.	101
Барба И.Н.	49	Г	
Баринов Н.Н.	83	Гак Е.З.	183
Бедин С.А.	99	Галанин С.И.	11, 70, 71
Бейлина Н.Ю.	8, 79, 147, 172, 174	Галиев В.Э.	41
Бек Р.Ю.	50	Галушко А.С.	72
Белевский С.С.	51, 75, 171	Гарбузняк Д.С.	73
Белкин П. Н.	4, 16, 110, 111, 112	Гейбатова А.Ф.	137
Белобаба А.Г.	52	Гибадуллина Э.М.	176
Белов П.А.	53	Гильберт С.В.	74
Белых Д.В.	175	Глоба П.Г.	75
Берберова Н.Т.	91, 167	Горбанева С.В.	121
Березин Д.Б.	55	Григорьева Е.Д.	92
Березина Н.М.	55, 56	Григорян Н.С.	162, 166
Блайда И. А.	78	Гридчин С.Н.	39, 80
Бобанова Ж.И.	57	Гришина Е.П.	10, 16, 22, 25, 26, 60, 100, 106, 128
Богдан А.Н.	58	Губаревич Г.П.	35
Богданович Е.Н.	59	Гулузаде Л. М.	136
Борзова Е.В.	10, 22, 60 128	Гультяй В.П.	131
Братков И.В.	61, 174	Гусев А.А.	52
Брысенкова Н.В.	180	Гусейнова Р.А.	136
Будько В.И.	149	Гусейнова Р.Э.	137
Букатина М.Р.	97	Д	
Булавин В.И.	101	Демеев Б.Б.	94
Бурашникова М.М.	77, 85	Демьянцева Н.Г.	76
		Денисова Т.С.	77
		Дергачев К.А.	20

Джамбек А. А.	78	Калтаев Н.	94
Джамбек О. И.	78	Калужина С.А.	118, 121
Дикусар А.И.	51, 57, 75, 171	Камысбаев Д.Х.	159, 160
Дмитриенко А.В.	155, 156, 168	Каплун А.Б.	132
До Нгок Минь	56	Каримов Д.Р.	55
Доброхотов В.Б.	68	Карунина О.В.	116
Донцов М.Г.	5, 18	Катеринко И.И.	119
Дорогова Ю.Ю.	117	Кашпарова В.П.	73
Дроздов С.М.	104	Квятковская А.С.	53
Дубова Ю.Л.	71	Козадеров О.А.	89, 90
Дунаев А.В.	63	Кокорин Н.В.	172
Е		Колдаева Ю.Ю.	91
Емец В.В.	109	Колесников В.А.	157
Еремеева Т.В.	161	Колзунова Л.Г.	92, 93
Ермаков А.И.	46	Колупаев К.Н.	70
Ермаков В.И.	173	Комарова Н.С.	104
Ершова Т.В.	19, 61, 79, 147, 172, 174	Конакбаева Э.Г.	95, 96
Ж		Коновалова В.С.	15
Жиров А.В.	16	Коробков А.М.	74
Жукова И.Ю.	73	Коробов В.И.	58
З		Королянчук Д.Г.	97, 123
Загорский Д.Л.	99	Коротков В.В.	98, 99
Зайцев А.Н.	13	Короткова Е.Н.	45
Зайцева А.С.	39, 80	Кошель С.Г.	30, 68, 145
Захаров В.Д.	123	Краев А.С.	124
Захарова Н.А.	132	Краева О.В.	100
Звягинцева А.В.	12, 81, 82	Крамаренко А.В.	101
Зелинский А.Г.	52	Крестниковская Е.А.	102, 103
Земскова Л.А.	83	Крестниковский А.Г.	103
Зерина Т.А.	84	Кривенко А.Г.	6, 104
Золкин П.И.	8	Крийт М.Е.	143, 144
Зотова И.В.	85	Кроитору Д.М.	57
И		Кругляк О.С.	165
Иванов И.В.	85	Кудреева Л.К.	105, 159, 160
Иванова С.Б.	126	Кудря С.А.	149
Ившин Я.В.	86	Кудрявцев В.Н.	98, 99
Идрисов Т.Р.	13	Кудрякова Н.О.	16, 22, 25, 106
Иконникова Е.В.	90	Кузнецов В.В.	107, 108
Иловайский А.И.	87, 88	Кузьмин С.М.	17, 76
Ильяслы Т.М.	178	Кузьмичева Е. В.	18
Имамалиева С.З.	177	Куклин Р.Н.	109
Инасаридзе Л.Н.	14	Кулбаева Ж.	105
Ишков Ю. В.	78	Курбатов А.П.	42, 43, 105
К		Куриганова А.Б.	29
Каган Е.Ш.	73	Кусманов С. А.	110, 111, 112
Казаринов И.А.	77, 85, 179	Л	
Каздобин К.А.	75	Леденков С.Ф.	64, 65
Кайдалова Т.А.	83	Леонтьева Д. В.	29
Калантарова Р.Е.	136	Летичевская Н.Н.	91
Калинина Е.Н.	174	Лисицын Ю. А.	113, 114
		Литвин А.А.	125
		Литвинов Ю.В.	7, 38

Лобанова Л.Л.	161	Орел В.П.	120
Локшин Э.П.	140, 141	Охлобыстин А.О.	125
Лопарева Ю.В.	167	Охлобыстина А.В.	125
Луковцев В.П.	84	П	
Лутовац М.В.	36	Павлов А.С.	21
М		Паркаева Ю. В.	112
Мазурицкий М.И.	62	Парфенюк В.И.	7, 17, 18, 24, 32, 63, 148, 164
Макрушин Н.А.	46, 117, 133	Першина Е.Д.	75
Максимов А.И.	182	Петренко В.И.	57
Мамардашвили Н.Ж.	176	Петров А.В.	175
Маргарян К.С.	138	Петрулис М.А.	126
Маслий А.И.	52, 115, 116	Петрушова О.Ю.	127
Маслова Н.В.	37	Пименова А.М.	10, 22, 60, 106, 128
Матюшин М.А.	19	Плешкова Н.В.	45
Медведев А.Ж.	115, 116	Поддубный Н.П.	115, 116
Медведев Г.И.	46, 117, 133	Помогаев В.М.	23, 69, 170
Меджидзаде В.А.	137	Попов И.А.	17, 24, 32
Мендкович А.С.	131	Потапенко Т.Л.	139
Меркулова В.М.	87, 88	Пронкин А.А.	143, 144
Мешалкин А.Б.	132	Просвянюк В.В.	74
Милаева Е.Р.	155, 156, 168, 169	Протасова И.В.	129
Минакова Т.А.	118	Пятачков А.А.	130
Михеева Е.Н.	107, 108	Пятачкова Т.В.	130
Моисеева А.А.	155, 156, 168	Р	
Морокова Т.В.	79	Радкевич Ю.Б.	126
Морохина И.Н.	110	Раменская Л.М.	100
Мурадова Г.В.	178	Ранчина Д.В.	131
Мустьяца О.Н.	119, 120	Рахымбай Г.С.	42
Мырзак В.А.	75	Родзик И.Г.	93
Н		Румянцев П.А.	16, 25, 106
Нараев В.Н.	143, 144	Румянцева В.Е.	15
Наумкин А.В.	104	Румянцева К.Е.	15
Наумов А. Р.	110, 112	Русаков А.И.	131
Наурызбаев М.К.	42, 94, 95, 96	Русов В.А.	132
Нафикова Н.Г.	121	Рыбин А.А.	46, 117, 128, 133
Нгуен Ван Тхык	122	Рыбин С.В.	26, 60
Неверов И.В.	102, 103	Рыжова О.Б.	130
Невский О.И.	9, 20	Рябенко А.Г.	104
Нестюк Н.В.	165	Рябухин А.Г.	72
Нефедов А.Н.	95	С	
Нефедов В.Г.	97, 123	Савченко А.В.	35
Никишин Г.И.	87, 88	Садаков Г.А.	134
Новгородцева О.Н.	50	Салахова Э.А.	136, 137
Новикова К.С.	29	Саргисян С.А.	138
Новосёлов М.А.	179	Саркисян А.С.	138
Новрузова Ф.С.	136	Сафонова Л.П.	122
Носков А.В.	124	Сафронова С.С.	27
Нурманова Р.А.	94	Саяпова В.В.	28
О			
Односторонцева Т.В.	27		

Сегин М.Я.	139	Хитрич В.Ф.	49
Седдон К.Р.	45	Хмылева М.А.	19
Седнева Т.А.	140, 141	Холкин О.С.	96
Семейкин А.С.	17, 24, 56	Хохлов В.А.	167
Серикбаев Б.А.	105, 159, 160	Хранилов Ю.П.	161
Сидельникова С.П.	75	Ц	
Силкин С.А.	142, 171	Цупак Т.Е.	127, 146
Силкин С. В.	182	Ч	
Симунова С.С.	19	Чамашкина Н.Н.	162
Скибина Л.М.	62	Чекунова М. Д.	154
Смирнов А. А.	111	Чжан Цзинвэй	169
Смирнов Н.Н.	61	Чижова Н.В.	176
Смирнова Н.В.	29	Чиканов В.Н.	38
Соболева Е.С.	30, 68, 145	Чикова А.Т.	118
Соколов А.Ю.	96	Чуловская С.А.	17
Соколов И.А.	143, 144	Ш	
Соловьева А. А.	111	Шаехов Т.Р.	176
Солодов А.С.	145	Шайхутдинова Ф.Н.	163
Солодов М.С.	30	Шалимов Д.Л.	164
Спицина А.А.	146	Шалимов Ю.Н.	7, 12, 21, 33, 36, 37, 38, 59, 81, 150, 151, 164, 180
Старикова А.А.	31	Шаповал Г.С.	165
Стороженко В.Н.	125	Шарлай Е.В.	72
Строгая Г.М.	79, 147	Шачкова А.М.	166
Стрюков А.В.	72	Шеламова С.В.	127
Суворов И.С.	74	Шеханов Р.Ф.	39, 80
Сукочев А.И.	33	Шинкарь Е.В.	91, 167
Супиева Ж.	105	Шмуклер Л.Э.	122
Сусова Л.Л.	147	Шорохов С.А.	70, 71
Сухов А. В.	114	Шпаковский Д.Б.	168, 169
Сыроешкин М.А.	131	Шувакин А.Е.	170
Т		Шульман А.И.	51, 171
Тарабукина И.С.	175	Щ	
Тастанова А.М.	95	Щенников Д.В.	172
Тесакова М.В.	32, 148	Щербаков В.В.	44, 45, 173
Тириченко Ю.С.	33	Щитовская Е.В.	92
Ткаленко Д.А.	149	Э	
Ткаленко М.Д.	149	Элинсон М.Н.	87, 88
Токарева И.А.	150	Ю	
Трофимец И.Н.	151	Юдина Т.Ф.	19, 61, 79, 130, 147, 172, 174
Трунов А.М.	152, 153	Юрина Е.С.	175, 176
Турчанинова И.В.	34	Юрьева Г.А.	162
Тюнина Е. Ю.	154	Юсипов Ю.А.	177, 178
Тюрин В.Ю.	155, 156, 168, 169	Ющенко С.П.	51, 171
У		Я	
Устюжанина С.В.	41	Яковлева Н.В.	61
Ф		Якубовская Е.В.	179
Фадеева Ю.А.	122	Ясюкевич М.М.	27
Фадина С.В.	157	Яхова Е.А.	171
Филимонов Д.А.	34		
Фомичев В.Т.	35		
Х			
Хамхаш Л.Б.	159, 160		
Ханкишиева Н.Н.	137		