РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ ИМ. Г. А. КРЕСТОВА РАН
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КОСТРОМСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н. А. НЕКРАСОВА
«МАТИ» – РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. К.Э. ЦИОЛКОВСКОГО
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. А. Н. ФРУМКИНА РАН
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ ФИЗИКИ АН МОЛДОВЫ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

Международная объединенная конференция

V конференция «СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ»

IV конференция «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ»

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

16 - 20 сентября 2013 г.

ПЛЕС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

УДК 001.8 : 544.6 (043.2)

Материалы Международной объединенной конференции (V конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», IV конференции «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей» (16-20 сентября 2013 г.) / Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН - Иваново, 2013. - 211 с. **ISBN** 978-5-905364-03-7

Редактор: Парфенюк В. И.
Компьютерная верстка: Тесакова М. В.

Тезисы докладов публикуются в авторской редакции

Конференция проводится при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН и Российского фонда фундаментальных исследований.

Оргкомитет конференции выражает благодарность Фонду некоммерческих программ «Династия» за предоставление научно-популярной литературы для участников конференции.

ISBN 978-5-905364-03-7

© «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», 2013

Состав оргкомитета
Международной объединенной конференции

V конференции «СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ»
IV конференции «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ»

Председатель:

проф. Парфенюк Владимир Иванович (ИХР РАН, Иваново)

Сопредседатели:

проф. Балмасов Анатолий Викторович (ИГХТУ, Иваново)
проф. Белкин Павел Николаевич (КГУ, Кострома)
проф. Суминов Игорь Вячеславович («МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, Москва)

Ученый секретарь:

к. т. н. Тесакова М. В. (ИХР РАН, Иваново)
к. т. н. Кусманов С. А. (КГУ, Кострома)

Организационный комитет

чл.-корр. РАН Антипов Е. В. (МГУ, Москва)
проф. Базанов М. И. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Давыдов А. Д. (ИФХЭ РАН, Москва)
чл.-корр. АНМ Дикусар А. И. (ИПФ АНМ, Кишинев)
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. Крит Б.Л. («МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, Москва)
проф. Кришталик 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. Эпельфельд А.В. («МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, Москва)

Локальный комитет

Буслаев С. С.- ИХР РАН (Иваново)
Кузьмин С. М. – ИХР РАН (Иваново)
Рябова В. В. – НОО ИХР РАН (Иваново)
Чуловская С. А. – ИХР РАН (Иваново)
Шеханов Р. Ф. - ИГХТУ (Иваново)

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

НОВЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Антипов Е.В.*, *Хасанова Н.Р.*, *Дрожжин О.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Москва, Россия,
antipov@icr.chem.msu.ru

Прогресс в улучшении удельных характеристик литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), в основном, зависит от физико-химических свойств используемых электродных материалов. Разнообразие структурных типов, в которых кристаллизуются неорганические соединения с различными анионными группировками (моноатомными или/и полиатомными), открывает большие возможности для поиска новых перспективных электродных материалов с улучшенными энергетическими параметрами.

В настоящее время ведутся активные исследования катодных материалов на основе неорганических соединений лития и переходных металлов с полиатомными группировками (фосфатов, силикатов, боратов, фторфосфатов, фторсульфатов и др. - неорганических солей), что объясняется успешной разработкой и коммерциализацией электродного материала на основе фосфата железа-лития, $LiFePO_4$. Использование полиатомных анионных группировок (AO_n^{m-}, A = B, P, S, Si и др., n=3 или 4, m = 2-4) вместо анионов кислорода в структурах неорганических соединений лития и переходных металлов сопровождается, как правило, уменьшением удельной емкости, но может приводить к увеличению удельной энергоемкости в результате возрастания рабочего потенциала, вызванного индуктивным эффектом ковалентных анионных группировок. В ряде случаев принципиально возможным становится извлечение более, чем одного иона лития на формульную единицу, что должно приводить к росту емкости в области высоких потенциалов. Одновременно присутствие этих группировок может оказывать влияние на механизм интеркаляционных процессов и, соответственно, мощностные характеристики. Как правило, получение таких катодных материалов требует нетривиальных синтетических подходов, включающих методы мягкой химии в разнообразных растворителях.

В настоящем докладе будут обсуждены преимущества и недостатки различных типов интенсивно изучаемых в настоящее время катодных материалов с полиатомными группировками.

АНОМАЛИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ. РОЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

Дикусар А.И.

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

Электроосаждение сплавов из металлов группы железа с тугоплавкими металлами представляет интерес в силу двух групп причин. Во-первых, такие покрытия, обладая хорошими механическими и антикоррозионными свойствами, могут найти применение в качестве альтернативы электролитическим хромовым покрытиям.[1] Ведутся также исследования условий их получения с целью достижения требуемых каталитических, магнитных и др. свойств поверхности, а также возможностей использования в условиях микро- и нанообработки [2,]. Во-вторых, интерес к методам получения таких покрытий обусловлен аномалиями (с точки зрения классического подхода к формированию сплавов) при их электроосаждении [3]. “Аномальность” формирования состава (а, следовательно, как правило, и свойств) обусловлена: тем, что; а) невозможно предсказать состав покрытия на основе знания электрохимических характеристик восстановления индивидуальных компонентов; б) соотношение компонентов, из которых формируется покрытие, в растворе не соответствует наблюдаемому в покрытии.

Имеются в настоящее время две группы моделей, которые претендуют на возможность корректного описания процесса электроосаждения таких покрытий.Первая из них основана на образовании гетерокомплексов (например, CoW, NiW, NiMo и т.д.), из которых и происходит электроосаждение . Вторая базируется на предположении, что соответствующий гетерокомплекс формируется как интермедиат в результате поверхностного процесса восстановления ионом металла группы железа вольфрамата (молибдата и т.д.), а образование интермедиата (а из него покрытия) – поверхностный процесс .

В докладе приводятся результаты исследования комплексообразования в электролитах для получения CoW покрытий (бор-цитратных и бор-глюконатных).. В основе исследования лежало гель-хроматографическое разделение электролита на составляющие в соответствии с молекулярными массами соответствующих комплексов с последующим исследованием их электрохимической активности методами циклической вольамперометрии (ЦВА), а также исследование процессов электроосаждения с использованием вращающегося цилиндрического электрода (ВЦЭ) и ячейки Хулла с ВЦЭ. В некоторых случаях оказалось возможным подтвердить образование комплексов определенного типа совпадением положений пиков на гель-хроматограмме растворов синтезированного комплекса и полученного в результате его гель-хроматографического разделения. Показано, что осаждение CoW происходит из гетерополиядерного CoW-цитратного (глюконатного) комплекса, а также Co комплекса. Состав покрытия определяется соотношением скоростей этих двух процессов, а также побочной реакции восстановления водорода, приводящей к изменению pH приэлектродного слоя. Полученные результаты позволяют заключить, что реальный процесс получения сплава должен включать как процесс образования гетерополиядерного комплекса в растворе, так и поверхностный процесс, образования интермедиата, контролируемый адсорбцией .

1. Weston D.P.,Harris S.J.,Shipway P.H., Weston N.J., Yap G.N. // Trans. Inst. Met.Finish. 2010. V. 88. P. 47.
2. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E.J. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2012. V. 48. P. 491.
3. Eliaz N., Gileadi E. // Modern Aspects of Electrochemistry. 2008. V. 42. P. 191.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (Проект №11.817.05.05 А.

RELATIONSHIP BETWEEN THE MOLECULAR STRUCTURES AND SPECTROSCOPIC AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF PORPHYRINOIDS

Nagao Kobayashi

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University,
Sendai 980-8578, Japan, e-mail: nagaok@m.tohoku.ac.jp

In tetraazaporphyrin (TAP) compounds such as phthalocyanines (Pcs), naphthalo- cyanines (Ncs), and anthracocyanines (Acs), radial expansion of the π-system causes marked red-shifts of the Q absorption bands and negative voltage shifts in the first oxidation potentials, while only minor changes are observed for the first reduction potential. The compounds become steadily more prone to oxidative attack due to destabilization of the HOMO as the molecular size increases with Acs representing the limit for forming stable compounds.

When the symmetry of the π-system is lowered, the Q band region of the electronic absorption spectrum is modified substantially. If benzene-ring-fused ZnTAPs are named based on the number of fused benzene rings with Ad and Op denoting adjacent and opposite substitution patterns, respectively, the Q band shifts to longer wavelength in the order **0Zn** < **1Zn** < **2AdZn** < **2OpZn** < **3Zn** < **4Zn**, where numbers indicate the number of fused benzene unit and Zn means central metal. No splitting is observed in the Q bands of **0Zn**, **2AdZn** and **4Zn**, while those of **1Zn**, **2OpZn** and **3Zn** split into separate *x*- and *y*-polarized peaks. The largest Q band splitting is observed in the spectrum of **2OpZn**, while the average Q band wavelength lies very close to that of **2AdZn**. These spectroscopic properties can be rationalized based on group theory and are reproduced by TD-DFT calculations.

The first oxidation potential shifts to more negative values in the order **0Zn** > **1Zn** > **2AdZn**~**2OpZn** > **3Zn** > **4Zn**, while the first reduction potential shifts to the negative in the order **0Zn** ~ **1Zn** ~ **2OpZn** > **2AdZn** ~ **3Zn** > **4Zn**. The HOMO energy appears to be determined by the extent of p-system expansion rather than by the substitution pattern. The first oxidation couples of **2AdZn** and **2OpZn** differ by only 0.02 V. In contrast, no clear trend is observed in the LUMO energies as the number of fused benzene rings is increased. MO calculations predict that the HOMO is destabilized by p-system expansion and that changes in molecular symmetry destabilize the 1st and 2nd LUMOs in a pattern that closely matches the trends observed in the first reduction potentials. This kind of clear symmetry-potential relationship was elucidated for the first time in chemistry.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОФОРМ УГЛЕРОДА

Кривенко А.Г.

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

Проведен анализ современных научных публикаций, посвящённых исследованию влияния природы функциональных групп, пришитых к поверхности изоморф углерода (одно- и многостенных нанотрубок, графена и малослойных графеновых структур, базальных плоскостей и краевых участков высокоориентированного пирографита и т.д.), на скорость и перенапряжение электродных реакций. Выявлена определённая временная эволюция взглядов исследователей на качественные характеристики указанной взаимосвязи. Если ранее, как правило, предполагалось тотальное ускоряющее влияние наличия функциональных групп на скорость электронного переноса (ЭП), то в настоящее время большинство разделяет точку зрения о разнонаправленности такого влияния в зависимости от структуры и состава группы, её местонахождения на поверхности электрода и природы деполяризатора. Это обусловлено пришедшим пониманием действенности электрохимических методов воздействия на наноструктурированные элементы поверхности раздела фаз, способных кардинальным образом изменять их топологию и, как следствие, весь комплекс их электрохимических характеристик. Кроме этого, стали очевидными существенные трудности при трактовке экспериментальных данных, вызываемых сложностью отделения эффектов, обусловленных собственно функциональными группами, от эффектов изменения морфологии поверхности углеродных электродов, вызванной её функционализацией. В частности, для электродов на основе нанотрубок функционализация приводит к их индивидуализации, следствием которой является не только существенное увеличение поверхности электрода, но и условий диффузионного подхода реагентов, влияющих на кинетику электродных процессов. Аналогичные эффекты наблюдаются для малослойных графеновых структур и других наноструктурированных углеродных электродов. Необходимо отметить, что к настоящему времени уже определился круг реперных редокс-систем ($[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$, $Fe^{2+/3+}$), используемых подавляющим числом авторов для установления связи скорости обратимого и необратимого ЭП с наличием определённых функциональных групп. В то же время в ряде работ указано на трудности однозначной интерпретации данных ЦВА таких систем применительно к функционализированным электродам в связи с возможной сменой лимитирующей кинетической стадии протекания электродных реакций после модификации электродов. В итоге, несмотря на ставшее уже рутинным использование методов РФЭ- и ИК-спектроскопии, для идентификации и количественного определения функциональных групп, характеризации поверхности электрода полным набором методов электронной, туннельной, атомно-силовой и оптической микроскопии, обязательного сопоставления расчетных и экспериментальных ЦВА кривых и даже внедрения принципиально нового in situ метода электрохимической сканирующей микроскопии полученные различными авторами результаты не только имеют качественный характер, но и зачастую принципиально противоречат друг другу.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №13-03-00548.

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ИННОВАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ МАТИ

Суминов И.В., Крит Б.Л.

МАТИ – Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского, Москва, Россия bkrit@mail.ru

Кафедра ТОМПВЭ «МАТИ» им. К.Э.Циолковского уже более 25 лет осуществляет научную и технологическую разработку электролитно-плазменных и электрохимических процессов модифицирования поверхности материалов. В настоящее время МАТИ располагает существенным заделом в области двух разновидностей электролитно-плазменных технологий – микродугового оксидирования (МДО) и анодной химико-термической обработки (АХТО). При этом наиболее значительный прогресс достигнут в направлении МДО.

Основываясь на опыте теоретических, экспериментальных исследований, тестировании поверхности материалов, модифицированных МДО и АХТО, мы неоднократно подмечали подобие методов с точки зрения характерных особенностей и механизма протекания процессов, а также достигаемых результатов модифицирования поверхности различных материалов. Обобщение этих наблюдений позволило выдвинуть гипотезу о возможности объединения электролитно-плазменных и электрохимических процессов в научно-технологическое направление – формирование в результате воздействия высокоэнергетических потоков частиц электролитной плазмы на поверхности и в приповерхностных слоях материалов микро- и наноразмерных структур и фаз, существенно улучшающих комплекс свойств материалов и изделий из них, о чём было сделано сообщение на предыдущей конференции.

В настоящем докладе представлены краткие характеристики имеющихся в МАТИ техпроцессов и оборудования МДО и АХТО, описан опыт развития и практического использования этих методов коллективом кафедры ТОМПВЭ МАТИ в различных отраслях промышленности. Приведён технико-экономический анализ инновационных возможностей, даны выводы и рекомендации о перспективах электролитно-плазменных технологий.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ И ЭКОНОМИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ УТИЛИЗАЦИИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ЮВЕЛИРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Невский О.И., Осипова О.Н., Донцов М.Г., Басин М.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет Иваново, Россия,
e-mail maxdon79@isuct.ru

Серебро, являлось металлом двойного назначения – индустриальным и инвестиционным, относится к ряду уникальных металлов на мировом рынке. Область применения серебра в современном мире крайне велика. Помимо традиционной роли – символа богатства, это один из незаменимых металлов, который участвует во множестве технологических процессов. Основное применение серебра в XXI веке происходит в четырех сферах деятельности: промышленность, изготовление столового серебра и ювелирных украшений, медицина, инвестиции. Анализируя структуру спроса на серебро, можно отметить неуклонный рост его потребления в промышленном секторе экономики и инвестициях, а также стабильный спрос в создании ювелирных изделий, при этом не наблюдается каких-либо признаков замедления спроса. Это совершенно не согласуются с внезапными и непредсказуемыми изменениями котировок серебра, что делает этот металл еще более загадочным с точки зрения инвестиционной опоры в случае возникновения форс-мажорных обстоятельств.

Несмотря на незаменимость серебра в ключевых наукоемких отраслях промышленности, в ювелирных и других технологиях, утилизации этого металла уделялось явно недостаточно внимания, что связано, в первую очередь, с низкой ценой в сравнении с золотом. Возможный рост стоимости серебра, и перспектива сокращения его природных запасов уже в обозримом будущем, изменило отношение к этому драгоценному металлу. Переработкой серебросодержащих отходов в последние годы озаботились практически во всех секторах экономики. В связи с этим возник спрос на эффективные способы и оборудование для извлечения серебра из отходов различного происхождения.

В настоящее время наиболее решительно и успешно эти проблемы решаются в ювелирной промышленности. Отличительной особенностью переработки ювелирных серебросодержащих отходов является то, что значительную часть серебра необходимо предварительно извлечь из отходов шлифовально-полировального производства (шлифов). Этот фактор определяет построение технологической цепочки в целом, поскольку концентрация серебра в шлифах весьма значительна, а их доля может превышать вес лома серебра в общем количестве отходов.

Технология химического растворения металла предполагает использование специального оборудования, в т.ч. электрохимического. При этом следует иметь ввиду, что экологическая составляющая является основной при разработке и создании таких агрегатов. Исходя из этого, были сформулированы базовые принципы создания новых перерабатывающих комплексов, базирующихся на новых технологических и технических решениях, и имеющих существенные преимущества по сравнению с оборудованием зарубежного производства.

Переработка серебросодержащих отходов успешно реализована на предприятиях ювелирной отрасли, как по отдельным ее элементам, так и полномасштабно, в т.ч. на специализированном предприятии. Учитывая значительные вложения в организацию такого производства, становится очевидной необходимость детального анализа финансовой составляющей проекта, учитывающей различные ситуации, возникающие в ходе эксплуатации комплекса.

Были оценены: себестоимость переработки 1г серебра различными способами, доходность предприятия при различном соотношение видов сырья, возможный срок окупаемости вложенных инвесторами средств, составлен прейскурант цен на переработку серебросодержащих отходов на предприятии, использующем современные, эффективные технологии и оборудование, в сравнении с конкурентами.

Показано, какие противоречия интересов имеют место в случае переработки отходов непосредственно на ювелирном предприятии, или в случае сдачи сырья на специализированное перерабатывающее производство.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА С ВОДНЫМИ СРЕДАМИ НА ПРИМЕРЕ МАГНЕТИТА

***Хоришко Б.А.*[1], *Кизим Н.Ф.*[1], *Давыдов А.Д.*[2], *Земляков Ю.Д.*[1], *Иванова О.В.*[1]**

[1]Новомосковский институт «Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева», Новомосковск, Россия, e-mail: bhorishko@rambler.ru
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Известно, что кристаллические материалы могут не подчиняться закону постоянства состава и рассматриваться как соединения нестехиометрического состава. Их физико-химические свойства в значительной степени связаны с предысторией получения, что должно учитываться как при проведении научных исследований, так и при изготовлении и эксплуатации изделий из этих материалов.

Материалом переменного состава, применяемым в электрохимических технологиях, является магнетит. Состав этого оксида существенно влияет на его механические свойства, дефектность, электрическую проводимость и коррозионную стойкость. Объёмная стехиометрия магнетита эффективно регулируется варьированием парциального давления кислорода над расплавленным и кристаллизующимся оксидом. Анализ мировой научной информации и специально проведённые исследования убедительно свидетельствуют, что контакт оксида железа с влажной воздушной атмосферой или с водными средами при обычных температурах также влияет на стехиометрию поверхностных слоёв магнетита. После контакта с водными средами и влажным воздухом различными спектральными методами на поверхности магнетита обнаруживается окисленный слой, в котором содержание кислорода увеличивается в направлении водной среды. В большинстве работ состав окисленного слоя идентифицируется с оксидом γ-Fe_2O_3 (маггемит). Маггемит имеет кристаллическую решётку магнетита, отличающуюся отсутствием ионов Fe^{2+} в октаэдрических междоузлиях.

В соответствии с термодинамической и концептуальной моделями, взаимодействие магнетита с водной средой может рассматриваться как параллельно протекающие процессы: 1 – квазиобратимый обмен фаз по кислороду; 2 – коррозия катионной подрешётки. Детальное представление о механизме взаимодействия даёт квантово-химическая модель комплексообразования в системе «магнетит - водная среда». Установлено, что в водных средах основными адсорбатами на поверхности оксидов железа являются молекулы воды и продукты её диссоциации. Оптимальные структуры комплексов, полученные в различных приближениях, несколько отличаются, однако во всех вариантах в продуктах сильного взаимодействия, образуются новые достаточно прочные связи: Fe-H, Fe-O, O-H. Формирование таких связей позволяет ожидать накопления кислорода водной среды в поверхностных слоях оксида и протонов в вакансиях катионной подрешётки. Гравиметрией установлено, что кислород водной среды переходит в оксид. Предположительно это происходит таким образом: кислородосодержащие компоненты водной среды (H_2O, OH^-) дегидрируются в ДЭС и под действием кристаллического поля оксида достраивают анионную подрешётку. Образующиеся при этом вакантные узлы катионной подрешётки заполняются катионами железа, диффундирующими из объёма оксида. Это способствует укреплению растущей части твёрдой оксидной фазы. По такому механизму, вероятно, происходит формирование железной руды в природе. Факт перехода протонов в катионную подрешётку оксида подтверждается результатами квантово-химического моделирования комплексообразования в системеFe_3O - $H_5O_2^+$ и закономерностями кинетики катодного процесса на магнетите в кислых водных средах.

МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Царев Ю.В.*, *Тростин А.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Углеродные и графитовые электроды достаточно дешевы, имеют большую удельную поверхность и широко используются для очистки от органических веществ (ОВ) в электрохимических реакторах с трехмерными электродами. Известны методы очистки воды от ОВ в электрохимическом реакторе с псевдоожиженным слоем, в реакторе с неподвижным слоем смеси гранул активированного угля (АУ) и Al_2O_3, с использованием пористого углеродного войлока в качестве трехмерных электродов. Известны другие модификации электродов, основанных на углероде, такие как активированный уголь, графитовые частицы, графитовые кольца Рашига и суспензия сажи, которые использовались для очистки сточных вод от ОВ. Наряду с определением эффективности того или иного типа проточного трехмерного электрода в процессе очистки воды от ОВ, важным также является исследование характеристик самого электрода, в том числе электрофизических характеристик. В ряде исследований отмечается, что высокочастотная область спектра импеданса характеризует пористость активированного угля, используемого в качестве электрода. В данной работе приведены исследования электрофизических, адсорбционных и электрокаталитических свойств проточного электрохимического реактора с насыпным пористым электродом на основе гранулированных модифицированных углеродных материалов.

В качестве модельной газовой смеси исследовалась смесь воздуха и ацетона с концентрацией последнего 1-2 г·м$^{-3}$. Модельные сточные воды готовили с использованием формальдегида, фенола, сульфосалициловой кислоты. Концентрацию органических веществ в модельных смесях и растворах определяли нефелометрическим, фотоколориметрическими методами на приборах КФК-2МП, SPECOL 220 для λ=315-340 нм. Очистку модельных смесей и растворов от ОВ осуществляли на образцах катализаторов в проточном объемно-пористом реакторе, работающем по принципу реактора идеального вытеснения. Катализаторами являлись нанесенные на поверхность АУ марки АГ-2 оксиды железа, цинка, олова. Также их готовили смешением с техническим углеродом марки ПМ-100 и оксидами железа, цинка, меди с последующим формованием в виде гранул 1-2 мм.

Синтезированные методом пропитки и смещения катализаторы обладали полупроводниковыми свойствами. Так для катализатора на основе оксида железа (III) ширина запрещенной зоны составляла 0,23-0,68 еВ. Методом импедансной спектроскопии установлено, что для высокочастотной области в спектре импеданса насыпного проточного электрода присутствует индуктивная составляющая. Для АУ и катализаторов, приготовленных на его основе выявлена сенсорная чувствительность к газо- воздушным смесям, содержащим ацетон. Установлена сенсорная чувствительность к ацетону на основе проводимости и индуктивности пористого насыпного электрода. При напуске на слой катализатора ацетоно- воздушной смеси наблюдалось образование и прохождение по слою катализатора медленной тепловой волны, что согласуется с теорией автоволновых процессов для каталитических систем. В результате выполненных экспериментов показана эффективность использования проточного объемно- пористого реактора с засыпкой гранул различных катализаторов для очистки газовых смесей и водных растворов от ОВ.

ВОДОРОД В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Литвинов Ю.В., Шалимов Ю.Н.

ОАО НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru

Уникальная роль водорода в электрохимических системах подробно рассматривается в классической отечественной и зарубежной литературе [1-3]. Однако все возрастающая практическое использование водорода в различных электрохимических технологиях ставит перед исследователями все новые и новые задачи по изучению специфических процессов, в которых водород играет определяющую роль. В частности, развитие водородной энергетики предполагает разработку новых технологий получения, хранения и транспортировки водорода. Классическая энергетика предполагает, что необходимое количество водорода для питания энергоустановок лучше всего хранить в сжатом состоянии, но по технико-экономическим показателям такая система оказывается весьма сложной и дорогой. Она может быть реально применена лишь в ракетной технологии, где время использования двигателя измеряется несколькими минутами. В условиях длительного использования сжигаемого водорода резко увеличиваются энергетические затраты на процессы криостатирования. Что же касается традиционного хранения в баллонах, то здесь при хранении и транспортировки водорода возникают определенные технические затруднения. Во-первых, обладая высокой текучестью водород требует использования сложной запорной аппаратуры. Во-вторых, для увеличения эффективной емкости баллона необходимо увеличить рабочее давлений (до 200 атм). Это в свою очередь вызывает необходимость применения для их изготовления дорогих сварочных материалов. Но главной причиной, сдерживающей развитие водородной энергетики, является практически полное его отсутствие на Земле в свободном состоянии. Бактериальный способ его производства пока не получил развития вследствие плохо изученных биологических систем, генерирующих водород при биохимических процессах. Известный способ производства водорода пиролитическим методом из природного газа пока не получил широкого распространения.

Наиболее перспективным способом получения водорода, на наш взгляд, является использование утилизационных пиролизных установок, работающих на отходах с/х производства. Для некоторых видов отходов собранный водород может составлять до 40 % от общего объема генерируемого газа.

Как показали результаты нашего эксперимента, энергия связи Ме-Н в гальваническом хроме составляет 0,6 эВ. Практически водород извлекается из образца при температуре 170-190^{0}С. С другой стороны, аккумулирование водорода осуществляется электрохимическим способом. При достаточно высоком выходе потока водорода (80-85%), затраты на аккумулирование относительно невелики.

Наше заключение о том, что содержание водорода в образце зависит от числа дефектов в единице объема металла, позволяет определять исправление исследований в области хранения водорода, а именно: использование в гальванических процессах режимов формирования структур с максимальным числом дефектов структуры. Для достижения поставленных целей нами предложены нестационарные режимы электролиза.

Литература:

1. Фрумкин А.Н. Электродные процессы. - М.: Наука, 1987. 336 с.
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика. - М.: Химия, 1967. 850 с.
3. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. - М.: Мир, 1977. 467с.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АНТЕГМИТА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

***Алдобаев Д.С.*[1], *Балмасов А.В.*[1], *Румянцева К.Е.*[1], *Алексеев А.А.*[2], *Хоришко Б.А.*[2], *Иванова О.В.*[2]**

[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, e-mail: balmasov@isuct.ru
[2]Новомосковский Институт «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия, master.nmsk@yandex.ru

Антегмит, - углеграфитовый материал, известный под промышленной маркой АТМ-1 (АТМ-10, АТМ-1Г), содержит два основных компонента, - графит и фенолформальдегидную смолу. Изделия из него получают прессованием в горячих формах. После дополнительной термической обработки антегмит становится монолитным, поэтому его относят к пластмассам. Химическая стойкость АТМ-1 примерно такая же, как у графита, пропитанного фенолформальдегидной смолой. Он имеет высокую коррозионную стойкость в кислых и окислительных средах. Благодаря уникальным физико-механическим свойствам антегмит применяется как конструкционный материал в машиностроении при изготовлении теплообменной аппаратуры и футеровок. Достаточно низкое удельное электрическое сопротивление $(1{,}2 - 6)\cdot10^{-5}$ Ом·м позволяет считать антегмит перспективным материалом для электрохимических технологий. В частности, - для изготовления литых магнетитовых анодов, где антегмит может быть использован в качестве токоподводящего и токораспределяющего элемента. Информации о электрохимии АТМ-1 в водных средах в мировой научной литературе не обнаружено. В этой связи было исследовано электрохимическое поведение антегмита и графита в растворах 0.5М Na_2SO_4 с pH = 0 – 13 и в 0,5 М растворах кислот: H_2SO_4, CH_3COOH, HCl (T=298,15 К и P=$1{,}013\cdot10^5$ Па). Электродный материал был приготовлен в лабораторных условиях. По своим физико – механическим характеристикам он соответствовал АТМ – 1, произведённому на ООО «Челябинский опытно-экспериментальный завод». Электроды изготавливались по запотентованной методике. В работе применяли потенциостат IPC Pro. Поляризационные кривые снимали в динамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 0,01 $В\cdot с^{-1}$.

Анализ кинетических зависимостей для графита и антегмита показал, что имеющиеся отличия на поляризационных характеристиках обусловлены разной активной поверхностью электродов. Полученные кинетические параметры выделения водорода на углероде согласуются с данными других авторов.

Наличие на анодных поляризационных кривых тафелевских участков, кинетические коэффициенты которых отличаются, свидетельствует о сложном, многостадийном процессе окисления компонентов водной среды на углеродных материалах. Маленький ток обмена указывает на необратимость реакции выделения кислорода на исследуемых материалах, что вызвано хемосорбцией O_2 на углероде. О прочности образующихся адсорбционных связей можно судить по величине кажущегося коэффициента переноса. Его величина для многих реализующихся механизмов реакции переноса заряда на исследованных материалах менее 0,1. Это свойственно процессам, протекающим по безбарьерному варианту, где расход электрической энергии на превращение приближается к нулю.

Поскольку при работе графитового анода имеет место горение углерода, был оценен расход антегмита в гальваностатических экспериментах. Опыты проведены при двух плотностях тока в кислых, нейтральных и щелочных средах. Расход материала уменьшается с понижением плотности тока и повышением кислотности среды. Его величина соответствует расходу пропитанных графитовых анодов.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ – КАТАЛИЗАТОРЫ И ИНГИБИТОРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Базанов М.И., ***Березина Н.М., Семейкин А.С., Турчанинова И.В., Филимонов Д.А., До М.Н., Комарова Т.Г., Кушмылев И.В.***

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

Практика показывает, что различные классы органических соединений могут выступать в роли как катализаторов, так и ингибиторов электрохимических процессов. Интересным направлением в этом плане могут служить исследования азотсодержащих органических соединений. В зависимости от химического строения и изучаемого процесса они могут выступать в роли электронодоноров или электроноакцепторов, обладать различной способностью к адсорбции на поверхности электродов, изменять как своё электронное состояние, так и участвовать в процессах активации молекул субстрата. Изучение электрохимических свойств азот–содержащих органических соединений может в дальнейшем дать ключ к пониманию каталитического, физиологического, ферментативного, биологического и других функциональных действий этого класса соединений.

В докладе проведены данные по электрохимическим исследованиям окислительно-восстановительного поведения различных классов азотсодержащих органических соединений. Указаны методы и условия проведения электрохимических измерений. Показаны основные закономерности по влиянию строения соединений на окислительно-восстановительные свойства молекул. Особое внимание уделено результатам исследований электрохимических и электрокаталитических свойств в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе и ингибирования процессов кислотной коррозии меди, латуни и стали.

Наряду с коррозионными измерениями были проведены испытания механических свойств образцов стали. Исследования проводились по стандартной методике на разрывной машине Р-5. Образцы выдерживались в растворах в статических условиях при комнатной температуре в течение различного времени. В качестве жидкой среды использовали те же растворы что и для коррозионных испытаний. Анализ полученных данных позволил установить, что во временном интервале до 1000 часов наблюдается стабилизация характеристик коррозионного поведения образцов стали. Введение в раствор лимонной кислоты в качестве ингибитора азотсодержащих органических соединений приводит к торможению процесса коррозии во всем временном интервале измерений. Воздействие раствора лимонной кислоты без ингибиторов приводит к снижению предела прочности и предела текучести стали примерно на 5 % . Относительное удлинение и относительное сужение изменяется на 25 и 10 % соответственно. Наблюдаемые эффекты связаны с изменением микрорельефа поверхности. Присутствие ингибиторов в растворе позволяет сохранить механические свойства стали, ослабляя негативное воздействие кислоты.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ и НИИ ТиКХП ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико–технологический университет».

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Co-W ПОКРЫТИЙ. Co-W – КОМПЛЕКСЫ

Белевский С.С.[1], Ющенко С.П.[1,2]
[1]Институт прикладной физики АНМ, Кишинев, Республика Молдова
[2]Приднестровский университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь
stas.ch_fzy@bk.ru

Неоднократно сообщалось [1], что аморфные (нанокристаллические) Co-W покрытия, обладают уникальными коррозионными и механическими свойствами. Однако до сих пор никому не удалось управлять процессом электроосаждения Co-W сплавов и тем более прогнозировать их состав и свойства. Множество подобных попыток носят всего лишь эмпирический характер. Часть имеют чисто теоретический подход [2].

Однако, управлять процессом электроосаждения можно только, «заглянув» в состав электролита, т.е. в состав и структуру сформировавшихся в нем соединений. Ведь даже стадии процесса электроосаждения, подготовка к которому происходит в приэлектродном пространстве, являются следствием строения и электрохимического поведения комплексных соединений электролита.

В настоящей работе использовали электролит следующего состава (моль/л): Na_2WO_4·– 0,05; $CoSO_4$·– 0,05; $C_6H_{11}NaO_7$ (глюконат натрия) – 0,4; NaCl – 0,5; H_3BO_3 – 0,65. 20 – 25°C, а также серию электролитов, являющихся производными бор-глюконатного электролита, и отличающимися от него отсутствием соли вольфрамата, либо значением pH.

Для изучения состава бор-глюконатного электролита был применен метод гель-хроматографии, позволяющий разделить исследуемый раствор на составляющие компоненты, базируясь на стерическом факторе (ионов, молекул) и на адсорбции компонентов электролита к наполнителю. Что позволяет косвенно разделить исследуемый раствор на составляющие по их молекулярному весу.

Полученные данные показали, что, независимо от pH, как бор-глюконатный электролит, так и его производные имеют сложный состав, характеризующийся образовавшимися координационными соединениями. Положение пиков хроматограмм (соответствуют большей молекулярной массе) указывает на отсутствие в растворах простых соединений, использованных при их приготовлении.

При регистрации хроматограмм наблюдается уменьшение максимумов интенсивности поглощения бор-глюконатного электролита с ростом pH раствора, что свидетельствует об изменении состава и (или) структуры компонентов электролита – комплексных соединений.

В исследуемом диапазоне pH выявлено два состояния электролитов (природа комплексов): первое наблюдается в диапазоне 4 - 6,5; и второе при pH = 8,0. Показан факт образования смешанного кобальт-вольфрам-глюконатного комплекса в обоих диапазонах pH. Необходимо отметить, что строение смешанного комплекса в исследуемых диапазонах pH отличается и при pH = 8 кобальт-вольфрам-глюконатный комплекс характеризуется большим молекулярной массой.

1. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. // Modern Aspects of Electrochemistry. V. 42, Edited by C. Vayenas et al. Springer. New-York. 2008. P. 191 – 301.
2. Podlaha E. J, Landolt D. // J. Electrochem. Soc. V 143. 1996. P. 893.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы, проект № 11.817.05.05A.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МОЛИБДЕНА С КРУПНОЗЕРНИСТОЙ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРАМИ

***Белов П.А.*[1], *Амирханова Н.А.*[1], *Рааб Г.И.*[2]**

[1]Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия
[2]Институт физики перспективных материалов РАН, Уфа, Россия
Pavel.Belov@freemail.ru

Проведено исследование влияния объемной деформации на коррозионные свойства молибдена в крупнозернистом (КЗ) состоянии и ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой, образованной методом равно канального углового прессования (РКУП). Для оценки коррозионной стойкости использовали метод поляризационных кривых и метод линейного поляризационного сопротивления.

Известно, что молибден, при электрохимической обработке, ионизируется в растворах нитратов и гидрооксиде натрия. Исследование коррозионной стойкости проводили в электролитах 15%$NaNO_3$, 15%NaOH и двухкомпонентном растворе 15%$NaNO_3$ + 5%NaOH.

Образцы молибдена, полученные методом РКУП после 1, 2 и 4 проходов, имеют большую, по сравнению с крупнозернистым образцом, протяженность границ зерен и большее количество дефектов структуры, а также меньшую величину зерна.

Установлено, что в двухкомпонентном электролите сплавы с УМЗ структурой корродируют с большими значениями токов коррозии чем молибден с крупнозернистой структурой. При этом, чем больше число проходов РКУП, т.е чем меньше величина зерна тем больше величина токов коррозии и снижение линейного поляризационного сопротивления.

Аналогичные зависимости получены при использовании электролита 15%NaOH.

Совершенно иная картина наблюдается при рассмотрении значения токов коррозии в электролите $NaNO_3$, токи коррозии снижаются по мере возрастания числа проходов, что обусловлено тем, что в данном электролите происходит пассивация молибдена. По этому с увеличением числа проходов РКУП, т.е. уменьшением величины зерна, образуется более сплошная оксидная плёнка, покрывающая поверхность металла. Так же возрастает и линейное поляризационное сопротивление.

Коррозионные свойства молибдена в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях, по значениям токов коррозии и линейного поляризационного сопротивления резко различаются. В активирующих электролитах ультрамелкозернистый молибден корродирует со значительно большими скоростями, чем молибден в крупнозернистом состоянии. В пассивирующем электролите наблюдается значительное снижение токов коррозии и повышение поляризационного сопротивления.

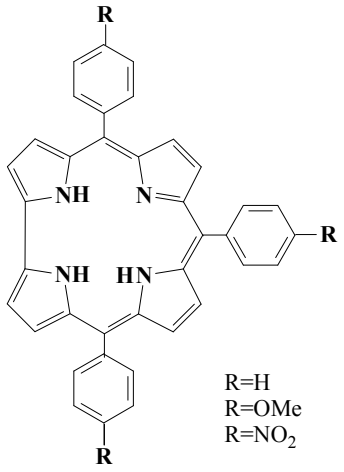
ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОКОРРОЛОВ

***Березина Н.М.*, Базанов М.И., Березин Д.Б.**

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, sky_berezina@rambler.ru

Структурные аналоги порфиринов, к которым, как один из классов, принадлежат и корролы (H_3Cor), по сравнению с собственно порфиринами (H_2P), обладают широким разнообразием макроциклических структур, типов центров координации металлов и лигандов, высокой реакционной способностью. Благодаря своим структурно-электронным особенностям, корролы являются перспективными в качестве активных компонент каталитических систем для осуществления различных редокс-процессов, реакций переноса групп, процессов молекулярного распознавания малых молекул [1].

Ранее было установлено [2, 3], что электрокаталитическая активность некоординированных комплексов *мезо*-трифенилкоррола [H_3(*ms*-Ph)$_3$Cor] возрастает, согласно снижению потенциала электровосстановления O_2 ($E_{1/2}^{O_2}$, В), в ряду металлов: H (-0.257) < Zn (-0.255) < Cu (-0.250) < Co (-0.205) < Mn (-0.177) < Fe (-0.122), и увеличивается с ростом электронодонорности заместителей в фенильных кольцах макроциклов[(DMF)Mn(ms-p-XPh)$_3$Cor; X = p-NO_2 (-0.200) < H (-0.186) < p-OCH_3 (-0.150)]. На вольтамперных кривых нитро-производного коррола и его комплексов обнаружен переход, соответствующий электровосстановлению нитро-группы.



Влияние же на электрохимические свойства таких факторов, как дополнительная координация лигандов по атому металла, ранее не изучалось. В результате настоящего исследования изучена экстракоординация молекулярных лигандов (L = DMF, Im) на ионах Co^{III}, Mn^{III}, Fe^{IV} в составе металлотрифенилкорролов [(L)M(*ms*-Ph)$_3$Cor]. Результаты обсуждаются в докладе.

Проведенные ранее, а также настоящие исследования электрокаталитической активности тетрапиррольных соединений в водно-щелочной среде позволяют сделать заключение о положительном влиянии электронодонорных заместителей на процесс электровосстановления молекулярного кислорода. Вместе с тем, следует отметить, что существенную роль играет структура самого макроцикла. В целом, по электрокаталитической активности корролы-лиганды, и, особенно, комплексы превосходят порфирины близкого строения (H_2TPP). Максимальную электрокаталитическую активность корролы проявляют в виде комплексов с марганцем(III) и железом(IV).

1. Aviv I., Gross Z. // Chem. Commun. 2007. P. 1987.

2. Базанов М.И., Березина Н.М., Каримов Д.Р., Березин Д.Б. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 9. С. 992.

3. Березина Н.М., Каримов Д.Р., Базанов М.И., Березин Д.Б. // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и хим. технология». 2013. Т. 56. Вып. 6.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ, а также при финансовой поддержке грантом Российского фонда фундаментальных исследований (№ 12-03-97542_р_центр_а).

О ПРИМЕНИМОСТИ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ОКСИДНО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

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

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

Расплавленные при комнатной температуре соли (ионные жидкости, ИЖ) являются перспективными объектами исследования в различных областях науки и техники. В частности, ИЖ рассматриваются в качестве электролитов/компонентов электролитов для различных систем накопления и преобразования энергии, например для алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК).

Цель работы: на основании комплекса электрохимических исследований установить границы применимости ряда имидазольных ионных жидкостей в качестве электролитов для алюминиевых оксидно-электролитичеких конденсаторов.

Основные задачи исследования: 1) изучить практически важные свойства ИЖ (гигроскопичность, удельную электропроводность, «электрохимическое окно», напряжение искрения); 2) установить влияние природы аниона на коррозию алюминия в солях 1-бутил-3-метилимидазолия в условиях длительных и ускоренных коррозионных испытаний 3) установить влияние природы аниона и температуры на электрохимическое поведение алюминия в исследуемых ИЖ.

Объекты исследования: соли 1-*н*-бутил-3-метилимидазолия с анионами Cl^-, Br^-, BF_4^-, PF_6^-, $[F_3CCOO]^-$, $[O_3SCF_3]^-$, $[(F_3CSO_2)_2N]^-$ (Merk, Германия), алюминиевые конденсаторные фольги марок А99, К3, WFC-206 (Россия) и Кара 204 (Италия).

Методами электрохимической импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии, кондуктометрии, гравиметрии, атомно-силовой микроскопии, оптической микроскопии установлено, что:

- гигроскопичность ИЖ уменьшается в ряду: BMImCl>BMImBr>[BMIm][F_3CCOO]> [BMIm][O_3SCF_3]> BMImBF$_4$>[BMIm][$(F_3CSO_2)_2N$]≥BMImPF$_6$;
- на температурной зависимости удельной электропроводности ИЖ с примесью H_2O в температурном диапазоне от -65 до 85˚С в координатах Аррениуса имеются 2 линейных участка; эффективные энергии активации удельной электропроводности в первой и во второй температурных областях различаются ~ в 3 раза;
- «электрохимическое окно» ИЖ сужается при увеличении температуры, при 85˚С максимальные значения «электрохимического окна» установлены для [BMIm][O_3SCF_3] и [BMIm][$(F_3CSO_2)_2N$] и равны 2.8 и 3.3 В соответственно;
- напряжение искрения позволяет применять ИЖ в низковольтных (до 150 В) АОЭК;
- коррозия алюминия в ИЖ протекает по механизму питтингообразования, причем в зависимости от природы аниона возможны как пассивация, так и активация питтингов; коррозионная активность ИЖ по отношению к алюминию снижается в ряду: BMImCl>>BMImOTf>BMImN(Tf)$_2$≥BMImPF$_6$;
- электрохимическое окисление алюминия в исследуемых ИЖ протекает необратимо, на поверхности алюминиевой фольги формируется резистивный слой, который обладает высокой химической устойчивостью во всем температурном диапазоне.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ №12-03-31442-мол_а, №13-08-00521, ПФИ №8 ОХНМ РАН (2011 г.).

ОСОБЕННОСТИ ВЫБОРА АМПЛИТУДНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ИМПУЛЬСОВ ПРИ АНОДНОЙ ЭХО

Галанин С.И.

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

Электрохимическая обработка (ЭХО) включает в себя много разновидностей, различающихся составами используемых электролитов, величинами контролируемых и неконтролируемых зазоров, скоростями и продолжительностью обработки, гидродинамическими условиями, характером обработанной поверхности и многим другим. Принципиально отличающимися разновидностями являются электрохимическая размерная обработка (ЭХРО) и электрохимическое полирование (ЭХП) поверхности.

ЭХРО характеризуется высокими локализацией и скоростью растворения, малыми контролируемыми межэлектродными расстояниями (зазорами), высокой скоростью прокачивания охлаждаемого электролита через зазор и достаточно значительной заключительной микрошероховатостью обработанной поверхности. ЭХП характеризуется минимальной скоростью растворения при неконтролируемых межэлектродных расстояниях в большей частью подогреваемых электролитах, исключительно малой шероховатостью и значительным блеском обработанной поверхности.

Одним из факторов, объединяющим эти две разновидности ЭХО, является существенное повышение эффективности обработки и расширение её технологических возможностей при использовании импульсного тока по сравнению с постоянным. Причём предпочтительным является применение импульсных биполярных токов прямоугольной формы микросекундного диапазона длительностей при условии правильного выбора амплитудно-временных параметров импульсов. В связи с существенными отличиями протекания процессов и различными результатами обработки существенно отличаются и критерии выбора амплитудно-временных параметров импульсов технологического тока.

При ЭХРО импульсы тока должны обеспечивать максимальную локализацию процесса электрохимического растворения. Это обеспечивается равенством длительности импульсов продолжительности нарастания анодной поляризации участков анода, максимально приближенных к поверхности катода-инструмента. Длительность паузы между импульсами и параметры обратного импульса тока должны при этом обеспечивать полный спад анодной поляризации и полную релаксацию свойств среды в межэлектродном зазоре к моменту генерации следующего анодного импульса технологического тока.

При ЭХП импульсы тока (наряду с составом электролита и контролируемыми гидродинамическими параметрами) должны обеспечивать постоянное поддержание полируемой поверхности на границе пассивность-активность при достаточно высокой скорости растворения микровыступов и значительном подавлении скорости растворения микровпадин (то есть, обеспечении их пассивности в электрохимическом отношении). Воспроизводимость электрохимических свойств поверхности к моменту генерации каждого последующего анодного импульса в этом случае является доминирующим фактором. Использование коротких катодных импульсов тока в паузах между анодными импульсами позволяет более эффективно обеспечивать указанную воспроизводимость, значительно увеличивая эффективность процесса сглаживания высоты микронеровностей по сравнению с применением не только постоянного тока, но и импульсного униполярного. Эффективность процесса ЭХП выражается отношением разницы между высотой микронеровностей поверхности до и после обработки к величине удалённого металла.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАФИНИРОВАНИЕ МЕДИ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ ЖЕЛЕЗОМ

Деветьярова А.Д.*, *Хранилов Ю.П.*, *Багаева М.А.*, *Копанев М.Л.

Вятский государственный университет, Киров, Россия
a_devetyarova@mail.ru

В некоторых технологических процессах переработки медьсодержащих солевых отходов используют предварительное растворение отхода (например, в серной кислоте) с последующим извлечением меди методом цементации на железном порошке (или стружке). В результате возможно образование медного порошка, загрязненного железом, который имеет ограниченные возможности сбыта. Принципиально возможно осуществить электрохимическое рафинирование такого порошка (в виде растворимого анода) в компактную медь высокой чистоты.

Входящее в состав порошка железо участвует в различных реакциях (анодное растворение, контактный обмен с ионами меди). Образовавшиеся при этом ионы Fe^{2+} окисляются растворённым в электролите кислородом воздуха до Fe^{3+}, а ионы Fe^{3+}, в свою очередь, восстанавливаются на медном катоде электрохимически и химически, снижая катодный выход по току (ВТ) меди.

В связи с возможным параллельным протеканием реакций анодного растворения и контактного обмена были проведены опыты с использованием модельных пластинчатых параллельно растворяющихся Cu и Fe анодов в растворе для электрорафинирования состава, г/л: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 150, H_2SO_4 – 200. С использованием гравиметрической методики было выяснено, что железо на 61-79 % растворяется анодно, на 21-39% - за счет цементации.

Были оценены возможные негативные последствия от присутствия Fe^{3+} в растворе. Выяснено, что снижение катодного ВТ меди пропорционально концентрации Fe^{3+} в электролите. Проведена оценка потерь меди на протекание коррозии по реакции $Cu + 2\ Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 2\ Fe^{2+}$. Для раствора с концентрацией Fe^{3+} 7,64 г/л (20% от концентрации Cu^{2+}) скорость коррозии (в токовых единицах) около 0,1 А/дм^2.

В технических экспериментах по электрорафинированию медного порошка, загрязненного железом, применяли токоотвод в виде титановой корзины, помещенной в чехол из полипропиленовой ткани. Анодный материал представлял собой прессованные таблетки из модельной смеси Fe и Cu порошков (1:9).

По результатам анализа на рентгенфлуоресцентном спектрометре чистота катодной меди составила 100 %.

В ходе многочасовых электролизов достигнуты стабильно высокие значения ВТ меди (около 98%). Однако наблюдается значительный рост напряжения при электролизе, что обусловлено наличием пассивной пленки TiO_2 на титановом токоотводе. Указанную проблему удалось снять введением в состав электролита анодного депассиватора АД.

Отдельными опытами было установлено, что добавка АД повышает катодный ВТ меди в присутствии ионов Fe^{3+} в электролите в среднем на 3,5% за счет связывания части ионов Fe^{3+} в анионные комплексы.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕЛЯ С РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ОБЪЕМНОЙ ФАЗОЙ ПОЛИПИРРОЛА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМОЙ АКТИВАЦИИ ДВИЖЕНИЯ

***Дмитриев И.Ю.*, Смирнов М.А., Боброва Н.В., Ельяшевич Г.К.**

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
dmitriev@hq.macro.ru

В последние десятилетия внимание исследователей привлекают управляемые системы широкого спектра назначения на основе полимерных гидрогелей. Одно из перспективных направлений в этой области связано с разработкой материалов, способных к выраженному изменению своих размеров и формы под действием электрического поля. Целью настоящей работы было исследование структуры, электрохимических свойств и деформационного отклика в электрическом поле новых композиционных систем, состоящих из гидрогеля полиакриловой кислоты (ПАК) и электропроводящего полимера - полипиррола (ППир).

Гидрогели ПАК получали методом радикальной сополимеризации акриловой кислоты с N,N'-метиленбисакриламидом. В качестве матриц для введения ППир были выбраны образцы со степенью сшивки 150. Для получения композитов ПАК/ППир был разработан двухстадийный метод, включающий сорбцию пиррола гидрогелем с последующей in situ полимеризацией мономера в водном растворе пероксидисульфата аммония. Содержание образовавшегося ППир в композитах составляло 18%. Электронные микрофотографии композитов ПАК/ППир, подвергнутых лиофильной сушке, показывают равномерное заполнение объема геля сферическими частицами ППир размером около 1 мкм.

Композиты ПАК/ППир были исследованы с помощью методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), электрохимической импедансной спектроскопии и хроноамперометрии в равновесно набухшем состоянии в 1М растворе NaCl. Для экспериментов использовали образцы в форме пленок толщиной около 1 мм. Установлено, что электропроводность композитов достигает величины 0.8 См/см при сохранении высокого значения равновесной степени набухания, равного 60. Кривые ЦВА композитов ПАК/ППир демонстрируют слабо выраженные пики окисления и восстановления, соответствующие процессам допирования-дедопирования ППир. Наибольший вклад в величину электропроводности набухших образцов ПАК/ППир вносит ионная составляющая, значение которой превышает 95%.

Показано, что композит ПАК/ППир может рассматриваться как перспективный материал для использования в качестве электроуправляемых систем активации движения. Под влиянием изменения величины или направления электрического поля, образцы демонстрируют обратимый электромеханический отклик – изгибную деформацию. При напряжении 1 В отклонение образца от исходного положения достигает максимальной величины (около 10 градусов) и развивается за период около 1 минуты. Установлено, что понижение величины активирующего напряжения приводит к снижению времени отклика и угла изгиба. Изгиб образца происходит в направлении катода и в противоположном направлении от анода. Предложен возможный механизм активации движения композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 13-03-00219).

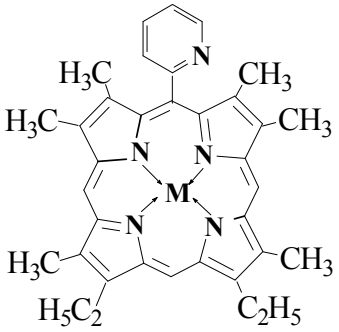
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА И ИЗОМЕРИИ МОЛЕКУЛЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ *МОНО*-ПИРИДИЛПОРФИРИНА

***До Нгок Минь*, Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Глазунов А.В.**

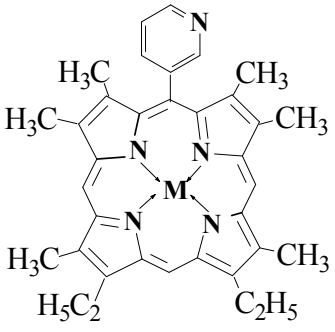
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, e-mail: sky_berezina@rambler.ru

Металлокомплексы порфиринов и фталоцианинов являются активными и селективными катализаторами многих окислительно-восстановительных реакций: восстановления кислорода в топливных элементах, окисления кетонов, жирных кислот и др. В связи с возможным участием ионных форм металлопорфиринов и металлофталоцианинов в катализе и электрокатализе возникает проблема исследования их окислительно-восстановительных свойств. При этом, большинство научных работ по этому направлению выполнены в среде органических растворителей. В настоящей работе синтезированы *орто*-, *мета*-, *пара*-изомеры *моно*-пиридилзамещенного порфирина с алкильными заместителями в β-положениях и их металлокомплексы, изучены их электрохимические свойства и электрокаталитическая активность в процессе ионизации кислорода методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе 0.1М KOH.

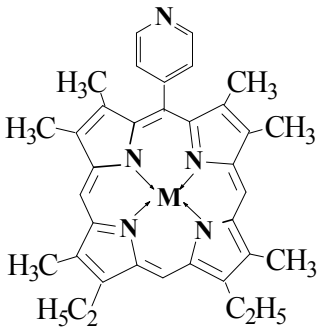
Химическая структура исследованных порфириновых соединений и их металлокомплексов приведена ниже:



M = 2H, Co(II)



M = 2H, Cu(II),Co(II),Fe(III)



M = 2H, Co(II)

Установлено, что процессы электровосстановления иона металла и лиганда в экспериментальных условиях для всех соединений являются одноэлектронными и протекают последовательно согласно схеме:

$$M^{n+}L \leftrightarrow M^{(n-1)+}L \leftrightarrow M^{(n-1)+}L^{-} \leftrightarrow M^{(n-1)+}L^{2-} \leftrightarrow M^{(n-1)+}L^{3-}$$

Показано, что химическое превращение пиридильных заместителей происходит после присоединения первого электрона к сопряженной π-электронной системе порфиринового макроцикла. Кроме того, положение атома азота в пиридильном фрагменте оказывает незначительное влияние на значения редокс-потенциалов, характеризующих электровосстановление порфиринового цикла, а также электрокаталическую активность соединений.

Установлено, что электрокаталитическая активность металлокомплексов *моно*-пиридилпорфиринов возрастает в ряду: H_2(HMeDEtPy[3])P < Cu^{II}(HMeDEtPy[3])P < Co^{II}(HMeDEtPy[3])P < $ClFe^{III}$(HMeDEtPy[3])P, а среди изомеров комплексов с Co(II) - *мета*-изомер имеет наивысшее значение потенциала полуволны электровосстановления кислорода ($E_{1/2}(O_2)$ = -0,092 В).

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ РАСТВОРОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Ермакова Н.А.*, *Ильиных Н.В.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия,
nermacova@utmn.ru

Установление взаимосвязи механизма электрохимических и химических реакций с участием разряжающихся ионов в растворах комплексных соединений металлов с органическими лигандами, кинетики катодного процесса, структуры и свойств формирующихся гальванических покрытий является актуальной задачей и требует обширных экспериментальных исследований.

В данной работе приведены результаты изучения различных аспектов электроосаждения индивидуальных и бинарных металлических покрытий из цитратных и трилонатных комплексных растворов, содержащих различные по составу и устойчивости комплексы меди и висмута (нормальные, протонированные, моноядерные, полигетероядерные). Исследованы протолитические равновесия и равновесия реакций комплексообразования в указанных системах с учетом pH раствора в приэлектродном слое и объеме электролита, подобраны оптимальные составы растворов для нанесения покрытий.

Электроосаждение покрытий проводили в зависимости от целей и задач эксперимента в обычных ячейках, угловой ячейке Хулла емкостью 270 мл и углом катода по отношению к аноду 51^0, спектроэлектрохимической ячейке с оптически прозрачным рабочим электродом из платиновой сетки. Данные о кинетике и механизме электрохимических стадий получали обработкой поляризационных кривых, циклических вольтамперограмм и электронных спектров поглощения, снятых в гальваностатическом режиме. Зависимость качества и внешнего вида покрытий (цвет, блеск, прочность связи с подложкой, зернистость, дефекты поверхности) от условий электроосаждения представлена в виде диаграмм качества покрытий. Определены выход по току, химический и фазовый состав, внутренние напряжения I рода, микротвердость, коррозионная стойкость, толщина и интегральная скорость осаждения покрытий при различных условиях электролиза, рассеивающая способность и агрегативная устойчивость электролита. Содержание металлов в сплавах определяли спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами. Для определения фазового состава гальванических сплавов использовали прибор ДРОН-6,0 (кобальтовое излучение).

Проведенные исследования позволили сформулировать некоторые закономерности влияния состава преобладающих комплексов и изменения степени протонизации комплексов с органическими лигандами на процессы электроосаждения металлов. Установлено, что качественные гальванические покрытия из трилонатных электролитов могут быть получены в широком интервале режимов электролиза и кислотности электролита, если в растворе преобладают нормальные комплексонаты металлов. В лимоннокислых растворах такой зависимости не наблюдается из-за близкой устойчивости протонированных и нормальных цитратных комплексов. Образование полигетероядерных комплексов в растворе облегчает соосаждение металлов на катоде, позволяет повысить качество бинарных покрытий, получить сплавы с иным фазовым составом и иными свойствами.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДЕФЕКТНОСТИ СТРУКТУРЫ НА ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛА С ВОДОРОДОМ

Звягинцева А.В.*, *Шалимов Ю.Н.

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

В работе рассмотрены вопросы взаимодействия водорода с металлами с различной степенью упорядоченности структуры. В монографии [1] влияние структуры на окклюдирующую способность металла оценивается с возможностью изменения дефектности структуры. Авторы показывают, что аморфные структуры металлов увеличивают степень поглощения водорода.

Для оптимальных структур накопителей (аккумуляторов) водорода способ электрохимического формирования структур представляется наиболее приемлемым по двум причинам:

- во-первых, по степени неупорядоченности структуры электролитические металлы и сплавы в большей степени можно отнести к системам аморфным, чем кристаллическим;
- во-вторых, электрохимические системы характеризуются большим числом дефектов структуры, а количество аккумулированного водорода пропорционально числу дефектов;
- в-третьих, электрохимические методы формирования покрытий позволяют создавать системы, обеспечивающие надежный транспорт водорода из накопителя с полной экстракцией.

Согласно феноменологической теории диффузии водорода в металлах наличие водородных «ловушек» в структуре металла препятствует полной экстракции водорода из накопителя. Поэтому для эффективного использования аккумулятора водорода необходимо иметь в структуре металла каналы транспорта молекулярного водорода. С другой стороны, формируемые каналы по своей геометрии должен обеспечивать оптимальную редукцию образующегося газа. Технологические приемы для получения таких структур предполагают использование импульсного электролиза.

При анализе работы системы накопителя следует учитывать особенности процесса электрохимического накопления (зарядки) водорода в структуре металла. Сформировать электрохимическую систему из однородного металла для использования в качестве накопителя не представляется возможным, поэтому были проведены экспериментальные исследования по формированию слоистых структур из различных металлов. Исследуемый образец представляет собой слоистую систему, состоящую из двух компонентов, например, электрохимический сплав Ni-B с различной степенью заполнения промежуточных слоев атомами бора [2]. Такая система обеспечивает не только эффективное аккумулирование водорода, но и полную экстракцию его под действием температуры. Одной из особенностей сплавов такого типа является возможность регулирования температуры, при которой начинается процесс извлечения водорода из накопителя. Элемент бор легко образует соединения с водородом (боргидриды) различного химического состава. Таким образом, было установлено, что системы Ni-B-H имеют широкий спектр энергий связи водород-элемент.

Литература.

1. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. - М.: Металлургия. 1987. 328 с.
2. Звягинцева А.В. // Альтернативная энергетика и экология. 2006. № 5. С. 85.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОНАТИРАНИЯ ПОКРЫТИЙ

Ившин Я.В.*, *Кайдриков Р.А.

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

Процесс нанесения покрытий методом селективного электронатирания используется для портативного нанесения гальванических осадков, например, при восстановлении изношенных деталей машин. В силу специфики процесса, для успешного его осуществления необходимы специальные электролиты. Они должны обеспечивать высокую скорость осаждения металла (десятки мкм в минуту) и быть малочувствительны к примесям, поскольку использованные растворы в большинстве случаев могут быть возвращены для повторного использования. При осаждении покрытий с высокой поверхностной и объёмной плотностью тока, особенно при использовании малорастворимых анодов, велика роль сопряженных электродных реакций, поскольку они быстро выводят электролит из состояния баланса. Кроме того, к ним предъявляется ряд других специфических требований: не агрессивность к обрабатываемым изделиям, отсутствие выделения токсичных газов, малая чувствительность к изменениям кислотности и состава, устойчивость при длительном хранении. Нам представляется, что одним из критериев, который можно использовать при разработке электролитов для процессов электронатирания, могла бы быть буферная емкость электролита в самом широком понимании этого термина, т.е. его способность сохранять требуемые свойства в широких пределах в процессе эксплуатации.

Для комплексного решения задачи необходимо две группы электролитов: для создания предварительного хорошо сцепленного подслоя и нанесение толстых последующих слоев. Основным требованием к электролитам первой группы является хорошая адгезия осадка к металлу – основе. При этом скорость осаждения металла и выход по току имеют подчиненное значение. Обычно один и тот же электролит может быть, использован при обработке изделий с основой из различных металлов и сплавов. Исследования показали, что при электроосаждении никелевого покрытия, основное требование к которому - хорошее сцепление с основой, решающую роль играет кислотность электролита, обеспечивающая растворение оксидов и высокую буферную емкость раствора. Сопряженная реакция восстановления ионов водорода при этом не препятствует, а в некоторых случаях и способствует получению хорошо сцепленных осадков.

Вторая группа электролитов должна обеспечивать возможность нанесения толстых слоев металла. При этом решающим фактором становится скорость осаждения при соблюдении заданных физико-механическими свойств осадка. Скорость осаждения определяется произведением двух параметров - плотности катодного тока и выхода металла по току. Известно, что величина максимально возможной катодной плотности тока пропорциональна буферной емкости электролита по щелочи. Поскольку при использовании малорастворимого анода в процессе электролиза образуются ионы гидроксония, то электролит в процессе работы закисляется, что приводит к снижению выхода по току металла на катоде. Отсюда следует, что для обеспечения стабильно высокого выхода металла по току, электролит должен обладать также высокой буферной емкости по кислоте. Таким образом, для обеспечения осаждения покрытия хорошего качества с высокой скоростью, электролит должен обладать одновременно высокой буферной емкостью по щелочи, кислоте и загрязнениям.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА, ОБРАЗОВАННЫХ В ПРОЦЕССЕ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ

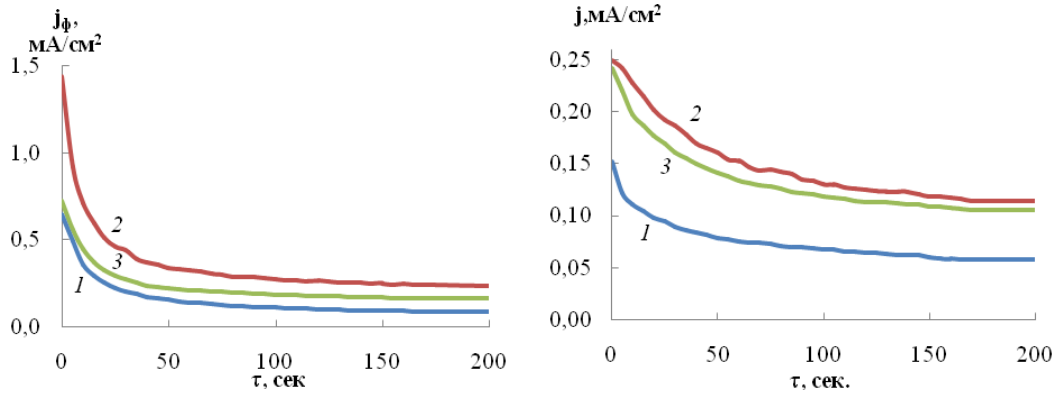
Инасаридзе Л.Н.*, *Балмасов А.В.

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

Основным параметром фотоэлемента является его чувствительность, определяемая отношением величины фототока (I, мкА) к величине светового потока (Ф, лм), вызвавшего его. Исходя из этого, чувствительность фотоэлемента прямо пропорциональна фототоку, возникающему в цепи, при постоянном значении светового потока.

Пленки диоксида титана получали методом анодного оксидирования титана марки ВТ1-0 в этиленгликолевых и диметилсульфоксидных электролитах с добавлением фторида аммония и макрогетероциклических соединений (МГЦ) различной структуры (фталоцианина кобальта PcCo и дейтеропорфирина DtPh), с последующей термической обработкой полученных пленок. Анодное окисление проводили при поддержании постоянного напряжения 20В в этиленгликолевых растворах и 40В в диметилсульфоксидных в течение 60 мин. После окисления полученные образцы промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Термическую обработку оксидных пленок проводили на воздухе при температуре 523К в течение 60 мин.

Зависимость влияния состава электролита и последующей термообработки на свойства образующихся пленок диоксида титана, в частности, на изменение фототока во времени, представлена на рис.



а) б)

Рис. Зависимость изменения силы фототока во времени для пленок диоксида титана, полученных из: а) этиленгликолевых (2,5 г/л NH_4F); б) диметилсульфоксидных (5 % H_2O, 0,5 г/л NH_4F) растворов, содержащих: 1 – без добавок; 2 – 0,039 г/л PcCo; 3 – 0,026 г/л DtPh и после термообработки. Т = 293 К.

Введение в электролит анодного окисления МГЦ соединений приводит к увеличению значений фототока в 2-3 раза. Наибольшими значениями фототока после термообработки обладают пленки диоксида титана, полученные из растворов с добавлением PcCo. При этом пленки, полученные из этиленгликолевого электролита с добавлением PcCo, обладают максимальными значениями фототока, превышающими в шесть раз значения, полученные для пленок образованных из диметилсульфоксидного электролита. Полученные результаты подтверждают модифицирование свойств поверхности оксида вводимыми МГЦ соединениями.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ХОЛИН ХЛОРИД-ВОДА

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

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
kno@isc-ras.ru

Холин хлорид (ChCl) ((2-hydroxyethyl)trimethyl ammonium chloride) - витамин группы В, относят к ионным жидкостям. В ряде работ применяется в качестве электролита для электроосаждения Zn, Cu, Ag, Ga, Cr и их сплавов, полирования металлов и получения водорода. Данная ионная жидкость привлекает внимание исследователей вследствие крупномасштабного производства и низкой стоимости. Физико-химические и электрохимические свойства холин хлорида изучены недостаточно. Цель данной работы - изучение влияния воды на удельную электропроводность и электрохимическую устойчивость («электрохимическое окно») системы ChCl - H_2O.

В работе использовали холин хлорид (99 %, ACROS Organics, твердая соль) с исходным содержанием примеси воды 0.38 масс. % H_2O (определенно по методу Фишера). Гигроскопичность ChCl определяли методом гравиметрии. Проводимость исследуемых систем измеряли при помощи измерителя иммитанса Е7-20 в зависимости от температуры (20-70°С) и содержания воды (от 20 до 39 масс. %). Область электрохимической устойчивости системы ChCl - H_2O (25 и 39 масс. %) определяли методом циклической вольтамперометрии на платиновом электроде при температуре 20°С при помощи потенциостата Пи-50-PRO3. Все измерения осуществлялись в естественно аэрированных электролитах.

Проведенные исследования показали, что ChCl, как и другие галоидные ионные жидкости, является чрезвычайно гигроскопичным веществом. Система ChCl - H_2O достигает равновесия с атмосферной влагой при содержании воды ~ 39 масс. % при 20±2°С и влажности воздуха 85 %. Процесс поглощения воды солью сопровождается изменением агрегатного состояния ChCl (тв. → ж.). Обводненная система ChCl (10-13 масс. % H_2O) имеет две фазы - прозрачные кристаллы и жидкость, система ChCl (H_2O > 20%) гомогенна, представляет собой жидкость.

Измерение проводимости системы ChCl - H_2O показало, что при увеличении содержания воды и температуры удельная электропроводность холин хлорида возрастает. Температурная зависимость электропроводности хорошо описывается уравнением Аррениуса (коэффициент корреляции 0.999). Абсолютный температурный коэффициент удельной электропроводности α повторяет ход изотермы удельной электропроводности, но при этом относительный температурный коэффициент удельной электропроводности мало изменяется в исследуемом диапазоне концентраций H_2O и имеет значения 0.019-0.022, что характерно для солевых растворов.

Установлено, что электрохимическое окно обводненного холин хлорида составляет ~ 1.8 В. При этом, увеличение содержания воды до 39 масс. % не приводит к изменению размеров электрохимического окна данной ионной жидкости.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №13-08-00521.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА ПО ОТНОШЕНИЮ К СУПЕРОКСИД РАДИКАЛУ

***Кузьмин С.М.*[1], *Чуловская С.А.*[1], *Семейкин А.С.*[2], *Парфенюк В.И.*[1]**

[1]Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
smk@isc-ras.ru
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Свободные радикалы формируются в живых клетках в результате метаболизма, а также при различных типах радиационного и химического воздействия. Кислород является важным компонентом клеточных обменных процессов и способен приводить к образованию реакционных окислительных частиц, среди которых супероксид ион ($O_2^{\bullet-}$), гидроксил ($OH^{\bullet}$), оксиалкильные радикалы ($RO^{\bullet}$) и т.д. Большинство свободных радикалов чрезвычайно реакционно-способны, поэтому нестабильны. Наиболее долгоживущим в водных средах и опасным радикалом, приводящим к гибели клетки, старению организма и различным заболеваниям является супероксид анион-радикал. В связи с этим, поиск антиоксидантов, способных нейтрализовать негативное действие радикала $O_2^{\bullet-}$ является чрезвычайно важной научной и практической задачей.

Для наблюдения процессов с участием $O_2^{\bullet-}$ использовали метод циклической вольтамперометрии. Анион-радикал получали электрохимически на платиновом электроде путем электровосстановления растворенного кислорода. Процесс проводили в диметилсульфоксиде (ДМСО), где радикал стабилен и количественно получается в результате обратимой одноэлектронной электрохимической реакции: $O_2 + e \rightarrow O_2^{\bullet-}$ (I)

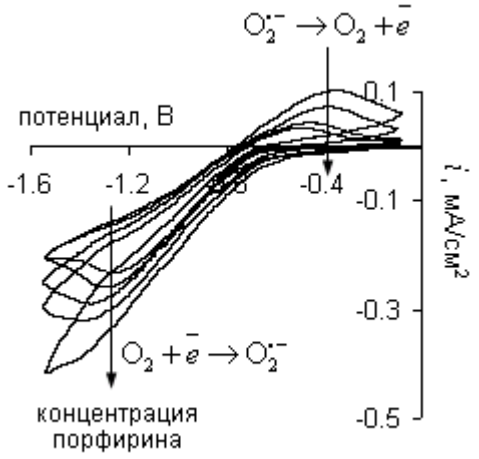


Рис. Вольтамперограммы H_2T(*p*-OHPh)P в ДМСО.

Антиоксидантную активность тетракис(*пара*-гидроксифенил)порфина (H_2T(*p*-OHPh)P) оценивали по изменению максимального тока электроокисления анион-радикала $O_2^{\bullet-} \rightarrow O_2 + e$ (II) (рис.).

Данные показывают, что при добавлении H_2T(*p*-OHPh)P происходит увеличение тока электровосстановления и снижение тока электроокисления радикала $O_2^{\bullet-}$. Увеличение тока электровосстановления связанно с тем, что в исследуемой области потенциалов на катодный процесс (I) накладывается процесс электровосстановления порфирина. Анализ кривых показал, что катодный ток можно рассматривать, как алгебраическую сумму токов обратимого электровосстановления кислорода и необратимого восстановления H_2T(*p*-OHPh)P. При этом ток электровосстановления кислорода не зависел от концентрации порфирина.

Ток электроокисления $O_2^{\bullet-}$ снижается при добавлении H_2T(*p*-OHPh)P. Это указывает на возможность использования исследуемого порфирина в качестве эффективного нейтрализатора радикала $O_2^{\bullet-}$. Для количественной оценки антиоксидантной активности H_2T(*p*-OHPh)P рассчитана константа связывания [1].

1. Feng Q., Li N.Q., Jiang Y.Y. // Analytica Chimica Acta. 1997. V. 344. P. 97.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-03-00087.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ТЕМПЛАТИРУЕМОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ВИСМУТА ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

***Курмаз В.А.*[1], *Кузнецов И.И.*[2], *Кошкодаев Д.С.*[2], *Напольский К.С.*[2], *Барзилович П.Ю.*[1], *Россоленко А.Н.*[3] *Цирлина Г.А.*[2]**

[1]Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия, kurmaz@icp.ac.ru
[2]Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
[3]Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

Низкоразмерные структуры из висмута широко востребованы в физических исследованиях транспортных явлений в связи с задачами наноэлектроники [1, 2]. Электроосаждение таких структур, в первую очередь получение цилиндрических квазиодномерных объектов (нанонитей) в твердых матрицах, связано с рядом проблем электрохимической кинетики, таких как:

- проблема совместимости электролита с матрицами из оксидов и полимеров, которая решается только путем использования водно-органических сред, поскольку электроосаждение необходимо проводить из «щадящих» электролитов, совместимых со всеми компонентами системы (применение сильно кислых и щелочных электролитов исключается, а в нейтральных средах возможен гидролиз ионов осаждаемого металла);
- кинетика параллельных процессов выделения водорода из водно-органических растворов в связи с обеспечением высокого выхода висмута по току при разных потенциалах осаждения, а также в связи с поиском условий, в которых возможно формирование бездефектных однородных осадков металлического висмута;
- кинетика процессов зародышеобразования и роста висмута на подложках из благородных металлов в связи с задачей организации роста в порах матрицы от проводящего подслоя.

Основное внимание уделяется вопросу об изменении соотношения скоростей выделения водорода и восстановления ионов висмута на начальных этапах осаждения, когда выделение водорода на инородной подложке постепенно сменяется процессом на висмуте, протекающим с меньшей скоростью. Это обстоятельство критично для формирования концевых участков нанонитей и их адгезии к подложке.

Исследованы геометрия и микроструктура висмутовых нанонитей, полученных потенциостатическим электроосаждением в пористые пленки анодного оксида алюминия и трековые мембраны из поликарбоната из водно-этиленгликольных растворов нитрата висмута с различным содержанием этиленгликоля. Специальное внимание уделено влиянию режима осаждения на преимущественную кристаллографическую ориентацию висмута в нитях, с последующим проведением прецизионных магнито-резистометрических измерений. Наряду с электрохимическими методами (ЦВА, хроноамперометрия), полученные структуры исследованы при помощи рентгеновской дифракции и электронной микроскопии.

Полученные результаты могут представлять интерес в плане поиска условий контролируемого электроосаждения неблагородных металлов (на примере Bi) для получения наноструктур, востребованных в высокотехнологичной электронике.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-01089).

1. A. Holtzman, E. Shapira, Y. Selzer // Nanotechnology.2012. V. 23. P. 495711.
2. D.V. Gitsu, T.E. Huber, L.A. Konopko, A.A. Nikolaeva // J. Nanoelectronics and Optoelectronics. 2009. V. 4. P. 40.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНДИАМИНОВ, КОБАЛЬТА И ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА

Курысь Я.И.*, *Уставицкая Е.А.*, *Кошечко В.Г.*, *Походенко В.Д.

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского Национальной академии наук Украины, Киев, Украина, kurys@inphyschem-nas.kiev.ua

Недавно был предложен новый класс электрокатализаторов реакции восстановления кислорода (РВК), не содержащих благородных металлов – азотсодержащий электропроводящий полимер (ЭПП)/кобальт/углеродная подложка – являющихся, в определенном смысле, миметиками кобальтсодержащих порфиринов [1]. При этом, существенно не уступая последним электрокаталитической активностью в РВК, они значительно стабильнее при функционировании в кислом электролите. На наш взгляд, использование аминопроизводных ЭПП в таких композитных электрокатализаторах может привести к дополнительным C/CoN_x-центрам, на которых обеспечиваются активация и каталитические превращения O_2.

Нами получены многокомпонентные гибридные электрокатализаторы РВК на основе электрохимически активных аминозамещенных аналогов полианилина (ПАн) – поли-*о*-фенилендиамина (ПОФДА) и поли-*м*-фенилендиамина (ПМФДА), кобальта и высокодисперсного углерода – ПОФДА-Co/C и ПМФДА-Co/C. Показано, что отличия в строении ПОФДА и ПМФДА, вызванные положением аминогрупп в ароматическом кольце исходных мономеров, обуславливают разницу в электрохимических свойствах гибридных нанокомпозитов. В частности, как электрокатализаторы РВК в 0,1 н H_2SO_4 указанные композиты характеризуются примерно одинаковыми потенциалами возникновения каталитических токов (~ 150 мВ, отн. Ag/AgCl) и их максимумов (около 0 мВ), в то время как величина каталитических токов при применении композита ПМФДА-Co/C является большей в 2 раза, чем в композите на основе ПОФДА. Обнаружено, что восстановление кислорода в кислом электролите с использованием электрокатализаторов ПМФДА-Co/C происходит при более положительных потенциалах по сравнению с аналогами на основе ПАн. Показано, что пиролиз композитов ПОФДА-Co/C и ПМФДА-Co/C при 800°C в инертной атмосфере позволяет сместить максимум каталитических токов в анодную область.

Нами установлена способность композитов ПМФДА-Co/C и ППи-Co/C (где ППи = полипиррол) проявлять электрокаталитическую активность в РВК не только в кислом, но и в нейтральном электролитах, в частности, в фосфатном буферном растворе с pH 6,8. Это дало возможность ввести в состав композитов дополнительный компонент – фермент пероксидазу (HRP), который может вносить вклад в процессы как электрохимического восстановления кислорода, так и перекиси водорода, являющейся нежелательным интермедиатом. Установлено, что наличие фермента в составе биогибридных электрокатализаторов приводит к значительному росту каталитических токов (в 2-4 раза) по сравнению с композитами, где HRP отсутствует.

1. Bashyam R., Zelenay P. // Nature. 2006. Vol. 443. № 7107. P. 63.

О МЕХАНИЗМЕ МАССОПЕРЕНОСА НАСЫЩАЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПОВЕРХНОСТЬ СТАЛИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ

Кусманов С. А.*, *Наумов А. Р.

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

Совершенствование качества электролитно-плазменной обработки возможно лишь после изучения химизма процессов, происходящих в растворе электролита, парогазовой оболочке и на поверхности анода. В данной работе сделана попытка описать механизм возможных процессов массопереноса углеродсодержащих компонентов из раствора электролита в поверхностный слой детали-анода при анодной электролитно-плазменной цементации малоуглеродистой стали.

Известно, что анодная цементация стали в водных электролитах сопровождается протеканием процессов окисления поверхности материала анода, его растворением, и, собственно, диффузией углерода в структуру стали. Окисление поверхности анода парами воды приводит к образованию оксидного слоя. Наличие пор на поверхности оксидного слоя (темное поле на рисунке) обеспечивает транспорт углерода и кислорода в сталь и компонентов материала-анода в электролит при анодном растворении.

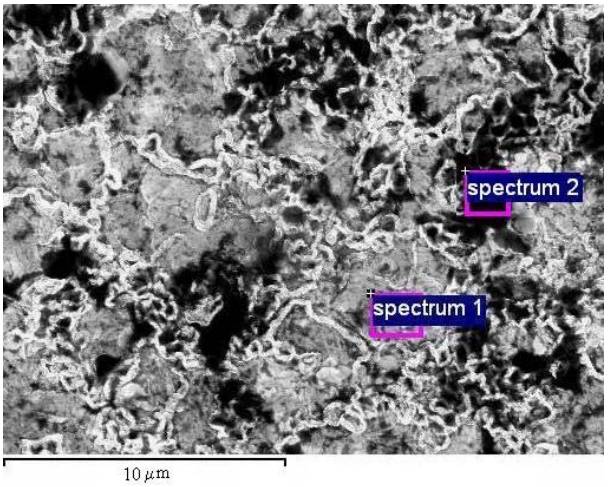


Рис. SEM изображение поверхности стали 10 после цементации в растворе глицерина (10%) и хлорида аммония (10 %) при 900 °С в течение 5 мин с последующим охлаждением на воздухе

По данным EDX-анализа поверхностная оксидная пленка содержит 36,76 % ат. Fe и 50,55 % ат. O, что приближенно соответствует оксиду железа Fe_2O_3, который наблюдается в виде светлых нитевидных образований (рисунок). Кроме железа и кислорода на поверхности стали после цементации обнаружено 5,07 % масс. C (spectrum 1 на рисунке). В порах оксидного слоя (spectrum 2 на рисунке) наблюдается значительно большее количество (в % масс.) C – 11,94, также обнаружено небольшое содержание Si – 0,08, S – 0,08, Mn – 0,25 (входящих в состав сплава) и Cl – 0,11, входящего в состав электролита в виде NH_4Cl. Присутствие хлора подтверждает эмиссионный механизм проводимости парогазовой оболочки.

Атомарный углерод на поверхности стали появляется вследствие адсорбции органических молекул и их термического разложения. Исходные компоненты электролита (одно- и многоатомные спирты, кетоны, сахара) подвергаются в парогазовой оболочке термоэлектродеструкции, образуя низкомолекулярные соединения, в частности альдегиды и карбоновые кислоты, способные к дальнейшему окислению до CO и CO_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 7.4120.2011*).*

ХАРАКТЕР ШЛАМА ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ В ПРОЦЕССЕ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Кучмин И.Б.*, *Нечаев Г.Г.*, *Соловьева Н.Д.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.
Саратов, Россия, kuchmini@gmail.com

Особенностью процесса МДО является несоответствие массы покрытия количеству электричества прошедшему через электролит. В то же время замечено, что в ходе серийного производства на дне электролитической ванны образуется большое количество шлама.

При исследовании шлама, скапливающегося на дне ванны, было установлено, что он состоит из сферических частиц, которые пропускают электромагнитное излучение в оптическом диапазоне. Кроме того в его составе были обнаружены сферические непрозрачные частицы имеющие вид шариков из металла дисперсностью от долей микрона до 20 мкм.

Характер частиц, образующих шлам, свидетельствует о потере части покрытия в процессе формирования. Форма частиц может служить косвенным подтверждением модельных представлений о микроразряде в процессе МДО как микроразряде с подвижным жидким катодом. Предложенный в данной модели механизм выброса плазменного образования в электролит предполагает, что продукты плазмохимических и электрохимических реакций будут конденсироваться. Естественная форма которую при этом примут сконденсировавшиеся продукты — это форма шара. Реализация в процессе МДО условий, при которых происходит потеря части массы покрытия, сформировавшегося в результате электрохимических и плазмохимических процессов на поверхности детали является следствием механизма развития микроразряда.

Наличие металлических частиц в шламе свидетельствует, что в ходе процесса МДО микроразряды оказывают существенное термическое воздействие на металл и в зоне анодного пятна микродугового разряда образуется ванна жидкого металла. Объем такой ванны зависит от количества тепла, выделившегося при микроразряде, следовательно, от мощности единичного микроразряда. Разряды на начальной стадии процесса МДО маломощные, но, по мере приближения к завершающей стадии процесса, их мощность возрастает. При схлопывании пароплазменного пузыря после угасания микроразряда гидродинамический удар приводит к выплескиванию части расплавленного металла в электролит. В электролите металл застывает и выпадает в виде частиц сферической формы на дно электролитической ванны. На финишной стадии процесса МДО, когда микродуговые разряды начинают принимать характер дуговых, объем расплавленного металла настолько велик, что металл начинает вытекать из канала разряда на поверхность покрытия, где и застывает в виде потеков.

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что характер межфазной границы в месте микроразряда имеет вид «жидкость (расплав металла) - газ (плазма)». Поверхностный слой металла в районе этой границы в силу более высокой температуры по сравнению с границей «металл-электролит» должен обладать большей реакционной способностью.

А, согласно результатам исследования частиц шлама, несоответствие массы покрытия на поверхности детали изменению массы металла в ходе процесса МДО отчасти объясняется потерей части массы металла и покрытия в результате воздействия микродуговых разрядов.

ОПТИМИЗАЦИЯ КОНТАКТА МАГНЕТИТ – НИКЕЛЕВОЕ ПОКРЫТИЕ

***Мекаева И.В.*[1], *Станиславчик К.В.*[2], *Кабанова Т.Б.*[3], *Хоришко С.А.*[1], *Хоришко Б.А.*[1]**

[1]Новомосковский Институт ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева», Новомосковск, Россия, e-mail: bhorishko@rambler.ru
[2]ЗАО «Согласие», г. Москва, Россия
[3]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Москва, Россия

Магнетит (Fe_3O_4) - это недорогой природный полупроводниковый материал с электронной проводимостью и с высокой коррозионной стойкостью в водных средах. Он применяется при изготовлении малорастворимых анодов различных конструкций. Аноды из литого магнетита имеют полость, где располагается элемент, подводящий и распределяющий ток - гальванопокрытие (медь или никель) толщиной 20 мкм. К параметрам контакта магнетит – металлопокрытие предъявляются специальные требования: низкое электрическое сопротивление и высокая прочность сцепления соединяемых материалов. Согласно нашим данным, лучшее сочетание этих параметров достигается при получении никелевого покрытия из сернокислого электролита.

Необходимо отметить, что прочность соединения магнетит – гальваническое покрытие невысока. Прежде всего, это связано с особенностью поведения магнетита в водных средах, где на оксиде образуется окисленный слой. Вторая причина - высокая степень некогерентности получаемого соединения. Чтобы устранить обе причины, был изменён тип контакта. Контакт магнетит – никель заменяется на два боле прочных контакта: магнетит – железо и железо – никель. Для этого поверхность оксида восстанавливается катодной поляризацией в водной среде до металлического железа. Далее, на восстановленную поверхность оксида наносится никелевое покрытие из сернокислого электролита. Контакт железа с его оксидом, как известно, отличается высокой когерентностью и является значительно более прочным соединением, чем контакт: оксид железа – никель. Соединение железо – никель, как соединение типа метал – металл, является также более прочным, чем соединение магнетит – никель.

Была разработана технология катодного восстановления поверхности магнетита до железа в горячем щелочном растворе. Требуемое время процесса для данной плотности тока определялось из экспериментальной зависимости прочность сцепления – время обработки. Никелевое покрытие наносилось на свежевосстановленную поверхность из двух электролитов: электролита затяжки поверхности и сернокислого электролита никелирования. Принцип измерения прочности сцепления покрытия основывался на методе Олларда.

Симплекс - планированием эксперимента была решена задача оптимизации прочности сцепления магнетита с никелевым покрытием. Процесс исследования разбивали на отдельные этапы. После каждого этапа получали новую информацию, позволяющую изменять стратегию исследования. Выбор нулевых уровней и интервалов варьирования производился на основе накопленного опыта «общения» с объектом оптимизации. На основе полученных данных оптимизации были выбраны значимые факторы: температура (t), °С, плотность тока (i), А/дм^2, время катодного восстановления магнетита (τ), мин, отклики: прочность сцепления поверхности магнетита с никелевым покрытием (Р), кгс/см^2; нулевые уровни, интервалы варьирования.

Таким образом, при трех варьируемых параметрах за девять опытов достигнут оптимальный результат Р = 72,1 кгс/см^2, при условиях: i = 1,5А/дм^2 , τ = 19 мин, t = 99°С. Это в 50 раз превышает максимальную прочность контакта магнетит – никелевое покрытие при осаждении никеля непосредственно на оксид железа.

ИЗУЧЕНИЕ ЧАСТОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ

Мукаева В.Р., Парфенов Е.В., Невьянцева Р.Р.

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

Электролитно-плазменное полирование (ЭПП) – высокоэффективный технологический процесс, который осуществляется в экологически чистых растворах электролита. ЭПП применяется для обработки нержавеющих, низкоуглеродистых сталей, жаропрочных и титановых сплавов. Для осуществления ЭПП обрабатываемая деталь подключается в качестве анода, который по площади значительно меньше катода, и к ней прикладывается напряжение 200…400 В. У поверхности детали образуется характерная для ЭПП парогазовая оболочка (ПГО), в которой появляются микроразряды, и механизм обработки заключается не только в электрохимическом растворении металла, но также включает и другие явления. На ПГО происходит основное падение напряжения в цепи, поэтому ее свойства определяют нелинейные участки вольт-амперной характеристики процесса. Взаимодействие ПГО с обрабатываемой поверхностью приводит к протеканию плазмохимических реакций, электроэрозионному разрушению микронеровностей, гидродинамическим и кавитационным воздействиям, поэтому механизм ЭПП все еще недостаточно изучен. Одним из путей получения информации является исследование частотных характеристик (ЧХ) процесса методом гармонического анализа.

Проведены экспериментальные исследования процесса ЭПП стали 20Х13 с варьируемыми факторами температуры T в диапазоне от 70 до 90 °С и напряжения от 250 до 350 В. Исследование ЧХ проводилось в режиме малого сигнала: на электроды подавалась сумма напряжений технологического источника постоянного напряжения в указанном диапазоне и источника однополярных прямоугольных импульсов с амплитудой 50 В. Воздействие импульсами переменной частоты f_k в диапазоне от 20 до 2000 Гц проводилось циклически с периодом 10 с. Частота изменялась ступенчато с шагом частот $f_k = 1{,}6f_{k\text{-}1}$. В ходе обработки осуществлялась поточная двухканальная регистрация мгновенных значений тока и напряжения с частотой выборки каждого канала 40 кГц и температуры с периодом 0,3 с. Амплитудно-частотная характеристика представлена удельной проводимостью G, а фазо-частотная – сдвигом фаз φ между током и напряжением. Расчет ЧХ проводился двумя методами: с помощью фильтрования исходного сигнала с использованием ряда полосовых КИХ фильтров с окном Кайзера и с помощью быстрого преобразования Фурье. Обе независимые оценки совпали в пределах погрешности измерений. Определены оценки ЧХ в диапазоне частот 250…2000 Гц. В области более низких частот 20…155 Гц полученный сигнал сильно зашумлён из-за колебаний кипящей ПГО. Проводимость G главным образом определяется состоянием ПГО и увеличивается с ростом частоты. По фазе ток опережает напряжение и сдвиг фаз уменьшается по модулю с ростом частоты. Установлена зависимость оценок ЧХ от технологических параметров, таких как напряжение и температура. Полученные оценки ЧХ могут быть использованы для описания явлений в электролизере в ходе процесса ЭПП, например, на основе эквивалентных схем замещения.

Показано, что при температуре электролита 70…80 °С импульсы частотой 431 Гц вызывают резонансный отклик системы ЭПП, что может использоваться для повышения эффективности обработки. Разработка эквивалентных схем замещения может быть использована для проектирования управляемых источников питания в составе автоматизированных технологических установок для ЭПП.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ МЕТАЛЛА ПРИ ХИМИЧЕСКОМ АФФИНАЖЕ ЗОЛОТА

Невский О.И., ***Донцов М.Г.***

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

Технология химического аффинажа золота из отходов ювелирного производства состоит из ряда операций, каждая из которых является значимой с точки зрения потерь драгоценного металла, которые обычно составляет 0,4-0,8%.

Учитывая котировки золота, очевидно, что даже незначительное снижение потерь приведёт к существенной экономии денежных средств. Так, на ювелирном предприятии среднего бизнеса на аффинажном участке получают порядка 30-50кг чистого золота в месяц. Уменьшение уровня потерь на 0,1% позволяет увеличить годовой доход предприятия на сотни тысяч рублей, а в пересчете на изделия эта сумма возрастает в разы.

Не смотря на то, что технологии аффинажа золота используют многие десятилетия, существует ряд неизученных явлений, прямо влияющих на потери металла.

1. После растворения золотосодержащих отходов шлифовального производства по завершению фильтрации суспензии, в осадке, состоящем из шлифмассы, хлорида серебра и жидкой фазы-хлорида золота, часто наблюдается образование частиц металлического золота.

2. При осаждении золота из золотосодержащего фильтрата сульфитным восстановителем, возможно растворение тонкодисперсного порошка золота в восстановительной среде. Последующее извлечение золота из отработанного раствора происходит не в полном объеме.

Перечисленные выше явления имеют, по-видимому, электрохимическую природу, являясь следствием поведения окислительно - восстановительных систем на границе раздела фаз в различных условиях. Из практики известно, что влияние оказывают степень разбавления растворов на различных технологических стадиях, температура и интенсивность перемешивания реакционной смеси, качество реагента – восстановителя, и т.д.

Объединяет их одно – не изученность указанных явлений, отсутствие их объяснений а, следовательно, невозможность иметь регламентированные технологические решения по их устранению. Практически всё зависит от оператора, его знаний и интуиции.

Таким образом, практика аффинажа позволяет сформировать конкретные задачи для теоритической электрохимии, решение которых позволит дать научное обоснование технологическим операциям, направленных на снижение потерь этого драгоценного металла.

МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХАРАКТЕРЕ РАЗРЯДА В ПРОЦЕССЕ МИКРОПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Нечаев Г.Г.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.,
Саратов, Россия, nechaevgg@rambler.ru

Согласно теории плазменных процессов плазма положительного столба при давлениях порядка сотен Тор становится термодинамически равновесной (термической), то есть температура газа и температура электронов становятся равными. Давление в плазменном образовании при МДО равно атмосферному плюс высота столба электролита. Следовательно, плазму микродугового разряда можно считать термической.

Скорости процессов диссоциации, ионизации, установление максвелловского распределения частиц по скоростям и выравнивание электронной и ионной температур велики по сравнению со скоростями изменения состояния вещества в канале электрического разряда, что позволяет считать плазму в канале равновесной.

Степень ионизации в канале электрического разряда в воде, когда образуется водородно-кислородная плазма разряда невелика, но благодаря большой плотности концентрация заряженных частиц достигает 10^{18} — 10^{19} · см $^{-3}$.

В случае микродугового оксидирования в составе кислородно-водородной плазмы оказываются ионы компонентов электролита.

Плазменное образование возникает в результате электрического пробоя и находится во внешнем электрическом поле. Под действием электрического поля ионы и электроны перемещаются к соответствующим электродам.

Отрицательные ионы и электроны бомбардируют металлический анод разогревая его, вызывая его плавление и частичное испарение, отрицательные ионы при этом вступают в химические реакции с металлом анода, образуя химические соединения. Таким образом, явления на поверхности металлического анода в области контакта с плазмой микроразряда ни что иное как электрохимические реакции.

При рассмотрении задачи развития микродугового разряда необходимо помнить, что разряд возникает и развивается в поре покрытия. Возникнув в придонной области поры паровой пузырь пробивается электрическим разрядом и вследствие разогрева начинает расширяться. При этом жидкий катод перемещается вдоль стенок поры в сторону устья поры. При выходе за пределы поры пузырь расширяется, поверхность жидкого катода остывает, эмиссия электронов с его поверхности прекращается и разряд гаснет. Такая модель развития микродугового разряда позволяет определить граничные условия: поверхность катода перемещается вдоль стенки поры, а после выхода пароплазменного образования за пределы поры граница полусферического пузыря перемещается по поверхности покрытия.

Скорость перемещения катода будет зависть при всех прочих условиях от длины поры, то есть от толщины покрытия. При достижении определенной толщины скорость перемещения границы оказывается столь высока, что пузырь после выхода за пределы поры расширяется очень быстро и отрывается от поверхности покрытия. Продукты плазмохимических реакций, оказавшиеся внутри пузыря, конденсируются и после схлопывания пузыря выпадают на дно ванны в виде шлама. При этом канал разряда оказывается незаполненым и следующий пробой возникает в этом же месте.

Предлагаемый подход к рассмотрению плазменных образований позволяет получить ответы и на вопросы о том когда и почему процесс МДО прекращается или переходит в другое качество.

EFFECT OF HEATING RATE ON PRECIPITATION OF PEAK-AGED Al-Li (8091) ALLOY

Novitovic O.[1], Novitovic A.[2], Ivković N.[3], Petrović V.[4]

[1]High Business and Technical School, Uzice, Serbia
[2]"EkoSolar" Company, Belgrade, Serbia
[3]High Business and Technical School, Uzice, Serbia
[4]Department of Public Health Ćuprija

The most relevant publications accounting for the weldability of commercial and near commercial Al-Li-X alloys are reviewed. Alloys referenced herein are the Soviet alloy 01420, the early developed 2020 as well as 8090, 2090, 2091, and the newly developed Weldalite 049 family (2094, 2095, 2195). Aluminium-lithium alloys initially were not designed with weldability in mind with the exception of the Weldalite 049 alloys,5,10 since mechanical fastening was the primary joining process in aerospace applications. However, riveting is a tedious operation, unhealthy for the operator, and very slow due to the large number of bolted and riveted joints. On the other hand, welded structure gives weight savings (elimination of rivets, sealants, rubbers, and glues), less use of labour in manufacture, and reliability in performance due to uniform distribution of stresses in joint elements as compared with riveted or bolted joints.12 For these alloys to have an extended use in a wider range of applications, weldability should be studied and potentially more weldable alloy variants should be developed. The current review aims at providing a general description of the physical metallurgy of the alloys mentioned above together with issues that potentially compromise their weldability. Therefore, mechanical property degradation in both the weld region and heat a Vected zone (HAZ) is addressed along with weld porosity, solidi®cation cracking susceptibility, and liquation cracking susceptibility. Resistance to corrosion coupled with alloy composition and heat treatment is also reviewed.

The objective of this paper was to study the precipitation mechanism of Al-Li alloy (8091) at strengthening maximum (peak hardness) performing quantitative microstructural analysis. Also, the identification of precipitates was one of the aims of this paper.

Al-Li alloy (8091) with chemical composition 2.40 Cu, 2.0 Mg, 0.70 Zr, 1.15 Li (mass %) was solution treated at 540ºC for 30 min, water-quenched and continuously heated in oil at different heating rates (0.05^{o}C and 0.1^{o}C/min), from room temperature to 190ºC. By previous experiments [6] it was well documented that by aging of the supersaturated Al-Li (8091) solid solution the maximum value of hardness (peak hardness) was achieved at this temperature. Reaching 190°C at pre-determined continuous heating samples were water-quenched then cooled in liquid nitrogen in order in to prevent natural aging.

Particles precipitated during heating to 190°C at rates of 0.05 and 0.1^{o}C/min were identified and their quantitative parameters (size, shape, density, distribution etc.) defined. Transmission electron microscopy (TEM) and light microscopy in bright and polarized light were used for examination of microstructure and qualitative and quantitative analysis of samples subjected to above described heat treatment.

Vickers hardness with load of 10 kgf was applied to measure hardness of heat treated samples.

Quantitative microstructural analysis was carried out on semi-automatic device for picture analysis with automatic data processing, using microphotographs produced by light and TEM. Structural parameters which best define processes and features were measured. They are primarily the parameters which characterize precipitated particles, i.e. the particle size, the volume fraction and the numerical density, as well as the distance between the particles.

At the same time, through the shape factor, the precipitation shape was defined on the basis of the following expression:

$$F_L = \frac{4\pi A}{L} \qquad (1)$$

where: A – surface of particle section, L – interparticle distance in chain of particles , F_L –shape factor of particles [6].

For measurement of microstructural parameters, linear and the method of surface measurement, or even both, were simultaneously used depending on the shape and size of particles. The priority is given to the method of surface measurement due to the shape of particles and a great number of obtained data [7].

Empirical equation for calculation of ultimate free path (distance between particles) is given by the equation:

$$\lambda = \frac{1 - Vv}{P_L} \qquad (2)$$

where: λ – average free path between the precipitated particles (nm), obtained by linear method of measurement, V_V – volume fraction of the precipitation particles in %, linear and surface methods of measurement, P_L – number of cut particles per length unit of the particle, linear and surface methods of measurement.

Using the method of surface measurement, the following parameters are defined: A-surface section of maximum diameter of precipitate, μm^2; l_1- length of the lath-shaped particle, nm; l_2- width of the lath-shaped particle, nm; d_1- longer diameter of spherical particle, nm; d_2- shorter diameter of spherical particle, nm; F_L- factor of particle perimeter which for circle and ellipse equals 1.

On the basis of quantitative measurement the following characteristics are calculated: N_A- numerical density (particle number per surface unit); V_V- volume fraction of particles, %.

TEM micrograph illustrating strengthening phases such as δ’ and β’ (metastable Al_3Zr phase) precipitates in the Al-rich matrix is shown in Fig. 1 (a, b).

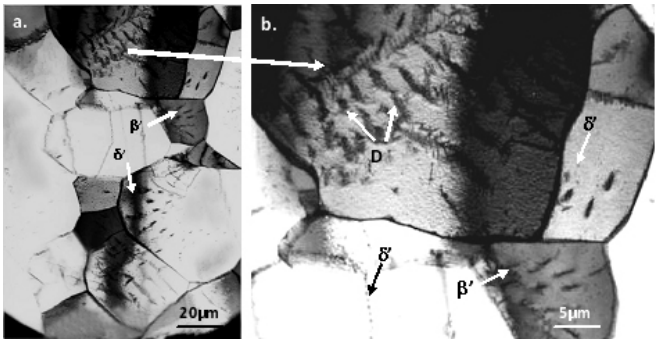


Fig. 1. TEM micrograph. Microstructure during continuous heating rate of 0.05°C/min to 190°C.

Very fine particles of δ’ phase can be more clearly seen in Fig. 1b which is an enlarged detail of Fig. 1a. Arrays of dislocations (D) represent preferential sites for formation of precipitates of S phase. TEM micrographs of samples continuously heated at rates of 0.05 and 0.1°C/min is shown in Fig. 2 (a, b).

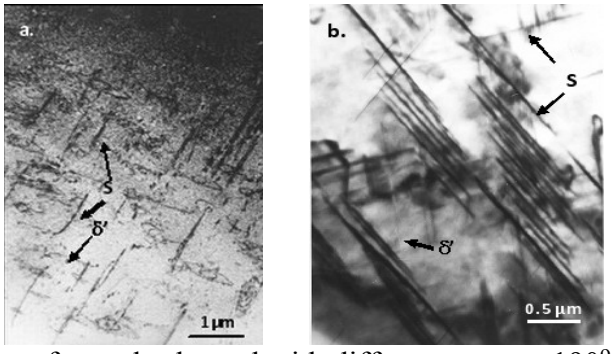


Fig. 2. TEM micrographs of samples heated with different rates to 190°C; a. 0.05°C/min and b. 0.1°C/min.

Fine δ’ particles together with lath-shaped S particles may be seen in the matrix of both samples. Also, dislocation loops of various diameters are present in Al-matrix (Fig. 2a).

Classification and physical metallurgy of Al-Li-X alloys.

Lithium-bearing aluminium alloys constitute a group of high performance wrought aluminium alloys intended for use principally in aircraft and aerospace structures. Reduced density and increased elastic modulus coupled with very good cryogenic toughness and ductility make Li-bearing aluminium alloys an attractive alternative relative to more con-ventional precipitation hardenable aluminium alloys (e.g. 2024, 2014, 2219, 6061, and 7075).

The properties and performance of Al–Li alloys are sensitive to microstructural features such as (i) size and morphology of the grains, (ii) precipitation of various phases at grain boundary or intragranular precipitates (iii) characteristics of the precipitate free zone (PFZ) and (iv) texture. All Al–Li based alloys are wrought alloys and only those processed through the ingot metallurgy route are considered here because of their industrial importance. Wrought alloys generally follow the process sequence: ingot casting, homogenisation, hot and cold working, solution treatment (with or without natural aging or prestretch) and artificial aging. It will be seen that the final microstructure and texture critically depend on one or more of these process steps.

Precipitation in Al-Li (8091) alloy was studied during heating (0.05 and 0.1^{o}C/min) from room temperature to peak hardness (190°C). Size, shape, density, distribution and other characteristics of precipitates were determined applying the method of quantitative metallographic analysis.

- Precipitate identification performed by transmission electron microscopy (TEM) revealed the presence of strengthening phases formed during heating to 190ºC: δ’ (Al_3Li), S (Al_2CuMg), and β’ (Al_3Zr).
- Very fine δ’ particles rather elliptic than less spherical in shape together with lath-shaped S phase may be seen in samples heated with both heating rates. Also, dislocation loops of various diameters are present in Al-matrix.
- The size of δ’ particles is approximately 26% larger during the faster cooling rate.
- With the lower heating rate higher hardness was obtained than in the case when the higher heating rate was applied. Higher values of hardness may be ascribed to the smaller size of δ' particles and their homogeneous and dense distribution in the Al-matrix

References:

1. E.A. Starke Jr., F.S. Lin // Met. Trans. A. 13A. 1982. P. 2259.
2 P.J. Gregson, H.M. Flower // Acta Met. 1985. V. 33. P. 527.
3. N. Eswara Prasad, A.A. Gokhale, P. Rama Rao // Sadhana 2003. V. 28. P. 209.
4. S. Ceresara, A. Giarda, A. Sanchez // Phil. Mag. 1977. V. 35. P. 97.
5. P.J. Gregson, H.M. Flower, C.N.J. Tite, A.K. Mukhopadhya // Mat. Sci. Techn. 1986. V. 2. P. 349.
6 O. Novitović, B. Jordović, M. Rogulic // Aluminijum. 1991. V. 67. № 1. P 11.
7 S.A. Saltykov, Stereometričeskaja metalografija. – Moskva: Metallurgia, 1970.
8. O.Novitovic, Precipitation process in the alloy system Al-Li-Cu-Mg-Zn, Doctoral dissertation, TMF University of Belgrade. 1994.
9. R. Grimes, A. Cornish, W. Miller, M.A. Reynolds // Met. Mat. June. 1985. P. 357.
10. E. Prasad, A. Gokhale R. Rao, Mechanical behaviour of aluminium–lithium alloys, Sadhana-academy Proceedings in Engineering Sciences, 2003.
11. A. Kostrivas, J. C. Lippold, // International Materials Reviews. 1999. V. 44. P. 217.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА С СУПЕРИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Нуралыев Б., Арбузников В.В., Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, bayram17@mail.ru

Развитие ионики твердого тела связано с синтезом и исследованием свойств материалов, обладающих суперионной проводимостью ($\sigma > 10^{-3}$ См см$^{-1}$ при T = 300 K). Такие материалы незаменимы при создании твердотельных топливных элементов, газовых и жидкостных сенсоров, миниатюрных аккумуляторов и др. Их поиск ведется среди различных веществ, которые обладают либо высокой степенью дефектности из-за разупорядочения одной из кристаллических подрешеток, либо особенностями структуры, связанными с наличием каналов ионной проводимости, облегчающими миграцию ионов. Ко второй группе материалов относятся слоистые алюмосиликаты, в частности, монтмориллонит (ММ), в котором положительные зарядокомпенсирующие ионы могут перемещаться в 2D межслоевом пространстве.

ММ весьма «эластичен» с точки зрения изменения его межслоевого расстояния. Существенной раздвижки слоев можно добиться при интеркаляции полигидроксокомплексов металлов. Наиболее хорошо этот процесс изучен для алюминия, продуктами гидролиза которого являются, в частности, ионы $[A1_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (так называемые ионы Кеггина). Их внедрение в межслоевое пространство вызывает увеличение базального расстояния d_{001} до 30-40%. Последущий обжиг приводит к образованию кластероподобных образований – Al_2O_3-пилларов, которые создают периодическую столбчатую систему, сшивая силикатные слои и, в то же время, сохраняя их большую раздвижку. Предположительно дополнительное насыщение межслоевых нанополостей пилларированного ММ ионами щелочных металлов может существенно увеличить его электропроводность.

Цель данной работы – синтез материала с суперионной проводимостью на основе Al_2O_3 - пилларированного монтмориллонита, обогащенного ионами легких щелочных металлов.

Исследование электропроводности проводилось в интервале температур 25-550єС в диапазоне частот от 25Гц до 1 МГц с помощью измерителя иммитанса МНИПИ Е7-20, подключенного к платиновым электродам. Измерения проводились в автоматическом режиме с использованием оригинального программного обеспечения. Таблетки диаметром 12 мм, толщиной 1,5 мм формовались на прессе давлением 0,2 ГПа. Поверхность таблеток покрывалась двойным слоем серебряной токопроводящей пастой.

Электропроводность Al_2O_3-пилларного монтмориллонита, допированного ионами натрия, оказалась существенно выше, чем у исходного монтмориллонита и его обогащенной ионами Na^+ формы, и достигает рекордных значений, обнаруженных ранее для поли- и монокристаллических образцов β-Al_2O_3 и β″-Al_2O_3. Область температур для эксплуатации суперионных свойств полученного материала, по-видимому, ограничена термической устойчивостью пилларной структуры.

Работа поддержана грантом РФФИ 13-03-00673.

ФОРМИРОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ ПРИ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ СТАЛИ

***Паркаева Ю. В.*, Кусманов С. А., Наумов А. Р.**

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

Процесс электролитно-плазменной нитроцементации сопровождается насыщением поверхности обрабатываемых деталей азотом и углеродом с последующим изменением фазового состава, структуры материала, а также поверхностных свойств. Целью данной работы является изучение влияния состава электролита (карбамид и хлорид аммония) и условий обработки на характеристики диффузионных слоев при анодной электролитно-плазменной нитроцементации стали.

Обработке подвергались шестигранные образцы из стали 20 высотой 15 мм и размером грани 4 мм. В качестве электролита использовались водные растворы хлорида аммония (5...15 % масс.) и карбамида (5...20 % масс.). Температура нагрева образцов варьировалась от 650 до 950 °С, время обработки – от 2 до 10 минут.

Выявлена структура модифицированного слоя стали после ее анодной нитроцементации, которая содержит пористый оксидный слой, наружный нитроцементованный слой и внутренний диффузионный слой с повышенной концентрацией углерода. Максимальная концентрация азота (1,97 % масс.) была обнаружена под оксидным слоем с помощью EDX-анализа после обработки при 850 °С в течение 5 мин в электролите, содержащем 15 % карбамида и 10 % хлорида аммония. Диффузия углерода подтверждается увеличением количества перлита по данным металлографического анализа

Предложено описание механизма выделения азота и углерода из раствора карбамида, включающий термическое разложение и гидролиз карбамида с образованием изоциановой кислоты, ее окислением с образованием аммиака, атомарного азота и монооксида углерода:

$$CO(NH_2)_2 \rightarrow NH_3 + HNCO \quad (1)$$

$$HNCO + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2 \quad (2)$$

$$2HCNO + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + CO + 2N\ (Fe\gamma\ (N)) \quad (3)$$

Адсорбция аммиака и монооксида углерода на поверхности стали и их диссоциация обеспечивают появление атомов азота и углерода, диффундирующих в металл:

$$2CO \leftrightarrows CO_2 + C\ (Fe\gamma\ (C)) \quad (4)$$

Установлено, что увеличение концентрации хлорида аммония приводит к снижению толщины оксидного слоя, небольшому росту толщины наружного нитроцементованного слоя и заметному росту толщины внутреннего диффузионного слоя. Повышение концентрации карбамида обеспечивает увеличение толщины всех слоев. Повышение температуры обработки способствует росту толщины оксидного слоя и увеличению суммарной толщины модифицированного слоя, однако толщина наружного нитроцементованного слоя снижается. При увеличении продолжительности обработки все диффузионные слои растут по параболическому закону, что позволяет считать концентрации азота и углерода на поверхности постоянными.

Предложен состав электролита (10 % хлорида аммония, 10...15 % карбамида) и режимы нитроцементации (950 °С, 10 мин) малоуглеродистых сталей, позволяющие формировать упрочненные слои толщиной до 0,2 мм с микротвердостью до 740 HV с увеличением предела прочности материала без ухудшения его ударной вязкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 7.4120.2011*).*

УСКОРЕННЫЕ КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ В ИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

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

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

За последние годы значительно возрос интерес к использованию различных неразрушающих методов контроля коррозии для мониторинга оборудования во время эксплуатации. В частности, с этой целью широко используется метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Интерпретация данных ЭИС сводится к моделированию эквивалентных электрических цепей, характеризующих физико-химическую модель процесса, протекающего на границе раздела фаз электрод/электролит.

Данная работа посвящена установлению закономерностей коррозионного поведения алюминиевой фольги с естественной оксидной пленкой в ионных жидкостях - солях 1-*н*-бутил-3- метилимидазолия с различными анионами.

В качестве объектов исследования выбраны алюминиевая фольга марки А99 (Россия, толщина 100 μm, чистота 99.99 %) с естественной оксидной пленкой и естественно аэрированные ионные жидкости соли 1-*н*-бутил-3-метилимидазолия с анионами (X) – гексафторфосфат (PF_6^-), трифторметансульфонат (OTf^-), бис(трифторметилсульфонил)имид ($N(Tf)_2^-$) и хлорид (Cl^-) (Merk, Германия, содержание основного вещества >98%).

Коррозионные испытания алюминиевой фольги проводили при 85°C с периодическими измерениями импеданса системы $Al|Al_2O_3|BMImX$ при помощи анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A (Solarton analytical, Великобритания) при напряжении на ячейке 10 мВ в диапазоне частот – $10^{-1} \div 10^5$ Hz, программное обеспечение для обработки результатов измерений ZView и ZPlot. Морфологию поверхности исследуемых образцов фольги оценивали на основании АСМ изображений, полученных при помощи атомно-силового микроскопа Nova SPM Solver P47H-PRO.

Анализ диаграмм Боде показывает, что в исходном состоянии система $Al|Al_2O_3|BMImX$ описывается моделью Young–Goehr, эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) включает сопротивление электролита R_e и звено из параллельно соединенных сопротивления естественного оксидного слоя R_f и неидеальной емкости (C_Y). При выдержке образцов при температуре 85°C наблюдается изменение ЭЭС от исходного состояния, что обусловлено началом и последующим развитием коррозионного процесса. В этом случае ЭЭС помимо R_f и C_Y, включает дополнительное звено из параллельно расположенных R_{pit} и C_{pit} – сопротивления и емкости питтингов.

На основании анализа динамики изменения параметров ЭЭС и данных атомно-силовой микроскопии, установлено, что процесс коррозии протекает по механизму питтингообразования, причем в зависимости от природы аниона ИЖ возможны как пассивация, так и активация питтингов. По коррозионной активности исследуемые ионные жидкости располагаются в ряд: $BMImCl >> BMImOTf > BMImN(Tf)_2 \geq BMImPF_6$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-03-31442-мол_а, № 13-08-00521.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА ИЗ БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ ПУТЕМ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

Рахадилов Б.К.*, *Скаков М.К.

Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, bor1988@mail.ru

Модифицирование высокоэнергетическим воздействием является эффективным средством повышения физико-механических и эксплуатационных свойств поверхности режущих инструментов из быстрорежущих сталей [1]. Среди многообразия существующих методов наиболее перспективным является электролитно-плазменный метод модификации поверхности.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы является исследование изменения структуры и свойств поверхностного слоя быстрорежущей стали Р6М5 при электролитно-плазменной обработке.

Электролитно-плазменную обработку осуществляли в электролите из карбамидо-натриевого водного раствора, содержащего 20% карбамида, 10% карбоната натрия с активным катодом [2]. При этом поверхность стали насыщали азотом при температуре 550ºС в течении 3, 5 и 7 мин. Микроструктуру и морфологию поверхности изучали на оптическом микроскопе «ALTAMI-MET-1M» и растровом электронном микроскопе JSM-6390LV. Микротвердость поверхностных слоев образцов до и после обработки измеряли методом вдавливания алмазного индентора на приборе ПМТ-3М при нагрузке 100 г и выдержке под нагрузкой 10 с. Трибологические испытания проводились на высокотемпературном трибометре THT-S-BE-0000 по схеме шар – диск. В качестве контртела использовался шарик диаметром 6,0 мм, из Al_2O_3. Испытания проводились на воздухе (температура окружающей среды 30°С, атмосферное давление 25,4 атм., влажность 44,0%) при нагрузке 1 Н и линейной скорости 2 см/с, радиусом кривизны износа 5 мм, путь трения составлял 31,4 м.

В работе установлено, что электролитно-плазменное азотирование быстрорежущей стали Р6М5 вызывает качественные и количественные изменения микроструктуры матрицы и карбидной составляющей. Показано, что после электролитно-плазменного азотирования на поверхности стали Р6М5 формируется модифицированный слой толщиной 20-40 мкм с повышенной микротвердостью 9000-12200 МПа. Определено, что после азотирования коэффициент трения поверхности образца стали снижается с 0,90 до 0,65. При этом выявлено, что интенсивность износа азотированного образца уменьшается до 5 раз по сравнению с исходным, что указывает на значительное повышение износостойкости поверхностного слоя стали Р6М5.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность и целесообразность применения электролитно-плазменной обработки для повышения работоспособности режущих инструментов, работающих в условиях трения и изнашивания.

Литература.

1. Skakov M.K., Rakhadilov B.K. // Key Eng. Materials. 2013. Vol. 531-532. P. 627.
2. Патент на полезную модель Республики Казахстан: МПК6 С21Д 1/44 / Скаков М.К., Рахадилов Б.К. // № 912 / Заявл. 10.05.2012; Опубл. 15.02.2013, Бюл. № 2.

ВОЗМОЖНОСТИ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ТРЕХСТАДИЙНОМ ТРАВЛЕНИИ РЕКРИСТАЛЛИЗОВАННОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ

***РыбинС.В.*[1], *Крысова Е.Л.*[1], *Фофанов С.А.*[1], *Гришина Е.П.*[2, 3]**

[1]ОАО «Элеконд», Сарапул, Россия
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
[3]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Емкость алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК) емкость прямо пропорциональна площади поверхности его обкладок: площади электрода на границе Al-Al_2O_3 и площади соприкосновения Al_2O_3 с рабочим электролитом, являющимся катодом. В данной работе изучено влияние различных факторов (состава электролита, режима травления и др.) на величину удельной емкости Суд, получаемой после анодной обработки фольги по методу туннельного травления в горячих солянокислых растворах в три стадии. На первых двух стадиях электрохимического травления происходит образование системы туннелей высокой плотности, на третьей стадии туннели расширяются до требуемого диаметра, что позволяет получать анодную фольгу с высокоразвитой структурой поверхности и диаметром туннелей от 100 нм до нескольких микрон.

В качестве объектов исследования была использована исходная алюминиевая фольга SG-S, производства TOYO ALUMINIYM (Япония) толщиной 110 мкм, предназначенная для изготовления высоковольтных анодов АОЭК. В соответствии с сертификатом, данная фольга чистотой 99.99% содержит в качестве примесей Si - 0.0025 мас. %, Fe – 0.0018 мас. %, Cu – 0.006 мас. %. Рекристаллизационный отжиг проведен на фирме-изготовителе с гарантированной долей кубической текстуры >90%. Установлено, что среднее значение толщины оксида на исходной фольге, измеренное емкостным методом, составляет 34Å; фольга пригодна к образованию туннелей в две стадии, о чем свидетельствуют два максимума тока на хроноамперограммах, полученных в заданных условиях. Тестовое электрохимическое травление было проведено в HCl с добавлением ингибирующих ($AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$) и окисляющих ($KClO_4$) компонентов. Изучено влияние температуры и плотности тока на кинетику электрохимического травления алюминиевой фольги в данных электролитах и диаметр получаемых туннелей. Подобраны оптимальные составы и режимы для трехстадийного травления фольги SG-S.

Выявлено, что:

- во всех исследуемых электролитах можно получить туннельную структуру травления;
- в электролите HCl+$AlCl_3$ формируются преимущественно сквозные туннели с диаметром от 1 до 10 мкм;
- в электролите HCl+SO_4^{2-} формируются туннели с регулируемой глубиной, зависящей от температуры и концентрации сульфат-ионов, и диаметром от 100 нм до 1 мкм;
- для стадии расширения туннелей (3-я стадия) решающим является применение более низких плотностей тока (в разы по отношению к стадиям образование и роста туннелей), а также максимальной концентрации ионов Al^{3+} для снижения эффекта растравливания.

Установлено, что наилучший результат трехстадийного травления (высокие значения удельной емкости, хорошие механические характеристики фольги) дает схема, по которой первая стадия (образование туннелей) происходит в растворе HCl+SO_4^{2-}+окислитель, вторая стадия (образование туннелей) - в растворе HCl+SO_4^{2-}, третья стадия (расширение туннелей) - в растворе HCl+$AlCl_3$.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Савушкина С.В.[1,3]***, Борисов А.М.***[1,2]***, Набатчиков С.В.***[1]***, Виноградов А.В.***[1]***, Полянский М.Н.***[3]

[1]«МАТИ – Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского», Москва, Россия
[2]Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[3]Государственный научный центр Российской Федерации - Федеральное государственное унитарное предприятие «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша», Москва, Россия
tompve-2005@yandex.ru

Одним из перспективных методов получения оксидных покрытий является метод микродугового оксидирования (МДО), поскольку он позволяет формировать керамикоподобные оксидные покрытия с широким комплексом свойств, такими, как износостойкость, коррозионностойкость, теплостойкость [1]. Исследования теплофизических характеристик получаемых методом МДО диоксид циркониевых покрытий на циркониевых сплавах показали, что они обладают коэффициентами теплопроводности 0,15 ÷ 0,45 Вт/м·К [2], что делает их перспективными для применения в качестве теплозащитных слоев.

Работа посвящена формированию и исследованию МДО диоксид циркониевых теплозащитных покрытий на подложках из меди и стали. МДО проводили в водном растворе гипофосфита натрия 5 г/л и жидкого стекла 9 г/л оксидированием исходного циркониевого покрытия толщиной 300 мкм в анодно-катодном режиме при отношении катодного тока к анодному 0.33 и средней плотности тока 22 А/дм^2. Для получения пористых покрытий с низким коэффициентами теплопроводностей использовали режим наложения базовых и вспомогательных импульсов напряжения.

Полученные покрытия обладают структурой Zr-ZrO_2. Толщины оксидных покрытий составляли 120÷150 мкм. Их структура состоит из 3-х слоев: верхнего с примесями элементов, входящих в состав электролита, основного диоксид циркониевого и плотного тонкого барьерного на границе с цирконием. Диоксид циркониевые слои состоят из эллипсообразных кристаллитов размером ~ 400 нм. Такая структура может способствовать значительному уменьшению коэффициента теплопроводности покрытий в связи с большим количеством границ и мелких пор. Общая пористость покрытий составляет ~20%.

Проведенные тепловые испытания показали, что полученные покрытия Zr-ZrO_2 могут использоваться как ТЗП при длительных однократных тепловых нагрузках, а при стабилизации высокотемпературных фаз и получения связующего слоя на границе Zr-подложка, и при многократных термоциклических нагрузках.

Литература

1. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. / Под общей ред. И.В. Суминова. В 2-х томах. Т.2. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
2. А.М. Борисов А.М., Востриков В.Г., Савушкина С.В. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. №4. С. 76.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, государственный контракт № 14.513.11.0034.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛУПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ПОКРЫТИЙ

***Саргисян С.А.*[1], *Маргарян К.С.*[2]**

Государственный инженерный университет Армении, Ереван, Армения
Ереванский Государственный медицинский университет им. М. Гераци, Ереван, Армения
artsar@web.am

Синтез органических, координационных и полимерных соединений со свойствами проводников, привлекает в настоящее время большое внимание. Это обусловлено тем обстоятельством, что полупроводящие материалы используются в таких областях, как электроника, энергетика, медицина и т.д.

Нами электрохимическим методом синтезированы полипиррол (ПП) и полиэтинилтетразол (ПЭТ). Электросинтез более предпочтителен, поскольку в ходе процесса полимер допируется, открывается возможность влияния на морфологию пленок, за счет варьирование условий электросинтеза, отсутствуют сложности с удалением катализаторов после завершения химического синтеза.

Пленки ПП получали на подложках из Pt, Au, Pd, Rh, Ti, Ta, Ni, Fe, Co а также на стеклоуглероде (СУ-20) анодным окислением 0,2-0,5 *М* пиррола в водных растворах содержащих 0,12 *М* $(C_2H_5)_4NBF_4$ в потенциостатическом режиме при E=0,5-0,8 *В* или гальваностатически при плотности тока 5-30 мА/см.

Полипиррольные пленки нерастворимы в обычных органических растворителях, устойчивы на воздухе и обладают хорошей адгезией.

На кинетику образования ПП покрытий на различных подложках влияют стабильность материала в условиях электросинтеза и свойства промежуточных слоев на границе металл – ПП.

Нами исследована электрополимеризация С-этинилтетразола (ЭТ), который имеет два электрохимически активных центра (ацетиленовый и иминный N-H). Полимеризация по ацетиленовой связи при прямом электрохимическом инициировании в безводных органических растворителях (диметилформамид, ацетонитрил) в присутствии перхлоратов щелочных металлов и перхлоратов четвертичных солей аммония на платиновых и стеклоуглеродных (СУ-12, СУ-20) катодах, по-видимому, протекает по анионному механизму, исхода из того, что полимер образуется только в катодном пространстве, которое окрашивается в темно-красный цвет, характерный для растворов карбанионов. Кроме того, полимеризацию подавляют протонодонорные добавки (метанол, вода), в то время, как радикальные ингибиторы не влияют на процесс. Предполагается, что на катоде образуются анион-радикалы ЭТ, взаимодействие которых с молекулами мономера приводит к образованию анион-радикального димера, через который идет рост полимерной цепи. Электрополимеризацию проводили при плотностях тока j=10-40 мА/см^2. На платиновых катодах в некоторых случаях образуются полимерные пленки. Образующиеся полимеры этинилтетразола аморфны.

Удельная электропроводность синтезированных полимеров и пленок после допирования составляет $6\cdot10^{-2} – 10^{-5}$ См/см.

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТЫХ И НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ С КРУПНОЗЕРНИСТОЙ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРАМИ

Разяпова А.Ф., Амирханова Н.А., Саяпова В.В.
Уфимский государственный авиационный технический университет,
Уфа, Россия, vilija08@mail.ru

Скорости коррозии углеродистых и нержавеющих сталей в УМЗ состоянии выше, чем в КЗ состоянии. Выявленная закономерность обусловлена значительным количеством дефектов и наличием большей протяженности границ зерен, которые являются активными центрами коррозионных разрушений, у образцов с УМЗ структурой по сравнению с образцами с КЗ структурой [1].

В настоящее время для защиты сталей от коррозии предложено множество методов. Для пассивирования углеродистых сталей более предпочтительными считаются нитритные растворы. Для химического пассивирования легированных сталей рекомендуются концентрированные растворы азотной кислоты.

Аустенитные стали хорошо полируются в фосфорно-кислом электролите, в котором содержание воды не превышает 20%. Фосфорно-кислые растворы с добавками хромового ангидрида наиболее эффективны для полирования углеродистых и низколегированных сталей.

Электрополирование сталей является наилучшим видом электрохимического анодного травления. Этот процесс объединяет операции удаления коррозии, сглаживания поверхности и придания ей блеска, пассивирования, а также повышения прочности сцепления гальванических покрытий с обработанной поверхностью. Следует лишь учитывать, что начальная чистота обработки должна быть не ниже 7 – 8-го классов для того, чтобы, кроме получения блеска, наблюдался также эффект сглаживания поверхности.

В данной работе изучалась эффективность различных методов антикоррозионной защиты сталей. Выявлено, что наиболее эффективным способом обработки поверхности для сталей Ст3 и Ст45 с КЗ и УМЗ структурами является – электрохимическое полирование в фосфорно-серном растворе с добавкой хромового ангидрида. Для антикоррозионной защиты нержавеющей стали наиболее эффективно пассивирование в водном растворе HNO_3.

Наиболее эффективным способом обработки поверхности для сталей Ст3 и Ст45 с КЗ и УМЗ структурами является – электрохимическое полирование в электролите состава 38,5 мл H_3PO_4 + 9 мл H_2SO_4 + 6,09 г CrO_3 + 14 мл H_2O при температуре t=85^oC, времени обработки τ=30 с., напряжении U=3,4 В, плотности тока i=0,04 А/см^2. При данном виде обработки величины токов коррозии для Ст3 с КЗ и УМЗ структурами снизились в 10,22 и 10,25 раза соответственно, для Ст45 – 8,10 и 7,51 раза соответственно.

Наиболее эффективно пассивирование нержавеющей стали в растворе следующего состава 40мл HNO_3 + 60мл H_2O при температуре t=50^oC и времени обработки τ=20 мин. При данном виде обработки поверхности стали величина токов коррозии образцов с КЗ и УМЗ структурами снизилась в 6,06 и 6,15 раза соответственно.

1. Амирханова Н.А., Валиев Р.З., Разяпова А.Ф. // Вестник УГАТУ. – Уфа: УГАТУ, 2008. Т. 10. № 1. (26). С. 91.

РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

Саяпова В.В.

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

Электрохимическая размерная обработка (ЭХО) металлов и сплавов основана на анодном растворении труднообрабатываемых материалов в проточном электролите. Использование ЭХО как для предварительной, так и для финишной обработки деталей позволяет обеспечить высокую точность, а также производительность процесса. Одним из недостатков данного метода является нерешенность экологических проблем: накопление токсичных ионов в отработанном электролите и шламе.

Шламы в основном вывозятся в отвалы и накопители, что отнимает полезные площади, а также приводит к загрязнению окружающей среды. Кроме того, шламы безвозвратно уносят с собой большое количество ценных металлов: никель, хром, железо, кадмий и другие.

Шламы после электрохимической обработки металлов и сплавов, могли бы найти применение в самых различных отраслях народного хозяйства – для изготовления пигментов и красок, для облицовки электродов для сварного производства, использование титанового шлама как катализатора, для покрытия литейных форм, как наполнитель резиново-технических изделий, при варке термостойких стекол. Практическое использование шламов в качестве красителей стекол сдерживается неоднородностью их состава. Шламы после электрохимической обработки никельхромовых сплавов, содержащих большое количество легирующих компонентов, можно использовать как добавка в стекла, в частности хромсодержащий шлам позволил бы экономить дорогостоящий и дефицитный материал-хромпик.

Наиболее приемлемым в настоящее время решением проблемы утилизации шламов ЭХРО является их использование в строительной промышленности. Такой аспект утилизации и переработки шламов наиболее целесообразен, так как в отходах электрохимической обработки содержатся компоненты, которые при введении в сырьевые смеси для различных строительных материалов могут существенно улучшать их качественные характеристики [1].

Удаление ионов токсичного шестивалентного хрома их электролитов ЭХО никельхромовых сплавов также представляет экологическую проблему. Для отработанных электролитов электрохимической обработки данных сплавов рекомендуется реагентный метод с использованием Na_2SO_3 . Для замкнутой системы работы электролита необходимо использовать составные электролиты с добавкой солей бария в количестве от 0,5 до 3% в зависимости от количества хрома в сплаве.

При длительной эксплуатации растворов концентрация хрома (VI) может достигать до 3г/л. При разогревании растворов хроматы, при открытии камеры, переходят в виде аэрозолей в окружающую среду и рабочие дышат воздухом, загрязнённым парами CrO_3. Для очистки выделившихся веществ могут быть применимы различные способы, из которых наиболее распространён сорбционный.

1. Амирханова Н.А., Саяпова В.В., Смирнова Е.А., Оратовская А.А., Черняева Е.Ю. // Экология и промышленность России. 2008. №4. С. 8.

АНОМАЛИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ Co-W ПОКРЫТИЙ ИЗ БОР-ГЛЮКОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В УСЛОВИЯХ ЕГО ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОРАБОТКИ

Силкин С.А., Готеляк А.В., Данильчук В.В., Захаров А.Д.

Приднестровский государственный университет им.Т.Г. Шевченко, Тирасполь,
longamin@rambler.ru

Индуцированное соосаждение тугоплавких металлов (W, Mo) с металлами группы железа (Fe, Co, Ni) в определенных условиях позволяет получать аморфные (нанокристаллические) покрытия, обладающие уникальными магнитными, коррозионными и механическими свойствами

В данный момент в мире идет поиск наилучшего электролита для получения Co-W сплавов. Одним из вариантов является предложенный в [1] глюконатный электролит.

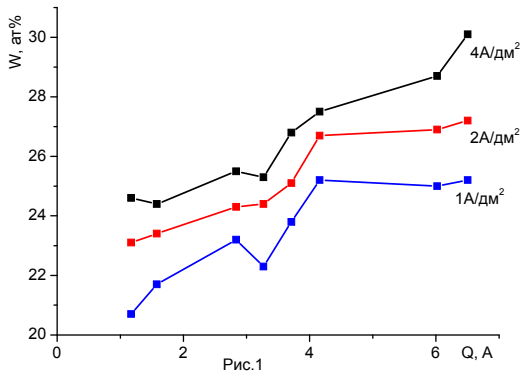


Рис.1

Однако практическое использование таких электролитов в значительной степени определяется тем, насколько их свойства сохраняются (изменяются) в процессе работы, т.е. при длительной проработке электролитов. Для измерения рассеивающей способности электролита и управления гидродинамическими условиями использовалась ячейка Хула с вращающимся цилиндрическим электродом (ВЦЭ) [2].

Электролитические покрытия осаждались на латунные цилиндрические образцы диаметром 10мм, покрытые подслоем никеля (1мкм) средней плотности тока 2А/дм^2, скоростями вращения ВЦЭ 0-570об/мин и объемной температуре раствора Т = 60 °С, в электрохимической ячейке с неразделенным анодным и катодным пространствами.

В зависимости от степени проработки электролита (до 8 А-час/л) исследовали состав электролита, состав и морфологию получаемых слоев, выход по току и микротвердость покрытий. Показано влияние гидродинамических условий и величины проработки электролита на состав и механические свойства поверхности. Из представленного на рис.1 видно, что при увеличении степени проработки концентрация вольфрама в покрытии растет, что связано с большей выработкой кобальта и изменением соотношения кобальта и вольфрама в электролите. Также видно, что при увеличении плотности тока растет концентрация вольфрама в покрытии. Показано что концентрация вольфрама в покрытии уменьшается при увеличении скорости вращения ВЦЭ. Аномальным в процессе проработки является резкое повышение скорости осаждения при определенной величине проработки. При увеличении скорости вращения ВЦЭ эта аномалия проявляется при более высоких величинах проработки, что связано с составом и физическими свойствами промежуточного комплекса, из которого идет осаждение.

Литература:

1. Weston, DP; Shipway, PH; Harris, SJ, et al. // Electrochimica Acta. V55. №20. 5695.
2. Яковец И.В. Рассеивающая (локализующая) способность электролитов в контролируемых гидродинамических условиях. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. Иваново. 2008.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА НАТРИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОДВОДНОГО ТОРЦЕВОГО РАЗРЯДА

Силкин С. В[1], Парфенюк В. И.[2]

[1]Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д. К. Беляева, Иваново, Россия, SSV-bunker@rambler.ru
[2]Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

В последние годы большой интерес вызывает низкотемпературная плазма, находящаяся в контакте с жидкостью, как с научной, так и практической точки зрения. Несмотря на то, что жидкость была введена в зону плазмы более века назад, данная область активно изучается по той причине, что плазма в жидкости более сложная, чем ее аналоги в газовой фазе. В случае использования жидкости в качестве одного из электродов происходит ее деформация и испарение, что значительно усложняет сравнение такой плазмы с газоразрядной плазмой с металлическими электродами. Разряды в контакте с жидкостями генерируют интенсивное УФ излучение, ударные волны и активные радикалы, атомарный кислород, перекись водород, которые являются эффективными агентами к большинству биологических и химических веществ. Это делает плазму в жидкости крайне пригодной для дезинфекции и стерилизации смесей.

В данной работе показано влияние подводного разряда торцевого типа с электролитическим катодом на обрабатываемый раствор сульфата натрия. В результате действия торцевого разряда, возбужденного на постоянном токе с электролитическим катодом, наблюдалось увеличение электропроводности электролита в «активном» режиме горения разряда. В «тихом» режиме изменение электропроводности не наблюдалось. Изучение влияния торцевого разряда на изменение pH раствора (электролитического катода) показало, что pH практически не меняется с изменением тока разряда в диапазоне токов 0,6-100 мА. Результаты йодометрического титрования с молибдатом аммония и без него электролита после действия торцевого разряда показали, что единственным молекулярным продуктом окисления является пероксид водорода. Это подтверждается и результатами перманганатометрии. Горение разряда с электролитическим катодом приводит к большему накоплению пероксида водорода по сравнению с горением разряда с электролитическим анодом при тех же токах разряда. Горение разряда на переменном токе также приводит к накоплению пероксида водорода в электролите. Воздействие торцевого разряда, инициированного между электролитическим катодом и графитовым анодом, приводит к уменьшению исходной концентрации сульфат ионов, при этом изменение концентрации ионов SO_4^{2-} не наблюдается при токах разряда до 65мА. По нашему мнению изменение концентрации сульфат ионов происходит вследствие совместного действия электрохимических процессов и процессов образования активных окислительных частиц в плазме.

При горении торцевого разряда происходит разрушение «активного» электрода. Возбуждения разряда между графитовым анодом и электролитическим катодом приводит к диспергированию первого. Скорость анодного диспергирования составляет 0.02 и 0.6 мг/мин в «тихом» и «активном» режимах соответственно. При этом в раствор попадают диспергированные частицы от 40 нм до 300 мкм. Возбуждение разряда между графитовым катодом и электролитическим анодом, а также при его возбуждении на переменном токе скорость разрушения графитового электрода составляет 0.001-0.0015 мг/мин. При этом диспергированные частицы углерода не наблюдаются в растворе. Можно констатировать, что анодное диспергирование происходит под действием ионной бомбардировки, катодная эрозия – под действием окислителей, образующихся в электролитической плазме. Эрозия электрода при горении разряда на переменном токе также происходит под действием окислителей.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕРАВНОВЕСНОГО МАССОПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМЫ В СИСТЕМЕ ТЛЕЮЩИЙ РАЗРЯД - ЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ КАТОД

Сироткин Н.А., ***Хлюстова А.В.***

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
kav@isc-ras.ru

Тлеющий разряда атмосферного давления с жидким электролитным катодом можно использовать в качестве нового метода микроанализа содержания ионов металлов в воде [1], а также в качестве альтернативного метода получения и нанесения оксидных пленок металла на металлические и диэлектрические поверхности [2]. В основе этих методов лежат процессы неравновесного переноса компонентов раствора через границу раздела фаз. Эти процессы оказывают влияние на физику и химию, как самого раствора, так и тлеющего разряда. количественные характеристики процессов переноса необходимы для описания химических процессов .протекающих в разряде.

В данной работе представлены результаты количественных оценок перенесенных катионов и анионов для водных растворов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, а также результаты измерений ряда характеристик тлеющего разряда, таких как катодное падание, напряженность поля в зоне плазмы, диаметр зоны катодного свечения и плотность тока разряда. Для оценок соотношений перенесенных катионов и анионов использовались химические методы и анализа и атомно-адсорбционная спектроскопия. Ток разряда менялся от 10 до 70 мА. Концентрация растворенной соли составляла 0.5 моль/л. Электрические характеристики разряда определялись на основе метода перемещающегося электрода.

Результаты показали, что перенос катионов имеет пороговый характер и имеет определенное значение порогового тока (таблица 1). Соотношение перенесенных катионов и анионов происходит с заметным нарушением стехиометрии.

Таблицы 1. Соотношение между перенесенными катионами и анионами в конденсате.

I, mA	$n(Na^+)$: $n(Cl^-)$	$n(Mg^{2+})$: $n(Cl^-)$	$n(Ca^{2+})$: $n(Cl^-)$	$n(Sr^{2+})$: $n(Cl^-)$	$n(Ba^{2+})$: $n(Cl^-)$
15	1:57,68	следы Mg^{2+}	---	---	---
20	1:18,27	1:2,82	следы Ca^{2+}	---	---
25	1:9,42	1:2,24	1:50	1:2,15	---
30	1:13,21	1:4,92	1:19,74	1:9,32	следы Ba^{2+}
35		1:9,77	1:18,95	1:5,51	1:3,16
40	1:11,26	1:6,77	1:4,21	1:1,3	1:1,12
45		1:8,31	1:4,62	1:1,73	1:0,45
50	1:10,87	1:6,87	1:2,76	1:1,87	1:4,23
60	1:3,39				
65	1:1,71				
70		1:1,79	1:1,51	1:1,53	1:2,13

Измеренное значение катодного падения во всех экспериментах составляет величину порядка 550±20В, и изменение тока разряда в указанных выше пределах очень мало сказывается на катодном падении потенциала, тогда как плотность тока разряда резко уменьшается с появлением в плазме катиона растворенной соли.

1. Mezei P., Cserfalvi T. // Applied Spectroscopy Reviews.2007. V. 42. P. 573.
2. Suzuki T., Matsushima Y. // Journal of Material Science.2002. V. 3. P. 595.

ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА НА ОСНОВЕ МЕТОДА ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Тесакова М. В.*, *Шилов А.Н.*, *Парфенюк В. И.

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

Развитие многих распространенных заболеваний связано с увеличенным образованием свободных радикалов в организме, которое приводит к нарушению свойств биологических мембран и функционирования клеток. Свободно-радикальные реакции вызывают порчу продуктов питания, косметики и парфюмерии. Вредное воздействие радикалов может быть блокировано антиоксидантами - природными или синтетическими веществами, способными ингибировать разрушающие окислительные процессы. Сильными природными антиоксидантами являются аскорбиновая кислота, токоферолы, природные флавоноиды, β-каротин и др. Хотя природные антиоксиданты «проверены природой» и являются более безопасными для здоровья человека, в некоторых случаях они не удовлетворяют определенным требованиям, например, обладают слишком «мягким» действием, низкой устойчивостью и пр.

Поэтому поиск новых эффективных антиоксидантов как среди природных, так и среди синтетических соединений является важнейшей проблемой современной медицины, фармакологии, пищевой индустрии. Хорошо известно, что порфирины, благодаря их уникальной молекулярной структуре, являются электроактивными веществами. Уникальная порфириновая структура создает богатые возможности для создания систем с заданными электрохимическими свойствами. Они могут испытывать три и более процесса переноса электрона. Наличие сопряженной π-системы макрокольца и возможность широкого варьирования свойств этих соединений путем введения различных по природе заместителей в различные положения макрогетероцикла, уникальные электрохимические свойства делают их привлекательными с точки зрения потенциального использования их в качестве антиоксидантов.

В работе исследована антиоксидантная активность производных тетрафенилпорфина: $H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ и $H_2T(p\text{-}OC_5H_{11}Ph)P$ — в реакции с DPPH методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). На ЦВА DPPH в анодной области потенциалов имеются две одноэлектронные обратимые волны, отвечающие соответственно окислению и восстановлению радикала [1]. Изменение величины тока в пике обратимой волны определяется изменением концентрации DPPH и может служить для оценки антиоксидантной активности вступающего в реакцию вещества.

Установлено, что $H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ обладает антиоксидантной активностью, напротив $H_2T(p\text{-}OC_5H_{11}Ph)P$ не проявляет антиоксидантных свойств (E_{ox} = 1,00 В). При постепенном добавлении раствора $H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ к раствору DPPH наблюдается падение тока в пиках обеих волн окисления DPPH. При достижении соотношения концентраций в растворе [DPPH] : $[H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P]$ = 3 : 1, пики, характерные для DPPH полностью пропадают. При добавлении $H_2T(p\text{-}OC_5H_{11}Ph)P$ падение тока в пиках волн окисления DPPH не наблюдается. При достижении соотношения концентраций в растворе [DPPH] : $[H_2T(p\text{-}OHPh)P]$ = 1 : 1, пики, характерные для DPPH изменяются незначительно: происходит уменьшение пиков на 3 мкА и сдвиг в область положительных потенциалов на 0,03 В.

1. Solon E., Bard A.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 1926.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-03-00087.

КОРРЕКТИРОВКА И РАСЧЕТ КОНСТАНТ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Ухов С.А.[1]***, Букин В.И.***[2]

[1]ОАО «Восход» – КРЛЗ, Калуга, Россия, ukhov-s@mail.ru,
[2]Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

При детальном анализе большинства методик расчета констант образования комплексов микроэлементов в растворах выявлены неточности, обусловленные неучетом изменения коэффициентов активностей в серии экспериментов. В частности, при полярографии, для метода ДеФорда-Хьюма нами получено модифицированное уравнение:

$$\frac{\gamma_S}{\gamma_C}\cdot\frac{\Phi_C}{\Phi_S}=10^{k\cdot(E_S-E_C)+\lg\frac{i_S}{i_C}}$$, в отличие от $$\Phi_C=1+\sum_{n=1}^{N}\beta_n\cdot[A^-]^n=10^{k\cdot(E_S-E_C)+\lg\frac{i_S}{i_C}}$$,

где Φ_S и Φ_C – функции закомплексованности катиона микроэлемента M^{Z+}, γ_S и γ_C – коэффициенты активности свободного гидратированного катиона M^{Z+}, E_S и E_C – потенциалы полуволны (В), i_S и i_C – константы, характеризующие диффузию, соответственно в отсутствии (S) и в присутствии (C) свободного аниона лиганда, например, A^-, k – коэффициент, следующий из уравнения Нернста. При этом реальные концентрационные константы образования β_n' являются функциями не только общей ионной силы раствора в соответствие с принципом Льюиса-Рэндалла, но и равновесной концентрации свободного лиганда $[A^-]$ (качественного состава раствора), то есть требуется модификация также и функции Ледена (функции закомплексованности) Φ_C.

При возможности пренебрежения гидролизом катиона микроэлемента и комплексообразованием с ионами фона (Φ_S= 1), а также при неизменной общей моляльной ионной силе (например, $[Na^+] \approx [ClO_4^-] + [A^-]$ = const), постоянной общей концентрации микроэлемента (C_M) и $i_S = i_C$ в серии измерений с варьируемой $[A^-]$, в рамках приближения теории специфических взаимодействий Брёнстеда-Гуггенгейма-Скэтчарда (SIT), в моляльной шкале концентраций можно записать:

$$10^{\Delta_0\cdot[A^-]}\cdot\Phi_C=10^{k\cdot(E_S-E_C)},\qquad \Phi_C==1+\sum_{n=1}^{N}10^{\lg\beta_n-\Delta_n\cdot[A^-]}\cdot[A^-]^n=1+\sum_{n=1}^{N}\beta_n\cdot10^{-\Delta_n\cdot[A^-]}\cdot[A^-]^n,$$

где Δ_n обычно > 0 для замещения $ClO_4^-\rightarrow A^-$ – поправочные коэффициенты, следующие из приложения SIT к описанию равновесных реакций комплексообразования микроэлемента и характерные для каждой частицы MA_n^{Z-n}, $[A^-]$ – моляльная концентрация свободного лиганда, β_n – общая концентрационная моляльная константа образования комплекса MA_n^{Z-n} при $[A^-]\rightarrow 0$, $\beta_n' = \beta_n\cdot10^{-\Delta_n\cdot[A^-]}$ – реальная концентрационная константа при реальном $[A^-]$. Физический смысл Δ_n – изменение логарифмов отношения коэффициентов активности частиц, участвующих в равновесной реакции, при замещении ионов фона, например, $ClO_4^-\rightarrow A^-$.

Таким образом, показан пример корректного разделения эффекта среды (изменение ионных коэффициентов активности частиц) и эффекта комплексообразования (изменение концентрации) при изучении комплексообразования микроэлементов. Показаны некоторые проблемы применения SIT, в частности, возможность зависимости Δ_n от количественного и качественного состава раствора.

Данный подход опробован на примере определения констант образования некоторых комплексов индия (III), в частности, аквахлорокомплексов полярографическим, потенциометрическим и экстракционным методами.

ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ БИШОФИТА С РАСТВОРИМЫМИ АНОДАМИ (ЦИНК, МЕДЬ)

Фомичев В.Т.*, *Филимонова Н.А.*, *Камкова С.В.*, *Куликова И.А.

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

Защита строительных материалов и конструкций от биокоррозии требует использование веществ, обладающих достаточной защитной способности и отвечающих требованиям экологической безопасности. Известно использование растворов минерала «Бишофит» для защиты деревянных конструкций. При этом используются концентрированные растворы, обладающие высоким экологическим давлением на окружающую среду.

Целью данного исследования явилось требование использование растворов минерала с пониженной концентрацией с одновременным увеличением их антибиокоррозионных свойств, что было достигнуто электрохимической обработкой 5% раствора минерала (на основе сухого бишофита производства Волгоградского завода «Каустик») с медными и цинковыми анодами. Электролиз проводился в бездиафрагменной ячейке при плотности тока 0,5 – 1,5 А/дм^2. Определение гранулометрического состава получаемых растворов и измерение величины электрокинетического потенциала производилось анализатором Malvem Zerasizer Nano ZS/

Установлено, что увеличение концентрации минерала от 0,5 до 5 % перераспределяет скорости окисления в пользу реакции окисления хлорид-ионов. При этом снижаются удельные затраты электроэнергии. В результате перемешивания анолита с католитом происходит образование коллоидных частиц, содержащих гироокисиды меди, цинка и гипохлорит-ионы, имеющие размеры от 80 до 150 нм. Величина ξ – потенциала изменяется от -0,2 до + 3,96 мВ, что объясняется высокой электрокинетической инерционностью ассоциатов.

Использование полученных продуктов в системе защиты от грибкового обрастания цементного камня. Полученного с добавкой 0,5 масс. Части 5% раствора на 100 масс. Частей цемента показало полное отсутствие микроскопических грибков (0 баллов), без добавки – 4 балла (при допустимых 2 баллов).

Результаты опытов in vitro также показали, что полученные структурные растворы, содержащие цинк и медь, проявляют цитотоксичность по отношению к различным клеткам (мононуклеарные клетки (лимфоциты и моноциты) крови больных, опухолевым клеткам линейных и свежевыделенных культур. Количество погибших опухолевых клеток ацидной мышиной саркомы С37 в 4-5 раз больше при использовании растворов в сравнении с контролем.

ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ НИТРОЗАКАЛКА СТАЛИ 45 В АММИАЧНО-ХЛОРИДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Белкин П. Н., Харзин Ю.А., Кусманов С. А.

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

Работа посвящена изучению кратковременного анодного электролитно-плазменного азотирования стали 45 в водном растворе аммиака и хлорида аммония с последующей закалкой. Варьировались концентрации компонентов электролита, температура и продолжительность насыщения.

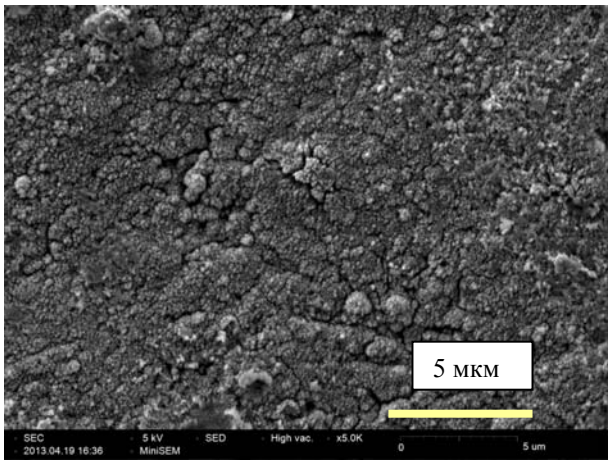


Рис. SEM изображение поверхности стали 45 после азотирования в растворе аммиака (5 %) и хлорида аммония (10 %) при 750°С в течение 5 мин с последующим охлаждением на воздухе.

Окисление поверхности анода парами воды в процессе азотирования привело к образованию оксидного слоя толщиной до 60 мкм (при 5 % аммиака, 10 % хлорида аммония, температуре обработки 750 °С, времени обработки 5 мин). Наличие микротрещин на поверхности оксидного слоя (рис.) обеспечивает транспорт азота и кислорода в сталь и компонентов материала-анода в электролит при анодном растворении.

По данным EDX-анализа поверхностная оксидная пленка, кроме железа, содержит 51,32 % ат. кислорода, что приближенно соответствует оксиду железа FeO; под оксидным слоем был обнаружен азот с концентрацией 1,86 % (здесь и далее массовая концентрация).

Как известно, диффузия азота в сталь существенно снижает температуру аустенитизации, что позволяет проводить закалку при более низких температурах с образованием азотистого мартенсита при обработке малоуглеродистых сталей. При нитрозакалке среднеуглеродистых сталей возможно образование карбонитридов железа; мартенсит, содержащий как азот, так и углерод, образуется только в зоне, обогащенной азотом. Установлено, что при увеличении температуры насыщения и закалки от 700 до 850 °С поверхностная твердость образцов повышается с 47,2 до 60,3 HRC. Этот факт объясняется увеличением концентрации азота и повышением скорости охлаждения при закалке. Отметим также влияние толщины слоя на результаты измерений при значительной нагрузке. При увеличении концентрации хлорида аммония от 7,5 до 15 % также наблюдается рост твердости от 55,6 до 58,2 HRC, что, вероятно, связано с увеличением скорости анодного растворения стали от 0,0016 до 0,0039 г/см^2·мин и, соответственно, с уменьшением толщины оксидного слоя, тормозящего диффузию азота в сталь. При увеличении концентрации аммиака от 2,5 до 7,5 % твердость повышается с 55,6 до 58,5 HRC, что, вероятно, связано с повышением концентрации азота в образце и ростом толщины упрочненного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 7.4120.2011*).*

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВА АД-31 В КРУПНОЗЕРНИСТОМ И В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СОСТОЯНИЯХ

Хасанов А.Р.*, *Мурашкин М.Ю.*, *Квятковская А.С.

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

Алюминиевый сплав АД-31 в качестве лигирующих компонентов содержит 0,6 % Mg, 0,24% Fe, 0,45% Si, 0,2% Zn и до 0,1% Cu. Удельный вес сплава составляет 2710 кг/м^3, твердость материала: НВ 10^{-1} = 80 МПа, крупнозернистая структура волокнистая, диаметр волокон =100 мкм. Для увеличения пластичности материала весьма эффективным является объемное деформирование и создание мелкозернистой структуры. Выявлено что сплав АД-31 в УМЗ состоянии характеризуется величиной зерна равной 450 нм, т.е. при деформации измельчается структура, увеличивается протяженность границ зерен, а так же возрастает количество дефектов. Сплав в УМЗ состоянии нельзя обрабатывать традиционными механическими методами, т.к. при нагреве происходит рекристаллизация сплава, поэтому для изготовления ответственных деталей из УМЗ сплавов эффективно применение электрохимического метода обработки. Для разработки технологии ЭХО детали из сплава АД-31 в УМЗ состоянии изучалось высокоскоростное растворение сплава в КЗ и УМЗ состояниях на модельной установке, позволяющей имитировать процесс ЭХО. Изучалось влияние природы, концентрации электролита на скорость съема при зазорах 0,1 и 0,15 мм, определялся выход по току. Для суждения о точности обработки определялся коэффициент локализации. Качество поверхности определялось с помощью металлографического микроскопа, а высота микронеровностей измерялась с помощью профилографа-профилометра.

Выявлено что при электрохимической обработке сплава АД-31 в 8% и 15% $NaNO_3$ наблюдается увеличение скорости съема. При зазоре 0,1 мм и концентрации 8% $NaNO_3$ скорость съема составляет 0.355 мм/мин для КЗ состояния и 0.425 мм/мин для УМЗ состояния, т.е. скорость съема для УМЗ состояния увеличилась в 1,2 раза. При зазоре 0,15 мм при той же концентрации $NaNO_3$ скорость съема для КЗ состояния равна 0.276 мм/мин, а для УМЗ состояния 0.360 мм/мин, т.е. наблюдается повышение скорости съема до 1,12 раза. При обработке сплава в КЗ состоянии в растворе 15% $NaNO_3$ на зазоре 0,15 мм скорость съема равна 0.420 мм/мин, а для УМЗ состояния 0.470 мм/мин. (При зазоре 0,1мм различие в скоростях обработки сплавов в КЗ и УМЗ состояниях значительно больше, чем при зазоре 0,15 мм).

Выявлено что сплав в УМЗ состоянии ионизируется с большими значениями выхода по току, чем сплав в КЗ состоянии. Для суждения о точности процесса обработки определялся коэффициент локализации. Выявлено, что для сплава в УМЗ состояния коэффициент локализации в 1,3 раза больше, чем для сплава в КЗ состоянии. Весьма значительно влияние УМЗ состояния на качество поверхности при ЭХО в 8% $NaNO_3$. Так для сплава в КЗ состоянии Ra= 0,45 мкм, а для УМЗ структуры высота микронеровностей снижается до 0,34 мкм. Выявлено что на поверхности сплава с УМЗ структурой формируется более равномерная пленка, а на поверхности сплава с крупнозернистой структурой пленка не сплошная.

Таким образом выявлено, что алюминиевый сплав в УМЗ состоянии ионизируется с большей скоростью, равномерно, с образованием сплошной ровной пленки вследствие уменьшения размера зерна и увеличения протяженности границ зерен.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Хлюстова А. В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
kav@isc-ras.ru

Комбинирование газовых разрядов с растворами электролитов инициирует протекание окислительно-восстановительных реакций. В системе тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом при горении разряда отмечалось образование оксидов и гидроксидов металлов переменной валентности на металлическом катоде. Помещение зоны плазмы в раствор интенсифицирует протекание окислительно-восстановительных реакций в растворе. В данной работе представлены результаты изучения осаждения ионов металлов из многокомпонентных водных растворов при воздействии «подводных» электрических разрядов переменного тока.

В качестве «подводных» электрических разрядов использовались газовые разряды, возбуждаемые в объеме электролита, типа диафрагменного и торцевого (парогазовый пузырь возникает на срезе – торце диэлектрической трубки). Ток разряда менялся в диапазоне 50-100 мА, рабочее напряжение не превышало 650 В, диаметр диафрагмы – 2,5 мм, торца – 5 мм. Время эксперимента – 30 минут. В качестве рабочих растворов использовались водные растворы, содержащие ионы Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} с концентрацией 0,1 г/л. Содержание ионов в смеси до и после газоразрядной обработки проводилось фотометрическим методом.

Результаты экспериментов показали, что действие «подводных» электрических разрядов приводит к интенсивному осадкообразованию, которое продолжается и после выключения разряда. Анализ осадка показал наличие ионов железа, меди и цинка. Содержание ионов металлов в растворе после обработки снижается в несколько раз (таблица). В случае ионов железа диафрагменный разряд более эффективен, по сравнению с торцевым. Для ионов меди и цинка преимущество того или иного типа разряда не выражено.

Таблица.

Тип разряда	$C(Fe^{3+})$, г/л	$C(Cu^{2+})$, г/л	$C(Zn^{2+})$, г/л
Торцевой	0,036	0,021	0,066
диафрагменный	0,011	0,019	0,065

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛКОКСИДОВ РЕНИЯ И d-ЭЛЕМЕНТОВ V-VIII ГРУПП – ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ В ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ (НАНОРАЗМЕРНЫХ) МАТЕРИАЛОВ

***Чернышова О.В.*[1], *Кутылев С.А.*[1], *Смирнова К.А.*[1], *Крыжовец О.С.*[2], *Дробот Д.В.*[1], *Петракова О.В.*[1], *Мазилин И.В.*[3]**

[1]Московский университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
[2]ИОНХ им.Н.С.Курнакова, Москва, Россия
[3]ООО «Технологические системы защитных покрытий», Москва, Россия, oxcher@mitht.ru

Одним из относительно новых подходов к получению материалов с заданным комплексом свойств являются методы «мягкой» химии, и в частности алкоксотехнология, главная идея которой состоит в гидролитическом или термическом разложении оксо- и алкоксопроизводных металлов. Применение алкоксопроизводных апробировано в технологической практике для получения сегнетоэлектриков и родственных им материалов, диэлектриков, твердых электролитов, жаростойких материалов, высокотемпературных сверхпроводников, защитных покрытий, пленок с особыми оптическими и электрофизическими свойствами, катализаторов [1].

В сообщении обобщены результаты оригинальных методов контролируемого синтеза моно-, би-, триметаллических и разнолигандных оксоалкоксопроизводных рения и d-элементов V-VIII Периодической системы анодным растворением металлов в обезвоженных предельных спиртах.

Для реализации электрохимических процессов синтеза оксо- и алкоксопроизводных рения с постоянной и заданной степенью окисления рения при фиксированных параметрах использованы электрохимический технологический комплекс ЭХК-1024 (ООО ИП «Тетран») и GEN600-1.3 фирмы TDK-LAMBDA [2].

Выявлено влияние электрохимических параметров (контролируемые ток/напряжение, потенциал), конструкция электрохимической ячейки (наличие или отсутствие мембраны), состава электролита (исходное атомное отношение металлов), последовательности растворения (в случае получения би-, триметаллических и разнолигандных оксоалкоксопроизводных рения и d- элементов V-VIII Периодической системы) на свойства получаемых продуктов.

Анодным растворением получены следующие соединения: $Re_4O_6(OMe)_{12}$, $Re_4O_2(OMe)_{16}$, $Re_4O_{6-y}(OMe)_{12+y}$, $Re_4O_6(OPri)_{10}$, $ReMoO_2(OMe)_7$, $Re_{4-x}Mo_xO_{6-y}(OMe)_{12+y}$, and $Re_{4-x}W_xO_{6-y}(OMe)_{12+y}$, метоксокомплексы общей формулы $Ni_xRe_yO_m(OMe)_z$

Установлено, что термическое разложение алкоксопроизводных позволяет получать сплавы Re с Mo или W, Ni или Co в форме порошков наноразмерного диапазона, индивидуальные оксиды тугоплавких металлов и их твердые растворы при низкой (<600°C) температуре, сложнооксидные фазы в системах Re–Nb(Ta)–O. Показано, что алкоксопроизводные являются перспективными прекурсорами для получения высокоэффективных катализаторов нового поколения.

1. Щеглов П.А., Дробот Д.В. // Известия академии наук, серия Химическая. 2005. №10. С.2177.
2. Чернышова О.В., Чернышов В.И., Дробот Д.В. // РХЖ.. 2006. №4. С.13.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 12-03-00699-а.

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ И ЭЛЕКТРОЛИТЫ КОМПЛЕКСНОГО ДЕЙСТВИЯ НА ИХ ОСНОВЕ

***Чугунов В.В.*[1], *Базанов М.И.*[2], *Комарова Т.Г.*[2], *Кушмылев И.В.*[2]**

[1]Балаковский филиал «Балаковоатомтехэнерго», Балаково, Россия
[2]Ивановский государственный химико – технологический университет, Иваново, Россия, bazanov@isuct.ru

Одной из важных экономических задач в нашей стране и за рубежом является сокращение потерь сырья и материалов. В этой связи особое значение приобретают вопросы связанные с разработкой и внедрением эффективных средств защиты от коррозии металлов. Развитие новых отраслей науки и техники, создание новых конструкционных материалов, включая наноструктурные, а также возрастающие запросы промышленности в отношении свойств используемых металлов и их защиты требуют сегодня разработки ингибиторов коррозии и растворов на их основе, обладающих комплексным действием. Под комплексностью в данной работе понимается то, что предлагаемых препаратов могут оказывать как ингибирующее действие на металлы различной природы (медь, латунь, сталь), так и растворять вредные отложения, возникающие на поверхности металлов в процессе эксплуатации.

Целью настоящей работы является создание препаратов для очистки системы теплоносителей энергетического оборудования от накипи и солевых отложений, которые должны обладать одновременно эффективным ингибирующим действием.

Ранее было проведено предварительное исследование коррозионного поведения образцов меди, латуни и стали в растворе лимонной кислоты с целью установления временного действия ингибиторов и их оптимальной концентрации [1].

В данном сообщении обсуждаются данные по исследованию кинетики растворения меди, латуни Л70 и стали различных марок в растворе лимонной кислоты (ЛК) в присутствии ряда ингибиторов коррозии.

Условия испытаний: коррозионная среда (базовый раствор) – 0,1 М раствор ЛК. Площадь поверхности образцов 6, 55 и 95 см^2. Температура испытаний – 293 К. Способ определения скорости коррозии – гравиметрический, путем взвешивания образцов с точностью до 0,00001 г.

Наряду с коррозионными измерениями были проведены испытания механических свойств образцов стали. Исследования проводились по стандартной методике на разрывной машине Р-5. Образцы выдерживались в растворах в статических условиях при комнатной температуре в течение различного времени. В качестве жидкой среды использовали те же растворы что и для коррозионных испытаний. В качестве ингибиторов были использованы бензотриазол, уротропин, иодид калия с концентрацией 1% масс. Контроль состояния поверхности образцов до и после обработки оценивался визуально под микроскопом.

Результаты коррозионных испытаний представлены в таблице 1, в которых приняты следующие обозначения: **ЛК –** рабочий раствор лимонной кислоты; **БТ** — 1,2,3-бензотриазол; **Ур -** уротропин (гексаметилентетраамин); **КI** — иодид калия; **(K_m^-) τ** - скорость коррозии к моменту времени **τ**; **ИК –** ингибитор коррозии. Погрешность в определении значений $(K_m^-)_\tau$ составляет 10%.

Данные по изменению скорости коррозии и прочностных характеристик стали приведены в табл. 1, 2. Изменение скорости коррозии в присутствии ингибиторов определялось параметром $\gamma = K_m^-{}_{\text{без ИК}} / K_m^-{}_{\text{с ИК}}$.

Во временном интервале до 1000 часов наблюдается стабилизация характеристик коррозионного поведения образцов стали. Введение в раствор лимонной кислоты в качестве ингибитора бензотриазола и системы уротропин-иодид калия приводит к торможению процесса коррозии во всем временном интервале измерений. Скорость коррозии при

использовании бензотриазола уменьшается в 7-8 раз, а для уротропина с иодидом калия в 4 - 4,5 раза.

Таблица 1.

Изменение скорости коррозии стали во времени в присутствии различных ингибиторов.

τ , ч	$(K_m^-)\,\tau \cdot 10^3$				
	ЛК	**ЛК+1% БТ**	γ	**ЛК+1% Ур+1% KI**	γ
96	654	90	7,3	143	4,6
165	596	73	8,1	139	4,3
269	493	64	7,7	113	4,4
1244	385	49	7,9	94	4,1

Таблица 2.

Изменение механических и коррозионных свойств образцов стали.

Коррозионная среда	σ_T, МПа	σ_B, МПа	δ, %	ψ, %	$K_{m,} \cdot 10^3$ г/м^{2}ч
воздух	214	321	32	60	-
ЛК	203	305	24	54	385
ЛК+Ур+KI	206	315	28	56	94
ЛК + БТ	207	313	32	59	49

Анализ приведенных данных позволяет сделать следующие выводы.

Воздействие раствора лимонной кислоты без ингибиторов в течение более 1000 часов приводит к снижению предела прочности и предела текучести стали примерно на 5 % . При этом относительное удлинение и относительное сужение изменяется на 25 и 10 % соответственно. Наблюдаемые эффекты связаны с изменением микрорельефа поверхности в результате протекания локальных коррозионных процессов, приводящих к образованию концентраторов напряжений, и процессами наводороживания стали.

Присутствие ингибиторов в растворе позволяет сохранить механические свойства стали, ослабляя негативное воздействие кислоты. Особенно это проявляется в изменении параметров относительного удлинения и относительного сужения, где в присутствии уротропина с иодидом калия происходит изменение пластических свойств соответственно на 12,5 и 6,7 %. При использовании в качестве ингибитора бензотриазола пластические свойства практически не изменяются по сравнению с исходными образцами, не подверженными воздействию электролитов. При этом после обработки в коррозионных средах с ИК значительно снижается коррозионное растрескивание стали.

1.Базанов М.И. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып.7. С.57-60.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ и НИИ ТиКХП ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико – технологический университет».

МЕТОДИКА УЧЕТА ЗАТРАТ ЭНЕРГИИ НА ИСПАРЕНИЕ ПРИ АНОДНОМ НАГРЕВЕ В БАРБОТИРУЕМОЙ РАБОЧЕЙ КАМЕРЕ

Жиров А. В., Шадрин С. Ю.

Костромской государственный университет им. Н. А. Некрасова, Кострома, Россия
E-mail: genphys@ksu.edu.ru

Качественно новым явлением по сравнению с традиционным электролизом является плазменный электролиз, отличающийся наличием сплошной парогазовой оболочки, окружающей погруженную деталь и позволяющий нагревать последнюю до высоких, порядка 1000 ºС, температур. Оболочка образуется, прежде всего, за счет вскипания электролита вследствие выделения ленц-джоулева тепла в окрестности одного из электродов. Для поддержания стабильной парогазовой оболочки необходимо постоянное интенсивное испарение раствора электролита с межфазной поверхности. Последовательный учет затрат энергии на парообразование позволит скорректировать сегодняшние представления о распределении тепловых потоков в парогазовой оболочке, что, в свою очередь, улучшит адекватность теоретических моделей расчета температуры нагреваемой детали. Энергия, затрачиваемая на испарение электролита, может быть определена по изменению количества раствора за время эксперимента, для уменьшения погрешностей измерения данные измерения технически проще реализовать в рабочей камере, совмещенной с теплообменником. Таким образом, целью данной работы является определение теплового потока, связанного с эвакуацией пара в атмосферу, при анодном нагреве в барботируемой рабочей камере, совмещенной с теплообменником.

В качестве рабочей камеры использовался диэлектрический стакан диаметром 110 мм и высотой 255 мм, внутри которого располагался двурядный змеевик системы охлаждения, изготовленный из нержавеющей стали, диаметром 12 мм с шагом 20 мм. По змеевику циркулировала водопроводная вода со скоростью достаточной для поддержания стабильной температуры электролита. Организация барботажа осуществлялась компрессором мощностью 200 Вт, воздух в рабочую камеру подавался через рассеиватель, расположенный на дне камеры. Источник питания мощностью 15 кВт обеспечивал постоянное напряжение до 300 В при максимальном токе 40 А. Напряжение измерялось вольтметром ЛМ–1 (точность 0,5%). Изменение количества раствора электролита определялось взвешиванием на электронных весах (точность 1 г) всей рабочей камеры во время процесса нагрева. В качестве электролита использовался раствор нитрата аммония в дистиллированной воде. Концентрация раствора составляла 3 моля и контролировалась измерением его плотности с помощью денсиметра (точность ±0,001 г/см^3). В качестве анодов использовались цилиндрические образцы из стали 20 диаметром 12 мм и длиной 70 мм. По оси образцов имелось глухое отверстие диаметром 5 мм, в котором размещалась термопара для контроля температуры анода.

В результате проведенных экспериментов получены значения массы испарившегося электролита за 600 и 1800 секунд при различном напряжении.. Анализ полученных данных показывает, что для небольших временных интервалов (600 секунд) и правильно организованной схемы охлаждения рабочего электролита тепловой поток, связанный с эвакуацией пара в атмосферу, не зависит от приложенного напряжения и составляет 50 кВт (100 кВт/м^2).

Работа выполнена по тематическому плану НИР при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИЙ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА В ЗАМКНУТОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Камшилин А.А., Шалимов Д.Л., Литвинов Ю.В., Шалимов Ю.Н.

ОАО НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru

Задача регенерации воздуха в замкнутом объеме является одной из важнейших при разработке систем, работающих в условиях изоляции от атмосферы Земли. Данная задача решается в двух аспектах:

Обеспечить необходимый состав восстановленных и окисленных соединений для обеспечения процессов обезвреживания воздуха от бактериального фона. При этом при правильном выборе конструкции электродной системы создаются предпосылки для перемещения воздушной массы от одного электрода к другому. Количество пар анод-катод определяется спецификой конструкции аппарата, а также требованиями к перемещению объемов регенерируемого воздуха.

При использовании кольцевых электродов (две пары анод-катод) удалось получить перепад давления обеспечивающий скорость перемещения массы до 1,5 м/с. Однако до сих пор одной из трудно решаемых задач является увеличение срока службы электродной системы, работающей в непрерывном режиме. При выборе материалов электродов необходимым условием является наименьшая скорость эрозии поверхности электрода. По нашим представлениям с наименьшей скоростью эрозии являются материалы на основе никеля и его сплавов. В этом смысле наиболее перспективным является материал на основе сплава никель-бор.

Использование электродов в форме иглы дает наибольший эффект для реакций ионизации воздуха. Установлено что в процессе эксплуатации происходит постепенное изменение контура иглы, в результате чего эффективность процесса регенерации снижается. Более глубокие исследования этих процессов изучением динамики работы электрода, показали что наличие в воздухе пылинок (твердых частиц очень малых размеров) резко снижает ресурс работы электродной системы. Поэтому в настоящей работе проводится эксперимент по исследованию возможности удаления твердых частиц из зоны разряда.

В качестве источника питания используются специальные высоковольтные выпрямительные устройства с регулированием тока разряда электрохимической системы. В целом рассматриваемый процесс можно отнести к области газовой электрохимии, основной спецификой которого является соблюдение постоянства режимов работы электродных систем.

Использование бора в качестве легатуры материала электрода создает предпосылки к созданию систем период, непрерывной работы которых может быть увеличен в несколько раз. Как показали наши экспериментальные исследования, при использовании структур на основе сплава никель-бор удается увеличить микротвердость практически в 2 раза. Это обстоятельство, а также повышение температуры испарения сплава, позволит существенно упростить конструкцию электродов и увеличить скорость обмена воздушной массы в межэлектродном пространстве.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ СПЛАВАМИ ЦИНК-НИКЕЛЬ ИЗ ОКСАЛАТНЫХ И ПИРОФОСФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Чайка М.С.

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

Электроосаждение цинковых покрытий является самым распространенным процессом в гальванотехнике. В последнее время для улучшения эксплуатационных свойств покрытий все чаще осуществляют осаждение сплавов цинка с металлами группы железа. В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения сплавов цинк-никель из разработанных нами оксалатных электролитов и рекомендованного в работе [1] пирофосфатного электролита.

Из исследуемых электролитов возможно получение доброкачественных осадков сплава цинк-никель в интервале плотностей тока от 0.5 до 5.0 А/дм^2. Однако, при осаждении покрытия из пирофосфатного электролита при плотностях тока выше 3 А/дм^2 происходило пассивирование анодов, и для облегчения их растворения требовалось перемешивание раствора. При электроосаждении сплавов из оксалатных электролитов пассивирование анодов не наблюдалось во всём исследуемом диапазоне плотностей тока. Электроосаждение из указанных электролитов протекает с большой катодной поляризацией, способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий. Покрытия получаются равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой, их микротвердость выше по сравнению с цинковыми покрытиями, осаждаемыми из цинкатных электролитов. Для сульфатно-оксалатных электролитов характерен более пологий ход поляризационных кривых по сравнению с пирофосфатным. Увеличение катодной поляризуемости в рабочем интервале плотностей тока обеспечивает повышение равномерности толщины покрытия на различных участках катода, что подтверждается результатами исследования рассеивающей способности исследованных электролитов с использованием щелевой ячейки. Максимальное значение рассеивающей способности характерно для разбавленного электролита, однако его недостатками являются низкий выход по току и сильная зависимость состава сплава от плотности тока.

Методом построения коррозионных диаграмм было изучено коррозионное поведение полученных бинарных покрытий в контакте с железом в 10% растворе хлорида натрия и рассчитана скорость коррозии сплавов. Установлено, что коррозионная стойкость цинк-никелевых покрытий существенно выше, чем у цинковых нелегированных покрытий. Коррозионная стойкость существенно зависит от состава получаемого цинк-никелевого сплава. Известно, что наиболее коррозионностойкими являются покрытия, содержащие 25-28% никеля, однако такие покрытия по отношению к стали являются катодными. Поэтому предпочтение необходимо отдать оксалатным электролитам, где состав сплава цинк-никель незначительно изменяется в широком интервале катодных плотностей тока.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о том, что из исследованных электролитов возможно получение цинк-никелевых покрытий с лучшими физико-механическими и антикоррозионными свойствами по сравнению с цинковыми.

1. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М.Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

Работа выполнена в рамках НИИ ТиК ИГХТУ.

ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БОРГЛЮКОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ CoW ПОКРЫТИЙ

Шульман А.И.

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

Теоретические и прикладные исследования сплавов вольфрама с металлами группы железа проводятся во всём мире в связи с разнообразием областей их применения. Вольфрамовые сплавы с нанокристаллической микроструктурой чрезвычайно привлекательны в качестве замены электролитических хромовых покрытий, а также вследствие их уникальных механических, трибологических, магнитных и электрических свойств. В последнее время интенсивно исследуется борглюконатный электролит для получения нанокристаллических CoW покрытий [1,2].

В исследованиях был использован электролит следующего состава (моль/л): Na_2WO_4 – 0.05; $CoSO_4$ -0,053; $NaC_6H_{11}O_7$ (глюконат натрия) – 0,25; H_3BO_3 – 0,65; NaCl-0,51/

Гель-хроматографическое разделение вышеуказанного электролита показало, что его состав после приготовления претерпевает изменения: в растворе образуются высокомолекулярные комплексы.

В докладе представлены результаты исследования состава отдельных фракций этого электролита после гель-хроматографического разделения.

Показано, что практически весь W(VI) входит в состав высокомолекулярных фракций как в кислой, так и щелочной среде. Кобальт находится как в форме высокомолекулярных комплексов, так и в низкомолекулярной форме.

Установлено образование смешанного высокомолекулярного Co-W-Glu комплекса как в кислой, так и в щелочной среде. Показано, что с увеличением pH среды состав гетерополикомплексов меняется в направлении образования комплексов с большей молекулярной массой.

Установлено, что с увеличением pH среды содержание Co^{2+} в низкомолекулярных фракциях уменьшается. Показано, что в кислой среде кобальт находится в форме гетерокомплексов, а в нейтральной и щелочной как в форме смешанного высокомолекулярного Co-W-Glu комплекса, так и в форме высокомолекулярного глюконатного комплекса (комплексов), содержащих только кобальт.

Литература

1. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng M.K. // Wear. 2009. V. 267. P. 934.
2. Cape H,.Shipway P.H,.Harris S.J. // Wear. 2003. V. 255. P. 917.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ПОКРЫТИЙ ПОСЛЕ МДО В ЭЛЕКТРОЛИТАХ СУСПЕНЗИЯХ

Крит Б.Л.[1], Людин В.Б.[1], Морозова Н.В.[2], Суминов И.В.[1], Эпельфельд А.В.[1]

[1]«МАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского», Москва, Россия
[2]«РМАПО - Российская медицинская академия последипломного образования», Москва, Россия, bkrit@mail.ru; innat.m@mail.ru

Обзорная работа, посвящённая микродуговому оксидированию (МДО) в электролитах–суспензиях. Микродуговое оксидирование в электролитах, содержащих в своем составе взвешенные порошки различной степени дисперсности и природы, представляет собой отдельное направление в области электролитно-плазменных технологий, которое активно развивается в последнее время. Формированию МДО-покрытий в таких электролитах–суспензиях присущ особый механизм, который влияет не только на их структуру и свойства, но и на скорость их формирования. В настоящем обзоре систематизирован опыт использования электролитно-плазменных методов применительно к улучшению характеристик металлов вентильной группы, применяемых для изготовления, в том числе, объектов медицинского назначения. Проведено сопоставление свойств поверхностей после модифицирования в «стандартных» для данного метода силикатно-щелочных электролитах и в электролитах–суспензиях. Представлена феноменологическая модель механизма формирования МДО-покрытий, сформированных в электролитах–суспензиях, приведены характеристики электролитов и покрытий. Описаны результаты собственных исследований состава МДО-покрытий, проведённых методом моделирования спектров ЯОР с помощью оригинальной программы NBS.

Основное внимание уделено формированию покрытий методом микродугового оксидирования (МДО) в электролитах–суспензиях, содержащих порошки различной степени дисперсности (от нанометров до десятков микрон) и природы (оксиды, карбиды, нитриды, бориды, графит и др.). Приведены данные о нанокомпозитных покрытиях, получаемых внедрением в МДО-покрытие наночастиц серебра в процессе модифицирования магниевой подложки. Это актуально в связи с тем, что борьба против бактериальных инфекций требует разработки новых материалов и медицинского оборудования с антисептическими свойствами, а наночастицы серебра – хорошо известный антибактериальный материал. Добавки ультрадисперсного углерода в виде графита, углеродных нанотрубок и алмаза в электролиты для микродугового оксидирования также оказывают значительное влияние на структуру, коррозионно-защитные свойства и трибологические характеристики. Отмечается существенное улучшение свойств МДО-покрытий, сформированных в электролитах–суспензиях.

Приведены данные оценки морфологических параметров поверхностей, модифицированных в электролитах–суспензиях, а также данные исследований модифицированных поверхностей с помощью растровой электронной микроскопии, ЭДС-анализа, потенциодинамических поляризационных испытаний. Описан опыт повышения коррозионной стойкости имплантантов из магниевых сплавов за счёт формирования на них пористого МДО-слоя и последующего порозаполнения с помощью золь-гель покрытия TiO_2. Представлены результаты исследований, проведённых авторами, относительно влияния добавок ультрадисперсных алмазных порошков (УДА) в силикатно-щелочной электролит на характеристики МДО-покрытий. Сделано заключение о том, что подобное модифицирование способно существенным образом расширить границы применения металлов и сплавов в медицине, биологии, технологиях живых систем.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ ДЕТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ ЭИЛ ЭЛЕКТРОДАМИ-ИНСТРУМЕНТАМИ ИЗ СПЛАВА Al–Sn И ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Юрченко Е.В.*, *Дикусар А.И.

Приднестровский государственный университет им. Т.Г.Шевченко
Тирасполь, e.iurcenko@mail.ru

Одним из перспективных методов получения покрытий и модифицирования поверхностей алюминиевых деталей является электроискровое легирование (ЭИЛ), которое обеспечивает высокую сцепляемость покрытия с основой и возможность получения поверхности детали с заданными свойствами.

При ЭИЛ (установка ALIER 31 режим 5) поверхности образцов из алюминиевого сплава Д1 электродами из сплава АО20-1(20% олова, 1% -меди, остальное – алюминий) были получены покрытия с особыми свойствами. Тестовые испытания на износостойкость полученных покрытий, проведенные на машине трения с возвратно-поступательным движением в условиях сухого трения и в масле при различных нагрузках. показали, что износостойкость образцов с покрытием на порядок превышала износостойкость закаленной инструментальной стали, используемой в качестве контрела.

Специальные исследования, включающие сканирующую электроннную микроскопию (SEM), элементный EDX – анализ, сравнительные исследования износостойкости в отсутствие кислорода (в среде аргона), а также электродами-инст рументами (ЭИ) из алюминиевых сплавов, не содержащих олова, показали, что аномально высокая износостойкость покрытий полученных с помощью ЭИЛ электродами из сплава Al-Sn,обусловлена образованием в покрытии нанонитей оксида Sn, обладающих высокой твердостью (1200 кг/мм²).

Причиной образования нанонитей является специфика диаграммы состояния Al-Sn при температурах ЭИЛ, превышающих температуру плавления олова (228^0 С), но меньших температуры плавления Al (658^0). В этих условиях система Al-Sn представляет собой расплавленные частицы Sn, равномерно распределенные в твердой матрице Al. При попадании этих частиц в межэлектродный промежуток, частицы Sn окисляются, а пондермоторные силы деформируют их в нанонити, которые оседают на поверхности детали, образуя вместе с алюминием износостойкое покрытие.

Эффекты подобного рода наблюдаются не только для системы Al-Sn, но и для любых других систем, которые при температурах ЭИЛ будут представлять собой систему расплавленных частиц, находящихся в твердой матрице(например Al-Pb, Fe-Pb и др.).

Испытание на износостойкость покрытий образцов из сплава Д1 электродами из сплава Al-Pb показали высокую износостойкость покрытия, что подтверждает высказанное выше предположение.

Представлены результаты исследований влияния условий нанесения покрытий (ручное, автоматизированное) на состав, морфологию, шероховатость поверхности и износостойкость получаемых слоев. Определены условия, при которых проявляется наибольший эффект превышения износа контртела относительно износа покрытия, содержащего нанонити SnO_2..В условиях сухого трения он проявляется после обработки в режиме “обыскривания” при постоянном количестве электричества, пропускаемого через МЭП (межэлектродный промежуток.).

Представлены результаты использования наблюдаемых эффектов для получения абразивных покрытий ремонта изделий из алюминиевых сплавов.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ГИДРОКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ И pH

***Аксёнова Е.Н.**, Калужина С.А.*
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
e-mail: evgeniya.aksyonova@mail.ru

Значение алюминия в современной мировой промышленности очень велико. Решающими причинами разностороннего применения его и сплавов на его основе являются, наряду с малой плотностью, хорошая тепло- и электропроводность, легкость обработки, высокая стойкость при различных химических воздействиях, малая токсичность, а также бесцветность солей. Проблемы использования алюминиевого оборудования возникают из-за межкристаллитного и питтинго-язвенного разрушений конструкций, появление которых связано с чистотой алюминия, состоянием его поверхности, температурой, составом среды и её pH. Это и предопределило постановку настоящей работы, целью которой явилось исследование анодного поведения алюминия в присутствии гидрокарбонатных анионов.

Эксперименты осуществлялись на стационарном электроде (Al 99,99%) в средах, содержащих гидрокарбонат натрия в диапазоне концентраций от $1\cdot10^{-5}$ М до $1\cdot10^{-1}$ М. Получение достоверных результатов было достигнуто применением серии независимых физико-химических методов (вольтамперометрии, хроноамперометрии, оптической микроскопии (МИМ-7, х500), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (JEOL-6380LV, х1000), энергодисперсионного анализа (ЭДА) на приставке INCA Energy-250).

Экспериментальные данные показали, что, не во всем диапазоне концентраций гидрокарбоната натрия, алюминий подвергается локальной активации. Лишь при C_{NaHCO3} = $2\cdot10^{-4}$-$4\cdot10^{-3}$ М на поверхности образуются питтинги, в то время как в зоне концентраций $1\cdot10^{-5}$-$1\cdot10^{-4}$М и $5\cdot10^{-3}$-$1\cdot10^{-1}$М металл сохраняет устойчивое пассивное состояние. Параллельно с изменением концентрации гидрокарбоната натрия варьирует и pH электролита, при этом в интервале C_{NaHCO3}=$1\cdot10^{-5}$-$1\cdot10^{-1}$М pH раствора увеличивается от 6,5 до 8.4. В зоне образования питтингов, форма и размер меняется с концентрацией раствора. Так, при C_{NaHCO3} = $2\cdot10^{-3}$-$4\cdot10^{-3}$М глубина и диаметр питтингов оказывается меньше 3 мкм и 5 мкм соответственно, а в области C_{NaHCO3} = $2\cdot10^{-4}$-$1\cdot10^{-3}$М питтинги приобретают глубину равную 6 мкм и диаметр – 10 мкм.

В ряде работ [1] было показано, что при взаимодействии Al с гидрокарбонатом натрия наблюдается конкурентная адсорбция HCO_3^- и OH^-. Кроме того при изменении pH происходит формирование новой твердой фазы – давсонита (pH>6,5), в то время как максимальная степень заполнения поверхности давсонитом достигается при pH=8,5. Таким образом, при pH<6,5 наблюдается оксидно-гидроксидная пассивность, а при pH≥8,5 – гидроксидно-солевая пассивность. Вероятный состав пассивного слоя во втором случае $[NaAl(CO_3)(OH)_2]$, что подтверждается данными СЭМ и ЭДА. Кроме того, этот факт находит отражение в форме АПК, где наблюдаются высокие значения плотности тока в зоне пассивного состояния Al в растворах с pH→8,5.

Таким образом, на основе детального изучения анодного поведения алюминия в гидрокарбонатных средах с использованием комплекса независимых физико-химических методов были установлены концентрационные границы областей его пассивности и локального разрушения. Полученные результаты интерпретированы на основе современных теорий конкурентной адсорбции, комплексообразования и нуклеофильного замещения [1, 2].

Литература.

1. Chunming Su, Donald L. Suarez. // Clays and Minerals. 1997. Vol. 45, No.6. P.814.
2. Калужина С.А., Зибер И.В. // Электрохимия. Т. 42. № 12. 2006. С. 1501.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА С НАНОСЛОЯМИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА

Александрова Т.П.[1,2], Вайс А.А.[1], Багавиева С.К.[2]

[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
[2]Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
taleks99@mail.ru

В развитии нанотехнологий важную роль играют исследования наночастиц металлов. Это обусловлено, прежде всего, широким спектром возможностей их практического применения, в которых используются специфические свойства как самих наночастиц, так и модифицированных ими материалов. В лаборатории электрохимии ИХТТМ СО РАН разработан лабораторный вариант процесса металлизации полиэфирных синтетических волокон на основе ПЭТФ (торговая марка – синтепон) нанослоями серебра и других металлов. Это позволяет сохранить высокую пористость, эластичность и прочность исходного материала и придать ему новые ценные свойства: высокую проводимость, бактерицидность, экранирующую способность.

Металлизированные волокна оказались удобным прекурсором для последующего получения слоев труднорастворимых соединений металлов. Показано, что в случае Ag это может быть достигнуто, например, анодной обработкой в растворах солей (рис. 1 и 2), а также химическим взаимодействием покрытия с растворами соответствующих окислителей.

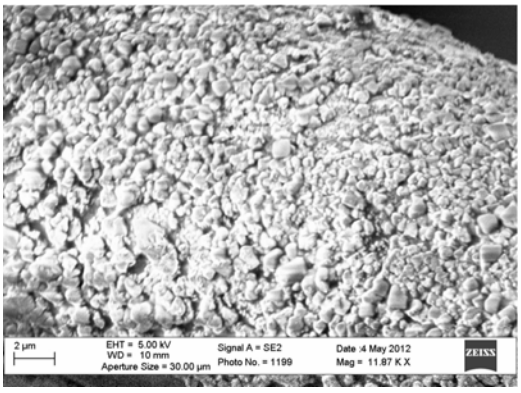


Рис. 1. Синтепон с покрытием из AgCl (анодная обработка Ag –покрытия в растворе NaCl).

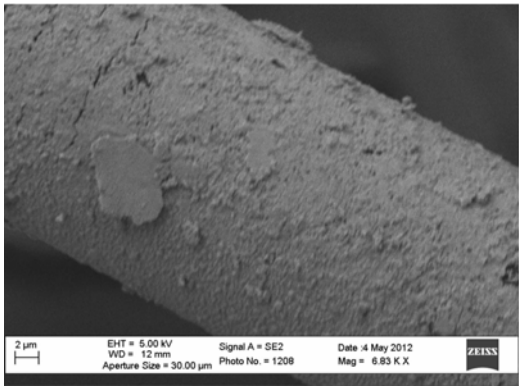


Рис. 2. Синтепон с покрытием из Ag_2O (обработка Ag-покрытия в растворе KOH).

Целевой конечный продукт представляет собой легкий (поверхностная плотность 60-120 г/м^2) и пористый (≥99%) нетканый материал из синтетических нитей (диаметр около 25 мкм) с нанослоями металлов или их соединений. Такие материалы перспективны для применения в качестве бактерицидых материалов в медицине, а также в качестве специальных фильтров в системах очистки и кондиционирования воздуха и антимикробной обработки воды в бассейнах и ваннах.

СТРУКТУРНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Алексеева О.В., Родионова А.Н., Багровская Н.А., Агафонов А.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
Иваново, Россия, e-mail: ova@isc-ras.ru

Очистка сточных вод электрохимических производств от ионов тяжелых металлов является важной экологической проблемой. Оптимальным решением проблемы выделения металлов из сточных вод может быть комплексный подход, сочетающий в себе электрохимический и сорбционный методы. В настоящее время перспективными материалами для очистки сточных вод от тяжелых металлов сорбционным методом являются бентонитовые глины, которые проявляют катионнообменные свойства, обладают селективностью, достаточно высокой сорбционной емкостью и доступностью.

Целью данной работы явилось изучение структурных и сорбционных свойств природного и модифицированного бентонита.

В качестве объекта исследования был выбран бентонит марки «Sigma-Aldrich», США. Для придания органофильных свойств обогащенный ионами Na^+бентонит модифицировали гексадецил-триметиламмония хлоридом (ПАВ).

Удельную поверхность бентонита и органоглины определяли методом низкотемпературной (77К) адсорбции и десорбции паров азота на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e. Площадь поверхности вычисляли по уравнению БЭТ. Общий объем пор алюмосиликатов, распределение пор по размерам определяли с применением модели BJH. Структуру образцов исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов 2θ=2-34 град на дифрактометре ДРОН-2 (излучение CuK_α, λ=0,154 нм). ИК-спектры регистрировали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP. Сорбция ионов меди была изучена методом распределения вещества в гетерогенной среде сорбент – водный раствор электролита.

В соответствие с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследуемые образцы алюмосиликата можно отнести к мезопористым телам с малым вкладом микропор (площадь удельной поверхности $S_{уд}$ = 58 $м^2/г$, суммарный объем пор $\Sigma V_{пор}$ = 0,1012 $см^3/г$ для бентонита и $S_{уд}$ = 25,4 $м^2/г$, $\Sigma V_{пор}$ = 0,04 $см^3/г$ для органоглины).

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что бентонит имеет четко выраженный рефлекс при $2\theta=7^o$, отвечающий за базальное расстояние между слоями алюмосиликата равное d = 1,26 нм. Модификация бентонита приводит к смещению пика в малоугловую область $2\theta = 4{,}14^0$ и увеличению межплоскостного расстояния до 2,13 нм, размера пакета с 5,7 до 9,3 нм, что связано с гидрофобизацией базальных поверхностей алюмосиликата.

Установлено, что эффективность сорбции Cu^{2+} из разбавленных растворов (C_{Cu2+} = $1{,}5\cdot10^{-4}$ моль/л) при использовании бентонита составляет 80%, модификация сорбента приводит к увеличению степени извлечения до 99% при высокой скорости процесса. Однако следует отметить, что при использовании исходного бентонита в качестве сорбента, возникают трудности при разделении фаз, поскольку алюмосиликат образует устойчивые суспензии. Гидрофобизация бентонита позволяет сократить время и скорость процесса центрифугирования при отделении водной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р_центр_а.

МОДИФИКАЦИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ГАЗОФАЗНОЙ ДЕПОЗИТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

***Андрианова Н.Н.*[1], *Желтухин Р.В.*[1], *Крит Б.Л.*[1], *Рыжиков И.А.*[2], *Суминов И.В.*[1], *Эпельфельд А.В.*[1]**

[1]«МАТИ - Российский государственный технологический университет имени К.Э.Циолковского» (МАТИ), Москва, Россия
[2]Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, Россия
tompve-2005@yandex.ru

Разработка новых технологий модифицирования поверхности и синтеза новых покрытий для создания многофункциональных защитных и упрочняющих металлические изделия покрытий является одной из основных задач современной промышленности. Все больший интерес появляется к способам формирования поверхностных слоёв с необходимыми свойствами непосредственно в материале-основе, а также нанесения на него прочно с ним связанных слоёв другого, как правило, композиционного материала. Примером использования таких технологий является нанесение покрытий на сопрягаемые поверхности торцевых уплотнений, применяемых в машинах и механизмах для разделения полостей высокого и низкого давлений, и представляющих собой пару трения. Один из методов повышения их долговечности основан на создании поверхностных защитных оксидных слоёв с помощью плазменного воздействия в электролитах [1]. Настоящая работа посвящена исследованию модификации наноструктурных композиционных керамических покрытий с помощью метода газофазной депозитной полимеризации. Синтез поверхностных наноструктурированных оксидокерамических слоёв на поверхности пар трения выполненных из алюминиевого сплава АМг-3 проводили с помощью микродугового оксидирования на установке МДО-100 (МАТИ) [1] в силикатно-щелочном электролите при анодно-катодном режиме в течение 1÷300 мин, соотношение катодного и анодного токов I_K/I_A составляло 0,9 ÷ 1,1 при общей плотности тока 10 А/дм^2. Отличительной чертой таких покрытий является наличие остаточной сквозной пористости, которая с одной стороны необходима для обеспечения микродугового оксидирования, а с другой стороны существенно снижает эксплуатационные характеристики изделий. Для уменьшения сквозной пористости проводили модифицирование полученных наноструктурных композиционных керамических слоев с помощью наполнения полимерным материалом на основе поли-параксилилена [2] на технологической установке газофазной депозитной полимеризации. Формируемая на поверхности плёнка полимерного покрытия независимо от рельефа исходного образца однородна по толщине и имеет одинаково хорошее качество в порах, трещинах, а также вблизи острых краёв, кромок и иных труднодоступных местах. Найдено, что образование полимерного покрытия позволяет снизить остаточную сквозную пористость покрытий, полученных с помощью метода микродугового оксидирования, более чем в 5 раз.

1. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2-х томах. - М.: Техносфера, 2011. Т. 2. 512 с.
2. Белова Е.А., Гусев А.В., Крит Б.Л., Маилян К.А., Рыжиков И.А., Сорокин В.А. // ФХОМ. 2009. № 6. С. 49.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», ГК № 14.513.11.0034.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ Ti – $InCl_3$

Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С., Джуманова Р.Ж., Курбатов А.П.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,
kuvancheva@mail.ru

Исследование электрохимического поведения индия на титановом электроде обусловлено с возможностью дальнейшего использования этого электрода при электрорафинировании индия. При восстановлении индия на титановом электроде наблюдаются два пика, связанные со стадийным механизмом процесса. На обратном ходе поляризационной кривой до появления пиков окисления, наблюдается катодный пик при потенциале -0,8 В. Его появление, по-видимому, объясняется протеканием процессов восстановления индия уже на осажденном индии: на фоне начинающегося процесса окисления индия и водорода:

$$1)\ H_2 - 2e \rightarrow 2H^+$$
$$2)\ In^0 - e \leftrightarrow In^+$$
$$3)\ In^+ + e \rightarrow In^0$$

Выделение водорода приводит к подщелачиванию раствора и возможному выпадению гидроксида индия на поверхности. Уменьшение выделения водорода на обратном ходе поляризационной кривой ведет к активации поверхности.

Увеличение концентрации индия в растворе ведет к изменениям в ходе вольтамперных кривых. С увеличением интервала потенциалов происходит сдвиг потенциала пика окисления в анодную область. В случае окисления индия на титановом электроде при концентрации 0,5 М наблюдается лишь один пик. По-видимому, это связано со слиянием наблюдающихся при меньших концентрациях двух пиков окисления. Скорость развертки не оказывает влияния на ход вольтамперных кривых. С уменьшением интервала потенциалов, потенциалы пика окисления сдвигаются в катодную область (-0,6 В), а с увеличением – в анодную область (-0,2 В). При снятии циклических вольтамперограм 0,25М растворов хлорида индия увеличение скорости развертки введет к снижению токов, что говорит об уменьшении скорости разряда-ионизации индия на титановом электроде.

С целью нахождения оптимальных условий осаждения и растворения индия и получения видимых осадков на поверхности платины были получены хроноамперограммы при фиксированных значениях потенциала электролиза. Анализ хроноамперограмм при различных потенциалах, соответствующих отдельным ступеням протекающих процессов показал: в первые секунды происходит резкое увеличение тока, лимитируемое скоростью переноса заряда на границе электролит – электрод. Далее мы наблюдаем уменьшение тока до определенного предельного значения. В этой области скорость процесса определяется массопереносом. Стоит отметить, что во всей исследуемой области потенциалов возможно протекание ряда параллельных реакций восстановления и окисления индия.

Для исследования, осажденного на титане индия, был проведен анализ поверхности методом сканирующей электронной микроскопии. Для этого изучено влияние времени электролиза, потенциала электролиза и концентрация электролита на процесс восстановления индия. При потенциалах -1,1 В для всех концентрации наблюдается осаждение, причем с увеличением концентрации кристаллы значительно укрупняются (сросшиеся кристаллы), токи восстановления растут. Электролиз при потенциале -1,3 В процесс восстановления индия при концентрациях 0,1 и 0,25 М ведет к образованию аморфного осадка индия и лишь при концентрации 0,5 М образуется кристаллический индий.

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

***Артемкина Ю.М.**, Короткова Е.Н., Саркисян А.Э., Талалаев Ф.С., Щербаков В.В.*

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

Для установления оптимальных условий поглощения водно-органическими смесями энергии высокочастотного (ВЧ) излучения на промышленной частоте 2450 МГц проанализирована ВЧ электропроводность (ЭП) смесей воды с ацетоном, диметилсульфоксидом (ДМСО) и карбамидом. При добавлении к воде органического компонента сначала наблюдается снижение предельной ВЧ ЭП κ_∞ [1] во всех водно-органических смесях. Следовательно, уменьшается и поглощение СВЧ энергии на частотах, удовлетворяющих условию $\omega\tau>>1$ (ω – круговая частота, τ – время дипольной диэлектрической релаксации). При высоком содержании органического компонента в водных растворах ацетона и ДМСО наблюдается минимум κ_∞. При концентрациях, превышающих 60 мольн. % предельная ВЧ ЭП начинает увеличиваться с ростом содержания ацетона и ДМСО. Таким образом, в богатых этими компонентами смешанных растворителях будет происходить увеличение поглощаемой СВЧ энергии с ростом концентрации. Предельная ВЧ ЭП карбамида снижается с ростом его концентрации во всем исследованном ее диапазоне (0,5 – 8 моль/л). Следует, однако, отметить, что степень снижения величины κ_∞ в смесях воды с карбамидом в 1,5 – 2 раза меньше, чем в водных растворах ацетона и ДМСО, что обусловлено, по-видимому, высокими значениями статической диэлектрической проницаемости (ДП) содержащих карбамид растворов [2]. Поскольку для всех исследуемых водно-органических смесей предельная ВЧ ЭП повышается с ростом температуры, то наиболее эффективным окажется воздействие СВЧ облучения на эти смеси при условии $\omega\tau>>1$ в области повышенных температур.

При СВЧ облучении исследуемых водно-органических смесей на частоте 2450 МГц наблюдается иная картина. С ростом содержания органического компонента активная ВЧ ЭП κ' проходит через максимум в смесях воды с ацетоном и ДМСО. Поэтому наиболее эффективным окажется СВЧ воздействие на растворы при концентрациях, отвечающих максимуму ВЧ ЭП (~10 мольн.% ацетона и ~30 мольн.% ДМСО). В водных растворах карбамида поглощение СВЧ энергии должно усиливаться с ростом содержания органического компонента. Повышение температуры приводит к снижению ВЧ ЭП κ' во всех рассматриваемых водно-органических смесях. Поэтому воздействие СВЧ поля на процессы, протекающие в рассматриваемых смешанных растворителях при повышенных температурах, на частоте 2450 МГц будет менее эффективным.

1. Щербаков В.В. //Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 1349.
2. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. – М.: Наука, 1977. 400 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобранауки в рамках соглашения 14.B37.21.0797 по мероприятию 1.1 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и Государственного задания ВУЗам (проект № 3.4487.2012).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ Ag_2Te-Sn(Pb)Te-Sb_2Te_3 МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ Ag_4RbI_5

Бабанлы М.Б.[1], Машадиева Л.Ф.[1], Джем Кевсер Осман[2], Мансимова Ш.Г.[1], Алиев И.И.[2]

[1]Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан, babanly_mb@rambler.ru
[2]Институт химических проблем НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Электрохимические методы, особенно метод электродвижущих сил (ЭДС), широко применяются для физико-химического исследования многокомпонентных систем в конденсированном состоянии. Применение катионпроводящих твердых электролитов позволяет значительно расширить возможности этого метода. Это связано, прежде всего, с тем, что в твердых электролитах проводимость осуществляется посредством ионов одного элемента, причем строго определенного заряда. Поэтому появляется возможность непосредственно измерить активность соответствующего компонента в многокомпонентном сплаве независимо от того, является этот элемент наименее благородным металлом системы или нет [1,2].

В работе представлены результаты исследования твердофазных равновесий и термодинамических свойств систем Ag_2Te-$A^{IV}Te$-Sb_2Te_3 (A^{IV}-Sn, Pb) методом ЭДС с твердым суперионным проводником Ag_4RbI_5.

Указанные квазитройные системы характеризуются образованием широких областей твердых растворов вдоль разрезов $A^{IV}Te$-$AgSbTe_2$, представляющих интерес для разработки новых термоэлектрических материалов с регулируемыми свойствами [3].

Синтез исходных соединений и сплавов проводили сплавлением высокочистых элементарных компонентов в кварцевых ампулах в условиях вакуума (~10^{-2} Па) с последующим ступенчатым гомогенизирующим отжигом при 800К (1000 ч.) и 400К (500ч.).

Нами составлены концентрационные цепи типа

(-) Ag (тв) / Ag_4RbI_5(тв) / (Ag в сплаве) (тв) (+) (1)

и измерены их ЭДС в интервале температур 300-400 К. Методики составления цепей типа (1), проведения измерений и обработки полученных результатов приведены в [1,2].

На основании данных измерений ЭДС определены области гомогенности твердых растворов со стороны соединений $A^{IV}Te$, вычислены парциальные термодинамические функции $(\Delta\overline{G}, \Delta\overline{H}, \Delta\overline{S})$ серебра в твердых растворах.

Интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема с использованием соответствующих термодинамических данных для систем рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии твердых растворов $A^{IV}Te$-$AgSbTe_2$. Комбинированием полученных данных с соответствующими функциями исходных соединений вычислены термодинамические функции растворения $AgSbTe_2$ в теллуридах олова и свинца.

Литература

1. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б. «Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем» ИЦК «Академкнига», 2003. 334 с.
2. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary copper and silver chalcogenides. / Electromotive force and measurement in several systems. Ed. S. Kara. Intechweb.Org, 2011. P. 57.
3. Шевельков А.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. №1. С. 3.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАДИМИТОПОДОБНЫХ ТРОЙНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ A^{IV}-B^{V}-Te (A^{IV}-Sn, Pb; B^{V}-S, Bi)

Гусейнов Ф.Н., Имамалиева С.З.,. Шукурова Г.М., Бабанлы М.Б.

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
Babanly_mb@rambler.ru

Теллуриды тяжелых металлов, в том числе, тетрадимитоподобные тройные соединения систем $A^{IV}Te\text{-}B^{V}_2Te_3$ (A^{IV}-Sn, Pb; B^{V}-Sb, Bi) являются перспективными матричными соединениями для разработки высокоэффективных термоэлектрических материалов [1, 2].

Оптимизация условий направленного синтеза и выращивания монокристаллов этих соединений и фаз на их основе базируется на термодинамических расчетах, проведение которых невозможно без наличия надежных данных по их фундаментальным термодинамическим характеристикам.

В настоящей работе обобщены результаты комплексного исследования твердофазных равновесий и термодинамических свойств систем A^{IV}-B^{V}- Te в областях составов $A^{IV}Te\text{-}B^{V}_2Te_3$-Te методом ЭДС. Первоначально составленные концентрационные относительно элементарных олова и свинца цепи оказались необратимыми. Поэтому нами были собраны концентрационные цепи типа

(-) $A^{IV}Te$ (тв) |жидкий электролит, A^{2+}| (A^{IV}-B^{V}- Te) (тв) (+) (1)

в которых левыми электродами служили теллуриды олова и свинца, а правыми – предварительно синтезированные и отожженные сплавы системы A^{IV}-B^{V}-Te из областей составов $A^{IV}Te\text{-}B^{V}_2Te_3$-Te. Электролитом служил глицериновый раствор KCl с добавлением $Sn(Pb)Cl_2$. ЭДС измеряли компенсационным методом в интервале температур 300-430К. Методики составления цепей типа (1), проведения измерений и обработки полученных результатов приведены в [3].

По данным измерений ЭДС построены диаграммы твердофазных равновесий системы $A^{IV}Te\text{-}B^{V}_2Te_3$-Te. Подтверждено существование гомологических рядов тройных тетрадимитоподобных соединений, ранее указанных в литературе.

Из данных измерений ЭДС вычислены парциальные молярные термодинамические функции $A^{IV}Te$ в сплавах, представляющие собой разность парциальных молярных величин олова (свинца) в $A^{IV}Te$ и сплавах системы $A^{IV}Te\text{-}B^{V}_2Te_3$-Te. Интегрированием уравнения Гиббса Дюгема из парциальных молярных величин рассчитаны термодинамические функции образования тройных соединений из $A^{IV}Te$ и $B^{V}_2Te_3$. Комбинированием полученных результатов с соответствующими данными для $A^{IV}Te$ и $B^{V}_2Te_3$ вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тройных фаз.

Литература

1. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Земсков В.С. // Перспективные материалы. 2000. №5. С. 23.
2. Шевельков А.В. // Успехи химии. 2008. Т. 77. №1. С. 3.
3. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. - Баку, ЭЛМ, 2011. 306 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЯДА-ИОНИЗАЦИИ НИКЕЛЯ НА ТВЕРДОПАСТОВОМ ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ (ТПГЭ)

Бадавамова Г.Л., Матакова Р.Н.

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

Исследованный в данной работе никель является одним из важных компонентов полиметаллического сырья Казахстана, поэтому применение дешевых, экспрессных, высокочувствительных методов эколого-аналитического контроля его низких содержаний является актуальногй проблемой массового анализа в технологии производства никеля. В последние годы для этой цели привлекается метод инверсионной вольтамперометрии(ИВА) с использованием широко прменяемых в настоящее время твердых углеродных электродов. Выбор электродного материала является решающим фактором в повышении чувствительности аналитического сигнала вколичественных электрохимических методах.Споявлением новых углеродсодержащих и композиционных электродов и разработкой автоматических устройств регенерации поверхности электрода, совершенствуютсяи разрабатываются новыеметодики индивидуального и совместного определения более низких содержаний металлов при их различных сочетанияхв сложных объектах.

В данной работе с целью выявления электроаналитической возможности нового твердопастового графитового электрода (ТПГЭ) [1] проведено инверсионно-вольтамперометрическоеисследование поведения ионов никеля(II) с использованием различных фоновых электролитов: 0,1 М KSCN; 0,5М H_2SO_4 и аммиачный буфер (1,0 М NH_3+0,5 М NH_4Cl, pH=9,50).

Поляризационные кривые регистрировали на вольтамперометрической установке IPCProMF с трехэлектродной ячейкой. Поверхность индикаторного электрода (ТПГЭ) после каждого опыта обновляли электрохимически при потенциале 0,00 В в течение 1-2 минут, а через 8-10 измерений - путем автоматизированного среза тонкого слоя поверхности электрорда с помощью алмазного ножа на специальном датчике[1].

Методика исследований основана на предварительном восстановлении ионов никеля(II) до Ni^0 при определенном оптимальном потенциале, концентрировании металла на твердом электроде и дальнейшем окислении его с поверхности электродас последующей регистрацией анодного тока в виде пиков.

Установлена рабочая область потенциала ТПГЭ (-1,20....+1,50 В в зависимости от состава фона). На вольтамперограммах регистрируются четкие анодные пики никеля с потенциалами максимума при:-0,45В (ф. 0,1М KSCN); -0,55 В (ф.1,0 М NH_3+0,5 М NH_4Cl, pH=9,50); -0,25 В (ф. 0,5М H_2SO_4). Определены оптимальные условия разряда-ионизации метала на ТПГЭ: скорость развертки потенциала - 100 мВ/с; потенциал предэлектролиза – -0,6 В (ф. H_2SO_4), -0,7 В (ф. NH_3+NH_4Cl), -0,9 В (ф. KSCN); время накопления – 3 минуты.

При выбранных оптимальных условиях накопления была исследована концентрационная зависимость аналитического сигнала никеля в интервале ($1x10^{-8} \div 1x10^{-3}$ М). Прямопропорциональная зависимость максимального анодного тока от содержания ионов Ni(II) в различных фоновых электролитах наблюдается в следующем концентрационном интервале: $\Delta C_{Ni}=(1\cdot10^{-8} \div 1\cdot10^{-4})$ М, а нижний предел определяемого содержания никеля составляет($1\cdot10^{-8}$ – $5\cdot10^{-8}$ М) в зависимости от состава фона.

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

МАГНИЙ-ВОЗДУШНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Баклан В.Ю.[1], Васильев А.Д.[2]

[1]Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина,
[2]Институт проблем материаловедения им .И.М. Францевича НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: v_baklan@ukr.net; v_baklan@mail.ru

Разработанные в лаборатории экологически чистые Mg-воздушные химические источники тока (ХИТ) могут быть использованы для электропитания широкого круга потребителей аппаратуры связи, радиоприемников, медицинских приборов, ламп освещения и многих других товаров народного потребления (рис. 1).

Основные характеристики:

напряжение, В……3,0;
сила тока, А (номинальная)…….....0,15;
час разряда, час (при толщине анода 1,5 мм).....57;
емкость, А·час. …….....…….8,5;
вес, кг (в резервном состоянииі)…….....0,08;
вес, кг (в активном состоянии)…….....0,16;
габаритные размеры, мм…….……68 х 64 х 35.

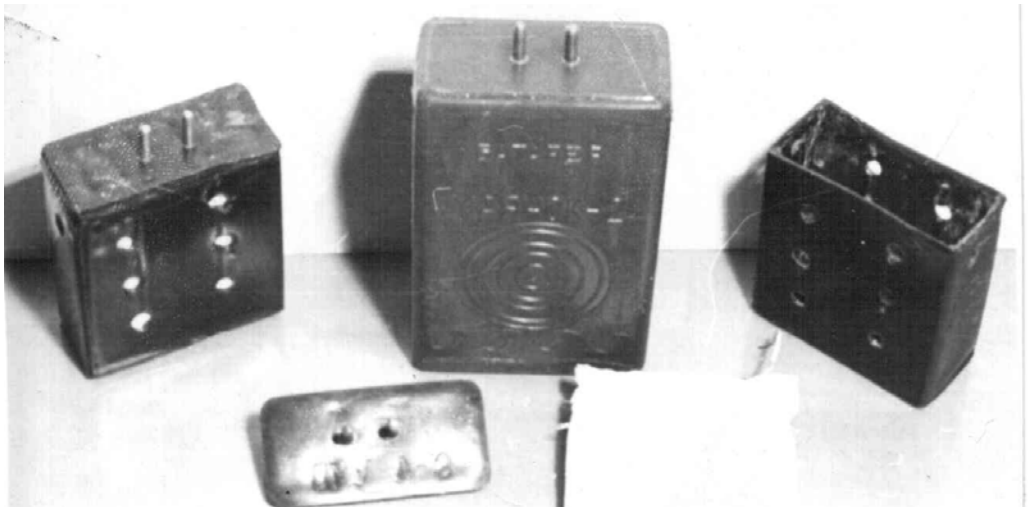


Рис. 1.Магний-воздушный химический источник тока.

Эти ХИТ имеют оригинальную конструкцию, нейтральный электролит (вода), неограниченное время хранения в резервном состоянии, универсальные токоотводы. Конструкция (корпус, крышка, газовые сепараторы) и электрохимический пакет (катоды, аноды, электролитоносители) изготовлены из дешевых отечественных недефицитных материалов. Расчетная отпускная цена на источник (при серийном выпуске до 10000 ед./год) составляет 0,7 - 1,5$, что на 20-30% дешевле мировых аналогов. Разработка может быть реализована на предприятиях министерств промышленной политики, чрезвычайных ситуаций, медицинской промышленности и охраны здоровья, министерства транспорта.

Mg-воздушные химические источники тока были внедрены в Одесском порту в виде маячка на спасательных жилетах [1].

Литература

1. Баклан В.Ю., Короленко В.Д., Васильєв О.Д. // Вестник Киевского национального университета технологии и дизайна. 2010. Т. 3. № 5. С. 227.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА КЕРАМИЧЕСКОМ АНОДЕ В ЩЕЛОЧНОМ РАСПЛАВЕ

Барбин Н.М.*, *Барбина Т.М.

Уральская государственная сельскохозяйственная академия, Екатеринбург, Россия,
NMBarbin@mail.ru
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

Щелочные расплавы применяются в качестве расплавленных электролитов для переработки техногенного сырья [1].

Нами изучался анодный процесс на оксидном электроде NiO(95 %) – Li_2O(5 %)
в расплаве NaOH (98 %) – Na_2CO_3 (2 %).

Твердый раствор NiO – Li_2O представляет собой оксидный полупроводник с контролируемой валентностью, обладающий значительной электропроводностью *p*-типа [2], не зависящей от парциального давления кислорода [3]. Электропроводность NiO – Li_2O возрастает с увеличением добавки оксида лития и может быть интерпретирована с позиций зонной модели [4].

Окислительно-восстановительные процессы в щелочном расплаве изучались методами эстанса и вольтамперометрии [5].

На полупроводниковом электроде NiO – Li_2O протекает анодная реакция:

$$4OH^- + 4p^+ \rightarrow O_2 + 2H_2O,$$

где p^+ - «дырки» полупроводникового электрода. Она проходит с перенапряжением примерно 0,2 В при 400° С. Механизм этого перенапряжения связан с влиянием электрического поля на заполнение донорных и акцепторных поверхностных уровней заряженной пленки NiO_{1+x}, образующейся на электроде NiO – Li_2O вследствие деинтеркаляции лития из поверхности в расплав.

1. Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф., Ватолин Н.А. Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002 – 200 с.
2. Степанов Г.К., Трунов А.М. // Изв. Сиб. отд. АН СССР. 1961. С. 67.
3. Хауфе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Ч. 1. М.: ИИЛ, 1962. – 146 с.
4. Stevanovie M., Stiglie R. // Rev. nt. Htes. Tempet. 1975. 12. № 1. P. 93.
5. Филяев А.Т., Барбин Н.М. // Расплавы. 1999. № 4. С. 77.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАГРЕВА В ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПЛАЗМЕ ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛА БУРОВОГО ИНСТРУМЕНТА

Скаков М.К.[1], Баятанова Л.Б.[2]

[1]Национальный ядерный центр Республики Казахстан, Курчатов, Республика Казахстан, skakov@nnc.kz

[2]Восточно – Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, leila_1809@mail.ru

В настоящей работе предложен способ электролитно-плазменного упрочнения материала бурового инструмента из низкоуглеродистой конструкционной стали 18ХН3МА-Ш в режиме катодного нагрева. Представлены результаты исследований поверхностного упрочнения образцов стали 18ХН3МА-Ш с помощью электролитно-плазменной обработки. Показано, что после электролитно-плазменной обработки могут быть получены высокие физико-механические свойства поверхности стали.

Целью настоящей работы было исследование влияния различных режимов технологии нагрева в электролитной плазме на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства поверхности материала бурового инструмента из стали 18ХН3МА-Ш.

В основе принципа действия разработанной установки лежит электролитно-плазменная технология нагрева поверхности изделия и закалки. Эта технология уникальна по своим возможностям изменять свойства поверхности изделий. В электролитно-плазменной технологии передача электрической энергии к изделию осуществляется от металлического анода через слой электролита и плазмы. Плазменный слой формируется из материала электролита в зазоре между жидким электродом и электропроводной поверхностью изделия.

Электролитно-плазменная обработка приводит к значительному изменению структуры и фазового состава, что подтверждается также рентгеноструктурными исследованиями. В результате нагрева в электролитной плазме на поверхности стали 18ХН3МА-Ш, относящейся к классу низкоуглеродистых конструкционных сталей, образуется градиентный слой, состоящий из зон: структурно-фазовых превращений (модифицированный слой), термического влияния, соответственно расположенных по глубине слоя и существенно различающихся по структуре и свойствам. Идентифицированные структурные фазы соответствуют используемым методам обработки, их концентрация зависит от двух основных технологических параметров – температуры и времени диффузии элементов.

Результаты исследований позволяют заключить, что нагрев в электролитной плазме обеспечивает толщину упрочненного слоя более 100 мкм на поверхности образцов стали 18ХН3МА-Ш. При изменении времени нагрева в процессе электролитно-плазменной обработки изменяется глубина упрочненного слоя. Максимальная твердость упрочненного слоя не зависит от его толщины и плавно снижается от максимального значения до твердости основы и, как правило, не зависит от времени нагрева.

Сравнительный анализ испытаний на износостойкость показал, что минимальным коэффициентом трения обладает образец, обработанный в электролитной плазме, и он более чем в 4 раза меньше коэффициента трения образца до обработки. Обнаружено, что после обработки абразивная износостойкость поверхностных слоев стали 18ХН3МА-Ш увеличивается в 3 раза по сравнению с исходной.

Настоящая работа проведена в соответствии с договором № 475/189-209-11 с АО «Национальное агентство по технологическому развитию» по теме «Инновационная технология электролитно-плазменной обработки упрочнением материала подшипникового узла бурового инструмента» от 23.12.2011 года.

КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МАГНИИ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Бейсенова Г.С., Кайдар А., Аргимбаева А.М., Буркитбаева Б.Д.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан, kuvancheva@mail.ru

Магний из-за его низкой электрохимической эквивалентности и отрицательного электродного потенциала используется в резервных источниках тока вместо лития в качестве альтернативного анодного материала. Его коррозионная стойкость ограничивается пассивным оксидно-гидроксидным слоем, который плохо защищает поверхность и нестабильный в нейтральных и кислых средах. В целях расширения применения магния в химических источниках тока, нами детально изучены его коррозионные свойства в водных растворах перхлората магния, сульфата натрия и нитрата натрия.

Погруженный в раствор электролита, электрод покрывается пленкой, которая состоит из труднорастворимых продуктов коррозии, в частности из оксида и гидроксида магния. Эта пленка, в зависимости от своих свойств, по-разному защищает поверхность от дальнейшего разрушения. В процессе образования пассивирующей пленки наблюдается выделение водорода, отрицательно влияющего на воспроизводимость результатов. Из поляризационных измерений следует, что скорость коррозии магния в растворе перхлората магния выше, чем в растворах сульфата и нитрата натрия. Видимо это объясняется активирующим действием перхлорат-иона, вследствие разрушения малорастворимых соединений магния, присутствующих в фазовой пленке. Кроме того, в работе фиксировалось изменение потенциала во времени. В перхлоратных и нитратных электролитах при погружении электрода в раствор с увеличением времени экспозиции потенциал смещается из отрицательной области, в более положительную область, достигая максимального значения, затем смещается в область отрицательных достигая стационарного значения. В сульфатных растворах идет смещение потенциала электрода в область отрицательных значений. Подобное изменение потенциала электрода можно объяснить изменением свойств защитного слоя, прежде всего его проводимостью.

Характерной особенностью поляризационных кривых является линейная зависимость тока от потенциала, описываемая законом Ома и характеризующая падение потенциала в пленке. На основании поляризационных кривых было определено сопротивление пленок, образующихся на поверхности электрода. Во всех случаях с увеличением скорости развертки сопротивление пленки падает из-за уменьшения времени поляризации, что ведет к снижению толщины образующихся пленок. Перенос заряда осуществляется через пленку, образующуюся в результате коррозии. Поэтому при описании переноса заряда необходим учет вклада этих пленок. Для этого нами использовано уравнение Вервея, которое характеризует перенос заряда через объем пленки в полях высокой напряженности. Оценочная величина толщины пленки со временем растет, что объясняется большей продолжительностью протекания коррозионного процесса. Для оценки коррозии магния был использован гравиметрический метод, по результатам которого следует, что в перхлоратных и сульфатных растворах коррозия металла выше, нежели в нитратных. Кроме того, были проведены исследования поверхности электрода с использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгено-спектрального анализа, результаты которых также подтверждают образование малорастворимых соединений магния.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Co-W ПОКРЫТИЙ. ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ

***Белевский С.С.*[1], *Ющенко С.П.*[1,2]**

[1]Институт прикладной физики АНМ, Кишинев, Республика Молдова
[2]Приднестровский университет им. Т.Г. Шевченко, Тирасполь
stas.ch_fzy@bk.ru

В последнее время особое значение приобрело изучение аномального осаждения Co-W сплавов из растворов электролитов, содержащих добавки органических соединений (в частности лимонную или глюконовую кислоты). Покрытия из этих сплавов обладают уникальными коррозионными и механическими свойствами [1]. Возможность управления процессами электроосаждения из этих электролитов носят эмпирический характер, а попытки объяснить процессы электроосаждения имеют чисто теоретический подход [2].

Для изучения процессов осаждения CoW сплавов был выбран бор-глюконатный электролит состава (моль/л): Na_2WO_4·– 0,05; $CoSO_4$·– 0,05; $C_6H_{11}NaO_7$ (глюконат натрия) – 0,4; NaCl – 0,5; H_3BO_3 – 0,65. 20 – 25°C. Однако для понимания процессов, проходящих в растворе, использовался модифицированный электролит, не содержавший в своем составе солей кобальта. В процессе исследования изменялся также pH раствора.

Для изучения состава бор-глюконатного электролита был применен метод гель-хроматографии, в качестве неподвижной фазы использовался индифферентный носитель BioGel P-2, позволяющий разделить исследуемый раствор на составляющие компоненты, базируясь на стерическом факторе (ионов, молекул), их молекулярной массе и на адсорбции компонентов электролита к наполнителю. В качестве датчика при хроматографировании использовался спектрофотометр «спекорд М40» при $\lambda = 230$ нм.

Полученные данные показали, что, независимо от pH раствора, модифицированный электролит имеет сложный состав, обусловленный образовавшимися координационными соединениями вольфрамат-иона с глюконовой, а возможно, и борной кислотами. Положение пиков хроматограмм (соответствуют большей молекулярной массе по сравнению с исходными компанентами) указывает на отсутствие в растворах простых соединений, использованных при их приготовлении.

Хроматографическое поведение модифицированного электролита изучалось в зависимости от pH раствора (pH: 4 – 8). На хроматограммах видно наличие как минимум двух пиков, что соответствует двум комплексным соединениям, значительно отличающимся по молекулярной массе. Причем величина, как первого, так и второго пика изменяется с ростом pH. Это позволяет сделать вывод о наличии в растворе некоего кислотно-основного равновесия, проводящего к перестроению комплексов и изменению их молекулярной массы.

2. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. // Modern Aspects of Electrochemistry. V. 42, Edited by C. Vayenas et al. Springer. New-York. 2008. P. 191 – 301.
3. Podlaha E. J, Landolt D. // J. Electrochem. Soc. V 143. 1996. P. 893.

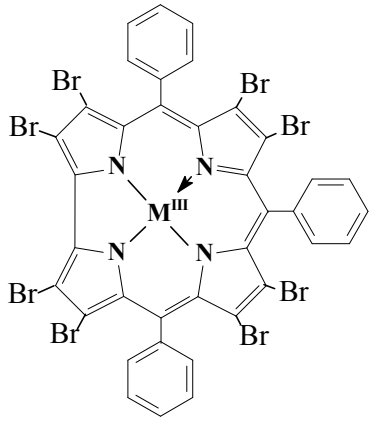
Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы, проект № 11.817.05.05A.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *β*-ОКТАБРОМТРИФЕНИЛКОРРОЛОВ

Березина Н.М.*, *Березин Д.Б.*, *Ву Тхи Тхао*, *Базанов М.И.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, sky_berezina@rambler.ru

Порфириноиды, принадлежащие к классу корролов, обладают разнообразием структур и высокой реакционной способностью, они уже находят применение в катализе различных редокс-процессов, реакций переноса групп, в молекулярном распознавании малых молекул [1].



Ранее нами было изучено влияние природы металла [2], а также замещения фенильных колец макроциклов [3] на электрохимические характеристики *β*-незамещенных металло-*мезо*-трифенилкорролов. Было обнаружено положительное влияние электронодонорных групп на электрокаталитическую активность соединений [3].

В настоящей работе синтезированы *β*-октабромтрифенилкорролы меди, железа и марганца [M^{III}(*β*-Br)$_8$(*ms*-Ph)$_3$Cor] по реакции незамещенных комплексов корролов с молекулярным бромом, исследованы их спектральные свойства. Представляло интерес проследить влияние электронных эффектов *β*-заместителей и искажения плоской структуры молекулы в результате многократного замещения коррола на характер циклических вольтамперныхкривых, значения редокс-потенциалов и активность соединений в реакции электровосстановления кислорода, поскольку порфирины близкого строения показали хорошие результаты.

Электрокаталитическая активность комплексов в реакции восстановления молекулярного кислорода зависит от природы лиганда, и в случае β-октабромированных макроциклов изменяется в ряду металлов: Mn ≤ Cu << Fe.

Полученные ранее данные позволяют предположить, что введение в молекулу коррола *σ*-электроноакцепторных атомов брома, не оказывает положительного влияния на электрокаталитическую активность комплексов. Влияние неплоского строения макроциклов ранее не оценивалось. Полученные результаты обсуждаются в докладе.

1. Aviv I., Gross Z. // Chem. Commun. 2007. P. 1987.
2. Базанов М.И., Березина Н.М., Каримов Д.Р., Березин Д.Б. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 9. С. 992-998.
3. Березина Н.М., Каримов Д.Р., Базанов М.И., Березин Д.Б. // Известия ВУЗов. Химия и хим. технол. 2013. Т. 56. Вып. 6. С.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ, а также при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 12-03-97542_р_центр_а.

СВОЙСТВА COW СПЛАВОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ИЗ БОРГЛЮКОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Кроитору Д.М.

Институт прикладной физики АН Молдовы, Кишинев, Республика Молдова,
E-mail bobanova@phys.asm.md

Исследовали состав, структуру и механические свойства покрытий из сплавов CoW,полученных из борглюконатных электролитов при плотностях тока 1-5 А/дм^2, температуре раствора 80°C. В экспериментах использовали электролиты с pH 5-8. Морфологию и состав покрытия изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа NTSCAN-VEGA и системы элементного анализа INGA Energy DX. Микротвердость определяли на микротвердомере ПМТ-3. Структуру сплавов изучали методом рентгеноструктурного анализа.

Содержание вольфрама в сплаве зависит от плотности тока и проходит через максмимум, который фиксируется при плотности тока тока 3 А/дм^2 для покрытий CoW, полученных при pH электролита в интервале 5-8. При варьировании pH от 5 до 8 содержание W в электроосажденных CoW осадках также проходит через максимум. Увеличение pH до 6,7 приводит к обогащению сплава вольфрамом с одновременным увеличением выхода по току. Изменение pH до значений 5 и 8 способствует снижению количества вольфрама в покрытии.

Выход по току сплава CoW с увеличением плотности тока в изученном интервале плотностей тока уменьшался в пределах от 85 % до 40%. Максимальный выход по току 85%-75% обнаружен для небольших плотностей тока 1 А/дм^2, 2 А/дм^2. Выход по току сплава с увеличением pH от 5 до 8 проходит через максимум, достигая при pH 6,7 значений 85%-75%. Максимальный выход по току соответствует максимальному содержанию вольфрама в покрытии при изменении pH от 5 до pH 8. Для борглюконатных растворов характерно значительное влияние pH на выход по току.

В глюконатных растворах могут формироваться комплексы с вольфрамом и кобальтом различного состава и с различной скоростью разряда ионов. На циклических вольтамперограммах для CoW покрытий, полученных в электролитах при pH 6 и pH 8, плотность тока катодных максиумов превышает плотности тока катодных максиумов для чистых кобальта и вольфрама, что может указывать на способность глюконата натрия образовывать комплексы с кобальтом и вольфрамом. С повышением pH от 6 до 8 потенциал катодного пика сдвигается в более отрицательную сторону, что может быть связано с изменением качественного и количественного состава комплексов.

Рентгеноструктурный анализ осадков CoW показал, что в зависимости от pH и плотности тока изменяется дисперсность соединений вольфрама и кобальта, из которых происходит осаждение сплавов. С увеличением плотности тока до 3 и 5 А/дм^2 и pH 6-7 происходит переход от поликристаллической структуры в аморфную, что подтверждается уширением дифракционных пиков. Размер кристаллов, рассчитанный по уравнению Селянова – Шеррера, приблизительно равен 3 нм.

Сплавы CoW, электроосажденные при низких плотностях тока 1 Ад/м^2, имеют высокую микротвердость 850 кг/мм^2, которая близка к твердости хромовых покрытий, при увеличении плотности тока до 5 А/дм^2 твердость уменьшается. Между твердостью и содержанием вольфрама в сплавах CoW не обнаружена корреляции, что позволяет предположить, что величина микротвердости может быть связана не только с содержанием вольфрама, но и с наличием аморфной или нанокристаллической структуры в покрытиях.

ИЗНОСОСТОЙКИЕ ХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ОСАЖДЕННЫЕ В ТЕТРАХРОМАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ПОДКЛЮЧЕНИЕМ ИНДУКТИВНО ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА

Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х., Кроитору Д.М.

Институт прикладной физики АНМ, Кишинев, Республика Молдова,
vgologan@mail.ru

Тетрахроматные электролиты отличаются от стандартного резким снижением агрессивности. Наиболее простой тетрахроматный электролит (CrO_3 – 350-400 кг/м^3, NaOH – 40-60 кг/м^3, H_2SO_4 – 2,5-2,7 кг/м^3, сахар – 1-2 кг/м^3). применяется только для получения защитно-декоративных покрытий из-за низкой твердости.

На процесс осаждения можно оказывать влияние варьированием параметров индуктивно-емкостного устройства (индуктивности (L) и емкости (C)), что позволило существенно изменить кинетику осаждения, а также структуру и износостойкость хромовых покрытий из универсального электролита.

В результате выполненных исследований установлено, что при подключении индуктивно-емкостного устройства (L – 10 Гн, C – 17600 мкф) потенциал катода отклонялся в положительную область на 400 мВ. Эти параметры ИЕУ оказали влияние и на переменные составляющие (ПС) тока, что вызвало увеличение их значений и количества в спектре.

Изучение морфологии покрытий электролита показало, что как и у осадков из стандартного раствора наблюдается сфероидальный рост агрегатов, но больших размеров. Микротвердость покрытий, полученных без ИЕУ при плотностях тока 2,0 кА/м^2 (Hμ = 4,90 GPa) и 4,0 кА/м^2 (Hμ = 5,11 GPa) изменяется незначительно. У покрытий, осажденных с ИЕУ при этих же условиях осаждения Hμ возросла соответственно до 7,76 и 7,86 GPa.

Проведенные исследования износостойкости покрытий показали, что наименьший износ осадков в процессе приработки установлен у покрытий из тетрахроматного электролита осажденных с ИЕУ и наибольший – тоже у покрытий из указанного выше электролита, но без ИЕУ При установившемся износе покрытия, полученные из тетрахроматного электролита с ИЕУ и из стандартного, изнашивались с одинаковой скоростью.

У покрытий, осажденных в тетрахроматногом электролите без ИЕУ, скорость износа была в 2 раза большей, чем у вышеуказанных покрытий.

Коэффициент трения изменялся в пределах 0,49-0,56 в опытах с покрытиями из универсального электролита, 0,4-0,52 из тетрахроматного без ИЕУ и 0,4-0,57 с ИЕУ.

Изучение поверхности трения образцов показало, что при трении покрытий из универсального электролита разрушения на поверхности трения происходили в результате образования микротрещин и вырыва частиц хрома.

В опытах с покрытиями из тетрахроматного электролита под влиянием условий трения в поверхностном слое накапливались дефекты, которые приводили к его разрушению.

Таким образом, эти опыты показали, что подключение индуктивно-емкостного устройства с установленными оптимальными значениями индуктивности и емкости, как и в ранее проведенных опытах, оказывает существенное влияние на кинетику и свойства исследуемых покрытий.

Увеличение твердости осадков хрома, полученных из тетрахроматного электролита с ИЕУ, и износостойкости позволяет сделать заключение о возможности применения этих покрытий для их нанесения на поверхности деталей машин, работающих в узлах трения.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ ИОНОГЕННЫХ ПАВ

Бондарев Н.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина
E-mail: bondarev_n@rambler.ru

Рассмотрены электростатический [1] и электрохимический [2] подходы, основанные на концепции псевдофазы, к количественному описанию кислотно-основных равновесий в ультрамикрогетерогенных системах,

Основные дискуссионные допущения электростатической модели и ее модификаций:
- распределение *i*-й частицы (P_i – константа распределения) с зарядом z_i между водной (w) фазой и псевдофазой (мицеллярной фазой, m) описывается соотношением:

$$P_i = a_i^m / a_i^w = [i_m] f_i^m / [i_w] f_i^w = \gamma_i^{-1} exp\left(-z_i F \Psi / RT\right), \quad (1)$$

которое является термодинамически безосновательнной попыткой совместного учета распределения Больцмана для *i*-й частицы ($[i_m]/[i_w] = exp\left(-z_i \Psi F / RT\right)$, Ψ – электростатический потенциал заряженной псевдофазы) и представлений Нернста о зависимости гальвани-потенциала $\Delta_w^m \varphi_i$ от состава раствора

$$P_i = a_i^m / a_i^w = [i_m] f_i^m / [i_w] f_i^w = \gamma_i^{-1} exp\left(-z_i F \Delta_w^m \varphi_i / RT\right), \quad (2)$$

где γ_i – первичный эффект среды; f_i^m и f_i^w – концентрационные коэффициенты активности.
- первичный эффект среды γ_i (единый нулевой коэффициент активности частиц) связан с адсорбционным потенциалом Штерна Φ_i соотношением $\gamma_i = exp\left(\Phi_i / RT\right)$.
- концентрационные коэффициенты активности f_i^m включаются в значения γ_i .

Огромный разброс значений кажущейся константы диссоциации индикаторов K_a^{ac} и электрического потенциала Штерна [1] свидетельствует об ограниченности электростатического подхода и его модификаций.

На основе электрохимического подхода показано [2], что при распределении слабого электролита HA между объемной (водной) фазой и мицеллярной псевдофазой зависимость гальвани-потенциала $\Delta_w^m \varphi_{H^+}$ мицелл катионоактивных ПАВ от первичных эффектов среды для протона $\lg\gamma_{o,H^+}$, равновесных концентраций [*i*] и концентрационных коэффициентов активности частиц γ_i^* имеет вид

$$-\Delta_w^m \varphi_{H^+} = \frac{2,303RT}{zF}\left(\lg\gamma_{o,H^+} + \lg\frac{[HA]^m \gamma_{HA}^{*,m}}{[HA]^w \gamma_{HA}^{*,w}} - \lg\frac{[A^-]^m \gamma_{A^-}^{*,m}}{[A^-]^w \gamma_{A^-}^{*,w}}\right) \quad (3)$$

Так как для анионов $\frac{[A^-]^m \gamma_{A^-}^{*,m}}{[A^-]^w \gamma_{A^-}^{*,w}} = \gamma_{o,A^-}^{-1} exp\left(-\frac{z_i F \Delta_w^m \varphi_{A^-}}{RT}\right)$, а для молекул $\frac{[HA]^m \gamma_{HA}^{*,m}}{[HA]^w \gamma_{HA}^{*,w}} = \gamma_{o,HA}^{-1}$, то уравнение (3) преобразуется в уравнение Н.А. Измайлова

$$\Delta G^o_{эл,H^+} + \Delta G^o_{эл,A^-} = 2,303RT\left(\lg\gamma_{o,H^+} + \lg\gamma_{o,A^-} - \lg\gamma_{o,HA}\right) \quad (4)$$

где $\Delta G^o_{эл,H^+} + \Delta G^o_{эл,A^-} = 2.303RT(pK_a^m - pK_a^w)$ в стандартных условиях.

1. Mchedlov-Petrossyan N.O. // Pure Appl. Chem. 2008. Vol. 80. № 7. P. 1459-1510.
2. Бондарев Н.В. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22, №11. С. 25-29.

СОЛЬВАТАЦИОННО–ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИКИ ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ

Кравченко А.С., Григорович А.В., Бондарев Н.В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина
E-mail: bondarev_n@rambler.ru

Термодинамика химических равновесий является относительно мало изученной и отчасти несистематизированной отраслью физической химии растворов. Это связано, в первую очередь, с отсутствием единой теории растворов и подходов к выбору оптимального растворителя как эффективного средства управления химическим процессом.

Проведен обзор моделей описания термодинамики химических равновесий, рассмотрены основные концепции сольватационно-термодинамического анализа на примерах равновесий комплексообразования, обсуждены общие принципы влияния растворителя на термодинамические характеристики процессов в неводных растворах.

Цель работы заключалась в выборе схемы анализа взаимосвязи термодинамических характеристик равновесия комплексообразования с первичными эффектами среды (термодинамическими характеристиками пересольватации реагентов), проведении эксперимента с выполнением расчетов по выбранной схеме и объяснении полученных результатов.

Производные 3-гидроксихромона являются эффективными флуоресцентными комплексообразователями для ионов тяжелых металлов. Однако не меньший интерес вызывают соединения, образующие комплексы с ионами щелочных металлов. Наиболее известными из таких соединений являются краун-эфиры. Объединение краун-эфирного и хромонового фрагмента в одной молекуле позволяет получать соединения, эффективно образующие комплексы с ионами щелочных металлов и одновременно обладающие хорошими люминесцентными характеристиками.

В качестве лигандов для исследования комплексообразования в растворах были взяты два вещества, содержащие краун-эфирную группу: 2-[4-(1,4,7,10,13,16-гексаоксациклоокта-децил)-фенил]-3-гидроксихромон (**1**) и 2-(1,4,7,10,13,16-гексаоксациклоокта–децил)-3-гидроксихромон (**2**).

Проведены эксперименты по определению термодинамических характеристик комплексообразования краунсодержащих производных 3-гидроксихромона с ионами натрия, калия и аммония. По результатам спектрофотометрического и спектрофлуориметрического титрований определены константы комплексообразования лигандов **1** и **2** с ионами калия, натрия и аммония (электролиты – хлориды калия, натрия и аммония соответственно) в водной (с добавкой 1:10 метанола для увеличения растворимости веществ) и метанольной средах. Измерения проводились в изотермических условиях при 293 К и 298 К (только в метаноле).

Результаты сопоставлены с данными по термодинамике комплексообразования 18-краун-6 эфира с катионами в водно-органических растворителях, полученные методом ЭДС гальванических цепей без переноса.

Показано, что производные краун-эфиров проявляют комплексообразующие свойства схожие при комплексообразовании краун-эфиров с ионами калия, натрия и аммония (электрометрические данные). В то же время сравнение с данными по комплексообразованию в водно-пропан-2-ольном растворителе приводит к противоположному заключению, что свидетельствует об исключительной роли растворителя в реакциях комплексообразования и важности сольватационно-термодинамического подхода к анализу химических равновесий в растворах на основе учета эффектов среды для реагентов и продуктов реакции при замене растворителя.

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ В СОЛЯХ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

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

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

Алюминий получил широкое распространение в различных областях промышленности благодаря его легкости, прочности, податливости штамповке, высокой тепло- и электропроводности, высокой коррозионной стойкости. В частности, алюминий широко применяется в качестве конструкционного материала в устройствах, работающих по электрохимическому принципу, например в алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторах (АОЭК). В настоящее время в качестве основы электролитов в АОЭК используются токсичные и летучие органические растворители и внимание многих исследователей направлено на разработку новых экологически безопасных, удобных в работе электролитных систем. Заменой органическим растворителям могут служить расплавленные при комнатной температуре соли (ионные жидкости), так называемые «зеленые растворители».

Цель работы: установить закономерности электрохимического поведения конденсаторных алюминиевых фольг с различной морфологией поверхностного слоя в солях 1-*н*-бутил-3-метилимидазолия.

Объекты исследования: конденсаторные алюминиевые фольги марок А99 (С=2мкФ/см^2), Карра 204 (С=100мкФ/см^2), К3 (С=200мкФ/см^2), WFC-206 (С=245мкФ/см^2), соли 1-*н*-бутил-3-метилимидазолия с анионами Cl^-, PF_6^-, $[O_3SCF_3]^-$, $[(F_3CSO_2)_2N]^-$.

Поляризационные исследования проводились при помощи импульсного потенциостата ПИ-50-Pro-3 в трехэлектродной термостатируемой ячейке при температурах 25-85 ˚С и скоростях развертки потенциала 5-100 мВ/с, вспомогательный электрод и квази-электрод сравнения изготовлены из платины.

По результатам проведенной работы установлено, что естественная оксидная пленка на компактном алюминии не предохраняет его от анодного окисления в исследуемых ионных жидкостях. При сканировании в анодную область потенциалов на поляризационной кривой регистрируется волна, соответствующая формированию резистивного слоя продуктов электрохимического окисления алюминия. Высота анодной волны возрастает с увеличением скорости развертки потенциала.

Поляризационное поведение алюминиевых фольг с высокоразвитой поверхностью: Карра 204, К3, WFC-206 в ионных жидкостях при 85˚С характеризуется высокими токами заряжения двойного электрического слоя (д.э.с.) на границе раздела фаз электрод|электролит. Величина плотности тока заряжения д.э.с. в солях с анионами Cl^-, PF_6^-, $[O_3SCF_3]^-$, $[(F_3CSO_2)_2N]^-$ сохраняется на исходном уровне в течение многократного (≥500) циклирования потенциала.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ №12-03-31442-мол_а, №13-08-00521.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ФАКТОРОВ КОСМИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Борисов А.М. [1], ***Жиляков Л.А.*** [2], ***Кирикова К.Е.*** [1], ***Новиков Л.С.*** [2], ***Черник В.Н.*** [2]

[1]МАТИ-Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского, Москва, Россия
[2]Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ, Москва, Россия
anatoly_borisov@mail.ru

В околоземном космическом пространстве на материалы внешней поверхности космических аппаратов (КА) действуют различные виды излучений, состав и плотность которых зависят от орбиты объекта [1]. Терморегулирование КА с помощью керамических, композиционных и лакокрасочных покрытий осуществляется подбором коэффициентов отражения и испускания излучения обращенных в космос поверхностей. В настоящей работе осуществляли имитационные испытания воздействия факторов космического пространства на свойства покрытий, полученных методом микродугового оксидирования (МДО) [2]. Эксперименты проводили для условий длительного воздействия протонами энергии 500 кэВ и потока атомарного кислорода со средней энергией 30 эВ. Сравнительным методом исследовали влияние указанных факторов на морфологию, отражательные и механические свойства МДО-покрытий. В экспериментах также использовали образец с терморегулирующим лакокрасочным покрытием ЭКОМ-1. Облучение протонами с энергией 500 кэВ проводили на каскадном генераторе КГ-500 НИИЯФ МГУ с флюенсом 10^{16} ион/см^2 при плотности потока $6\cdot10^{12}$ ион/с·см^2. Облучение потоком атомарного кислорода проводили на имитационном стенде с магнитоплазмодинамическим ускорителем кислородной плазмы [3]. Эквивалентный флюенс в описываемых экспериментах с энергией атомов кислорода 30 эВ составлял $4.3\cdot10^{20}$ ион/см^2, что соответствует фактическому флюенсу $0{,}72\cdot10^{20}$ ион/см^2.

Найдено, что композиционные керамические МДО-покрытия являются более стойкими в отношении воздействия протонов на их отражающие свойства по сравнению с используемым на практике покрытием ЭКОМ-1. Практически отсутствует влияние облучения протонами на микротвердость покрытий, высокие значения которой являются одним из достоинств МДО-покрытий. Воздействие атомарного кислорода приводит к небольшому эффекту отбеливания покрытия. Эрозия МДО-покрытий под действием потока атомарного кислорода является незначительной, по сравнению с эрозией многих углеродных и полимерных композиционных материалов, применяемых на внешней стороне космических аппаратов.

Литература

1. Новиков Л.С. Радиационные воздействия на материалы космической техники. - М.: Университетская книга, 2010. 192 с.
2. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Под общей ред. И.В.Суминова. В 2-х томах. Т.2. - М.: Техносфера, 2011. 512 с.
3. Акишин А.И. Новиков Л.С. Методика и оборудование имитационных испытаний космических материалов. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990. 89 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, государственный контракт № 14.513.11.0034.

ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПАВ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ И КАЧЕСТВО ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ

Бурдина Е.И.*, *Скибина Л.М.*, *Михайлуц Н.В.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
helensine@yandex.ru

С целью расширения информации о возможности улучшения качества, микроструктуры и свойств гальванических медных покрытий было изучено влияние добавки N-(2′-гидроксибензил)анилина (**N-ГБА**) на процесс электровосстановления ионов меди из сульфатного электролита и его эффективность в присутствии N-метилпирролидона (**N-МП**).

Установлено, что введение в электролит N-ГБА и повышение его концентрации приводит к увеличению поляризации процесса электроосаждения меди и монотонному снижению скорости электровосстановления ионов Cu^{2+}, что приводит к формированию покрытия более высокого качества − блестящего и мелкокристаллического.

Для выяснения природы процессов, протекающих в сульфатном электролите с варьируемым содержанием органической добавки, использовали методы хронопотенциометрии и импеданса. Присутствие N-(2′-гидроксибензил)анилина в концентрациях 10^{-3} и $5\cdot10^{-3}$ моль/л не оказывает значительного влияния на характер зависимости $i\tau^{1/2} - i$, в то время как увеличение содержания добавки до 10^{-2} и $5\cdot10^{-2}$ моль/л приводит к возрастанию произведения $i\tau^{1/2}$ с ростом плотности тока, что говорит о преимущественном электровосстановлении адсорбированных на электроде комплексов Cu^{2+} с органической добавкой. Результаты импедансных измерений также свидетельствуют об адсорбции N-ГБА на медном электроде, которая усиливается с повышением объемной концентрации ПАВ.

Введение N-(2′-гидроксибензил)анилина в водно-метилпирролидоновые сульфатные электролиты не оказывает значительного влияния на эффективность N-МП при электроосаждении меди. Кинетические закономерности процесса электровосстановления при совместном присутствии ПАВ имеют более сложный характер, что можно связать с конкурентной адсорбцией органических молекул на поверхности катода. Наиболее эффективной добавкой для электролитов меднения остается индивидуальный N-метилпирролидон, однако с увеличением объемной концентрации (более 2 моль/л) его эффективность несколько снижается.

Варьирование составом электролита приводит к изменению структуры получаемых покрытий: они становятся более равномерными и гладкими в присутствии N-МП, уменьшается размер кристаллического зерна. Это подтверждают значения коэффициента трения, которые для медьорганического покрытия ниже, чем для медного. Добавление в электролит N-(2′-гидроксибензил)анилина приводит к формированию менее однородного осадка, что несколько увеличивает коэффициент трения. Анализ данных по микротвердости показывает, что прочностные характеристики медных покрытий несколько ухудшаются в присутствии N-(2′-гидроксибензил)анилина. Введение же МП положительно сказывается на физико-механических свойствах пленки. Так, уже при наименьшей концентрации лактама ($c^{o}_{N\text{-МП}}$ = 0,1 моль/л) наблюдается рост микротвердости и значительное снижение коэффициента трения по сравнению с чистой медью, что может быть следствием встраивания молекулы добавки в структуру покрытия, что придает ему улучшенные прочностные характеристики. При повышении концентрации N-метилпирролидона до 2 моль/л тенденция к увеличению микротвердости осадка сохраняется.

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Буркитбаева Б.Д., Кожахметова А.А., Аргимбаева А.М.

Казахский национальный университет им аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,
kuvancheva@mail.ru

В связи с ужесточением требований к охране окружающей среды количественными методами прогнозирования показана ограниченная эффективность защиты металлов индивидуальными химическими соединениями, что резким образом ограничивает круг ранее известных ингибиторов. Поэтому все более актуальной становится разработка экологически безопасных, малотоксичных, многокомпонентных ингибиторов. Перспективными ингибиторами являются полимерные соединения. В работе исследованы защитные свойства полимерных соединений, которые являются промежуточными продуктами синтеза лекарственных препаратов – полиакриламид (ПАА), поливинипирролидон (ПВП), поливиниловый спирт (ПВС), бэтта – циклодекстрин (ß - CD).

Определены защитные эффекты исследованных полимерных соединений с использованием гравиметрического метода и метода снятия поляризационных кривых. Наибольшим ингибирующим действием обладают полиакриламид (ПАА) и поливинипирролидон (ПВП). Поверхностная активность этих соединений обусловлена наличием атомов азота в их структуре. Максимальное защитное действие для ПАА наблюдается при его концентрации $2{,}5*10^{-2}$ М, а для ПВП – $8{,}6*10^{-3}$ М. Поливиниловый спирт (ПВС) и бэтта – циклодекстрин (ß - CD) проявляют слабое защитное действие, что связано, очевидно, с отсутствием в структуре их молекул атома азота. Изученные соединения относятся к ингибиторам смешанного действия. Из полученных данных видно, что нет закономерного изменения ингибирующего действия при варьировании концентрации добавки. Скорее всего, это связано, с тем что, для каждого полимера существует оптимальная ингибирующая концентрация, при которой молекула полимера переходит в линейную структуру и адсорбируется на поверхности металла, образуя пленку. После оптимальной концентрации идет ускорение коррозии стали.

Защитные свойства ингибиторов коррозии связаны с их адсорбцией на поверхности металла. С целью изучения адсорбционных свойств исследуемых нами ингибиторов был использован ёмкостной метод. Именно дифференциальная ёмкость является более удобной характеристикой для изучения двойного электрического слоя. На основе ёмкостных измерений обнаружена адсорбция полимерных соединений (ПАА и ПВП) на поверхности стали.

Для получения информации о механизме адсорбции, природе сил и связей, удерживающих адсорбированные молекулы на поверхности металла, необходимо построить изотермы адсорбции. Вид адсорбционной изотермы тесно связан с механизмом адсорбции. Основным условием применимости изотермы является высокая скорость достижения адсорбционного равновесия, превышающая скорость растворения поверхностных слоёв металла. Рассчитаны величины степени заполнения поверхности стали исследуемыми полимерными веществами и построены изотермы адсорбции. Адсорбция изученных водорастворимых полимеров описывается изотермой Ленгмюра.

Учитывая недостаточно высокие антикоррозионные свойства представленных в работе полимерных соединений их практическое использование возможно лишь при создании ингибирующих композиции.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Буслаев С.С., Парфенюк В. И.

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

Электрохимический способ получения наноструктурированного пористого оксида алюминия, является одним из самых перспективных с точки зрения варьрования параметров процесса. Он позволяет получать пространственно-упорядоченные структуры с дальнейшим применением их как в качестве самостоятельных образований [1], предструктур [2] и темплатов, как правило, представляющих собой сильноанизотропную структуру матрицы, армированную металлом [3, 4]. Упорядочение, в основном, достигается, за счет предварительного идентирования шаблонами или методики двухстадийного окисления [5] и представляет собой достаточно длительный процесс, который может быть изменен и интенсифицирован по одностадийной методике.

В процессе направленного одностадийного электрохимического синтеза методом анодного травления поверхности в твердофазной матрице оксида алюминия были сформированы и получены полые столбчатые каналы с относительно низкими геометрическими дефектами, достаточно узким распределением пор по размерам и отсутствием ветвлений (рис. 1, рис. 2).

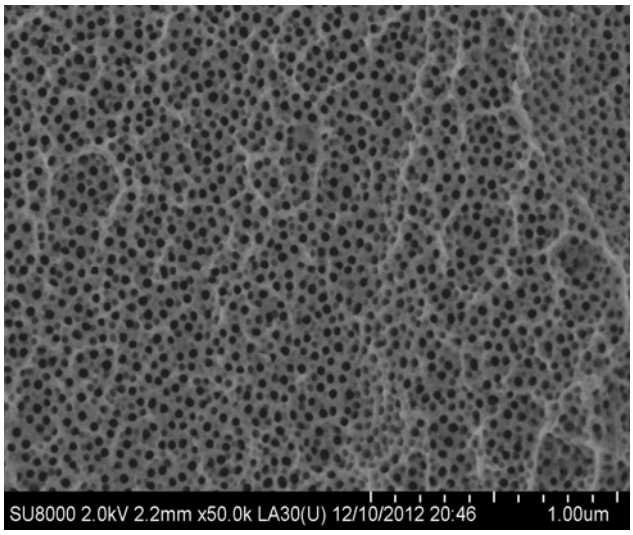


Рис. 1. Снимок РЭМ пленки пористого оксида алюминия.

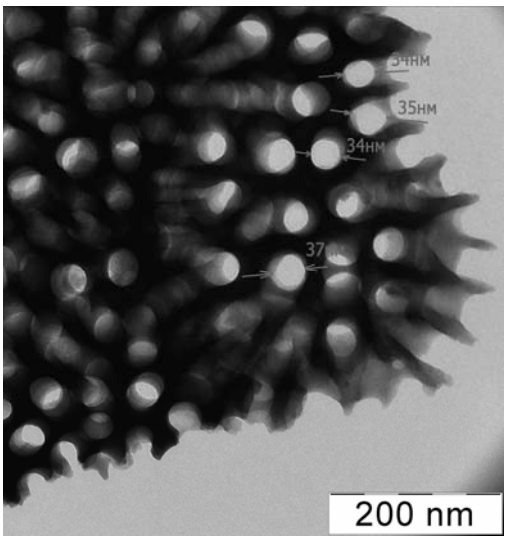


Рис. 2. Снимок ПЭМ пленки пористого оксида алюминия.

Разность диаметра полученных массивов пор не превышала 10 нм практически по всей поверхности оксидной пленки.

Процесс формирования пористых пленок включал в себя ряд предварительных операций, способствующих получению двумерно — упорядоченных структур. Анодное окисление проводили в 0,3 М растворе серной кислоты в течение 1,5 часа в условиях повышения температур от 20 до 30°C, причем последняя была принята как критическая.

1. Poinern G. E. J.; Ali N.; Berry C.; Singh P.; Berchmans S.; Fawcett D. // Journal of Tissue Science & Engineering. 2012. Vol. 3. № 3. P. 1.
2. Белов С. Н. Формирование и исследование свойств нитевидных нанокристалов в матрице пористого анодного оксида алюминия. / Дис. ... канд. техн. наук. Москва. 2005. 147 с.
3. Walter E.C., Murray B.J., Favier F. and Penner, R.M. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 396.
4. Mazur M. // Electrochem. Commun. 2004. 6. P. 400.
5. Masuda H., Fukuda K. // Science 1995. V. 268. P. 1466.
6. Gerrard Eddy Jai Poinern, Nurchahidah Ali and Derek Fawcett. // Materials. 2011. V. 4. P. 487.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ МЕДИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПЛАЗМЫ

Бусько В.И.*, *Жуликов В.В.

Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева,
Москва, Россия, vi-bus@mail.ru

Повышение эффективности производства и обеспечение необходимых параметров порошков металлов в связи с новыми применениями возможно путём совершенствования технологии их получения. Известно, что повышение скорости процесса можно обеспечить увеличением катодной плотности тока и увеличением концентрации разряжающегося катиона. Представляет интерес нахождение границ повышения плотности тока и концентрации электролитов.

Получение медных порошков из растворов медного купороса с концентрацией 1,2 , 0,5 и 0,25 М проводили с использованием катода в виде медной проволоки диаметром 2,3 мм помещённой в стеклянную трубку. При этом катодом служило сечение проволоки соприкасающееся с электролитом. Катод располагали на расстоянии 10 мм от массивного медного анода. Напряжение на ячейке варьировали от 10 до 50 В. Предварительно определяли напряжение при котором возникала вспышка плазмы, но получение порошка проводили при несколько меньшем напряжении (10-35 В). Процесс сопровождался характерным потрескиванием, свидетельствующим о микроразрядах. Характерной особенностью получения порошка в таких условиях было активное отделение частиц порошка от катода в ходе электролиза. Величина протекающего тока при этом составляла 6,5, 4,0 и 2,0 А в соответствии с концентрацией раствора, а плотность тока – 1,6, 1,0 и 0,5А/мм^2 с учётом площади сечения провода 4 мм^2. Накопленный на дне электролизёра порошок извлекали и промывали дистиллированной водой и высушивали. Затем определяли выход по току, просеивали через сито, определяли насыпную плотность и удельное электрическое сопротивление.

Полученные порошки меди имели характерный медный цвет, но несколько темноватый, присущий высокодисперсным порошкам. Большая часть проходила сквозь сито 071. Насыпная плотность изменялась в пределах 0,85-1,2г/см^3 при изменении концентрации раствора медного купороса от 0,25 до 1,2 М. Удельное электрическое сопротивление для всех порошков было менее 0,5 Ом*см .Выход по току составлял около 90%.

Таким образом, в результате проведённого исследования показана возможность получения высокодисперсного медного порошка из простого электролита содержащего медный купорос в условиях электролитной плазмы в широких пределах концентраций. Особо следует отметить возможность получения высокодисперсного порошка меди из высококонцентрированного раствора медного купороса, что в сочетании с высокой плотностью тока позволило увеличить скорость процесса в сотни раз по сравнению с обычно применяемыми условиями. Дальнейшее повышение плотности тока ограничено возникновением постоянно горящей плазмы, а концентрация ограничена растворимостью соли при заданной температуре.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МЕДНОФТОРОПЛАСТОВОГО ПОКРЫТИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Гайфулина А.Н., Смирнова А.С., Кушина М.А., Соболева Е.С.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
gafa0688@mail.ru

Проблемы трения и износа, как и проблемы коррозии металлов являются важнейшими факторами, которые определяют надежность и долговечность машин и механизмов. Повышение износостойкости и антифрикционных свойств деталей машин и механизмов путем нанесения электрохимических покрытий общеизвестно, и с давних пор находит широкое применение в машиностроении и приборостроении. Известно, что высокой эффективностью с триботехнической точки зрения обладают сплавы, содержащие медь. Это связано с тем, что в процессе трения медьсодержащих сплавов или в присутствии в смазочной среде соединений меди, на рабочих поверхностях зарождается пленка чистой меди, названная сервовитной пленкой, обеспечивающая низкий коэффициент трения и безызносность. В то же время присутствие в зоне трения некоторых видов полимеров, например политетрафторэтилена (ПТФЭ), также существенно снижает коэффициент трения. В связи с этим можно предполагать, что композиционные системы содержащие медь и фторопласт будут обладать наилучшими триботехническими характеристиками.

Поэтому целью настоящих исследований явилась разработка композиционных покрытий, с различным содержанием полимерной и металлической фаз. В качестве полимерной фазы использовался фторопластовый порошок - сополимер тетрафторэтилена с этиленом дисперсностью 0,5…20 мкм. В качестве дисперсионной среды – сернокислый электролит меднения. В зависимости от соотношения дисперсной фазы и дисперсионной среды были получены электролиты-суспензии с концентрацией фторопласта в них от 50 до 150 г/дм^3. Изучены режимы электроосаждения, такие как плотность тока, температура на состав меднофторопластового покрытия. Было определено, что включение фторопласта в медную матрицу покрытия может изменяться от 20 до 60% об. в зависимости от технологического режима.

При осаждении покрытий из таких суспензий образуется меднофторопластовое покрытие, оно представляет собой двухслойное покрытие: первый слой - металлическая матрица меди с распределенным в ней фторопластом; внедренный в металлическую матрицу фторопласт представляет собой агломерированные частицы, размер которых может достигать 10 мкм, второй слой — чисто фторопластовый. Полученные покрытия необходимо термообрабатывать при температуре плавления фторопласта (280 - 320)°С. Данный сополимер имеет вязкотекучее состояние и при нагревании «растекается» по поверхности, образуя сплошную полимерную пленку, которая обладает антифрикционными свойствами.

Полученные образцы с меднофторопластовым покрытием были использованы для сравнительной оценки коэффициента трения в паре стальной вал – образец с покрытием толщиной 30 мкм и образец с медным покрытием той же толщины. Установлено, что введение в покрытие фторопласта позволило уменьшить коэффициент трения почти в 2,5 раза по сравнению с гальванически осажденным медным покрытием. Таким образом, разработанное композиционное покрытие по триботехническим характеристикам приближается к полимерному фторопластовому и может применяться в качестве антифрикционного.

ОСОБЕННОСТИ ФИНИШНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОПЕРАЦИЙ НА СЛОЖНОПРОФИЛИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ЮВЕЛИРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Галанин С.И., Колупаев К.Н.

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

К финишным гальваническим операциям при изготовлении ювелирно-художественных изделий широкой номенклатуры можно отнести электрохимическое полирование поверхности (ЭХП), электрохимическое фрезерование (ЭХФр) рисунка по заданному контуру с использованием трафаретов, нанесение гальванических металлических покрытий различных цветов (серебрение, золочение, родирование, нанесение различных сплавов), а также формирование окрашенных конверсионных покрытий на цветных и ряде драгоценных металлов.

Дизайн ювелирных изделий имеет явную географическую принадлежность. Например, формы изделий западно-европейского происхождения относительно просты, что регламентируется достаточно высокой автоматизацией процесса их массового изготовления. Однако они отличаются эффектными покрытиями, сочленениями, сочетаниями различных цветов в одном изделии.

Отечественный дизайн зачастую характеризуется сложнопрофилированностью поверхности изделий, использованием большого количества сложных кастов для крепления ювелирных камней и вставок, поднутрений, углублений, отверстий и окон малых размеров.

Такая сложнопрофилированность поверхности изделий значительно затрудняет процессы гальванического нанесения покрытий, что связано с не всегда достаточной рассеивающей и кроющей способностью применяемых электролитов. Использование импульсных и реверсивных токов, позволяющих в определённой мере нивелировать указанный недостаток, для этих процессов в ювелирной промышленности по ряду объективных и субъективных причин в настоящее время весьма ограничено или полностью отсутствует.

Формирование окрашенных в различные цвета конверсионных покрытий, цвет которых зависит от толщины сформированной прозрачной или полупрозрачной оксидно-солевой плёнки, также может затрудняться сложнопрофилированностью поверхности. Из-за неравномерности распределения тока на поверхности анода в результате низкой рассеивающей способности электролита цвета плёнки могут варьироваться на различных участках. Многие ювелирные фирмы избегают этого нежелательного явления, анодируя относительно ровные поверхности металлов, которые в дальнейшем используются в качестве вставок в изделие.

Результат и эффективность ЭХП в значительной степени зависит от предыстории обрабатываемой поверхности, то есть от набора технологических операций, при которых она была сформирована.

ЭХФр процесс сам по себе сложный. Но он, как правило, производится на достаточно больших по площади участках, относительно незначительной кривизны. Однако при его проведении весьма важен учёт гидродинамического фактора, влияющего на скорость электрохимического растворения и форму вытравливаемого паза. Поэтому здесь необходимо учитывать расположение обрабатываемой поверхности относительно электродов и стенок ванны, а также скорость протекания электролита.

Указанные моменты в обязательном порядке необходимо учитывать при проектировании формы ювелирно-художественных изделий, фактуры их поверхности, назначении вида технологических операций формообразования и формировании последовательность финишных отделочных операций.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ РЕЗЕРВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА НА ОСНОВЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

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

Анализ материалов отечественной и зарубежной научно-технической литературы показывает, что на протяжении последнего десятилетия сохраняется устойчивый интерес к улучшению характеристик изделий автономной электроэнергетики. В нашей стране всё более широкое применение находит новый класс резервных химических источников тока - батареи высокотемпературных гальванических элементов (ВГЭ), электроды которых выполнены из энергетических конденсированных систем (ЭКС). Технические решения, лежащие в их основе, не имеют зарубежных аналогов, защищены патентами РФ, отмечены медалями и дипломами на международных выставках изобретений. Особенностью ВГЭ является минимальная толщина (~ 0,5 мм), прямое преобразование химической энергии ЭКС в режиме горения в электрическую, обусловленная этим универсальность по способу приведения в действие (от огневого импульса любой природы, внешнего нагрева и т.д.). Генерирование тока протекает в неизотермических условиях – градиенты температуры находятся в пределах ~ 1000 град/с в начале работы и ~ 20 – 50 град/с в процессе генерирования электрического тока. Высокая температура в зоне окислительно-восстановительных реакций и активные электродные материалы обеспечивают максимально возможные напряжения и плотности тока.

Времена выхода на режим и работы, надёжность функционирования, удельные (объёмные и массовые) характеристики определяются характером протекания экзотермических процессов, оптимальностью рецептур электродов, конструкций ячеек и батарей ВГЭ и не зависят от давления окружающей среды. Изделия надёжно функционируют как при разрежении (в том числе в условиях открытого космоса), так и в объектах с избыточным давлением. Из резервных источников тока они наиболее перспективны для миниатюризации, их объём может быть менее 1 $см^3$.

Применение в качестве электролита солей, являющихся диэлектриками, обеспечивает термодинамическую устойчивость электрохимических систем (отсутствие саморазряда) и длительный гарантийный срок (20 – 25 лет). Батареи ВГЭ обеспечивают электрической энергией бортовые устройства различного назначения, системы автоматического пожаротушения на стадии загорания и сигнализации о чрезвычайных ситуациях, являются источниками аварийного питания ракет, самолётов, автомобилей и т.д.

На основе батарей ВГЭ создаются резервные блоки питания нового поколения (новый класс источников электрической энергии). «Гибридные» устройства с резервными источниками питания большой ёмкости универсального задействования с малым временем активации способны в нужный момент генерировать электрический ток силой в несколько ампер длительное время. С накопителями электрической энергии (конденсаторами, ионисторами и т.п.) разрабатывается ряд автономных энергетических устройств с широким спектром функциональных возможностей.

Характеристики ВГЭ могут быть существенно улучшены снижением химических и тепловых потерь, связанных с процессами пассивации электродов при протекании высокотемпературных реакций между электродами путём целенаправленного изменения структуры и свойств материалов механоактивацией, переводом компонентов в ультра – и нанодисперсное состояние и т.д., что обусловливает необходимость проведения комплексных исследований. Успешное решение этих задач равноценно разработке композиций с более высокими энергомассовыми характеристиками.

ИМПУЛЬСНЫЙ БЛОК СПЕКТРАЛЬНОЙ ДИАГНОСТИКИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Горбатков М.В.[1], Парфенов Е.В.[1], Мукаева В.Р.[1], Ерохин А.Л.[2]

[1]Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия
[2]Университет Шеффилда, Шеффилд, Великобритания
mikesg@mail.ru

Разработка интеллектуальных средств диагностики свойств поверхности в ходе обработки является актуальной проблемой в области исследования, управления и внедрения в промышленность современных электролитно-плазменных процессов и модернизации классических электрохимических процессов, применяемых для модифицирования поверхностного слоя, включая упрочнение, полирование, нанесение и удаление покрытий. Диагностика перечисленных процессов позволяет повысить технико-экономические показатели за счет оптимизации энергопотребления, снижения доли брака из-за перетравливания поверхности или превышения геометрических размеров, своевременного определения степени выработки рабочего раствора, учета других неопределенностей, снижающих качество и воспроизводимость обработки. Один из эффективных методов диагностики основан на применении импедансной спектроскопии, осуществляющейся путем модуляции напряжения на электролизере и последующем измерении импедансного спектра системы, который зависит от контролируемых технологических параметров.

Для внедрения данного метода в технологические установки электролитно-плазменных и электрохимических процессов был разработан и сконструирован импульсный блок спектральной диагностики в компактном корпусе для стойки 19”. Блок позволяет коммутировать токи до 200 А при напряжении основного источника до 800 В, источника диагностики до 50 В. Благодаря малым габаритам он легко встраивается в существующие производственные линии или лабораторные комплексы. Коэффициент заполнения импульсов может варьироваться в диапазоне от 0 до 100%. В качестве цифрового генератора использован микроконтроллер Atmel ATmega8. Силовая часть содержит управляющие полевые транзисторы и возвратные диоды, что позволяет проводить импедансную спектроскопию в режиме малого сигнала, когда к основному уровню постоянного напряжения добавляются импульсы диагностики, амплитуда которых существенно не влияет на результат процесса обработки. Развертка частоты напряжения задается программно и может варьироваться в широком диапазоне, что позволяет проводить диагностику электролитно-плазменных и электрохимических процессов. Связь ПК с импульсным блоком спектральной диагностики осуществляется через USB-порт. Разработана программа настройки блока для персонального компьютера, позволяющая загружать требуемые значения частот и длительностей кадров развертки частоты. Допустимый диапазон частот составляет от 2 Гц до 65 кГц с установкой длительности кадра от 1 мс до 1 мин. Система мониторинга блока обеспечивает отображение текущего режима работы, частоты вращения охлаждающих вентиляторов, температур силовых элементов и напряжений питания цифровой и аналоговых частей схемы для надежного функционирования и предупреждения аварийных ситуаций.

Таким образом, разработанный импульсный блок спектральной диагностики позволяет проводить диагностику электролитно-плазменных и электрохимических процессов в широком диапазоне напряжений и частот в автоматическом режиме без прерывания процесса. Блок имеет компактные размеры и невысокую стоимость, что позволяет использовать его как в автоматизированных технологических установках, так и в исследовательских лабораториях.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НИКЕЛЯ И СТАЛЕЙ

***Демьянцева Н.Г.*[1], *Кузьмин С.М.*[1,2], *Балмасов А.В.*[3]**

[1]Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,
Иваново, Россия, E-mail: demyantseva@bk.ru
[2]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
Иваново, Россия, E-mail: smk@isc-ras.ru
[3]Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия, E-mail: balmasov@isuct.ru.

В работах [1, 2] нами показано, что в импульсных режимах ЭХО в водном растворе 1 М $NaNO_3$ при прямоугольной форме импульсов имеет место экстремальная зависимость характеристик точности и производительности формообразования никеля от частоты следования импульсов напряжения. Подобная зависимость наблюдалась как при обработке никелевой фольги толщиной 0,1 мм, так и пластин толщиной 5мм. Наилучшее значение введенных нами критериев точности при амплитуде импульсов 10 В достигается при частоте следования импульсов около 1 кГц. Для производства изделий чистый никель используется редко, гораздо чаще возникает необходимость производить размерную обработку сплавов со специальными свойствами. Поэтому возникает вопрос можно ли распространить разработанные рекомендации по режимам импульсной ЭХО никеля на другие материалы (сплавы и стали).

В данной работе исследовано электрохимическое формообразование углеродистой и нержавеющей сталей марок 08 КП и 08Х18Н10 в условиях импульсной ЭХО с прямоугольной формой импульса. Анализ характеристик формообразования проводили при прошивке отверстий в пластинах толщиной 5 мм и размерной обработке фольги толщиной 0,1 мм по описанным в [1, 2] методикам. В процессе эксперимента получены экстремальные зависимости критериев формообразования от частоты следования импульсов напряжения. Экстремумы критериев качества формообразования и эффективности растворения металла находятся в области частот около 1 кГц. Аналогичные результаты получены ранее для никеля [1, 2]. Одинаковый качественный характер влияния частоты следования импульсов на критерии формообразования позволяет расширить рекомендации по применению импульсных режимов ЭХО на ряд материалов с близким электрохимическим поведением.

Литература:

1. Демьянцева, Н.Г., Кузьмин С.М., Солунин М.А., Солунин А.М., Лилин С.А., // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. Вып. 2. С. 249.
2. Демьянцева Н.Г., Кузьмин С.М., Балмасов А.В. // Электронная обработка материалов. 2012. № 3. С. 46.

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ГОРНОГО ОТВАЛА

Джамбек А.А., Джамбек О.И., Блайда И.А., Васильева Т.В.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, Одесса, Украина
odzhambek@gmail.com

В основе процесса выщелачивания большинства металлов лежит их вскрытие и перевод из нерастворимой формы в растворимую. Исследуемые горные отвалы содержат значительное количество металлов разной степени окисления, которые переходят в раствор. В зависимости от соотношения окисленной и восстановленной формы металлов, которые перешли в раствор, будет определяться величина окислительно-восстановительного потенциала (*Eh*) системы, который количественно характеризует состояние среды. Скорость изменения окислительно-восстановительного потенциала будет косвенно характеризовать скорость процесса выщелачивания металлов.

Целью данной работы являлось установление зависимости окислительно-восстановительного потенциала системы от длительности процесса выщелачивания, а также от соотношения концентраций металла в разной степени окисления.

Для исследований использовали образец горного отвала с длительным сроком хранения в природных условиях, в котором возможно присутствие аборигенных бактерий. В составе данного образца отвала содержится значительное количество соединений Fe разной степени окисления в сравнении с соединениями других металлов. Поэтому ионы Fe являются потенциал определяющими, поскольку и окисленная, и восстановленная формы находятся в растворе. Для определения концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} при совместном присутствии использовали метод циклической вольтамперометрии.

Исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке на потенциостате ПИ-50-1.1 в 0,1н растворе H_2SO_4 при соотношении твердой и жидкой фазы 1:10, температуре 30°С в течение 15-16 суток. В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовали пористые электроды на основе ацетиленовой сажи, изготовленные прессованием гидрофобизированных активного и запорного слоев с токовым коллектором, и последующей термической обработкой. Использование двух одинаковых электродов, погруженных в раствор электролита, позволяет избежать изменения концентрации ионов железа при съемке *I-E* кривых. Циклические *I-E* кривые снимали в интервале потенциалов –0,05÷1 В (электрод сравнения Ag/AgCl) и скорости сканирования 20 мВ/с.

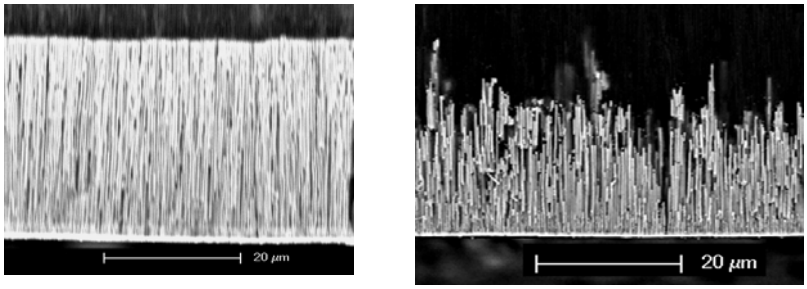
Анализ полученных результатов показал, что изменение потенциала системы при выщелачивании горного отвала 0,1н раствором H_2SO_4 обусловлено изменением соотношения концентраций Fe^{2+} и Fe^{3+} согласно уравнению $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059 \lg (a_{Fe^{3+}}/a_{Fe^{2+}})$. Время установления равновесия $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ характеризует скорость протекания окислительно-восстановительной реакции, то есть скорость выщелачивания. Согласно данным зависимости *Eh* от времени выщелачивания установление равновесия $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ для 0,1н раствора H_2SO_4 происходит на 12 сутки. Кривая зависимости окислительно-восстановительного потенциала от времени выщелачивания проходит через минимум. В начале выщелачивания при возрастании концентрации Fe^{2+} величина потенциала снижается, на 8-10 сутки резко увеличивается при увеличении концентрации Fe^{3+}, а на 14-16 сутки при количественном преимуществе в растворе ионов Fe^{3+} наблюдается стабилизация *Eh*.

STUDY OF ELECTROCHEMICAL GROW OF Co-W NANOWIRES FROM CITRATE-BORATE ELECTROLYTE INTO NANOTEMPLATE

Silkin S.A.[1,2], Tsyntsaru N.I.[1], Dikusar A.I.[1]

[1]Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Moldova
[2]Taras Shevchenko Pridnestrovie State University, Tiraspol,
ashra_nt@yahoo.com

Electrodeposition of metals and alloys into the anodic aluminum oxide (AAO) membrane is one of the most promising and widely used methods for obtaining nanowires with a high aspect ratio. In most cases, after growing of nanowires, the AAO membrane is dissolved in NaOH to yield free-standing nanostructures. Those nanostructures have versatile applications (e.g., as catalytic, magnetic, or semiconductors). In literature many authors usually pay attention to investigations of free-standing nanowires, but do not take into account the uniformity of the obtained nanostructures. Meanwhile, the uniform growth of nanowires is an important factor if one considers obtaining of devices based on nanostructures. The Co-W alloys have been chosen for deposition into the AAO membrane due to the complex of their mechanical, magnetic and tribological properties, which have already been proved on flat surfaces by the authors of the present report. Thus, the aim of this study is to investigate electrodeposition of Co-W alloys nanostructures into the AAO membrane and to secure a good control over a uniform filling and alloying elements.



a *b*

Fig. 1. SEM cross-section images of nanowires into AAO at cathodic potential of 0.9 V vs Ag/AgCl:
a – pH 5, 20°C and
b - pH 6.7 60°C.

Electrodeposition of Co-W nanowires was carried out from the citrate-borate electrolyte at pH 5, 6.7 and 8. Deposition was carried out in the industrial AAO membrane (Whatman) with a thickness of 60 μm (with ~2 μm filter layer) and an average pore diameter of 240 nm, at temperature of 20 - 60 ˚C. Prior to the electrodeposition the gold sputtering had been carried out in order to form have a conductive substrate. After the electrodepostion of Co-W nanowires, samples were broken and the cross-section was studied using SEM and EDX. Co–W alloys were produced by: a) galvanostatic electrodeposition at cathodic current density: 6 ÷ 12 mA/cm^2; b) potentiostatic electrodeposition at cathodic potential range of 0.8 - 1.1 V; c) pulse electrodeposition at pulse duration (t_{on}): 4 ÷ 2000 ms, pulse cathodic current density (i_{on}) 7.5 ÷ 60 mA/cm^2, duty cycle=20 %. It was demonstrated that the tungsten content depends on the electrodeposition conditions (pH, temperature, current density (potential). It was shown that at pH 6.7 a uniform growth of nanowires cannot be achieved because of a high hydrogen evolution, thus further investigations have been focused on lower pH. At pH 5, potentiostatic, galvanostatic and pulse electrodeposition methods were investigated in more detail. The best uniform filling is achieved during pulse depositions at t_{on} = 200 ms and i_{on}=15 mA/cm^2, at temperature 20˚C. Nevertheless, the galvanostatic and potentiostatic regimes also give good results in the view of uniform filling (fig. 1).

Acknowledgement

This work was done within a Marie Curie IIF fellowship NANOALLOY (n° 252407/909407) and TEMADEP (n° 05-104-7540).

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА 40ХНЮ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ

Скаков М.К.[1], Ерболатова Г.У.[2]

[1]РГП «Национальный Ядерный Центр Республики Казахстан»,
Курчатов, Республика Казахстан, skakov@nnc.kz
[2]Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, e.gulnara_77@mail.ru

В настоящее время используется широкий арсенал технологических процессов модифицирования поверхностей материалов и изготовленных из них деталей в целях повышения их служебных характеристик. Перспективным направлением увеличения ресурса оснастки и создания новых технологических процессов для получения упрочняющих и защитных покрытий, является электрохимико-термическое упрочнение, в частности, скоростная катодная цементация с последующей закалкой в электролите [1-2].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния процесса цементации в электролитной плазме на структурно-фазовые состояния и трибологические свойства поверхностных слоев дисперсионно-твердеющего сплава 40ХНЮ при разных режимах обработки. Процесс цементации образцов сплава 40ХНЮ выполняли на автоматизированной опытно-лабораторной установке электролитно-плазменной обработки материалов [3]. Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000, съемки проводили в монохроматизированном CuK_{α}-излучении. Трибологические испытания были проведены на высокотемпературном трибометре (THT, CSM Instruments) по схеме испытания «шарик–диск» в соответствии с ASTM G99. Эксперименты по цементации дисперсионно-твердеющего сплава 40ХНЮ показали, что оптимальным составом основы электролита для стабильного горения плазмы является водный раствор 10-15% карбоната натрия. Исходя из этого, дальнейшие исследования проводили на водном растворе 10-15% карбоната натрия с добавлением углеродосодержащих компонентов в виде химических нетоксичных соединений, таких как глицерин при разных температурах насыщения.

Ренгеноструктурный анализ показал, что в поверхностных слоях цементированных образцов присутствуют фазы нитрида железа, оксида хрома и азотистого аустенита.

Трибологические испытания образцов сплава 40ХНЮ показали, что образование на поверхности трения характерных канавок и наплывов, возможно связанны с появлением дополнительных твердых частиц нитрида железа.

Процесс цементации в электролитной плазме позволяет значительно повысить износостойкость исследуемых образцов сплава 40ХНЮ, которое объясняется формированием нитридного слоя на поверхности образцов.

Литература:

1. Yerokhin A.L., Nie X., Leylandetal A. // Surface and Coatings Technology. 1999. V. 122. P. 73.
2. Суминов И.В., Белкин П.Н. и др. Мир материалов и технологий. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Т.1. М.: Техносфера, 2011, - С. 464.
3. Скаков М.К., Веригин А.А., Сапатаев Е.Е. и др. Установка электролитно-плазменной обработки. // Патент на полезную модель РК №878. Опубл. Бюл. №11 от 15.11.2012.

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАЗМОЙ ЭЛЕКТРОЛИТА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ СТАЛИ 34ХН1М

Скаков М.К.[1], Ерыгина Л.А.[2]

[1]Национальный ядерный центр Республики Казахстан, Курчатов, Республика Казахстан
[2]Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, skakov@nnc.kz

Как известно, электролитно-плазменная обработка (ЭПО) конструкционных сталей является наиболее перспективным направлением в машиностроительной области Республики Казахстан. Прогнозирование градиента температурного поля при обработке в плазме электролита позволяет избежать перегрева деталей, больших перепадов температуры, а также получить требуемое качество модифицированных поверхностей [1]. Целью настоящей работы является исследование полей температуры, возникающих в поверхностных слоях стальных деталей при химико-термической обработке плазмой электролита. Задача расчета температурных полей при электролитно-плазменном воздействии описывается дифференциальными уравнениями в частных производных. Для получения решения использовали численные методы. В работе показано, что применение технологии электролитно-плазменной обработки обеспечивает надежное качество возникающих модифицированных слоев и требуемые улучшенные механические свойства поверхности изделий из стали 34ХН1М.

С помощью электронно-микроскопических исследований и рентгеноструктурного анализа установлено, что технология ЭПО приводит к образованию упрочняющих структур, частиц α-Fe фазы и карбидных фаз (Fe_2C, Fe_3C). Проведенные металлографические исследования образцов стали 34ХН1М в состоянии поставки показали, что поверхность исследуемых образцов представляет собой ферритно-перлитную структуру. Модифицированная плазмой электролита поверхность стали 34ХН1М имеет, в основном, мартенситную структуру с отдельными включениями карбидов. Исходная микротвердость имеет значение в промежутке 255-262 HV. После цементации микротвердость поверхности увеличилась до 475 HV. Электролитно-плазменная обработка производилась подачей напряжения 320 В/25 А при температурах 850-950 °С в течение 3-5 минут в водном растворе 10% глицерина ($C_3H_8O_3$) и 10% карбоната натрия (Na_2CO_3) [2].

В результате проведенных исследований получено распределение температурного поля по площади поверхности стальной детали. Достоверность полученного градиента температуры подтверждается экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГУ «Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан» в соответствии с договором №563 по теме «Разработка технологии получения упрочненного режущего инструмента» на 2013 г.

Литература:

1. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов - Москва: Техносфера, 2011. - 464 с.
2. Скаков М.К., Ерыгина Л.А. Технология поверхностного упрочнения стали 34ХН1М методом электролитно-плазменной обработки // Сборник трудов IV Международной научно-практической конференции с элементами научной школы для молодых ученых «Инновационные технологии и экономика в машиностроении» Томск. 2013. С.145.

СПОСОБ ЭЛКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТАЛИ 30ХГСА

Скаков М.К.[1], Журерова Л.Г.[2]

[1]РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан», Курчатов, Республика Казахстан
[2]Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, skakov@nnc.kz

Настоящая работа посвящена исследованию влияния различных режимов электролитно-плазменного модифицирования на особенности изменения структурно – фазового состояния и упрочнения конструкционной стали 30ХГСА. Актуальность этой задачи особенно очевидна для производства деталей машин из конструкционных сталей, интенсивно подвергающихся температурно-силовым воздействиям поверхностных слоев и износу [1]. Поэтому широкое применение технологий упрочнения в электролитной плазме является весьма перспективным направлением в машиностроительном производстве РК.

Процесс нитроцементации осуществляли с подбором разных режимов обработки в электролите, содержащем водный раствор 15% карбамида, 10% карбоната натрия и 10% глицерина [2]. В качестве основных экспериментальных методов исследования использовали металлографический анализ с применением оптического микроскопа «Altami-MET» и, рентгеноструктурный анализ на дифрактометрах X'PertPRO и XRD-6000, элементный анализ на растровых электронных микроскопах FEIXL-30-FEG и JSM6390-LV, механические испытания на микротвердость на установке ПМТ-3М, измерения износостойкости при трении о нежестко закрепленные абразивные частицы.

С использованием методов электронно-микроскопических исследований и рентгеноструктурного анализа установлено, что технология электролитно-плазменного упрочнения за счет локального нагрева и диффузионного насыщения обрабатываемой поверхности детали атомами активных химических соединений, приводит к образованию в основном, частиц α-фазы, нитридных и карбидных фаз [3]. Были установлены оптимальные режимы упрочнения поверхностных слоев стали 30ХГСА нитроцементацией. Установлено, что способ ЭПО позволяет получить на поверхности детали модифицированные слои, обеспечивающие повышение износостойкости, а также позволяет равномерно распределить в тонком поверхностном слое все фазообразования и за счет этого улучшить эксплуатационные характеристики поверхности детали.

Литература:

1. Суминов Е.И., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов, Москва: Техносфер, 2011. - 464 с.
2. Скаков М.К., Журерова Л.Г. Инновационный патент №26920 на изобретение «Способ обработки деталей из легированной стали», бюллетень №5. от 15.05.2013 г.
3. Skakov M., Zhurerova L., Scheffler M. «Way of Hardening Surface Coating of Details from Steel 30CrMnSi in Electrolytic Plasma», Key Engineering Materials, 2013. Vols. 531-532. P. 178.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГУ «Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан» в соответствии с договором №563 на 2013 г.

ВЛИЯНИЕ ТОКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В СТРУКТУРЕ СИСТЕМЫ Ni-B-H

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

Особую роль в процессах растворения водорода в электрохимических системах играет плотность тока кристаллизации i_k. Целью данной работы являлось продолжение изучение влияния режимов электролиза на структурные изменения в электрохимических системах на основе никеля.

Исследование распределения тока по поверхности электрода показало, что максимальная плотность тока соответствует угловым точкам электрода. В соответствии с этим было определено содержание водорода на элементарных участках катода. Максимальная концентрация водорода обнаружена в зонах, расположенных у верхней границы электролита. Очевидно, за счёт эффекта Сорэ, именно к этим площадкам устремляются катионы H_3O^+. В результате неравномерности распределения тока по поверхности электрода создаются предпосылки для образования участков с различным стехиометрическим составом сплава.

По результатам рентгеноструктурных и электронномикроскопических исследований и расчетов были построены зависимости величины микронапряжений Δa/a и размеров блоков мозаики D_{HKL} от i_k. С увеличением i_k от 0,5 до 4 A/dm^2 размеры блоков мозаики растут для систем Ni-H и Ni-B-H, а микронапряжения уменьшаются. Причем размер блоков мозаики на порядок меньше в электрохимических системах Ni-B-H, чем Ni-H. При малых i_k (0,5 A/dm^2) в Ni-H и Ni-B-H методом вакуумной экстракции обнаружено большее количество водорода, чем более высокой i_k (4 A/dm^2). Одной из причин, обусловливающих это явление для систем Ni-B-H, является уменьшением содержания бора с увеличением i_k от 0,5 до 4 A/dm^2 с 1,07 до 0,48 %.

Результаты исследования взаимосвязи между выходом по току компонентов никеля и водорода с катодной плотностью тока и содержанием водорода носят неоднозначный характер. Для постоянного времени электролиза с увеличением i_k растет BT_{Ni} и уменьшается BT_{H2}. Содержание водорода в покрытиях с увеличением i_k уменьшается для одной толщины образца. Анализ зависимости содержания водорода в покрытиях от i_k показывает, что вероятность образования гидрида сохраняется при любом значении i_k. При относительно больших значениях i_k увеличивается число центров кристаллизации и соответственно увеличивается дефектность металлической структуры. Вероятность образования гидрида, несмотря на относительное уменьшение скорости реакции выделения H_2 при увеличении i_k сохраняется за счет изменения соотношения между скоростями процессов:

$H^o + H^o = H_2$, и $H^o + Ni^o = Ni\text{-}H^o$

По мере увеличения числа слоев (толщины) возрастает число дефектов в структуре металла (увеличивается число ступеней роста). В этих зонах за счет эффекта Соре создаются предпосылки для преимущественного разряда ионов H_3O^+ в сравнении с ионами Ni^{2+}. С другой стороны, наличие температурного поля с большим градиентом температуры для этих участков способствует возникновению температурного барьера для мигрирующих катионов Ni^{2+}. Скорость реакции: $Ni^{2+} + 2e = Ni^o$ будет уменьшаться.

Таким образом, влияние отдельных компонентов (химический состав электролита и i_k) на процессы диффузии водорода можно рассматривать как главные факторы, определяющие процессы взаимодействия водорода с металлом.

ВОДОРОДНЫЕ ЛОВУШКИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Звягинцева А.В.

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

Среди примесей внедрения атомы водорода занимают лидирующее положение. Это обусловлено высокой диффузионной подвижностью атомов водорода в достаточно широком температурном диапазоне. Если процесс диффузии атомов водорода протекает в идеальном кристалле, то выполняется закон Аррениуса – строго экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры. Однако реальный кристалл содержит различные структурные несовершенства. Они вызывают отклонение от экспоненциальной температурной зависимости коэффициента диффузии преимущественно при температурах до (600 - 800 К). Одна из возможных причин такого изменения коэффициента диффузии – захват атомов водорода структурными и примесными ловушками. В работе продолжено исследование кинетики образования соединений водород - металл для электрохимических систем.

Под дефектами кристаллического строения в электрохимических системах понимают: дислокации, дисклинации, границы зерен. Примесные ловушки представляют собой примеси замещения малого атомного радиуса по сравнению с основным металлом (например, примеси бора в никеле в электрохимических системах Ni-B-H). Ловушки различных типов взаимодействуют с атомами водорода. Такое взаимодействие имеет свои характерные особенности. Структурные ловушки (например, краевые дислокации) захватывают атомы водорода на длительное время путем образования водородных сегрегаций или гидридных фаз. Захваченные атомы водорода не принимают участие в диффузионных процессах. Примесные ловушки осуществляют захват атомов водорода на некоторое время вследствие образования малоподвижных комплексов. Через некоторое время (особенно при повышении температурах) комплексы распадаются, и свободный атом водорода встречает новую примесную ловушку в виде примеси замещения малого ионного радиуса. При повышении температуры примесные атмосферы распадаются, и атомы водорода снова переходят в твердый раствор. В результате такого взаимодействия диффузионная подвижность атомов водорода уменьшается. В макроскопическом масштабе наблюдают замедление процесса диффузии. Коэффициент диффузии комплекса определяется соотношением [1]:

$$D_k = (D_H \cdot D_c)/(D_H + D_c) \cdot \exp(\Delta E/k \cdot \Delta T), \quad (1)$$

где D_k - коэффициент диффузии комплекса, D_H - коэффициент диффузии атома водорода, D_c - коэффициент диффузии атома примеси, ΔE - энергия связи комплекса, k – постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. Если $D_H >> D_c$, то соотношение (1) принимает вид:

$$D_k = D_c \cdot \exp(\Delta E/k \cdot \Delta T) \quad (2)$$

Приведенное неравенство всегда выполняется для атомов водорода (особенно при понижении температуры). Поэтому коэффициент диффузии комплекса «атом водорода – примесь замещения малого атомного радиуса» зависит только от энергии связи двух атомов. Таким образом, в данной работе отдано предпочтение следующему подходу при описании диффузионных процессов в металлах с примесными ловушками. Его сущность заключается в преобразовании уравнения диффузии таким образом, что концентрация атомов водорода при наличии примесных ловушек выражается через соответствующее значение при свободной (без примесных ловушек) диффузии.

ЭФФЕКТЫ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ, ПРИРОДА ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Звягинцева А.В.*, *Шалимов Ю.Н.

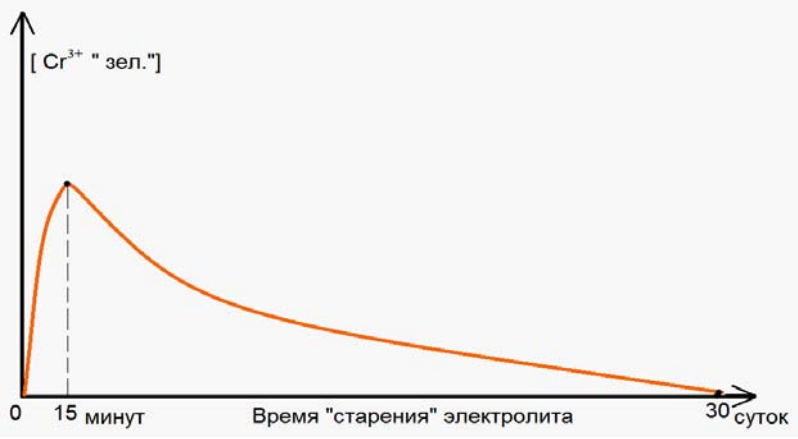
Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
E-mail: zvygincevaav@mail.ru, shalimov-yn@mail.ru

Основные причины изменения температуры в приэлектродных слоях определяются характером химических и электрохимических реакций, протекающих на электродах. Общее уравнение теплового баланса электрохимической системы может быть записано в виде:

$$Q_{\sum} = Q_{мол., H_2} + Q_{мол., O_2} + Q_{Дж} + Q_{хем., Kat} + Q_{гидр., H_3O^+} + Q_{дегидр., H_3O^+} + Q_{хем., An},$$

где $Q_{\sum}$ - суммарная теплота электрохимической системы; $Q_{мол., H_2}$ - теплота молизации водорода; $Q_{мол., O_2}$ - теплота молизации кислорода; $Q_{хем., Kat}$, и $Q_{хем., An}$ - теплота хемосорбции катионов и анионов; $Q_{Дж}$ - джоулевые потери в электрохимической ячейке; $Q_{гидр., H_3O^+}$ - теплота гидратации катионов H_3O^+ - теплота дегидратации катионов H_3O^+.

В общем случае, восстановление катионов в электрохимическом процессе многостадийно и оценить каждую отдельную стадию суммарного процесса экспериментально представляется весьма проблематичным. Так например, при восстановлении хрома из сернокислых электролитов тепловой эффект реакции на катоде зависит от прочности аквакомплекса на основе хрома, поскольку его модификационное состояние определяется наличием так называемой «измененной формы» находящейся в различных соотношениях с «зеленой» модификацией хрома. В частности, в начале процесса электролиза при совместном разряде ионов хрома и восстановлении катиона водорода за счет теплоты $Q_{мол., H_2}$ и $Q_{разр}$ аквакомплекса хрома возникает скачок температуры на границе раздела металл-электролит. В этой зоне повышенной температуры наблюдается переход аквакомплекса «измененной зеленой» модификации в устойчивую «зеленую» форму. Процесс развивается настолько быстро, что в зависимости от величины тока катодной поляризации в приэлектродном слое резко увеличивается концентрация катионов хрома устойчивой «зеленой» формы. Для перехода этой формы в состояние «измененной зеленой» модификации необходимо длительное время, осуществлять «старение» электролита хромирования при комнатных температурах. Графически это выглядит временной кривой с большим углом подъема, а после точки перегиба будет наблюдаться очень медленный спад (рисунок). В этом процессе наблюдается переход сине-зеленой окраски в зеленую и обратно в сине-зеленую окраску.



Изменение окраски Cr^{3+} во времени. $[Cr^{3+}] = 0,5$ Моль/л.

Таким образом, величина температурных эффектов на некоторые электрохимические процессы оказывает определяющее влияние на кинетику электродных процессов.

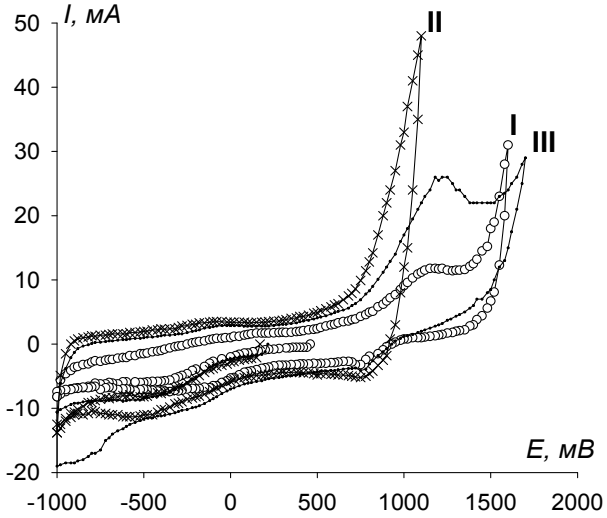
ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАРГАНЦА, НАНЕСЕННОГО НА УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО

***Земскова Л.А.*[1], *Войт А.В.*[1], *Баринов Н.Н.*[2], *Николенко Ю.М.*[1]**

[1]Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
[2]Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
zemskova@ich.dvo.ru

Диоксид марганца широко используется в композитных электродных материалах с ацетиленовой сажей, графитом, углеродными нанотрубками. Вместе с тем оксиды марганца могут быть осаждены в виде пленок на поверхность обычных углеродных волокон (УВ), которые широко известны как адсорбенты, электросорбенты и электродные материалы. Такие композиты могут быть получены как методом импрегнирования УВ перманганатом калия или смесью солей марганца, так и электрохимическим методом: электросорбцией коллоидов (золь-гель методом) или электроосаждением солей марганца с различной степенью окисления при анодных или катодных условиях осаждения.

В данной работе получены материалы химическим осаждением оксида марганца из раствора перманганата калия и соли Mn(II) на УВ в качестве подложки (**I**), и электроосаждением оксида марганца на катод из УВ из раствора, содержащего Mn(II) на фоне электролита NH_4Cl (0.05 М) – (**II**) и дополнительно хитозан – (**III**). Электроосаждение композитов **II** и **III** проведено в потенциостатическом режиме при –700 мВ (отн. Ag/AgCl) в условиях окисления осаждаемого оксида кислородом воздуха с возможным образованием оксидов марганца(III, IV). Осадки на поверхности УВ плохо окристаллизованы или аморфны, в **I** оксид марганца осажден в форме бернессита.



ЦВА образцов

Для характеристики материалов был использован метод циклической вольтамперометрии. Циклические вольтамперограммы (*I,E* – кривые) были сняты как в широком диапазоне потенциалов (–1.0…+1.6 В), так и в области заряжения двойного электрического слоя в интервале ± 50 мВ от потенциала погружения электрода в 0.1 М Na_2SO_4. По величинам емкости в области заряжения ДЭС (со скоростью развертки потенциала от 0.04 до 2.0 мВ/с) полученные материалы могут быть расположены в ряд **II** > **III** > **I**. Разницу в электрохимическом поведении полученных композитов можно объяснить осаждением на поверхности и в порах волокна оксидов марганца с разной степенью окисления (см. рисунок). Заключение об образовании различных оксидов марганца сделано на основании данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Валентное состояние металла в полученных материалах определялось по величине мультиплетного расщепления линии 3s-электронов марганца. Анализ данных свидетельствует о том, что в образце (**I**) содержится Mn(IV), в образце (**II**) преимущественно Mn(II), в образце (**III**) – Mn(II, III).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НИКЕЛЬ-ХРОМОВЫХ СПЛАВОВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МОНОЛИТНЫХ РОТОРОВ

Амирханова Н.А., Квятковская А.С., Хасанов А.Р., Белов П.А.

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

Для электрохимической обработки (ЭХО) монолитных роторов или блисков турбин изготавливаемых из сплавов на основе никеля необходимо исследовать их электрохимическую обрабатываемость.

Изучалось влияние природы электролита на основные технологические характеристики процесса электрохимической обработки двух никель-хромовых сплавов. Основной характеристикой производительности электрохимической обработки является скорость съема, выход по току, высота микронеровностей. Данные параметры определялись на модельной установке, имитирующей процесс ЭХО в 11 электролитах. В ходе эксперимента выявлено, что более низкие значения скорости съема для одного из никель-хромовых сплавов в солевых электролитах без добавок обусловлены тем, что в данном сплаве содержание вольфрама в два раза больше, чем в первом никель-хромовом сплаве, а введение комплексообразователей способствует увеличению скорости съема за счет образования растворимых комплексов. Выход по току для сплавов в электролите 5% NaCl находится в пределах 150%, что обусловлено дезинтеграцией сплава, а в электролитах 10-15% NaCl выход по току близок к 100%. В электролите на основе нитрата натрия выход по току для сплавов выше 100%. В комбинированном электролите и при введении добавок выход по току находится в пределе 100%. Более значительное влияние природы электролитов на ЭХО, установлено по высоте микронеровностей Ra. Выявлено, что в однокомпонентных электролитах на основе хлорида натрия и нитрата натрия Ra растет с увеличением концентрации раствора, что обусловлено ростом электропроводности. Введение комплексообразующих добавок по-разному влияют на формирование поверхности сплавов и высоту микронеровностей, после ЭХО сплавов. В комбинированном электролите 15%NaCl+7%$NaNO_3$ высота микронеровностей меньше для обоих сплавов.

Таким образом, из всех полученных данных можно сделать следующий вывод, что для ЭХО изучаемых никель-хромовых сплавов по производительности, избирательной способности и качеству поверхности в наибольшей мере подходит комбинированный электролит 15%NaCl+7%$NaNO_3$.

В связи с тем, что монолитный ротор состоит из диска никель-хромовых материалов, а лопатоки из жаропрочных сплавов, необходимо сравнение влияния электролита и режимов обработки на серийном станке с вибрацией ЭИ и синхронной подачей импульсов технологического напряжения. Задавались различные напряжения и скважность импульсов. В качестве рекомендуемого электролита предлагался двухкомпонентный электролит 15%NaCl+7%$NaNO_3$, в котором достигались наилучшие выходные параметры. Вследствие этого ЭХО сплавов проводилась в данном электролите в сравнении с однокомпонентными и жаропрочным сплавом. Выявлено, что данные полученные на станке согласуются с экспериментальными данными полученными на установке моделирующей реальный процесс ЭХО. Установлено, что при напряжении 10-12 В и скважности импульсов 2 в электролите 15%NaCl+7%$NaNO_3$ достигаются наилучшие характеристики процесса ЭХО.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ЕГО БИОСОВМЕСТИМОСТЬ С КРОВЬЮ

Козлова Л.С., Гараева Г.Р., Новиков В.Т.

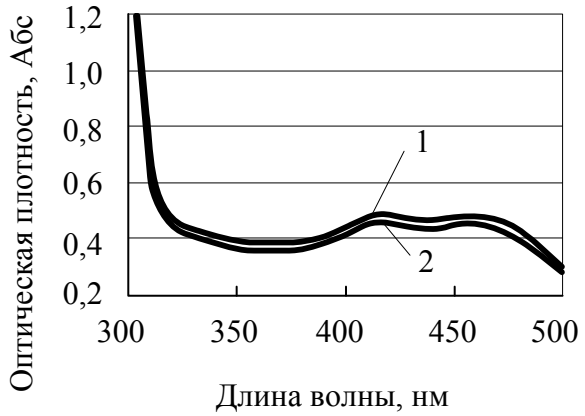
Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева,
Москва, Россия, alexako@yandex.ru

Разработан электрохимический способ синтеза разбавленных растворов пероксида водорода непосредственно в физиологическом растворе хлорида натрия с газодиффузионным катодом и катионообменной мембраной. Синтез проводился в трехкамерной ячейке с разделением катодного и анодного пространств мембраной МФ-4-СК и газодиффузионным электродом из сажи. Ток поддерживали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. Концентрацию пероксида водорода определяли вольтамперометрически. Исследование окислительных свойств продукта проводилось определением потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) платинового электрода с помощью потенциостата IPC-Compact (НПФ «Вольта») относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Для исследования плазмы на свободный гемоглобин после воздействия продукта на кровь использовался спектрофотометр UV-2401PC (SHIMADZU).

При значении силы катодного тока 30 мА синтезирован раствор пероксида водорода: $c_{H_2O_2}$= 9,8 ммоль/л, pH = 3,9, ПРЦ = +336 мВ. По окончании электролиза pH синтезированного раствора H_2O_2 был скомпенсирован до величины 7,2. Физиологический раствор 0,9 % NaCl, использованный в работе, имел pH = 7,3, ПРЦ = +250 мВ.

Целью исследования было определить возможность использования полученного электрохимически раствора в медицинских целях. Для этого была исследована биосовместимость растворов по известной методике определения травмирующей способности по отношению к форменным элементам крови спектрофотометрическим анализом на гемолиз.

Синтезированный раствор H_2O_2 и физиологический раствор (в качестве стандарта) приводили в контакт с кровью в соотношении 1:10 и выдерживали в течение 1 часа, после чего пробы отделенной плазмы подвергались спектрофотометрическому анализу в диапазоне длин волн 300-500 нм (см. рисунок).



Спектрофотограммы крови при добавлении физраствора(1) и исследуемого раствора H_2O_2 (2)

Было установлено, что спектро-фотограммы физиологического раствора и продукта электролиза, практически совпадают. При этом на спектро-фотограмме отсутствует максимум светопоглощения при длине волны 418 нм, соответствующей значительному количеству свободного гемоглобина, выделяющегося при гемолизе. Полученные результаты указывают на то, что синтезированный раствор пероксида водорода не вызывает травмы форменных элементов крови.

Таким образом, можно сделать вывод, что электрохимически синтезированный пероксид водорода в физиологическом растворе обладает биосовместимостью по отношению к крови и может быть использован в медицинских целях.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ЕГО ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ХЛОПРОТИКСЕНОМ

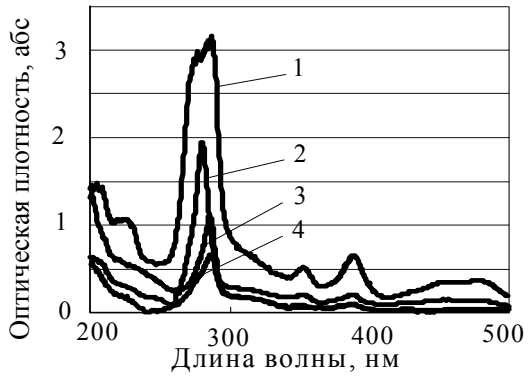
Козлова Л.С., Гараева Г.Р., Новиков В.Т.

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия, alexako@yandex.ru

Разработан электрохимический способ синтеза разбавленных растворов пероксида водорода непосредственно в физиологическом растворе хлорида натрия с газодиффузионным катодом и катионообменной мембраной. Синтез проводился в трехкамерной ячейке с разделением катодного и анодного пространств мембраной МФ-4-СК и газодиффузионным электродом из сажи, модифицированном суспензией углеродных нановолокон на основе суспензии фторопласта. Ток поддерживали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1. Концентрацию пероксида водорода определяли вольтамперометрически. Исследование окислительных свойств продукта проводилось определением потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) платинового электрода с помощью потенциостата IPC-Compact (НПФ «Вольта») относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Для исследования взаимодействия продукта с хлорпротиксеном использовался спектрофотометр UV-2401PC (SHIMADZU).

При значении силы катодного тока 16 мА, соответствующем плотности тока на мембране 10 А/дм^2, синтезирован раствор пероксида водорода: $c_{H_2O_2}$ = 3,25 ммоль/л, pH = 7,3, ПРЦ = +336 мВ.

Была исследована окислительная активность синтезированного раствора по отношению к хлорпротиксену в плазме крови, как примеру ксенобиотика (или токсиканта). Электрохимически полученный раствор пероксида водорода, приводился в контакт с растворами хлорпротиксена (50 и 100 мг/л) в плазме крови в соотношении 1:10 в течение 30 минут, после чего проба подвергалась спектрофотометрическому анализу в диапазоне длин волн 200-500 нм (см. рисунок).



Спектрофотограммы плазмы крови с хлорпротиксеном концентрации 100 мг/л (1), 50 мг/л (2) без добавки раствора пероксида водорода и после добавления 1 мл ($c_{H_2O_2}$ = 3,25 ммоль/л) раствора (3, 4) соответственно

После контакта с плазмой крови наблюдается заметное снижение концентрации ксенобиотика (токсиканта) в пределах 45–80%. Кроме того, был отмечен некоторый рост величины ПРЦ исходного раствора пероксида водорода после контакта с раствором хлорпротиксена с +336 мВ до +383 мВ в течение 30 минут контакта. Через сутки величина ПРЦ снизилась до +346 мВ.

Можно предположить, что в ходе взаимодействия токсиканта с раствором пероксида водорода происходит его разложение с выделение частиц, обладающих высокой окислительной активностью, которая сохраняется на протяжении достаточно большого периода времени.

Таким образом, можно сделать вывод, что электрохимически синтезированный пероксид водорода в физиологическом растворе обладает высокой окислительной активностью по отношению к токсическим веществам и такие растворы могут быть использованы в качестве инвазивного парентерального детоксиканта.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЦИНКОВАНИЯ СТАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НА КИНЕТИКУ АВТОЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ И СКОРОСТЬ РОСТА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

***Карпенко М.А.*[1], *Колзунова Л.Г.*[1,2]**

[1]Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
[2]Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
kolzunova@ich.dvo.ru

Исследовано влияния условий электрокристаллизации металлического цинка на инициирующую способность цинка и на структуру и морфологию полимерных покрытий, формирующихся на металлах в процессе автоэлектро(со)полимеризации (АЭП) акриламида, формальдегида и N,N`-метиленбисакриламида в водной среде. Установлено влияние режимов электролиза, плотности тока и материала подложки на электровосстановление и микрогеометрию осадка цинка.

Показано, что при осуществлении процесса автоэлектро(со)полимеризации хорошей альтернативой электродам из металлического цинка, который играет роль инициатора АЭП [1], является использование электрохимически оцинкованной стали либо других металлов в качестве подложки для формирования полимерных пленок. Такой подход позволяет снизить экономические затраты, обусловленные более высокой стоимостью цинка по сравнению со сталью. Кроме того, при таком техническом решении геометрические размеры металла-подложки остаются неизменными, и такой электрод может быть использован многократно. С другой стороны, растворение подслоя электроосажденного цинка в HCl, необходимость в котором появляется в случае отделения пленок от металла для использования их в качестве полупроницаемых мембран, не приводит к безвозвратным потерям цинка. Образующийся при этом хлорид цинка, входящий в исходную мономерную композицию для АЭП, может быть возвращен в технологический цикл. В результате улучшаются экономические и экологические показатели процесса.

Исследовано влияние режима цинкования стального электрода (плотность тока, время электролиза, pH раствора) на кинетику автоэлектро(со)полимеризациия акриловых мономеров и скорость роста полимерных пленок. Определены оптимальные условия приготовления электродов для АЭП. Установлено, что величина pH, зависящая от содержания муравьиной кислоты HCOOH в исходном формалине, слабо сказывается на кинетике цинкования. Это позволяет в известных пределах использовать формалин, не стандартизированный по HCOOH.

Таким образом, определены условия проведения автоэлектро(со)полимеризации, позволяющие формировать качественные полиметилолакриламидные пленки и покрытия на металлическом цинке и других оцинкованных металлических подложках с минимальными экономическими и реагентными затратами.

1. Карпенко М.А., Колзунова Л.Г. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 10. С. 1170.

Работа выполнена при финансовой поддержке Грантов по Программам фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН. № 12-I-П8-14 и 12-I-ОХНМ-05. 2012-2014 гг.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С ВКЛЮЧЕНИЕМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ПОЛИМЕТИЛОЛАКРИЛАМИДНУЮ МАТРИЦУ

***Колзунова Л.Г.*[1,2], *Сташинская Е.С.*[1], *Карпенко М.А.*[1], *Салдугей М.А.*[1,2]**

[1]Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
[2]Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
kolzunova@ich.dvo.ru

Исследована возможность электрохимического формирования композитных полимер/полимерных покрытий с включением политетрафторэтилена (ПТФЭ) в полиметилолакриламидную матрицу. Работа направлена на снижение гидрофильности пленок, осаждаемых методом электрополимеризации (ЭП) акриламида и его производных в присутствии формальдегида и хлорида цинка [1].

Изучено влияния природы поверхностно-активных веществ (ПАВ) на устойчивость эмульсии, содержащей ПТФЭ, на кинетику роста пленок в процессе ЭП и их свойства. Установлено, что наиболее устойчивые дисперсии в воде ПТФЭ образует с ионогенным ПАВ додецилсульфатом Na. Разработана методика приготовления дисперсии.

Методом сканирующей электронной микроскопии подтверждено внедрение частиц ПТФЭ в полиметилолакриламидную матрицу. Установлено, что ПТФЭ находится как на поверхности, так и в объеме полимера. Причем количество фтора в композитной пленке по результатам энергодисперсионной спектроскопии составляет от 48 до 60 ат.%. Структура и морфология композитов исследована методом сканирующей электронной микроскопии.

Изучена динамика формирования полимерных пленок, как в стационарном режиме электролиза, так и при перемешивании. Плотность остаточного тока в режиме перемешивания несколько возрастает с увеличением времени электролиза. Это может быть связано с отрывом полимера от поверхности электрода турбулентными потоками. В стационарном режиме остаточный ток падает с ростом толщины пленки и увеличением продолжительности электролиза вследствие изоляции поверхности и уплотнения покрытия. Масса и толщина покрытия возрастают с увеличением времени ЭП. Последняя зависимость не является линейной. Это обусловлено как изоляцией электрода и спадом плотности тока, от которой зависит скорость ЭП и количество осажденного вещества. Одновременно пленка лимитирует подвод мономера из раствора к поверхности.

С ростом времени формирования набухаемость пленки снижается в 3,5 раза, что связано как с увеличением доли гидрофобного ПТФЭ в общей массе покрытия, так и с закупориванием пор наночастицами политетрафторэтилена.

Таким образом, показана принципиальная возможность включения ПТФЭ в полиметилолакриламидную пленку непосредственно в процессе электрополимеризации. Изучена кинетика пленкообразования, морфология поверхности и элементный состав композитов. Установлено количественное содержание политетрафторэтилена в пленке.

1. Kolzunova L.G. Electropolymerization as the Method of Producing of Functional Polymer Films and Coatings // Polymer Films: Properties, Performance and Applications / Eds. Stefan A. Romano and George P. Sommers. NY: Nova Science Publishers, Inc. USA. 2012. P 1-108.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта по Программам фундаментальных исследований Президиума РАН и ОХНМ РАН № 12-I-ОХНМ-05. 2012-2014 гг.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД-РАСТВОР ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

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

Центр физико-химических методов исследований и анализа, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан, konakbaeva@mail.ru

Методом Монте-Карло проведено имитационное моделирование процесса растворения модельного объекта в условиях постоянства внешнего потенциала.

Электрохимические процессы в системе метал-электрод и раствор описываются сложной системой химических реакций, происходящих на границе раздела металл-раствор. Для адекватного описания такого взаимодействия необходим учет таких процессов как адсорбция-десорбция компонентов раствора, образование различного вида оксидов и других нерастворимых соединений металла с компонентами жидкой среды.

Переход к математическому моделированию электрохимических процессов на микроуровнях стал необходим для выяснения на макроскопическом уровне нелинейных зависимостей скорости химического превращения от состава реакционной среды.

При моделировании процессов взаимодействия используются неидеальные решеточные модели. Поверхность отождествляется с плоской решеткой, соответствующей граням кристалла. Решетка представляет собой упорядоченное множество узлов. Каждый узел трехмерной решетки может быть свободен или занят той или иной реагирующей частицей. Соседние частицы взаимодействуют друг с другом. Основные параметры моделирования - эффективные энергии латерального взаимодействия частиц, расположенных в различных ячейках решетки. В случае хемосорбции простых частиц, адсорбированная частица занимает одну элементарную ячейку. Процесс растворения состоит из совокупности элементарных стадий адсорбции, десорбции, диффузии, элементарного акта реакции, реализующихся на некоторой совокупности ячеек (узлов) решетки.

Имитационное моделирование на основе стохастических моделей реагирующей металлической поверхности на микро и нано уровнях дает возможность оценить, какое влияние на скорость физико-химических поверхностных процессов оказывают пространственное расположение адсорбированных частиц, дефекты и неоднородности поверхности, различные флуктуации параметров. Перестройка поверхностного слоя под влиянием адсорбированных веществ, фазовые переходы и ограничения на подвижность реагирующих частиц могут быть учтены, если известен основной параметр модели - латеральные взаимодействия в реакционном слое.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Коновалова В.С., Румянцева К.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
kotprotiv@yandex.ru

Объектами исследования являлись фосфатные покрытия, получаемые из модифицированных растворов холодного фосфатирования с органическими добавками. Модифицированный раствор №1 содержит в качестве добавки глюкозу и трилон А; модифицированный раствор №2 – глицерин и трилон Б.

Как следует из анализа ретгенограммы, представленной на рисунке 1, фосфатные пленки, получаемые на железе из раствора на основе препарата «Мажеф», состоят из нескольких групп кристаллов, соответствующих по фазовому составу минералам: фосфоферрит – $(Fe, Mn)_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (2θ = 16,672), фосфофиллит – $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (2θ = 20,02; 26,176), реддингит – $(Mn, Fe)_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (2θ = 31,63), гопеит – $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (2θ = 33,947; 34,493). В пленке возможно также содержание соединений железа в виде окисей (γ – Fe_2O_3 или Fe_3O_4 (2θ = 62,238)) и вивианита ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$) (2θ = 33,947). При фосфатировании при комнатной температуре повышается содержание в пленке гелевидного вещества, состоящего из фосфатов железа и способствующего снижению защитной способности пленки. В фосфатных пленках на железе, образующихся в присутствии окислителей, отсутствуют соединения Fe^{3+}; все они содержат фосфаты Fe^{2+}, что связано с происходящими на границе металл – раствор реакциями восстановительного характера. Установлено, что в пленке на границе у основного металла преобладают фосфаты Fe^{2+}, а в поверхностных слоях содержатся преимущественно вторичные фосфаты марганца и цинка. Острые пики соответствуют крупнокристаллической фазе, широкие пики относятся к более мелкокристаллической структуре.

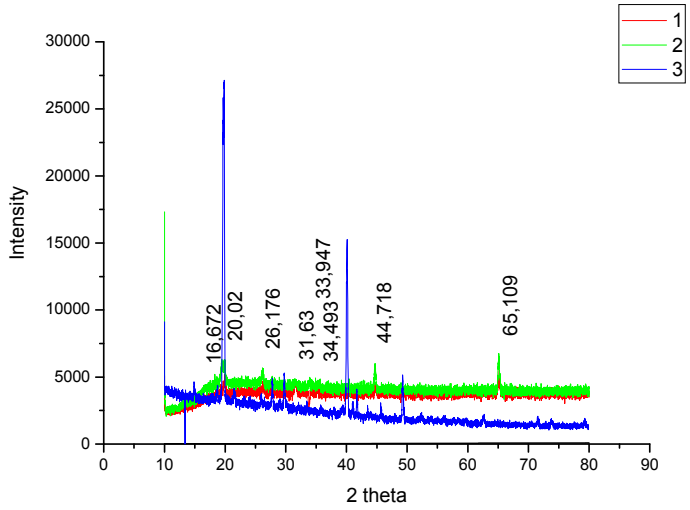


Рис. 1. Рентгенограммы модифицированных покрытий: 1 – покрытие из модифицированного раствора №1; 2 – покрытие из модифицированного раствора №2; 3 – препарат «Мажеф».

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЙ НАГРЕВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ЧАСТОТЕ 2445 МГЦ

Короткова Е.Н.*, *Поливанова А.Г.*, *Коваленко Л.В.*, *Артемкина Ю.М.*, *Щербаков В.В.

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

С использованием микроволновой системы Discover Bench Mate на частоте 2445 МГц изучено высокочастотное (ВЧ) нагревание некоторых водных растворов электролитов и неэлектролитов. Зависимость скорости ВЧ нагревания от концентрации исследованных растворов электролитов приведена на рисунке. При повышении концентрации хлоридов натрия и магния скорость нагревания их растворов проходит через максимум, который в случае раствор NaCl наблюдается в области концентраций 1 – 1,5 моль/л (кривая 1), а для раствора $MgCl_2$ имеет место при концентрации 1 моль/л (кривая 3). В водных растворах КОН скорость ВЧ нагревания монотонно уменьшается с ростом содержания электролита вплоть до концентрации 8 моль/л, после чего в пределах погрешности определения (±0,01 град/с) эта скорость не зависит от концентрации (кривая 2). В растворах серной кислоты скорость ВЧ нагревания при повышении содержания электролита проходит через минимум, который наблюдается при концентрации H_2SO_4, равной 4 моль/л (кривая 4).

Рис. Зависимость скорости ВЧ нагревания водных растворов NaCl (1), KOH (2), $MgCl_2$ (3) и H_2SO_4 (4) от концентрации электролита.

В водных растворах ацетона, ацетонитрила (АН), диметилформамида (ДМФА) и диметилсульфоксида (ДМСО) при повышении концентрации органического компонента скорость ВЧ нагревания проходит через максимум. Максимальная скорость нагревания (0,50 град/с) наблюдается в смесях воды с ацетоном (30 объемн.%) и ацетонитрилом (50 объемн.%). В водных растворах ДМФА и ДМСО максимальная скорость ВЧ нагревания (0,43 град/с) имеет место при содержании ДМФА, равном 40 объемн.% и ДМСО – 60 объемн.%. Существование экстремумов на зависимостях скорости ВЧ нагревания от концентрации электролитов и неэлектролитов связано, по-видимому, с особенностями структуры исследованных растворов, а также изменением их электропроводности и диэлектрических характеристик [1] в зависимости от состава этих растворов.

1. Щербаков В., Артемкина Ю., Ермаков В. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей. – М.: Palmarium Academic Publishing. 2012. –125 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобранауки в рамках соглашения 14.B37.21.0797 по мероприятию 1.1 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» и Государственного задания ВУЗам (проект № 3.4487.2012).

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ Ст3 В РАСТВОРАХ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ

Костяев А.А.*, *Балмасов А.В.

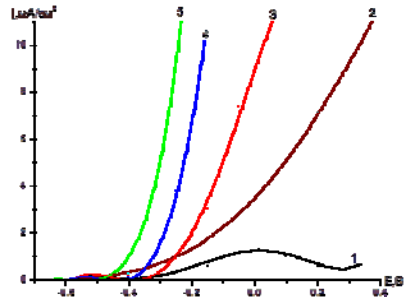
Ивановский государственный химико-технологический университет
Иваново, Россия, e-mail: balmasov@isuct.ru

В настоящее время, вызывает интерес разработка средств технического контроля и обеспечения защиты конструкций и оборудования от коррозии металлов. Это является важной задачей для химической, машиностроительной и других отраслей промышленности, с целью увеличения эксплуатационных ресурсов деталей и оборудования путем своевременного диагностирования и защиты.

Скорость коррозии можно снизить изменением свойств коррозионной среды. Это достигается путем введения в коррозионную среду небольших добавок специальных веществ, так называемых замедлителей или ингибиторов коррозии. Тормозящее действие ингибитора может быть связано либо с окислением поверхности металла, либо в связи с образованием пленки труднорастворимого соединения между металлом и окислителем.

Целью работы является изучение влияния ингибирующих добавок, вызывающих снижение коррозионной активности раствора пенообразователя (ПО-6ТС-М), на химическую деструкцию стали (Ст3).

Установив параметры и механизм протекания коррозионного процесса стали в растворе пенообразователя, провели серию опытов (потенциодинамический метод) при комнатной температуре и при скорости развертки потенциала V= $2\cdot10^{-3}$ В/с, по определению действия нескольких ингибирующих добавок на процесс протекания химической деструкции стали. Полученные потенциодинамические анодные поляризационные кривые на электроде из стали Ст3 в растворе пенообразователя, содержащего ингибирующие добавки показаны на рисунке.



1- антипирен (0,5); 2- 8-оксихинолин (1); 3- бензотриазол 1,2,3 (1) ; 4-Perkacit MBT (1); 5-ТМТ-15(0,5); V=$2\cdot10^{-3}$ В/с; Т=298 К.

Установили, что добавка слабого органического соединения класса антипиренов действует на процесс таким образом, что после небольшого растворения металла происходит его пассивация, а значит и скорость коррозии уменьшается, потенциал начала пассивации $U_{н.п.}$=0,01В, и предельная плотность тока коррозии j=0,13 мА/см^2.

Проанализировав экспериментальные данные по определению рабочей концентрации ингибирующей добавки, определили, что содержание добавки 0,5 г/л является оптимальным.

Параллельно поляризационным исследованиям проводили эксперименты по определению отрицательных показателей изменения массы (K_m^-). Подготовленные образцы стали погружали в растворы на месяц. Через месяц измеряли убыль массы, а затем рассчитывали показатель изменения массы и токовый показатель коррозии. Анализ экспериментальных данных показал, что при оптимальной концентрации ингибирующей добавки скорость коррозии стали Ст3 в растворе пенообразователя снижается в 220 раз.

Таким образом, использование слабого органического соединения класса антипиренов с концентрацией 0,5 г/л в качестве ингибитора, позволяет уменьшить скорость коррозии стали в 220 раз, вследствие пассивирования коррозируемой поверхности, что позволит увеличить надежность и облегчить процесс хранения пенообразователя в емкостях на предприятиях химической промышленности.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И СОЛЕЙ 1- БУТИЛ- 3- МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

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

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

Твердые полимерные электролиты (ТПЭ) с высокой ионной проводимостью представляют повышенный интерес для исследований в связи с необходимостью создания твердотельных электрохимических устройств с низким внутренним сопротивлением. В качестве ионогена могут применяться ионные жидкости (ИЖ), которые хорошо совместимы со многими полимерами и органическими растворителями.

В данной работе методом кондуктометрии на переменном токе изучали электропроводность полимерных электролитов, полученных в виде пленок из сополимера полиакрилонитрила (*со*-PAN), пластификатора (P) и проводящего наполнителя – ионных жидкостей - солей 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim][X]) с анионами X = $[Cl]^-$, $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$, трифторметансульфонат $[TfO]^-$. Используемые соли, кроме [bmim][Cl], при комнатной температуре находились в жидком (расплавленном) состоянии. Содержание воды в исходных компонентах (контролировали по методу Фишера) составляло: 0.12 (P), 15.6 $[C]^-$, 0.196 $[PF_6]^-$, 0.36 $[BF_4]^-$, 0.24 $[TfO]^-$ масс. % H_2O. Пленки получали из смеси заданного соотношения исходных компонентов в органическом растворителе методом полива на стекле с последующим испарением растворителя.

Электропроводность определяли с помощью измерителя иммитанса Е7-20 в кондуктометрической ячейке с гладкими платиновыми электродами ($S=30\times10^{-6}$ $м^2$). Измерения проводились на переменном токе в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц при напряжении на ячейке 0.04 V. Температурный интервал измерений - от 20 до 80°C. Значения объемной удельной электропроводности (σ, См/м) рассчитывали по формуле: $\sigma=\delta/SR$ (См/м), где δ (м) и R (Ом) – измеренные толщина и сопротивление пленки. Значения σ исходных $[bmim]^+$ $[X]^-$ составили $2.57^{25°C}$ $[Cl]^-$, $0.146^{25°C}$ $[PF_6]^-$, $0.35^{20°C}$ $[BF_4]^-$ и $0.37^{20°C}$ См/м для $[TfO]^-$ ИЖ.

Установлено, что во всем температурном диапазоне зависимости σ-f пленок состава 30*со*-PAN - 20P -50$[bmim]^+[X]^-$ имеют типичный для ТПЭ вид кривой с плато в области высоких частот переменного тока. Наибольшей электропроводностью обладает ТПЭ с $[bmim][TfO]^-$ (0.1 См/м при 20°C), электропроводность ТПЭ с анионами $[Cl]^-$, $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$ составляет $\sim1\times10^{-3}$ См/м (20°C).

Объемная удельная электропроводность ТПЭ возрастает при повышении температуры и подчиняется (за исключением ТПЭ с [bmim][PF6]) уравнению Аррениуса. Рассчитаны значения эффективной энергии активации удельной электропроводности E_σ. Для 30*со*-.PAN - 20P -50$[bmim]^+[X]^-$ E_σ= 18, 30 и 46 кДж/моль соответственно для X= TfO^-, Cl^- и BF_4^-.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛАЗЕРНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО СКАЧКА ПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕГРЕГАЦИИ В СПЛАВЕ СЕРЕБРО-ЗОЛОТО

Манжос Р.А., Кривенко А.Г., Доронин С.В.

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия, e-mail: rmanzhos@icp.ac.ru

Поверхностная сегрегация в сплавах – явление выхода на поверхность одного из компонентов – привлекает к себе особое внимание как с научной, так и практической точек зрения. Очевидно, этот эффект может найти применение в микроэлектронике, катализе и других технологических областях. В представленной работе в качестве модельной системы используется сплав золота и серебра, содержащий 3–10 ат. % Ag, сегрегационное поведение которого подробно изучено на границе с вакуумом. К настоящему времени обогащение поверхности сплава атомами серебра вплоть до монослойного покрытия для этой границы является однозначно установленным фактом. В то же время, имеющиеся сведения о поверхностной сегрегации на границе сплав-раствор немногочисленны и зачастую противоречат друг другу.

Для установления закономерностей поведения сплава Au/Ag в растворе поверхностно-неактивного электролита совместно с циклической вольтамперометрией (ЦВА) был применён метод наведённого лазерным излучением температурного скачка потенциала (ТС), позволяющий получать дополнительные сведения о строении ДЭС. ТС чувствителен к ПНЗ металла, а так как у золота и серебра ПНЗ отличаются на ~1 В, то сигнал ТС существенно зависит от отношения концентраций Au/Ag на поверхности сплава.

Измерения проводили в трёхэлектродной ячейке на торце проволоки из чистых металлов (Au, Ag) либо состоящей из сплава Au/Ag в 0.1 M NaF с pH ~ 5. В ходе экспериментов получены временные зависимости скачка потенциала, вызванного нагревом поверхности электрода лазерными импульсами, от потенциала электрода (E). Ранее было показано, что знак и величина максимальной амплитуды сигнала ($\Delta E_м$) характеризует поверхностный заряд электрода, который при одинаковом потенциале может существенным образом отличаться для различных металлов. Количественные характеристики чувствительности метода ТС к поверхностной концентрации компонентов бинарного сплава были определены путём измерения сигнала ТС при варьировании количества атомов серебра электрохимически осаждённых на Au электроде. В результате было установлено, что метод ТС позволяет определять поверхностную концентрацию Ag с градацией ~25 % от монослойной.

При изучении сегрегации электрод из сплава выдерживали при E = 0 В в течение 3 часов, после чего проводили измерения ТС. Полученная при этом $\Delta E_м$,E-зависимость близка к кривой, получаемой на чисто серебряном электроде. После этого серебро, вышедшее на поверхность, растворяли в результате смещения потенциала в анодную область. При этом на ЦВА наблюдался отчётливый пик удаления Ag, а последующие измерения ТС давали $\Delta E_м$,E-зависимости характерные для чисто золотого электрода, что указывает на отсутствии серебра на поверхности. Таким образом, совместное использование методов ЦВА и ТС позволяет получать взаимодополняющую информацию при исследовании процессов сегрегации двухкомпонентных сплавов.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-03-31822, 13-03-00548).

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ДЕКОРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ НАНОТРУБОК

Комарова Н.С., Кривенко А.Г., Рябенко А.Г.

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка, Россия, komarova@icp.ac.ru

В настоящий момент не вызывает сомнения, что электрохимические методы воздействия на наноструктурированные элементы поверхности раздела фаз способны кардинальным образом изменять их морфологию и как следствие весь комплекс их электрохимических характеристик. Для наноформ углерода пришивка или удаление функциональных групп изменяет не только реакционную способность, но и топологию поверхности раздела фаз, заключающуюся в расщеплении пучков нанотрубок или краёв графеновых структур, что ведёт к увеличению площади, доступной раствору электролита, а это, в свою очередь, имеет следствием рост ёмкости таких электродов. В представленной работе декорирование функциональными группами поверхности электродов, состоящих из одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) осуществлялось путем электролиза водных растворов при положительных потенциалах. Анализ данных РФЭС показал, что при этом максимальная степень функционализации поверхности достигает 27 % ат., причём основное количество составляют карбоксильные и карбонильные группы. Эти выводы подтверждаются данными Раман-, UV-Vis-Nir- спектроскопии, указывающими на повышение дефектности и нарушение электронной структуры ОСУНТ в результате электролиза.

Несмотря на большое число работ, вопрос о влиянии функциональных групп на скорость электродных реакций остается по сей день открытым. По этой причине было проведено сравнительное изучение кинетики обратимых и необратимых электродных реакций на исходных и электрохимически окисленных нанотрубках. В качестве реперных реакций были использованы редокс-системы: $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$, $Fe^{2+/3+}$. Сравнительный анализ скоростей электронного переноса редокс-систем проводился методом ЦВА по изменению разности потенциалов редокс-пиков и перенапряжения реакции. Было установлено, что в системах, содержащих ионы железа, на декорированной кислородсодержащими функциональными группами поверхности ОСУНТ наблюдается снижение перенапряжения и уменьшение разности потенциалов редокс-пиков, рис. 1. Данный факт демонстрирует облегчение электронного переноса железосодержащих редокс-систем на ОСУНТ поверхности электродов с карбоксильными и карбонильными группами, по сравнению с исходными нанотрубками. Обнаруженный эффект возможно обусловлен образованием комплексов между ионами железа и кислородсодержащими функциональными группами. В противоположность этому для редокс-системы $[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$ характерно отсутствие значимой зависимости скорости электронного переноса от степени функционализации.

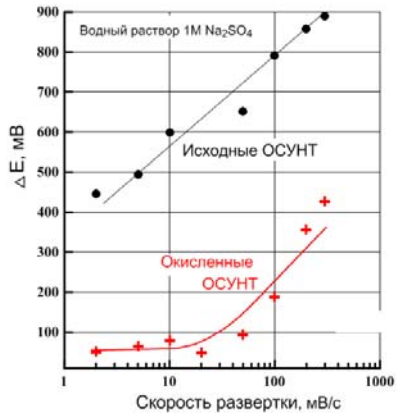


Рисунок 1. Зависимость разности потенциалов редокс-системы $Fe^{2+/3+}$ от скоростей развертки потенциала на электродах из ОСУНТ с разной степенью функционализации.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 12-03-31851 и № 13-03-00548.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОЛИМОЛИБДАТА АММОНИЯ

Кудреева Л.К., Наурызбаев М.К., Серикбаев Б.А., Даулетбай А., Нурахметова Н.Ж.

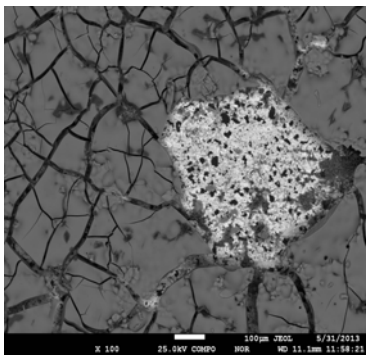
Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

В работе приведены результаты электрохимических и спектральных исследовании, которые включают: данные катодного поведения полимолибдата аммония из раствора сульфата аммония на различных электродах: никелевом, свинцовом, медном; получение катодных осадков, путем препаративного электролиза; результаты рентгенофазовой идентификации поверхностностных образовании.

На основании вольтамперометрических измерении было установлено, что потенциал выделения водорода на выше перечисленных электродах в присутствии полимолибдат-иона смещается в положительную сторону (деполяризация), причем его смещение изменяется в широком диапазоне от 100 до 500 мВ. Следует отметить, что во всех электродах не обнаружены катодные волны восстановления исходного Mo^{+6}, хотя заметен относительный рост токов заряжения по сравнению с фоновой кривой. Большой гистерезис на кривых ЦВА может указывать на изменения заряда двойного слоя в присутствии в растворе полимолибдата аммония.

При снятии катодной поляризационной кривой на свинце из сернокислого раствора при потенциале -0,55В наблюдался характерный подъем тока, который, как мы полагаем, соответствует восстановлению Mo^{+6}.

Проводился электролиз на свинцовом электроде при концентрации 0,1 М $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (на фоне 0,5 М $(NH_4)_2SO_4$). Визуально получен компактный осадок (пленка) темного цвета. Наличие пленки наглядно видно из микрофотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе.



Из фотографий видно, что поверхностная пленка, образующаяся при катодной поляризации, имеет неоднородную структуру. На микрофотографиях виден темный фон и белые пятна. Можно предположить, что образования в виде белых пятен на рисунке имеют заметно выраженную кристаллическую структуру соли молибдена, а темный фон – поверхностной пленки, в состав которой входит кислород. Количественные данные анализа поверхностных пленок методом рентгеноспектрального анализа (OxfordINCA X-max 80 SDD EDS) дали результаты, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Количественные данные анализа поверхностных пленок после поляризации в молибдат – иона на фоне 0,5 М $(NH_4)_2SO_4$.

Элементы	O	Al	S	Mo	Pb
масс.%	20,69	0,13	10,29	20,04	28,55
атом.%	65,80	0,24	16,32	10,63	7,01

Таким образом, установлена возможность электрохимического получения восстановленных форм молибдена в виде его оксидов из полимолибдата аммония из сернокислых солей аммония.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

***Кудреева Л.К.**, Курбатов А.П., Кудайбергенова Н.А., Супиева Ж.А., Кудереева У.А.*

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан,
e-mail: Kudreeva@mail.ru

При выборе метода анализа сложных по составу природных объектов необходимо принять во внимание избирательность метода, его экспрессность и трудоемкость, возможность автоматизации, стоимость анализа. Таким требованиям удовлетворяет, метод вольтамперометрии (ВА), как наиболее распространенный метод аналитического контроля.

В работе приводятся данные полученных электрохимических исследований, по нахождению оптимальных условий определения рения методом ВА.

Известно, что рений присутствует в растворе в различных степенях окисления (от Re(VII) до Re (-I)) [1]. При растворении рения в HNO_3 он находится в растворе в форме ReO_4^- (VII). Электрохимическое восстановление перренат - ионов в литературе, в основном, описано для случаев применения ртутно-капельного электрода, где его восстановлению соответствует $E_{1/2}$= - 0,7 В, а на графитовом электроде проводился электролиз при контролируемых потенциалах в интервале от $E_э$= -0,7 В до $E_э$= -1,0 [2].

Нами исследована возможность электрохимического восстановления рения на электроде из шунгита – природного минерала из месторождения Коксу, Казахстан. Кулонометрическим методом установлено, что восстановление Re(VII) на новой каталитической системе происходит до Re(O) и найденное значение потенциала электролиза соответствует $E_э$= -1,2 В.

Были проведены исследования по подбору условий получения наиболее информативных данных, когда аналитический сигнал регистраций вольтамперограмм имеет четкие волны, как в катодной, так и в анодной области изменения потенциалов. В этих целях были поставлены серии экспериментов, для нахождения влияния различных факторов на аналитический сигнал, такие как pH-среды, природа электролита, время накопления, скорость развертки потенциалов и потенциалов начала и конца снятия ЦВА-кривых.

Найденные условия накопления рения на Коксуйском шунгитовом электроде соответствовали потенциалам электролиза $E_э$= - 0,55 В и $E_э$= -1,2 В. Опытные данные показали, что величина анодного тока при этом заметно увеличивалась и аналитический сигнал достигала максимального значения при потенциале 0,25 В. Причем, универсальными фоновыми электролитами являются как 0,5 М $(NH_4)_2SO_4$, так и 0,5 М CH_3COONa, где полученные данные соответствуют удовлетворительным уровням воспроизводимости результатов.

1. Сперанская Е.Ф. Электрохимия рения. Алма-Ата: Гылым, - 1990. С. 143
2. Гольц Л.Г. Вольтамперометрическое определение рения в минеральном и техногенном сырье. // Дис. канд. – Томск. 2006. С. 121.

ПРИМЕНЕНИЕ $(Mn_{1-X}Mo_X)O_{2+X}$-АНОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА РАСТВОРОВ, НАСЫЩЕННЫХ КИСЛОРОДОМ

Кузнецов В.В.*, *Кладити С.Ю.*, *Ляшенко С.Е.

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

Смешанный оксидный материал $(Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x}$ был предложен ранее для селективного выделения кислорода в хлоридсодержащих средах. Область значений pH, в которой было рекомендовано применение таких анодов, была ограничена лишь щелочными растворами (pH ≥ 8.0). Ранее нами было показано, что этот анодный материал можно использовать и при значительно более низких pH раствора (до 3.0). Целью данной работы было определить характеристики растворов, получаемых электролизом в ячейках с $(Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x}$-анодами.

Смешанный оксидный материал получали при помощи электроосаждения из раствора, содержащего сульфат марганца (II), соединения Mo(VI) и серную кислоту.. Полученный электроды были протестированы в качестве анодов при электролизе сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов в гальваностатических условиях (i = 0.01 А/см^2, t = 1 мин). Электролиз проводили в ячейки с разделенными при помощи керамической (Al_2O_3) диафрагмы пространствами. Поскольку основной и практически единственной анодной реакцией является выделение кислорода, в ходе электролиза проходило закисление анолита. Количество электричества, пропускаемое через ячейку, подбирали таким образом, чтобы pH анолита не снижался ниже 2.5, поскольку это приводит к разрушению анодного материала. После проведения электролиза измеряли pH анолита и бестоковый потенциал Pt/Pt-электрода в нем (окислительно-восстановительный потенциал, ОВП).

При проведении электролиза в сульфатных растворах оказалось, что ОВП анолитов, полученных с использованием $(Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x}$-анодов на 30–40 мВ меньше по сравнению с анолитами, полученными в ячейке с Pt-анодом в аналогичных условиях. В то же время значение pH обоих анолитов было одинаковым. Полученный результат может быть объяснен тем, что концентрация активных форм кислорода ($OH^\bullet$, $HO_2^\bullet$ и др.), образующихся на аноде при электролизе, для $(Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x}$-анодов ниже по сравнению с платиной. Введение хлорид-ионов в состав раствора, подвергаемого электролизу, для $(Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x}$-анодов не приводило к существенному изменению ОВП полученных анолитов, что свидетельствует о практически полном ингибировании процесса выделения хлора в исследуемой системе.

В растворах, полученных с применением $(Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x}$-анодов были получены катодные поляризационные кривые на вращающемся дисковом Pt/C-электроде. Во всех случаях была зафиксирована одна волна восстановления кислорода. Введение хлорид-ионов в состав раствора не влияет на поляризационную кривую электровосстановления дикислорода.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было обнаружено, что в поверхностном слое $(Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x}$-анодов в процессе их анодной поляризации в хлоридных растворах происходят существенные изменения (электролиз проводили в 0.5 М растворе NaCl в течение 10 часов). Поверхностный слой электрода (10 нм) обеднен по марганцу; в нем зафиксировано существенное содержание хлора. Это свидетельствует о том, что в условиях эксперимента адсорбция Cl-содержащих частиц на поверхности электрода происходит, однако, вследствие того, что их разряд до молекулярного хлора затруднен, выделения хлора в процессе электролиза не происходит.

ХИМИЧЕСКИЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ОСАДКОВ Fe–Mo, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ ИЗ АММИАЧНО-ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

Кузнецов В.В., Голянин К.Е., Артаев К.В., Коротенко В.Н.

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

Сплавы молибдена с металлами группы железа являются перспективными материалами для электрокаталитических приложений, в частности, для электрокатализа реакции выделения водорода. Для их получения могут быть использованы электрохимические методы. Известно, что индивидуальный молибден не может быть получен при электролизе водных растворов с удовлетворительным выходом по току. В то же время сплавы молибдена с металлами группы железа относительно легко выделяются при электролизе водных растворов, причем образующиеся на катоде осадки содержат молибден в металлическом состоянии. Предполагают, что при катодной поляризации на поверхности электрода образуется адсорбированный интермедиат, в состав которого входят атомы металла группы железа и молибдена. Восстановление этого интермедиата и приводит к включению атомов Mo в состав катодного осадка. Химический состав сплавов молибдена с металлами группы железа, полученных электролизом и методами пирометаллургии, существенно отличается. Целью данной работы было получение сплава Fe–Mo электроосаждением из аммиачно-цитратных растворов и определение элементного и фазового состава полученных осадков.

Для электроосаждения сплавов Fe–Mo использовали аммиачно-цитратные растворы, содержащие сульфат железа (III). Применение соединений Fe(II) оказалось нецелесообразным, поскольку в присутствии лиганда – цитрат-ионов, образующих с Fe(III) гораздо более прочные комплексы, чем с Fe(II), происходило быстрое разложение растворов, связанное с окислением комплексов Fe(II) соединениями Mo(VI). Осаждение сплава Fe–Mo становилось возможным лишь при потенциалах отрицательнее – 0.80 В (с.в.э.), при менее отрицательных потенциалах катода на нем происходили лишь процессы неполного восстановления соединений железа и молибдена и выделение водорода. Такое поведение характерно для всех аммиачно-цитратных растворов, предназначенных для электроосаждения молибдена с металлами группы железа.

Осадки, полученные при $E = -1.0$ В содержат железо и молибден в окисленных состояниях лишь в тонком поверхностном слое (~ 5 нм). На глубинах > 5 нм Fe и Mo находятся лишь в металлическом состоянии (степень окисления 0), что следует из спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Из анализа спектров РФЭС следует, что углерод преимущественно сконцентрирован в поверхностном слое осадков и представлен адсорбированными из воздуха примесными органическими соединениям. Количество углерода на глубине более 20 нм пренебрежимо мало (< 0.2 ат. %). С другой стороны, осадки Fe–Mo, полученные электролизом, содержат бóльшее количество кислорода по сравнению с металлургическими сплавами (5–10 ат.%).

Определение количества водорода, поглощенного покрытиями Fe–Mo в процессе их электрохимического получения, показало их сильное наводороживание (~ 7.0 ат.%). Наиболее наводороженными оказались осадки, полученные в первые минуты электролиза, после 20 мин электролиза содержание водорода в осадках стабилизировалось на уровне 5–8 ат.%. Характерно, что после 1 года хранения осадков в помещениях лаборатории количество водорода в них уменьшилось лишь в ~1.5 раза.

ГЕНЕРАЦИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАЗРЯДА, ИНИЦИИРУЕМОГО В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

Титов В.А.[1], Титова Ю.В.[1], Кузьмичева Л.А.[1], Субботкина И.Н.[2]

[1]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия, lak@isc-ras.ru
[2]Ивановская государственная сельскохозяйственная академия
им. академика Д.К. Беляева, Иваново, Россия

Пероксид водорода является одним из окислительных агентов, генерируемых в растворах электролитов под действием разрядов. Целью данной работы являлось нахождение оптимальных условий генерации активных окислительных частиц в плазменно-растворных системах с разрядом, инициируемом в объеме электролита.

«Торцевой» разряд возбуждался в торцевых участках вертикально погруженных в раствор трубок, в которые помещены электроды. При прохождении тока через данную систему образование зоны плазмы наблюдается в пространстве между электродом и срезом трубки, где перед пробоем в результате обычного электролиза образуется газовый пузырь. Накопление H_2O_2 определяли спектральным (на UV-Vis спектрофотометре Agilent 8453, длина волны 254 нм) и аналитическим методами. В качестве фоновых электролитов использовали растворы Na_2SO_4, NaCl, NaOH, HNO_3 концентрацией 0.01 моль/л. Объем плазмохимического реактора составлял 500 мл. Начальные токи разряда варьировали от 800 до 1200 мА.

На генерацию активных частиц (H_2O_2, OH^-) под действием разрядов, возбуждаемых в объеме электролита, могут влиять различные факторы, варьируя которые можно увеличить эффективность плазменно-растворной системы. Одним из основных факторов является ток разряда. По начальным линейным участкам кинетических зависимостей были сделаны оценки скорости генерации пероксида водорода в растворе под действием «торцевого» разряда. Установлено, что с ростом тока разряда (800 – 1200 мА) начальная скорость генерации H_2O_2 увеличивается в 3 раза. Исследовалось влияние природы электролита на накопление пероксида водорода под действием «торцевого» разряда. Максимальная концентрация H_2O_2 наблюдается в растворе хлорида натрия ($2{,}2\ 10^{-4}$ за 30 минут разрядной обработки). В растворе NaOH накопление пероксида водорода не превышает $5\ 10^{-5}$ моль/л. Увеличение длины разрядного промежутка от среза электрода до среза трубки в интервале от 3 до 12.мм приводит к уменьшению частоты пробоя паро-газового пузыря, образующегося в диэлектрической трубке и, следовательно, к уменьшению воздействия разряда на раствор, что подтверждают оценки начальной скорости накопления H_2O_2 (таблица 1).

Таблица 1.

Начальные скорости накопления пероксида водорода в растворе электролита под действием «торцевого» разряда от длины разрядного промежутка.

Длина разрядного промежутка, мм	3	5	8	12
Начальная скорость генерации H_2O_2, моль/лс	$3{,}03\ 10^{-7}$	$2{,}33\ 10^{-7}$	$1{,}83\ 10^{-7}$	$1{,}66\ 10^{-7}$

Учитывая факторы, влияющие на накопление пероксида водорода под действием разряда, инициируемого в объеме электролита, были выбраны условия разрядной обработки раствора, при которых генерация активных частиц является максимальной: ток 1200 мА, длина разрядного промежутка -3мм, электролиты – NaCl и HNO_3. В выбранных условиях эксперимента степень обесцвечивания раствора красителя активного фиолетового 4К (0.1г/л) достигает 90.9%.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-31297.

ЭФФЕКТ ДЕСОЛЬВАТАЦИИ АНИОНОВ В ПЛОТНОЙ ЧАСТИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Куклин Р.Н., Емец В.В.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия, kuk-rudolf@yandex.ru

В последние годы наблюдается заметное оживление в исследованиях электронной природы поверхностной активности компонентов раствора электролита на металлическом электроде, в частности, специфической адсорбции анионов. Это электрохимическое явление представляет значительный интерес во многих отношениях, как в фундаментальных, так и прикладных. Электронным механизмам адсорбционных процессов на поверхности электрода сопутствуют поляризационные превращения в слое раствора, примыкающем к поверхности металла. Для электрохимических систем вблизи межфазной границе энергетические эффекты безъизлучательных электронных переходов соизмеримы с изменениями поляризационного состояния, поэтому необходимо детализованное изучение влияния поляризационных степеней свободы раствора на положения электронных уровней аниона.

Явление сольватации ионов было увязано в работе [1] с откликом полярных растворителей на возмущение, производимое их кулоновским полем на среду, обладающую структурой, проявляющейся в пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости. Изменение положений электронных уровней анионов при сольватации в растворе рассмотрено в работе [2], где концепция Борна получила дальнейшее развитие в плане более точного учета их электронной структуры средствами квантовой механики.

Под десольватацией в электрохимии понимают разрушения сольватной оболочки, происходящее при специфической адсорбции иона. В настоящем исследовании процесс десольватации галоидных анионов в плотной части двойного электрического слоя описывается как сдвиг электронных уровней иона, вызванный неоднородным изменением поляризационного состояния ближайшей окрестности иона в растворе у поверхности металла под воздействием конкуренции потенциала «изображения» и сольватации. Пространственно дисперсионная структура растворителя играет важную роль как условие, при котором возможна инверсия знака потенциала «изображения» аниона на электроде [1]. Отталкивание вместо притяжения создает неустойчивую ситуацию для диполей воды на электроде, обеспечивая эффективную десольватацию аниона уже на незаряженном электроде. Десольватация является энергозатратным процессом, поэтому его реализация возможна лишь при условии сопряжения ее с другими процессами, поставляющими энергию. К такого рода процессам можно отнести частичный перенос заряда с адсорбата в металл, при условии преобладания электронного химического потенциала аниона над потенциалом электрона в металле. В работе [3] был исследован механизм десольватации поверхностно активного аниона, обязанный только частичному переносу электронного заряда с аниона в металл. Учет обеих факторов делает предлагаемую модель десольватации более реалистичной.

Трансформация сольватной оболочки аниона при специфической адсорбции происходит в узком слое на границе между внутренней и внешней частей слоя Гельмгольца и является заведомо квантовым диссипативным процессом.

Литература:

1. Воротынцев М.А., Корнышев А.А. Электростатика сред с пространственной дисперсией. - Москва. Наука, 1993.
2. Куклин Р.Н. // Электрохимия. 1979. Т.15. С. 1763.
3. Куклин Р.Н. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 1526.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РАЗРЯДА СУРЬМЫ(III) НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Куликова Д. И.*, *Куликова Д. М.

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

В настоящее время продолжает оставаться актуальным вопрос разработки новых технологических процессов нанесения металлопокрытий. Интерес к электрохимическим сурьма-содержащим покрытиям обусловлен тем, что наряду с высокой прочностью они обладают повышенной тепло- и электропроводностью, пластичностью (ковкостью), особым металлическим блеском (отражательной способностью), высокой коррозионной устойчивостью. Комплекс ценных физическо- химических, технологических и эксплуатационных свойств обуславливает их применение.

Следует отметить, что многие электролиты сурьмирования не нашли широкого применения, так как имеют ряд недостатков: токсичность и коррозионная агрессивность компонентов, необходимость вести электролиз при повышенных температурах, узкий интервал катодных плотностей тока. Поэтому разработка малотоксичных, менее дорогих, достаточно простых в приготовлении и эксплуатации электролитов, позволяющих получать блестящие сурьмяные покрытия, представляет важную задачу современной гальванотехники. С этой точки зрения перспективными являются электролиты, содержащие оксикарбоновые кислоты, которые во многом отвечают требованиям современного производства: они просты в приготовлении и эксплуатации, работают при комнатной температуре, в широком интервале плотностей тока и pH раствора.

Методом циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода исследованы электродные процессы, протекающие в системе Sb(III) – $C_6H_8O_7$ – H_2O. Циклические вольтамперограммы снимали в растворе, содержащим $SbCl_3$ -$2{,}5\cdot10^{-2}$ моль/л, $C_6H_8O_7$ - $1\cdot10^{-1}$ моль/л, на фоне сульфата натрия при pH 6,0. Выбор сульфата натрия в качестве фонового электролита обусловлен тем, что он способствует получению качественных сурьмяных покрытий, хорошо сцепленных с основой.

На катодных ветвях вольтамперограмм наблюдается два участка предельного тока. Анализ зависимостей j_p-$v^{1/2}$; $j_p/v^{1/2}$-j_p; $\Delta\lg j_p/\Delta\lg v$ показал, что первый пик имеет кинетическую природу, второй пиковый ток обусловлен адсорбционными явлениями. Изучение комплексообразования в растворе при pH 6,0 показало, что в растворе формируются два типа биядерных комплексов. Максимальная величина тока на вольтамперограммах соответствует аналитической концентрации ионов сурьмы. Таким образом, кинетическая природа первого предельного тока, по-видимому, связана с преобразованием комплексных частиц в мономеры. Однако восстановление образующихся мономерных комплексов, имеющих большие отрицательные заряды на отрицательно заряженной поверхности электрода, маловероятно. Можно ожидать, что указанные отрицательные заряды комплексов нейтрализуются катионами фонового электролита за счет их адсорбции на сурьмяном электроде при вхождении комплекса в поле двойного электрического слоя. Такое предположение согласуется с адсорбционной природой второго пикового тока.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

***Куншина Г.Б.**, Иваненко В.И., Локшин Э.П.*

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия,
E-mail: kunshina@chemy.kolasc.net.ru

В настоящее время большое внимание уделяется созданию новых электродных материалов для литий-ионных источников тока (ЛИА), в том числе композитных электродов [1]. Композитный электрод должен иметь высокое содержание активного материала и обеспечивать ионную и электронную перколяцию в объеме электрода.

Нами предпринята попытка создания модифицированного электродного материала на основе $LiNiPO_4$. Низкие значения электронной и ионной проводимости $LiNiPO_4$ ($\sim 10^{-9}$ См/см) приводят к неудовлетворительной циклируемости при высоких скоростях заряда-разряда [2]. Этот недостаток возможно преодолеть созданием двухфазной композиции, состоящей из электрохимически активного вещества и электропроводной добавки, равномерно распределенной между частицами никельфосфата лития. Катодный материал $LiNiPO_4$ был приготовлен по золь-гель технологии. Дегидратация $LiNiPO_4 \cdot aq$ заканчивается при температуре более 300°С, а кристаллизация происходит при 580-585°С. В качестве электропроводной добавки использовали прекурсор твердого электролита $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP). Кристаллизация LATP из водно-пероксидных растворов по данным ДТА и РФА происходит при 630-640°С. Фазовый состав композитов определяли с использованием дифрактометра ДРОН-2 с CuKα-излучением и графитовым монохроматором. Установлено, что высокотемпературная обработка LATP и $LiNiPO_4$ в интервале 700-900°С в контакте друг с другом не вызывает твердофазную реакцию между ними, что может свидетельствовать об их совместимости.

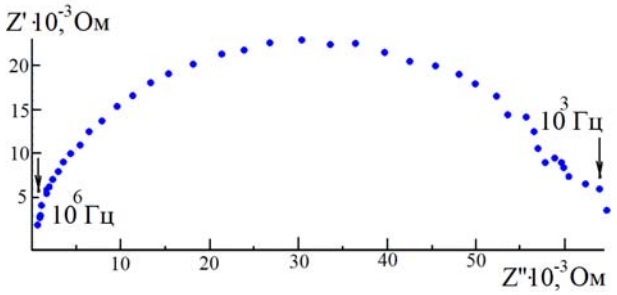


Рис. Годограф импеданса таблетки $LiNiPO_4$ / LATP (h=0.31 см, d=1.08 см)

Для измерения проводимости композитов из порошков прессовали таблетки и спекали их при температуре 800°С в течение 1 ч. Плотность спеченных таблеток составляла 2.76 г/см^3. На поверхность цилиндрических таблеток наносили графитовые электроды. Методом спектроскопии электрохимического импеданса в диапазоне частот 10^3-$2 \cdot 10^6$ Гц импедансметром Z-2000 была измерена удельная проводимость композита $LiNiPO_4$ /LATP, которая составила при комнатной температуре $4 \cdot 10^{-4}$ См/см (рис.).

1. Кулова Т.Л., Скундин А.М. / Электрохимия. 2012. Т. 48. № 3. С. 362.
2. Prabu M., Selvasekarapandian S., Kulkarni A.R. et al. / Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2012. V. 22. P. 342.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ №7.

ПОВЫШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И КОРРОЗИОННОСТОЙКОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ С ПОМОЩЬЮ ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

Скаков М.К.[1], Курбанбеков Ш.Р.[2]

[1]РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан»,
Курчатов, Республика Казахстан, skakov@nnc.kz
[2]Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, sherzod05_88@mail.ru

Известно, что состояние поверхности во многом определяет уровень прочности и эксплуатационные свойства деталей машин. Именно поверхность изделия испытывает повышенный износ, контактные нагрузки, и в наибольшей степени, разрушается вследствие коррозии. Технологии поверхностного упрочнения основаны на модифицирующем воздействии на поверхность металла энергетическими или физико-химическими методами, что радикально меняет ее структуру и свойства [1]. Способы скоростного нагрева, в том числе катодный нагрев в электролитах, обладают рядом достоинств с точки зрения использования их для термической или химико-термической обработки. Химико-термическое упрочнение, в частности, нитроцементация и азотирование, позволяет повысить как механические (твёрдость, прочность, износостойкость), так и антикоррозионные свойства[2].

Целью настоящей работы является изучение механических свойств и коррозионностойкости поверхностного модифицированного слоя аустенитной стали 12Х18Н10Т, подвергнутой плазменной нитроцементации и азотированию в электролите с последующей закалкой. Для исследования были изготовлены пластинчатые образцы размером 30х30х5 мм^3 из листового проката стали 12Х18Н10Т. Электролитно-плазменную нитроцементацию и азотирование проводили на разработанной нами установке следующим образом: сначала нагревали образец при напряжении 320 В и силой тока 20-25 А в пределах температур 700-900 ^{0}С и выдерживали 10-12 сек. Нагрев образцов осуществляли плазмой, при этом образцы частично погружали в электролит на глубину 4-5 мм, затем снижали напряжение до 170 В и силу тока до 10-12 А, выдерживали при температуре 750-850 ^{0}С в течение 5-7 минут, после чего осуществляли закалку в потоке охлажденного электролита. Установлено, что с помощью скоростного азотирования и нитроцементации стали 12Х18Н10Т с последующей закалкой можно получить повышение микротвердости поверхностного слоя более чем в 3 раза по сравнению с исходным состоянием. Обнаружено, что после обработки в плазме электролита коэффициент трения модифицированной поверхности образцов стали уменьшается более чем в 5 раз, скорость изнашивания уменьшается более чем в 2 раза по сравнению с исходным состоянием. Выяснено что, после нитроцементации и азотирования уменьшилась скорость коррозии, увеличилась стойкость к питтинговой коррозии, за счет образования мартенсита, с включениями крупных и мелких частиц карбидов и нитридов железа.

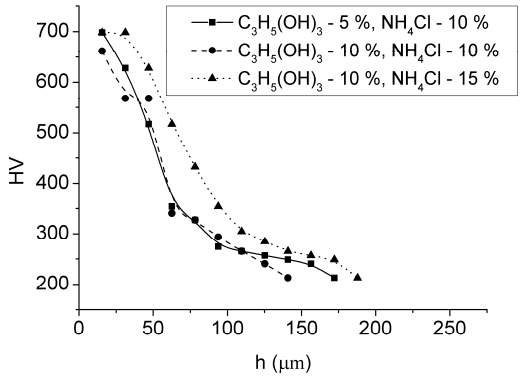
1. Суминов И.В., Белкин П.Н. и др. Мир материалов и технологий. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Т.1. - М.: Техносфера, 2011. С. 464.
2. Skakov M., Kurbanbekov Sh., Scheffler M., Naltaev A, Changes of mechanical properties of steel 12Cr18Ni10Ti after electrolytic-plasma cementation, Advanced Materials Research, V. 601. 2013. P. 59. http://www.scientific.net/AMR.601.59.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ АНОДНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ

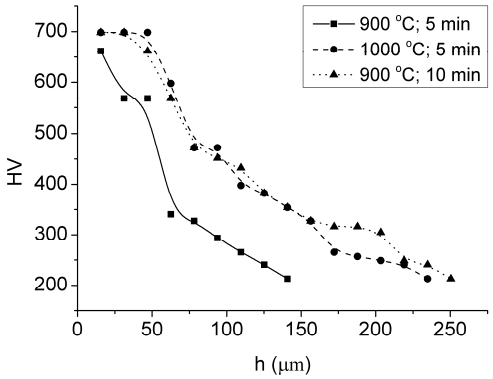
Кусманов С. А., Смирнов А. А., Белкин П. Н.

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

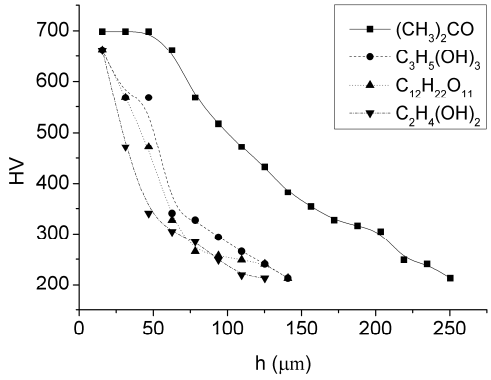
Анодная цементация цилиндрических образцов из стали 20 проводилась в водных растворах хлорида аммония и одного из углеродсодержащих компонентов: ацетона, глицерина, сахарозы или этиленгликоля. После цементации проводили закалку от температуры насыщения.



а)



б)



в)

Рис.1. Распределение микротвердости в поверхностном слое после цементации:
а) в глицериновом электролите при 900 °С в течение 5 мин при различной концентрации его компонентов;
б) в глицериновом электролите с 10 %-ными концентрациями его компонентов при различных условиях обработки;
в) при 900 °С в течение 5 мин при 10 %-ной концентрации компонентов электролита с различными углеродсодержащими добавками

Одинаковая поверхностная микротвердость образцов объясняется одной и той же скоростью охлаждения при закалке и близким содержанием углерода в мартенсите. Наибольшая толщина слоя достигается в электролите с ацетоном, обеспечивающим самый высокий углеродный потенциал [1]. Повышение температуры цементации до 1000 °С дает примерно тот же эффект, что и увеличение продолжительность обработки до 10 мин.

1. Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. // Вопросы материаловедения. 2009. № 4. (60). С. 7.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 7.4120.2011).

АНОДНОЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ ТИТАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА АММОНИЯ

Кусманов С. А., Белкин В.С.

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

В работе описаны закономерности процесса анодного электролитного оксидирования технического титана ВТ 1-0 в водном растворе хлорида аммония. Обработке подвергали цилиндрические образцы диаметром 10 мм с вариацией концентрации хлорида аммония, напряжения и продолжительности обработки. Температура электролита и скорость его расхода составляли 20±2 °С и 2,5 л/ч соответственно. После оксидирования образцы охлаждались на воздухе.

Вольт-температурные характеристики (ВТХ) процесса (рис.1) свидетельствуют о наличии максимума температуры, аналогично обработке стальных образцов. Увеличение напряжения от 160 до 260 В (и температуры нагрева) приводит к приросту массы образца после обработки от –0,1183 до +0,0447 г (100 г/л NH_4Cl, 1 мин). Это означает, что при низких температурах превалирует растворение титана (убыль массы), а при высоких – оксидирование (прирост массы). Аналогичная зависимость наблюдается при увеличении концентрации NH_4Cl от 50 до 150 г/л (210 В, 1 мин) – изменение массы составляет от –0,0239 до +0,0285 г. При увеличении продолжительности оксидирования от 0,5 до 1 мин (100 г/л NH_4Cl, 210 В) убыль массы не изменяется и составляет –0,0198±0,0001 г, при дальнейшем увеличении времени обработки до 2 мин убыль массы увеличивается до –0,0529 г.

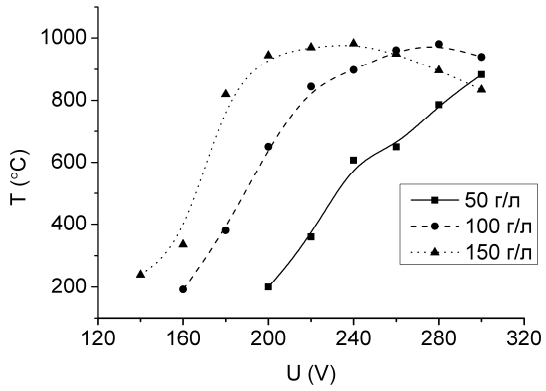


Рис. 1. ВТХ оксидирования титана в растворе электролита с различной концентрацией хлорида аммония.

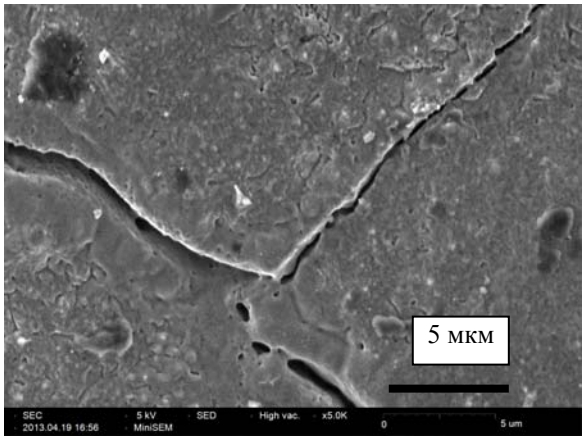


Рис. 2. SEM изображение поверхности титана после оксидирования (100 г/л NH_4Cl, 210 В, 1 мин).

Выявлено, что образуемый оксидный слой имеет трещины (рис.2), через которые осуществляется транспорт компонентов подложки в раствор при анодном растворении и диффузия кислорода в структуру материала. По данным EDX-анализа поверхностный оксидный слой содержит титан (29,82 % ат.) и кислород (67,88 % ат.), а также небольшое количество алюминия и кремния, входящих в состав титанового сплава. Образуемое оксидное покрытие по химическому составу соответствует TiO_2, а по данным рентгеноструктурного анализа – рутилу. Шероховатость поверхности R_a после обработки составила 0,124 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 7.4120.2011*).*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТИОЗАМЕЩЕННЫХ АЗОЛОВ

Васильева Е.А., Летичевская Н.Н., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.

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

Азолы входят в состав многих соединений природного происхождения и являются составляющими биологически-активных веществ [1]. Тиазольный фрагмент, например, входит в состав витамина В1. Соединения класса азолов используются в качестве антиэпилептических и седативных средств. На основе 2-меркаптоимидазола создан препарат, подавляющий избыточное выделение гормонов щитовидной железы. Некоторые производные азолов являются сильно флуоресцирующими соединениями.

Традиционные методы синтеза тиозамещенных азолов (синтез Марквальда) [2] являются многостадийными процессами и требуют сложного выделения и очистки продуктов. В связи с этим была рассмотрена возможность электрохимического синтеза тиопроизводных соединений ряда азолов на основе сероводорода.

В ходе работы были изучены электрохимические свойства ряда соединений класса азолов, их взаимодействие с кислотами и сероводородом (табл. 1). Тиазол и имидазол образуют ат-комплексы с H_2S.

Таблица 1.

Электрохимические свойства азолов

(CH_3CN, Pt-анод, Ag/AgCl, 0,1 М Bu_4NBF_4, С=0,005 моль/л, v=0,2 В/с).

Соединение	$E_{па}$ В	$E_{пк1}$ В; $E_{пк2}$ В	$E'_{пк}$ В $HClO_4$	$E''_{пк}$ В CHF_3O_3S	$E^*_{пк}$ В H_2S	$E^*_{па}$ В H_2S	$E_{па}$ В, продукт электролиза с H_2S	$E_{пк}$ В, продукт электролиза с H_2S
оксазол	1,94	0,52; -0,07	-0,11	-0,22	-0,26	-	1,52	-0,41
тиазол	1,90	0,33; -0,28	-0,30	-0,41	-0,53	0,91	1,44	-0,46
имидазол	1,50	-	-0,74	-0,78	-0,84	1,05	1,18	-0,75; -1,29

Примечание: $E_{па}$, $E_{пк}$ – потенциалы окисления (восстановления) соединений, $E'_{пк}$– потенциал восстановления катиона (добавка $HClO_4$); E”пк – потенциал восстановления катиона (добавка CHF_3O_3S); $E^*_{па}$ - потенциал окисления ат-комплекса при добавке H_2S; $E^*_{пк}$ - потенциал восстановления катиона (добавка H_2S).

Проведен электрохимический синтез тиозамещенных азолов и препаративный синтез меркаптотиазола. Нуклеофильное замещение в рассматриваемых азолах идет по положению 2 [2].

Продукты электролиза идентифицировались методами циклической вольтамперометрии, газовой хроматографии и ИК-спектрометрии. Данные ИК-спектров показали протекание олигомеризации тиозамещенных азолов.

Литература:

1. Sayed M. Riyadh, Hideki Ishii, Toshio Fuchigami./Electrolytic partial fluorination of organic compounds. Part 65: Regioselective anodic difluorination of oxazolyl sulfides. Tetrahedron 58. 2002. P. 9273.
2. Джилкрист Т. Химия гетероциклических соединений. – М.: «Мир», 1996.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00513).

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА В РЕАКЦИИ ТИОЛИРОВАНИЯ ПИРИДИНА

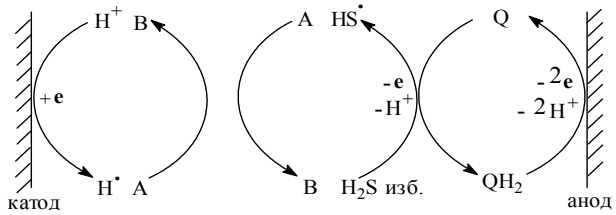
Колдаева Ю.Ю., Крамаренко А.О., Летичевская Н.Н., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

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

Ранее нами было показано, что для промотирования электрохимической реакции H_2S с фураном с целью получения тиофена эффективно использовать в качестве редокс-катализатора пространственно-затрудненные *о*-бензохиноны (Q). Предложенные окислители способны переводить инертную молекулу H_2S в нестабильный катион-радикал, который фрагментируется на протон и тиильный радикал [1]. Электросинтез тиофена с участием активированного в присутствии Q сероводорода при потенциале окисления восстановленной формы *о*-бензохинонов (QH_2) позволил увеличить число электрокаталитических циклов реакции, повысить выход серосодержащего гетероцикла и конверсию исходного фурана.

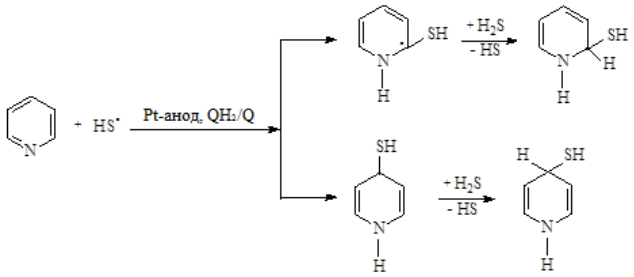
В связи с этим, целью настоящих исследований явилось моделирование взаимодействия H_2S с пиридином на Pt-аноде в CH_3CN при использовании в качестве редокс-катализаторов – 3,5-ди-*трет*-бутил- (Q_1) и 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинона (Q_2). В рассматриваемых условиях образуются продукты тиолирования пиридина – 4-меркапто-1,4- (1,2 В) и 2-меркапто-1,2-дигидропиридин (0,9 В), которые ранее были получены нами при прямой активации H_2S на платине (1,6 В) [2].

Однако применение электрокатализа позволяет снизить величину анодного перенапряжения в синтезе изомерных меркаптодигидропиридинов на $\Delta E = 0,5$ В и увеличить выход продуктов реакции за счет действия редокс-системы «$Q–QH_2$»:



A – субстрат;
B – продукты реакции

Электрокатализ позволил достигнуть конверсии пиридина (100%) в 4-меркапто-1,4- и 2-меркапто-1,2-дигидропиридин в результате цепной радикальной реакции:



На выход тиопроизводных пиридина не влияет структура Q, но в зависимости от времени реакции (τ=1ч; 1,5ч) выход 4-меркапто-1,4- дигидропиридина варьируется от 26,4 до 31,4%, а 2-меркапто-1,2-дигидропиридина – от 23,8 до 45,8%.

1. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В. и др. Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы. Монография, - Ростов-на-Дону: ЮНЦ РАН. 2009. С. 256.
2. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Колдаева Ю.Ю. // Вестник АГТУ, Астрахань. 2008. Т. 6 (47). С. 31.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00513).

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИКОБАЛАМИНА ГИДРОХЛОРИДА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДЕ

Конарев А.А., Лукъянец Е.А., Калия О.Л.

ФГУП «Государственный научный центр «НИОПИК», Россия, Москва,
konarev.niopik@gmail.com

В последние годы проводится большая исследовательская работа по созданию каталитических бинарных и многокомпонентных систем препаратов с терапевтическим противоопухолевым эффектом, одним из компонентов которых является препарат «Оксикобаламин-лио» гидрохлорид (ОКА) [1].

Для получения ОКА используют различные методы восстановления исходного цианокобаламина (витамина B_{12}), в частности, фотохимические, каталитические и электрохимические. В [2] показано, что при электровосстановлении витамина B_{12} при потенциале -1,2 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения на ртутном катоде наряду с ОКА образуется неидентифицированная примесь (около 15 %), регистрируемая на полярограмме в виде дополнительной волны «b» с потенциалом полуволны -0,55 В (рис.1).

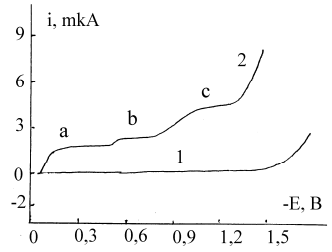


Рис. 1 Полярограмма восстановления ОКА (2) на фоне 0,1 М $NaNO_3$ (1) [2].

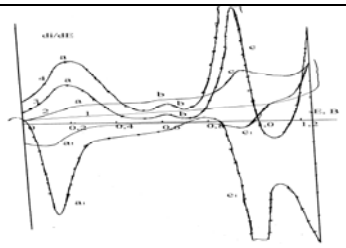


Рис. 2 Вольтамперограммы вос-становления ОКА, полученного **фотохимически**, на фоне ацетатного буфера с pH 4,0.

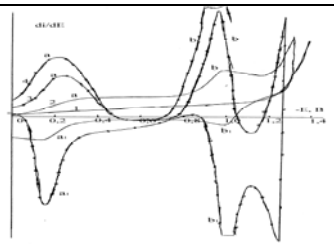


Рис. 3 Вольтамперограммы вос-становления ОКА, полученного **электрохимически**, на фоне ацетатного буфера с pH 4,0 (1).

Поэтому представлял интерес исследовать электрохимическое поведение ОКА, полученного фотохимическим и электрохимическим методами, на стеклоуглероде (СУ) с целью обнаружения этой примеси. На циклических классической (2) и дифференциальной (3) вольтамперограммах восстановления ОКА, полученного фотохимическим методом (рис. 2), как и на полярограмме (рис.1), регистрируются аналогичные три волны (пика): «а» с E_p -0,20В, «b» с E_p -0,64 В и «с» с E_p -0,94 В. Волны (пики) «а» и «с» обратимы, так как разность потенциалов пиков катодного и анодного предельных токов для волны «а» и волны «с» восстановления ОКА не превышает 60 мВ, а отношение i_p^k/i_p^a равно ~1, а волна (пик) «b» необратима. С повышением концентрации ОКА, как видно из рис. 2 (кривая 4), высота наблюдаемых волн (пиков) пропорционально увеличивается, что указывает на их диффузионную природу тока.

Однако ОКА, полученный электрохимическим путем по разработанной нами технологии, не содержит побочного продукта, на что указывает отсутствие его волны восстановления на поляризационных кривых (рис. 3). Эта примесь появляется при нагревании ОКА до 100-105 ºС в течение 2 часов. В то же время окисление раствора ОКА воздухом не приводит к увеличению содержания этой примеси.

1. Сыркин А.Б., Жукова О.С., Кикоть Б.С. и др. // Рос. хим. ж. 1998. Т. 42. Вып. 5. С. 140.
2. Thomas M. Kenyhercz and Harry B. Mark // Analytical Letters. 1974. No7. (1). P. 1.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ

Лисицын Ю.А.*, *Сухов А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

В водных растворах разбавленной серной кислоты непрямое катодное аминирование бензола с помощью медиаторной системы Ti(IV)/Ti(III) и NH_2OH, протекающее по цепному механизму, дает анилин, а также ряд неустойчивых аминосоединений, образующихся в реакциях с участием аминоциклогексадиенильных радикалов и разлагающихся при нагревании до аммиака, дифенила (ДФ) и анилина [1, 2]. Повышение концентрации H_2SO_4 сопровождается снижением общего выхода неустойчивых аминов, обусловленным возрастанием окислительного потенциала Ti(IV), и появлением в 7 М растворе изомерных фенилендиаминов (ФДА) [2]. В 11 М H_2SO_4 продуктами электролиза являются лишь анилин и ФДА [2]. При введении в данный католит 5 М CH_3COOH в качестве органического растворителя выходы моно- и диаминов по гидроксиламину при его полной конверсии составляют соответственно 85.3 и 10.4% [3]; массовая доля анилина ≈ 93.4%.

С учетом влияния концентрации серной кислоты на выходы ДФ и ФДА в настоящей работе предпринята попытка повышения доли анилина в продуктах функционализации бензола в растворах 4-11 М H_2SO_4, содержащих близкие к максимально возможным концентрации CH_3COOH. Объем католита и площадь ртутного катода составляли 25 мл и 11 $см^2$. Количество электричества, проходящее через электролит, соответствовало, как правило, 250 Кл. Детали эксперимента были аналогичны использованным в работе [3]: $c_{Ti(IV)}$ = 0.1 М, c_{NH_2OH} = 0.2 М, i = -2 $мА/см^2$.

Контрольные эксперименты показали, что выдерживание при повышенной температуре католитов, подвергнутых электролизу, не приводит к увеличению выходов $PhNH_2$ и ДФ, то есть, в водно-органических средах, в отличие от водных [2], неустойчивые амины полностью разлагаются в процессе электролиза.

Зависимости выхода анилина по току от концентрации H_2SO_4, полученные при 40 и 60°С, проходят через максимумы в 7-8 М растворах. Область концентраций серной кислоты, в которой не наблюдалось бы появления в продуктах электролиза как ДФ, так и ФДА, отсутствует. Повышение температуры способствует снижению скорости образования ДФ и ФДА. В растворе 8 М H_2SO_4 и 9.1 М CH_3COOH, например, выходы по току моно-, диаминов и ДФ при 40°С составляют соответственно 140, 13.9 и 0.42%, тогда как при 60°С – 147, 7.7 и 0.21% (выход ДФ рассчитан, исходя из предположения о потреблении двух электронов на образование его молекулы).

В электролизе с потреблением количества электричества, теоретически необходимого для полной конверсии NH_2OH в одноэлектронном процессе (482.4 Кл), общий выход аминов по току соответствует выходу по источнику аминорадикалов при его полной конверсии [3]. В электролите, содержащем 7.5 М H_2SO_4 и 9.4 М CH_3COOH, выходы $PhNH_2$ и ФДА по гидроксиламину составляют 78.7 и 3.8%, выход по току ДФ - 0.25%. В этих условиях массовая доля анилина в продуктах электролиза ≈ 97.1%.

1. Albisetti C.J., Coffman D.D., Hoover F.W., Jenner E.L., Mochel W.E. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V. 81. N 6. P. 1489.
2. Лисицын Ю.А., Конончук А.М., Каргин Ю.М. // Ж. общ. химии. 1996. Т. 66. № 12. С. 2034.
3. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 9. С. 1129.

МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ ИЗ БЕЛОГО ФОСФОРА

Лисицын Ю.А.*, *Каргин Ю.М.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

В рамках разработки безхлорного метода синтеза H_3PO_3 в настоящей работе оценена возможность электрохимического получения фосфористой кислоты из белого фосфора в кислых водных средах с помощью медиаторной системы $2Hal^-/Hal_2$ (Hal = Cl, Br, J).

Электролизы проводили в гальваностатическом режиме в бездиафрагменной стеклянной электрохимической ячейке, снабженной обратным холодильником и рубашкой для термостатирования. Электролит, водный раствор серной или фосфорной кислоты и галогенида калия, имел объем 25 мл, требуемое количество фосфора вводили в электролит в жидком виде. Анодом и катодом, имеющими площади соответственно 18.9 и 9.1 $см^2$, служили спирали из платиновой проволоки; меньшая по диаметру катодная спираль располагалась внутри анодной. Количественный анализ H_3PO_3 проводили методом ЯМР^{31}Р относительно гексаметапола. Критерием выбора условий, благоприятных для синтеза фосфористой кислоты, являлся ее выход по фосфору.

Электролизы эмульсий 1.76×10^{-2} моля P_4 в 0.7 и 3М растворах вышеупомянутых кислот, содержащих 0.35 М KHal, при силе тока 1.5 А и температуре 50°С показали, что для получения H_3PO_3 целесообразно использовать фосфорнокислые растворы и медиаторную систему $2J^-/J_2$. Выход фосфористой кислоты заметно повышается при термообработке электролита после электролиза.

В результате более детального изучения электрохимического процесса, проведенного в растворах 0.2-3 М H_3PO_4 при варьировании количества фосфора от 1.76×10^{-2} до 0.1173 моль, концентрации KJ от 0 до 0.75 М, температуры – от 30 до 70°С, силы тока - от 0.15 до 2 А, получена H_3PO_3 с выходом по фосфору более 95%. Для обеспечения полной конверсии P_4 требуется количество электричества, большее 3 F на моль фосфористой кислоты. Выход H_3PO_3 по току может быть повышен, вероятно, проведением электролиза в фосфорнокислом электролите, содержащем подходящий растворитель белого фосфора.

ФОТО-ЭДС ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ И ЛАТУНИ ПОСЛЕ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Любимова А.Е., Донцов М.Г., Балмасов А.В.

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

При электрохимическом полировании (глянцевании) металлов высокая светоотражательная способность во многом определяется свойствами поверхностных пленок, образующихся в процессе обработки. Обязательным условием глянцевания является формирование оксидных пленок, обладающих полупроводниковыми свойствами.

В литературе отсутствуют данные о влиянии свойств полупроводниковых пленок, образующихся на поверхности металлов после химического полирования, на светоотражательную способность. Поэтому нами была исследована фотоэлектрическая активность поверхностных пленок, формирующихся на меди и латуни после химической обработки в растворах фосфорной кислоты, содержащих нитрат аммония, при различной концентрации воды и продуктов коррозии. Величины фото-ЭДС были сопоставлены со светоотражательной способностью.

Исследования показали, что повышение содержания воды в растворах химического полирования приводит к снижению сигнала фото-ЭДС медных и латунных электродов. Одновременно с этим наблюдается снижение светоотражательной способности обработанной поверхности. Это обусловлено уменьшением окислительной способности полирующего раствора вследствие снижения потенциала восстановления нитрат-ионов при уменьшении содержания фосфорной кислоты. При повышении концентрации продуктов коррозии в растворе, как при обработке меди, так и латуни, происходит снижение сигнала фотоответа и светоотражательной способности поверхности. Наиболее высокая светоотражательная способность достигается на медных и латунных образцах после обработки в растворах, приготовленных на основе фосфорной кислоты с плотностью 1,68 г/см^3 без добавления воды.

В ходе химического полирования на латуни и меди формируются полупроводниковые пленки, обладающие p-типом проводимости. При этом наблюдаемая после обработки медного электрода величина фото-ЭДС значительно выше, чем фото-ЭДС латунного электрода. Более низкое значение фото-ЭДС на латуни, вероятно, обусловлено тем, что в этом случае полупроводниковая пленка состоит из оксидов меди и цинка, имеющих разный тип проводимости – оксид меди имеет p-тип проводимости, а оксид цинка – n-тип проводимости. С учетом того, что содержание меди в латуни марки Л59 выше, а цинк растворяется более активно, следует полагать, что концентрация оксида меди в поверхностном слое будет больше по сравнению с оксидом цинка. Поэтому оксидная пленка на поверхности латуни сохраняет p-тип проводимости, однако величина фото-ЭДС в этом случае снижается по сравнению с чистой медью.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии полупроводниковых свойств поверхностных оксидных слоев, формирующихся в ходе химической обработки меди и сплавов на ее основе, на показатели процесса химического полирования.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ИНДИЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Макрушин Н.А., Дорогова Ю.Ю., Рыбин А.А., Медведев Г.И.

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

Электролитический сплав Sn-In благодаря своим высоким физико-механическим и химическим свойствам находит широкое применение в качестве легкоплавких припоев, антифрикционных и износостойких покрытий, скользящих контактов с низким значением переходного сопротивления. Он также применяется при выполнении монтажа соединений методом пайки в процессах сборки интегральных схем и микроблоков. Сплавы с различным содержанием индия обладают высокими коррозионными свойствами в растворах хлорида и гидроксида натрия, а также в минеральных маслах.

В работе исследовано влияния органических веществ (синтанол, формалин, бутендиол-1,4) на процесс электроосаждения индия и его сплава с оловом с целью разработки сульфатных электролитов, позволяющих получать блестящие покрытия индия и сплава Sn-In в широком интервале $i_к$. Показано, что при совместном присутствии в электролите синтанола, формалина, бутиндиола; синтанола, формалина, бутендиола-1,4; синтанола, формалина и кумарина образуются блестящие покрытия сплава в интервале плотностей тока 1-7 А/дм^2. Содержание индия в сплаве изменяется от 1 до 53 мас.% в зависимости от состава электролита. С ростом катодной плотности тока содержание индия в сплаве уменьшается.

Построены катодные поляризационные кривые выделения индия, олова и сплава олово-индий. Показано, что органические добавки приводят к ингибированию процесса электроосаждения, олово и индий выделяются в сплав со сверхполяризацией, которая, очевидно обусловлена присутствием в электролите органических веществ, адсорбция которых на поверхности электрода изменяет кинетику процесса. Возможно, это связано в данном случае с образованием на поверхности электрода полимолекулярных адсорбционных слоев.

Для теоретической оценки образования подобных структур были осуществлены квантовохимические расчеты ряда координационных структур In^{3+} и Sn^{2+}, в качестве лигандов в которых рассматривались молекулы воды и исследованных органических соединений, а также сульфат-ионы. Полученные результаты, в целом, подтверждают экспериментальные данные по электроосаждению индия и его сплава с оловом.

Необходимо также принять во внимание возможность электрохимического превращения молекул органических веществ. В таком случае блескообразующим действием могут обладать не сами добавки, а продукты их превращения на электроде.

Рассчитаны парциальные плотности тока выделения индия и олова в сплав. Снижение выхода по току сплава с ростом плотности тока связано с процессом выделения водорода. Значительное снижение выхода по току в электролите с более высокой концентрацией соли индия связано с тем, что в этом случае образуется сплав, содержащий более высокий процент индия, перенапряжение выделения водорода на котором значительно меньше, чем на олове, что приводит к увеличению выделения водорода и снижению выхода по току сплава.

Разработаны сульфатные электролиты для электроосаждения сплава олово-индий регулируемого состава.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА ВНУТРИ ПОРИСТОГО ЭЛЕКТРОДА С ВЗАИМНО ПЕРПЕНДИКУЛЯРНЫМИ ВЕКТОРАМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА И ПРОТОКА РАСТВОРА (FLOW-BY РЕЖИМ)

Маслий А.И., Поддубный Н.П., Лукьянов О.В.

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

Анализ публикаций по пористым электродам (ПЭ) с протоком раствора вдоль токоподвода показывает, что до сих пор все авторы при расчетах двумерного распределения тока внутри таких электродов исходили из допущения о постоянстве плотности тока на их границе с токоподводом. Справедливость этого допущения для произвольных условий работы ПЭ сомнительна. Поэтому цель данного сообщения - анализ работы flow-by ПЭ без указанного выше априорного допущения.

Рассмотрим проточный ПЭ в форме параллелепипеда с размерами x×y×z, где 0<x≤L – ширина, 0<y≤h, h>>L– длина и z=1 см – глубина электрода. Ток направлен вдоль оси x, раствор – снизу вдоль оси y. Учитываются конечные значения проводимостей фаз, а также суммарный электродный процесс, включающий окислительно-восстановительную реакцию и реакцию выделения водорода. Для получения самосогласованного решения краевой задачи без априорных допущений разработана итерационная процедура уточнения распределения тока вдоль токоподвода. Вначале это распределение принималось равномерным и рассчитывалось соответствующее ему фактическое послойное распределение тока в ПЭ вдоль протока раствора $\bar{I}(y) = \int_0^L i(x,y)dx \cdot dy \cdot z \cdot S_v \Big/ I_o$, где $\bar{I}(y)$ – доля общего тока в данном слое ПЭ; *i(x, y)* – локальная плотность тока в данной точке ПЭ; S_v- удельная поверхность ПЭ; I_o – общий ток. Это распределение $\bar{I}(y)$ служило вторым приближением и т.д., пока решения для двух последовательных приближений не совпадали с заданной точностью. Форма $\bar{I}(y)$ однозначно определяет форму распределения тока вдоль токоподвода.

Было исследовано влияние различных факторов: параметров ПЭ, скорости протока раствора, средней (геометрической) плотности тока и др. Из анализа полученных резуль–татов следует, что распределение тока по высоте flow-by ПЭ действительно существенно зависит от условий работы ПЭ. Если условия таковы, что катодная поляризационная кривая (а, следовательно, и локальное поляризационное сопротивление) слабо меняется по высоте ПЭ (высокая скорость протока раствора, низкая средняя плотность тока или же высокая плотность тока, но с преобладанием тока по водороду), то в этом случае ток $\bar{I}(y)$ остается практически постоянным, что соответствует равномерному распределению тока на границе с токоподводом. Если же режим работы ПЭ таков, что протекающий ток, в основном, определяется окислительно-восстановительной реакцией и за время протекания раствора через ПЭ концентрация окислителя резко снижается (малая скорость протока, средние значения плотности тока, малый вклад тока по водороду), то наблюдается резкое (примерно экспоненциальное) уменьшение $\bar{I}(y)$ в направлении протока раствора. В промежуточных случаях наблюдаются более сложные формы зависимостей $\bar{I}(y)$ (в т.ч. даже с возрастающими участками $\bar{I}(y)$).

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО ПРОФИЛЯ ПРОВОДИМОСТИ ПОДЛОЖКИ НА ДИНАМИКУ ОСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛА НА РЕЗИСТИВНОЙ ЛЕНТЕ

Маслий А.И., Поддубный Н.П., Вайс А.А.

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

Электроосаждение металлов на резистивную подложку стало уже стандартной технологической операцией при изготовлении изделий электронной техники, а также микро- и наноэлектромеханических устройств. При этом повышенное омическое сопротивление подложки ведет к преимущественной локализации тока у токоподвода (терминальный эффект). Ранее [1] на примере резистивной ленты нами было показано, что этот эффект зависит не только от средней проводимости ленты $\kappa_{л,\ ср}$, но и от формы профиля ее переменной локальной проводимости $\kappa_{л,}(x)$. При сохранении $\kappa_{л,\ ср}$ рост проводимости ленты к токоподводу ослабляет терминальный эффект, а ее снижение – наоборот, резко усиливает неравномерность распределения тока. В начальный период электролиза металл осаждается на ленте очень неравномерно (преимущественно у токоподвода), но со временем равномерность его распределения улучшается. С учетом выводов [1] процесс улучшения распределения металла на резистивной ленте имеет две составляющие: рост средней толщины слоя металла и автоматическое формирование ниспадающего от токоподвода профиля локальной проводимости ленты $\kappa_{л,}(x)$. Оценка вклада каждого из этих факторов в динамику процесса осаждения металла и является целью настоящего сообщения.

Для этого численным методом рассчитано нестационарное распределение тока в прямоугольной ячейке с эквипотенциальным анодом и резистивным ленточным катодом. Учитывалось двумерное распределение тока в объеме раствора, нелинейное граничное условие на границе электролита с лентой, отражающее смешанную (перенос заряда и диффузия разряжающихся ионов) электрохимическую кинетику осаждения металла, а также изменение локальной проводимости ленты в процессе электролиза. Этот вариант расчета динамики учитывал суммарное действие обоих указанных выше факторов. Для второго варианта через определенные промежутки времени осаждения t определяли среднюю толщину осадка и рассчитывали распределение тока на ленте для того же количества металла, но при условии его равномерного распределения по поверхности ленты (т.е. в отсутствие профиля $\kappa_{л,}(x)$). Степень неравномерности распределения тока на ленте количественно оценивалась величиной среднеквадратичного отклонения $H_{ск}$ локального значения тока $i/i_{ср}$ относительно идеально равномерного распределения ($i=i_{ср}$).

Установлено, что оба варианта расчета динамики изменения распределения тока хорошо линеаризуются в координатах $H_{ск}=f(\lg\ t)$ и представляют собой две перекрещивающиеся прямые. Это свидетельствует о том, что выравнивающее действие профиля $\kappa_{л,}(x)$ наиболее сильно проявляется в начальный период (снижение $H_{ск}$ до 30-35%) и со временем падает вплоть до нуля. Рассмотрено также влияние дополнительных факторов (средней плотности тока, параметров ячейки и т.д.).

1. Masliy A.I., Poddubnyi N.P., Vais A.A., and Medvedev A.Zh. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2013. V.689. P.103.

Работа выполнена при финансовой поддержке ПФИ ОХНМ РАН (проект 5.8.3).

ВЛИЯНИЕ МЕДИ, МОЛИБДЕНА И ЖЕЛЕЗА НА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ (IV) С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГОЛЬНО-ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Мусабекова А.А., Абилова М.У., Шалдыбаева А.М.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан, musabekova1951@mail.ru

В электроанализе уделяется большое внимание модифицированным электродам, позволяющим повысить селективность и чувствительность определения элементов. Ранее нами было исследовано вольтамперометрическое поведение ванадия (IV) на угольно-пастовом электроде, модифицированном катионообменной смолой марки КУ-1 (ИУПЭ). В качестве фона использовали раствор 1 М KNO_3. Получены вольтамперограммы с небольшим катодным током и анодным пиком при потенциале +0,18 В (ХСЭ). Ванадий (IV) в катодной области не восстанавливается, т.к. для его восстановления необходимы жесткие условия. Наблюдаемый же на вольтамперограммах небольшой катодный ток, видимо, остаточный. Природа анодного пика при потенциале +0,18 В обусловлена процессом электроокисления адсорбированного катионитом КУ-1 ванадия (IV) до ванадия (V).

Изучена зависимость величины анодного пика и потенциала от концентрации определяемого компонента в растворе, времени сорбционного накопления, содержания модификатора в пасте. Определены оптимальные условия получения аналитического сигнала для ванадия (IV), нижний предел определения ванадия (IV) при этом составляет $5*10^{-6}$ моль/л/1/.

В представленном сообщении приведены данные по исследованию влияния примесей меди (II), молибдена (VI), железа(II) на вольтамперометрическое поведение ванадия (IV). Предварительно было изучено отдельно поведение каждого иона на ИУПЭ при оптимальных условиях определения ванадия (IV). Исследование приводили при времени адсорбции 10 минут, соотношении угля к катиониту КУ-1 равное 1:4, из раствора соответствующих ионов с концентрацией $5*10^{-3}$ моль/л на фоне 1 М раствора нитрата калия. Анализ полученных на ИУПЭ вольтамперных кривых показывает, что медь (II) дает пик при потенциале +0,37В (ХСЭ), молибден (VI) – при потенциале +0,11В, железо- при потенциале +0,21В.

Исследование влияния меди (II), молибдена (VI) и железа (II) на вольтамперометрическое поведение ванадия (IV) на ИУПЭ проводили в растворах ванадия с концентрацией $5*10^{-3}$ моль/л при тех же условиях адсорбции и снятия вольтамперограмм ванадия (IV). Опыты проводили следующим образом: ИУПЭ помещали в раствор ванадия (IV), содержащий определенное количество, соответсвенно меди (II), молибдена (VI), железа (II), выдерживали определенное время без наложения тока, затем налагали потенциал и снимали вольтамперную кривую так же, как и в предыдущих исследованиях /1/.

Результаты исследования влияния меди (II), молибдена (VI), железа (II) на вольтамперометрическое поведение ванадия (IV) на ионитовом угольно-пастовом электроде показали, что присутствие этих ионов в растворе мешает определению ванадия (IV) этим методом.

1. Мусабекова А.А., Захаров В.А. Поведение ванадия (IV) на модифицированном угольно-пастовом электроде. // Материалы III Международного Беремжановского съезде по химии и химической технологии. Усть-Каменогорск. 10-11 сентября. 2001.

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ СУЛЬФИДА НАТРИЯ

Мустяца О.Н.[1], Антишко А.Н.[2], Орел В.П.[2]

[1]Национальный транспортный университет, Киев, Украина, E-mail: chemus@ukr.net
[2]МВЭЭ НАН Украины, Киев, Украина, E-mail: mbee@ukr.net

Удельную энергоёмкость натрий-серного аккумулятора можно повысить продлив разряд его до стадии образования Na_2S. Чтобы достигнуть этого, необходимо вводить в катодную массу вещества, понижающие температуру плавления продукта разряда до рабочих температур аккумулятора. Понизить $T_{пл.}$ Na_2S можно введением добавок судьфидов металлов. Основные требования, предъявляемые к таким добавкам- доступность, нетоксичность, дешевизна, сравнительно низкие $T_{пл.}$, способность образовывать с судьфидом натрия гомогенные смеси в рабочем интервале температур аккумулятора. Из числа известных сульфидов лучше других этим требованиям могут удовлетворять сульфиды Cu, Tl, Pb, Sb, Bi, As. В данной работе были исследованы электропроводности и определены $T_{пл.}$ образцов систем Na_2S-Cu_2S, Na_2S-Tl_2S, Na_2S-PbS, Na_2S-Sb_2S_3, Na_2S-Bi_2S_3, Na_2S-As_2S_3.

Сульфиды металлов готовились прямым синтезом из рассчитанных количеств серы и металла в вакуумированных (до 10^{-3} мм.рт.ст.) запаянных кварцевых ампулах. Ампулы выдерживались при максимальной температуре (на 40-50° выше $T_{пл.}$ сульфидов) около часа при периодическом перемешивании встряхиванием. Препараты имели квалификации: S - ОСЧ-14-4, Cu - электролитическая В-3, Pb - С-000, Tl - Тл-III, Sb - Су-0, Bi - “ХЧ”, As - ОСЧ-17-4. Сульфид натрия готовился ступенчатым обезвоживанием продажного девятиводного кристаллогидрата $Na_2S·9H_2O$ марки “чда”. Образцы систем готовилась непосредственным сплавлением взвешенных количеств сульфида натрия и сульфидов металлов. Состав образцов после опытов уточнялся химическим анализом на серу и металл.

Электропроводность (æ) как одна из структурно-чувствительных характеристик использована нами для определания $T_{пл.}$ синтезированных образцов псевдобинарных сульфидных систем. æ исследовалась в широком интервале составов при различных температурах в жидком и твёрдом состояниях в инертной среде аргона. Использован двухзондовый мостовой метод на переменном токе (1-5 кГц) с применением U- образных кварцевых сосудов с капиллярами. В качестве зондов использован стеклоуглерод. Температурный режим в печи контролировался Pt-PtRh – термопарой.

Из данных измерений æ и $T_{пл.}$ образцов систем Na_2S-Cu_2S, Na_2S-Tl_2S, Na_2S-PbS, Na_2S-Sb_2S_3, Na_2S-Bi_2S_3, Na_2S-As_2S_3, определённых по скачкам æ при переходе образцов из жидкого в твёрдое состояние, следует, что все добавки вышеперечисленных сульфидов металлов значительно снижают $T_{пл.}$ Na_2S, а æ образцов этих расплавов практически соизмерима с проводимостью сульфида натрия и составляет единицы См/см. Наиболее перспективными являются добавки Sb_2S_3 и As_2S_3, т.к. они образуют с Na_2S легкоплавкие (соответственно 530 и 470°С) эвтектические смеси при сравнительно малом их содержании (37,25 мас.% Sb_2S_3 и 35,8 мас.% As_2S_3). Добавки других сульфидов оказывают аналогичное действие при сравнительно более высоком массовом соотношении. Все перечисленные добавки сульфидов можно применять в рабочем интервале 550-650°С. Понизить $T_{пл.}$ Na_2S до 250-350°С с использованием в качестве добавок рассмотренных сульфидов оказалось невозможным.

ПОИСК ВОЗМОЖНОСТЕЙ УЛУЧШЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕРЫ – КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА Na/S ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

***Мустяца О.Н.*[1], *Антишко А.Н.*[2], *Орел В.П*[2].**

[1]Национальный транспортный университет, Киев, Украина, E-mail: chemus@ukr.net
[2]МВЭЭ НАН Украины, Киев, Украина, E-mail: mbee@ukr.net

Проблема создания високоэффективных химических источников тока (ХИТ) существует почти два столетия. В исследовании этой проблемы, с одной стороны, достигнуты заметные успехи (химические элементы и аккумуляторы используются в средствах связи, различных транспортных средствах, военной и космической технике и т.п.), с другой стороны, все химические источники тока являются вспомогательными устройствами и до настоящего времени не могут россматриваться как серьёзные поставщики электроэнергии. Между тем, с теоретической точки зрения, ХИТ являются достаточно выгодными системами для производства электричества. В последнее время большое внимание уделяют разработке высокотемпературных источников тока, в которых используются расплавленные или твёрдые электролиты. Во многих странах ведётся поиск и разрабатываются доступные технологии изготовления Na/S – аккумуляторов и аккумуляторных батарей. Интерес к Na/S – аккумуляторам объясняется тем, что они обладают достаточно высокой удельной энергией, мощностью и высокой способностью к циклированию. Крме этого, основное сырьё для изготовления этих аккумуляторов – сера и натрий – относительно дешевые и насчитываются в природе в достаточном количестве. Использование S и Na в аккумуляторах – этих двух высокоактивных веществ – стало возможным благодаря их разделению с помощью твёрдого электролита - β-глинозёма. Из-за високого сопротивления S, её стали заменять на более высокопроводящие полисульфиды натрия. Таким образом, исследования идут (относительно катодного материала) по двум напраленям: оптимизация синтеза и электрохимических свойств полисульфидов натрия и оптимизация физико-химических свойств серы.

Изучение возможности получения активной серы допированием её электроннопроводящими добавками (Cu_2S, Ag_2S, Bi_2S_3, FeS, Ni_2S_3, CoS,) оказалось нерезультативным. Добавка Te к смеси серы с сульфидами металлов также приводила к расслаиванию содержимого ампул. Аналогичный результат был получен при попытке сплавить S с $NiCl_2$, $BiCl_3$, CuCl. Существенно повысить проводимость расплавленной серы оказалось возможным при одновременном введении добавок Te и галогенидов металлов. Действие добавок, можно объяснить тем, что галоген-ионы укорачивают полимерные цепочки S, а связанные с ними ионы металлов образуют своего рода «мостики проводимости». Установлено, что добавки Te с хлоридами металлов в количестве 25-30 мас.% в интервале 250-350 ^{0}C повышают электронную проводимость S от 10^{-10}-10^{-12} до 10^{-2}-10^{-3} См/см. При замене хлора на йод, проводимость (æ) расплавов остаётся такой же. Так, состав, содержащий S, Te, Ni и I в массовом соотношении 6:2,5:0,5:1 при температурах 250-350 ^{0}C, имеет æ близькую $2\cdot10^{-3}$ См/см.

Высокая проводимость образцов исследуемых материалов сохраняется и при комнатных температурах, что открывает возможность для создания низкотемпературного (±50 ^{0}C) Na/S элемента, полностью состоящего из твердотельных компонентов, анодом в котором является металлический натрий, катодом – сплав серы с теллуром и галогенидами металлов, а электролитом служит – β – глинозём.

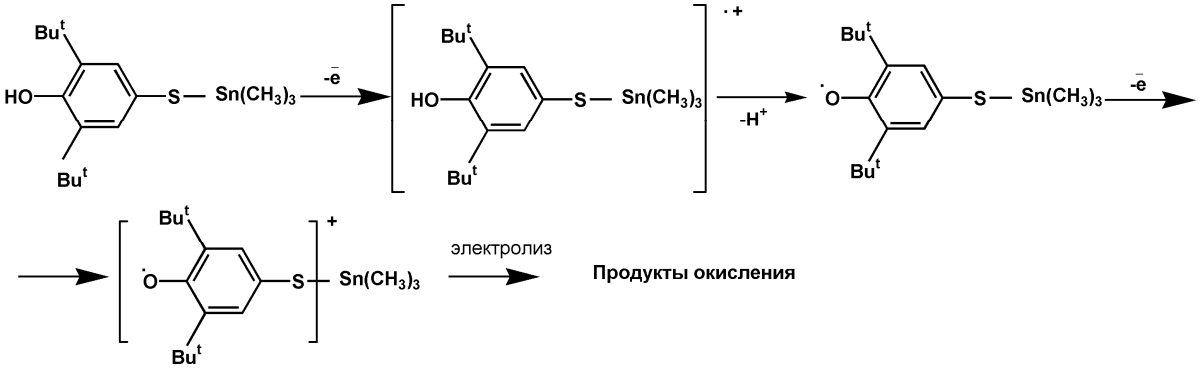
РЕДОКС-СВОЙСТВА НОВЫХ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННОГО ФЕНОЛА

***Мухатова Е.М.*[1], *Осипова В.П.*[2], *Коляда М.Н.*[2], *Берберова Н.Т.*[2], *Шпаковский Д.Б.*[3], *Милаева Е.Р.*[3]**

[1]Астраханский государственный технический университет,
Астрахань, Россия, berberova@astu.org
[2]Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, vposipova@rambler.ru
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

В работе исследованы редокс-свойства новых производных олова общей формулы $R_nSn(SR')_{4-n}$, где n=2, R = Me(**1**), Et (**2**), Bu (**3**), Ph (**4**), R′ (**5**); n=3, R = Me (**6**), Ph (**7**), $Sn(SR')_2$ (**8**), R'_2SnCl_2 (**9**) (R′ - 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил). Электрохимическое поведение соединений **1-9** изучено методом циклической вольтамперометрии на Pt электроде в CH_3CN в сравнении с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенолом (R′SH).

Установлено, что соединения **1-9** и R′SH необратимо окисляются в две одноэлектронные стадии при потенциалах 1.10 ÷ 1.30 и 1.40 ÷ 1.65 В. На обратной ветви циклической вольтамперограммы данных соединений при потенциале -0.13 В наблюдается пик восстановления протона. Первый пик соответствует окислению тиофенольного фрагмента соединения **6** до катион-радикала, который фрагментируется с отрывом протона. Образующийся радикал окисляется при электролизе далее до хиноидной структуры. ИК-спектроскопия и спектры поглощения в видимой области продуктов электролиза соединения **6** подтверждает образование *n*-бензохинона.



Спектры ЭПР радикалов, зарегистрированных при окислении соединений **1-9** оксидом свинца(IV), представляют собой триплеты, характеризующие взаимодействие спина неспаренного электрона с двумя эквивалентными *мета*-протонами феноксильного кольца. Величины изотропных g-факторов для радикалов близки g-фактору феноксильного радикала (g = 2,0041-2,0051) и свидетельствуют о делокализации неспаренного электрона в органическом фрагменте.

Таким образом, окисление новых оловоорганических соединений, содержащих фрагмент пространственно-затрудненного меркаптофенола, происходит с образованием относительно стабильных феноксильных радикалов, что позволяет предположить для данных соединений высокую антирадикальную активность.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. (ГК №16.740.11.0771 от 31 октября 2011 г.) и грантов РФФИ (№ 11-03-00389, 11-03-01165, 12-03-00776, 13-03-00487).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ НАНОКОМПОЗИТА, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ МЕДИ В МАТРИЦУ ИЗ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Мырзак В.А., Сидельникова С.П.

Институт прикладной физики АНРМ, Кишинёв, Республика Молдова
E-mail:Sidelinikova@mail.ru

Электрохимическое осаждение металла в нанопоры непроводящей мембраны является одним из перспективных методов получения нанокомпозитов. В работе [1] было показано, что при электроосаждении меди из пирофосфатного электролита в нанопоры мембраны из окиси алюминия при использовании импульсного тока скорость осаждения увеличивается с увеличением времени паузы, однако, в период длительных пауз происходит коррозия осаждённого металла, в результате которой скорость заполнения поры металлом снижается. Показано, что степень снижения увеличивалась с уменьшением размеров пор.

С целью исследования процесса коррозии наноматериала его изучали методами регистрации изменения коррозионого потенциала от времени выдержки как в пирофосфатном электролите, так и в модельном хлорид-сульфатном растворе а также с использованием методов потенциодинамических поляризационных кривых и спектров электрохимического импеданса, которые проводили в стандартной трёхэлектродной ячейке с хлор-серебряным электродом сравнения при помощи потенциостата PARSTRAT 2273. Вольт-амперные зависимости и спектры электрохимического импеданса исследовали в пирофосфатном электролите.

Спектры электрохимического импеданса регистрировали при потенциале открытой цепи (коррозионный потенциал) в диапазоне частот переменного тока 10^{-3} – 10^{4} Гц. Экспериментальные данные были представлены в виде эквивалентных электрических схем, значения составляющих которых были определены с помощью программного обеспечения Z View 2. Измерения проводили в пирофосфатном электролите, а также после пропускания через него в течение 30 минут аргона.

Анализ результатов измерения потенциала, а также значений величин потенциала и токов коррозии, полученных из поляризационных кривых и значений составляющих эквивалентных электрических схем, в частности, сопротивления переноса заряда показали, что уменьшение концентрации кислорода приводит к увеличению отрицательного потенциала и уменьшению тока коррозии. Сопротивление переноса заряда при этом увеличивается. Показано, что скорость коррозии исследуемого наноматериала, по оценке значений сопротивления переносу заряда при анализе спектров электрохимического импеданса, в значительной степени зависит от размера пор мембраны.

1. Глоба П.Г., Сидельникова С.П., Цынцару Н.И., Дикусар А.И. // Электрохимия. 2011. Т. 43 №3. С. 357.

Работа выполнялась в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (Проект № 11.817.05.05 “Электрофизикохимические методы получения и обработки новых материалов и покрытий, обладающих улучшенными функциональными свойствами”).

ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ ЖЕЛЕЗА В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ БРОМИД-ИОНЫ

***Нафикова Н.Г.*[1], *Калужина С.А.*[2], *Прописнов В.Г.*[2]**

[1]Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия
[2]Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Известно, что локальная активация (ЛА) пассивной поверхности железа снижает эксплуатационные характеристики конструкционного материала. При этом интенсивность процесса и природа поражения поверхности металла существенно зависит от концентрации активатора и условий эксперимента. В настоящей работе действие последних показано на примере влияния содержания агрессивных Br^--ионов и скорости сканирования потенциала на ЛА железа в слабощелочных средах.

Эксперименты осуществлялись на стационарном электроде из железа в классической трехэлектродной ячейке со свободным доступом воздуха при температуре 20±2°С в боратном буферном растворе (pH = 8,4) с использованием комплекса электрохимических методов и оптической микроскопии. Концентрация активирующей добавки в виде NaBr варьировала в диапазоне С = $1{,}0\times10^{-3} \div 6{,}0\times10^{-3}$ М, скорость сканирования потенциала - v_p = 3 – 50 мВ/с.

Результаты исследования показали, что пассивное состояние железа в боратном буферном растворе нарушается, и оно подвергается ЛА при всех изученных концентрациях Br^--ионов. Количественные характеристики последней: потенциал ЛА ($E_{ЛА}$) линейно уменьшается с ростом концентрации активатора по уравнению: $E_{ЛА} = a - b\ \lg C$, где b = 0,30 В, а формальный кинетический порядок реакции зарождения питтингов (ПТ) по Br^--ионам ($n_{Br^-} \rightarrow 1$), что подтверждает адсорбционный механизм процесса ЛА [1], с лимитирующей стадией образования адсорбированного комплекса $[FeBrOH]^-_{адс}$, способного в дальнейшем переходить в раствор.

Изучение влияния скорости сканирования потенциала на процесс ЛА показало, что повышение v_p от 3 до 50 мВ/с приводит к росту числа ПТ при незначительном их увеличении, как в диаметре (от 3 до 4,5 мкм), так и по глубине (от 5 до 12 мкм). Полученные результаты свидетельствуют о том, что процессы зарождения и развития локальных ПТ протекают быстрее, чем процессы их репассивации, и этот эффект наиболее четко проявляется при v_p = 50 мВ/с. Обнаруженное явление может быть связано с тем, что в этих условиях образуется более дефектная пассивная пленка, что стимулирует развитие ЛА железа. В результате нарушение пассивности под действием активирующих ионов происходит локально на тех участках поверхности, где структура или толщина пассивной пленки изменены. При этом роль Br^--ионов [2], сводится к тому, что они адсорбционно вытесняют или замещают на поверхности металла пассивирующие частицы (кислород, гидроксид- или борат- ионы) с образованием растворимого комплекса, что увеличивает дефектность пассивирующего слоя и вызывает ЛА железа. Таким образом, рост скорости сканирования потенциала стимулирует развитие процесса ЛА, а снижение V_p, напротив замедляет его.

Литература

1. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. - Л.: Химия, 1989.
2. Гарманов М.Е. // Коррозия: материалы, защита. 2009. №4. С. 1-13.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ СПЛАВОВ МОЛИБДЕНА С РЕНИЕМ

Нечаев А.В.*, *Попушой А.А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия,
e-mai: a.v.nechaev@ustu.ru

Изучено анодное поведение сплавов молибдена с рением (МКР20 и МР47ВП) в растворах серной и фосфорной кислот с добавками различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в широком диапазоне концентраций и температур.

Установлено, что введение в состав электролита на основе серной и фосфорной кислот ПАВ приводит к снижению максимумов тока на анодных поляризационных кривых и увеличению анодной поляризации молибдена и его сплавов с рением, что способствует более быстрому переходу сплава от состояния активного растворения к активно-пассивному состоянию, отвечающему процессу электрополирования. В присутствии ПАВ заметно уменьшается селективность анодного растворения молибдена и рения. Наилучшим образом при электрополировании молибденорениевых сплавов зарекомендовали комбинированные добавки ПАВ (карбоксиметилцеллюлоза и смачиватель НБ), которые усиливают полирующий эффект за счет синергизма их воздействия на процесс анодного растворения сплава, обеспечивая равномерный съем металла и эффективное сглаживание микрорельефа полируемой поверхности.

Полученные экспериментальные данные показали, что комбинирование двух указанных выше добавок приводит к снижению поверхностного натяжения на границе металл-электролит, что свидетельствует об их значительной поверхностной активности. Адсорбированные молекулы смачивателя НБ удерживают, видимо, на границе раздела фаз молекулы карбоксиметилцеллюлозы, что в значительной мере улучшает свойства вязкой пленки на поверхности металла при электрополировании. Комбинированная добавка увеличивает анодную поляризацию, что как раз и приводит к ингибированию процесса растворения молибденорениевых сплавов и переводу поверхности сплава в активно-пассивное состояние. Этот вариант является оптимальным для обеспечения качественной полировки молибденорениевых сплавов.

Растворение сплавов Mo-Re в анодно-пассивированом состоянии характеризуется возрастанием максимума анодной плотности тока с ростом температуры и скорости вращения дискового электрода. Анализ поляризационных кривых, проведенных температурно-кинетическим методом, на участках, отвечающих максимуму плотности тока, дает для молибдена значение величины энергии активации от 2,796 до 6,019 ккал/моль. Эти величины сопоставимы с энергией активации вязкого потока в растворе серной кислоты, что свидетельствует о диффузионном характере затруднений процесса анодного растворения исследуемых сплавов.

Данные, полученные с помощью вращающегося дискового электрода и температурно-кинетическим методом, не противоречат друг другу и достаточно полно объясняют торможение процесса анодного растворения молибденорениевых сплавов в активно-пассивном состоянии. Диффузионные ограничения при электрополировании сплавов Mo-Re в растворах серной и фосфорной кислот связаны с замедленным отводом ионов от поверхности металла и пересыщением прианодного слоя продуктами анодного растворения, которые образуют вязкую пленку, препятствующую ионизации металла. Ионы металла, выходя из кристаллической решетки, тормозятся вязкой пленкой и, таким образом, наступает активно-пассивное состояние, которое отвечает нивелированию поверхности металла в процессе электрополирования.

В результате исследований выбраны: оптимальная плотность тока, рациональный состав и температура электролита, обеспечивающие в процессе электрополирования наилучшее качество поверхности изделий из молибденорениевых сплавов.

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ РЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Нечаев А.В.*, *Хакимов А.Э.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия,
e-mai: a.v.nechaev@ustu.ru

Гальванические покрытия находят все большее применение для повышения износостойкости изделий, работающих на истирание при высоких температурах. В качестве таких покрытий перспективны сплавы рения с металлами группы железа.

В работе изучены условия электроосаждения сплавов рений-никель и рений-кобальт из сульфатно-аммиачного и лимоннокислого электролитов на подложку из меди. Оценено влияние состава, pH, температуры электролита и плотности тока на выход по току, состав сплава, толщину, микротвердость получаемых осадков и их износостойкость при высоких температурах.

Задача нахождения оптимальных условий осаждения сплавов рений-никель и рений-кобальт с максимальной износостойкостью и микротвердостью решалась с помощью метода математического планирования эксперимента. Проверка уравнений регрессии по критерию Фишера для сплава рений-никель показала, что оно не адекватно. Поэтому оптимум определили в центе плана, где, как показали последующие опыты, получаются наиболее качественные покрытия, хорошо сцепленные с медной подложкой. Для уравнения регрессии, связывающего износостойкость сплава рений-кобальт с технологическими характеристиками процесса осаждения, расчетный критерий Фишера меньше критического. Математическая модель адекватна. На основании экспериментов, проведенных по методу крутого восхождения, были выбраны оптимальные условия электролиза, обеспечивающие наибольшую износостойкость покрытия рений-кобальт.

Для оптимальных условий электролиза изучено влияние времени осаждения (соответственно толщины покрытия) на распределение микротвердости по толщине осадка и износостойкость покрытия абразивному износу. Измерение микротвердости по толщине осадка показало, что наибольшей микротвердостью обладают слои осадка, непосредственно прилегающие к подложке (около 900кг/мм^2). По мере удаления от подложки микротвердость осадка понижается до 600-700 кг/мм^2. Износостойкость покрытия абразивному износу с увеличением толщины покрытия проходит через максимум. Наибольшая износостойкость покрытия наблюдается при толщине осадка около 20 мкм, полученного после двух часов электролиза. Отжиг образцов с защитным покрытием в атмосфере аргона при температуре 700-800°C наряду с увеличением микротвердости повышает и износостойкость покрытия абразивному износу.

Дополнительно защитные покрытия были испытаны на абразивный износ при высоких температурах. Исследования проводились на специальном стенде, позволяющем изучать степень абразивного износа образца с нанесенным защитным покрытием при температуре 900-1000°C. Защитные покрытия наносились на водоохлаждаемые медные образцы, которые устанавливались в специальном контейнере и прижимались с определенным усилием к нагретой до высокой температуры стальной плите. Истирание осуществлялось за счет возвратно-поступательного движения контейнера с образцом относительно неподвижной плиты. Для сравнения испытывались также медные образцы без покрытия и образцы, подвергнутые алитированию в солевом расплаве. При усилии прижатия образцов, равном 30 кг, температуре плиты 1000°C за пять часов испытаний износ покрытия оставил: медь алитированная – 0,117 мм, сплав рений-никлоь – 0,075 мм, сплав рений-кобальт – 0,078 мм.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ КОМПОЗИТОВ ПОЛИСТИРОЛ/ФУЛЛЕРЕН

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

Полимерные материалы, содержащие углеродные наночастицы (фуллерены, нанотрубки) привлекают внимание исследователей благодаря перспективам их широкого практического использования в различных областях промышленности, медицине, фармакологии. Этот интерес обусловлен тем, что в результате модифицирования полимерной матрицы углеродными наночастицами могут быть синтезированы композиты с улучшенными физико-химическими характеристиками. Имеются многочисленные публикации, посвященные изучению оптических, трибологических, термохимических свойств таких соединений. Особый интерес исследователей вызывают электрические параметры композитов – их знание позволяет целенаправленно синтезировать как высокопроводящие, так и изолирующие вещества.

В настоящее работе исследованы частотные зависимости проводимости и диэлектрические спектры пленочных композитов полистирол/фуллерен (до 1 масс. % C_{60}), полученных методом кастинга 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 (f) и рассчитаны диэлектрическая проницаемость (ε) проводимость вещества пленки (σ).

Установлено, 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. Вывод о слабой полярности изученных полистирольных систем подтверждается также тем, что в этом частотном интервале установленные значения тангенса угла диэлектрических потерь малы ($10^{-3} \div 10^{-4}$).

Исследования показали, что для всех образцов проводимость растет при увеличении частоты переменного тока, что характерно для диэлектрических материалов. В частотном диапазоне от 25 до 10^6 Гц этот рост составляет 4-5 порядков. Полученные зависимости линеаризуются с удовлетворительными коэффициентами корреляции в логарифмических координатах. Это означает, что $\sigma \sim f^n$ (где n<1) и исследованная система может быть описана с помощью модели Максвелла-Вагнера с очень широким распределением проводящих и емкостных доменов (проводящие частицы диспергированы в непроводящей матрице) [1]. Величины отрезков, отсекаемых «фитирующими» прямыми на оси ординат, свидетельствуют о том, что статическое значение удельной электропроводности всех исследованных образцов не превышает 10^{-12} $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$. Таким образом, допирование полистирола электропроводящими ингредиентами (фуллеренами) в количестве до 1 масс. % не ведет к существенным изменениям в проводящих свойствах материала.

1. Charles K. Kao, Wei Hwang. Electrical transport in solids: with particular reference to organic semiconductors. Oxford: Pergamon Press, 1980.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р-центр-а).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА С АДСОРБИРОВАННЫМИ ТИОЛАМИ

Овчинникова С.Н., Медведев А.Ж.

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

Адсорбция органических молекул на поверхности электродов и связанные с этим эффекты ингибирования и электрокатализа лежат в основе многих э\х процессов. В последние десятилетия большое внимание уделяется также модификации поверхности металлов путем формирования наноразмерных высокоупорядоченных органических пленок за счет молекулярной самосборки (SAM - self-assembled monolayers). Так, высокая стабильность SAM на основе алкантиолов привела к их использованию в наноразмерных устройствах и сенсорах в биохимии и нанотехнологиях. Электрохимические методы широко используются при исследовании структурной целостности SAM, при определении кинетических параметров, диапазона потенциалов стабильности монослоев, динамики самоорганизации монослоев. При этом встает проблема регенерации поверхности металла. Общепринято использовать для удаления органики так называемые растворы “piranha” на основе серной кислоты и перекиси водорода. Однако этот способ очистки непригоден для тонких пленок металла, используемых, например, в кварцевых микровесах, из-за разрушения и отслаивания напыленных слоев металлов уже после двукратного применения. Даже для более толстых слоев металла обработка растворами “piranha” нежелательна, т.к. меняет свойства подложки, влияя как на поверхностную морфологию, так и на кристаллическую структуру металла [1].

В нашей работе при изучении адсорбции октантиола (ОТ) на золоте вопрос о степени очистки поверхности Au решался с использованием кварцевой микрогравиметрии (ЭХКМ) и вольтамперометрии на обновляемых путем среза тонкого слоя металла непосредственно в растворе микроэлектродах [2]. Такой метод обновления дает возможность воспроизводимого получения ЦВА для чистой поверхности поликристаллического золота.

Как показали наши исследования, обычно используемый электрохимический способ очистки поверхности Au/SAM многократным циклированием в растворе серной или хлорной кислоты в области потенциалов 0÷1400 мВ (нкэ) не приводит к получению ЦВА, характерных для чистой поверхности Au в растворах $KClO_4$ и $HClO_4$. Так как для тиолов в водных растворах характерно мицеллообразование, мы перешли к спиртовому раствору, в котором ОТ хорошо растворим. Электрохимическое окисление поверхности Au, покрытой SAM ОТ, в водно-этанольном растворе хлорной кислоты приводит к полной регенерации поверхности уже после 6-8 циклов. Качество очистки подтверждается сравнением с циклограммами, полученными в растворах $KClO_4$ и $HClO_4$ на чистой поверхности Au и с аналогичными литературными данными [3] для поликристаллического золота. Предлагаемый способ очистки Au позволяет многократно использовать ее в ЭХКМ без последствий, характерных для растворов “piranha”.

Список литературы:

1. Blake N. Johnson, Raj Mutharasan. // J. Phys. Chem.C, 2013, 117 (3), P.1335.
2. Зелинский А.Г., Бек Р.Ю. // Электрохимия. 1985. Т.21. С.66.
3. Yang D.-F, Wilde C.P. and Morin M. // Langmuir, 1996, 12. P.6570.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР В ПРИСУТСТВИИ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Орлова А.А., Цупак Т.Е.

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

В настоящей работе были изучены физико-химические свойства покрытий сплавом Ni-P, полученных из сульфатно-малонатно-хлоридного электролита. Исследование влияния состава электролита и условий электролиза на процесс электро-осаждения сплава никель-фосфор проводилось при t=50 °C из растворов следующих составов: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,5 М, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 0,025-0,1 М, HCI 0.05 М, $CH_2(COOH)_2$ 0,1-0,4 М, pH 2,0-3,5; катодную плотность тока варьировали от 2 до 10 А/дм^2; покрытия никель-фосфор осаждали на медь марки М-1 (толщина исследуемых покрытий составляла 10 мкм), а также на сталь марки Ст 08 кп (толщина составляла 24 мкм).

Из всех электролитов при $i_к$ от 2 до 10 А/дм^2 получались компактные, блестящие осадки с хорошей адгезией к медной основе, однако при $i_к$ 7;10 А/дм^2 осадки с небольшим подгаром по контуру.

Содержание фосфора в сплаве изменялось от 1,4 до 18,1 масс.% , ВТ возрастал от 7 до 84% в зависимости от pH раствора, концентрации гипофосфита натрия, малоновой кислоты и катодной плотности тока. Повышение содержания фосфора в катодном осадке достигается снижением катодной плотности тока и pH раствора, а также увеличением концентрации гипофосфита натрия и малоновой кислоты. Повышение катодной плотности и pH раствора, а также понижение концентрации гипофосфита натрия и малоновой кислоты (в большей степени) способствует увеличению ВТ сплава никель-фосфор.

Микротвердость свежеосажденного сплава никель-фосфор находится в интервале значений от 5,7 до 6,2 ГПа до термообработки и от 7,7 до 8,3 ГПа после термообработки при 400 °C в течение 1 часа. При этом с ростом катодной плотности тока микротвердость сплава уменьшается, вследствие уменьшения содержания фосфора в катодном осадке.

Рентгеноструктурные исследования проводили для осадков сплава, полученных из электролитов с разным содержанием фосфора: 4,2 масс.% и 16,3 масс.% фосфора. Установлено, что свежеосажденные покрытия сплава никель-фосфор рентгеноаморфны и характеризуются наличием широкого гало в области 2θ равном 40-50°, что свидетельствует об образовании пересыщенного твердого раствора фосфора в никеле. После термообработки сплава происходит перераспределение атомов в решетке твердого раствора, связанное с движением вакансий. Этот процесс способствует инициированию распада твердого раствора с образованием новых фаз – интерметаллических соединений, в рассматриваемом случае преимущественно Ni_3P.

Пористость сплава никель-фосфор определяли с помощью реактива Уокера до и после термической обработки, при этом покрытия осаждали на сталь. При всех плотностях тока получены беспористые покрытия сплавом никель-фосфор.

Измерения РФА выполнены при поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК 16.552.11.7046

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Беспалова Ж.И., Паненко И.Н.

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

В настоящее время одним из перспективных и интенсивно развиваемых методов модификации поверхности вентильных металлов является метод микродугового оксидирования (МДО), заключающийся в том, что электрохимическое окисление поверхности металла происходит в условиях действия искровых и микроплазменных разрядов, возникающих на границе раздела растущий оксид-электролит. При этом формируется покрытие, состоящие из окисленных форм элементов металла основы и компонентов электролита. В ходе модификации поверхностных слоев металла методом МДО происходит генерация акустических сигналов из-за характерного потрескивания, обусловленного искрением, микроплазменными разрядами и выделением газа. Поэтому метод акустической эмиссии (АЭ) может быть уникальным инструментом для изучения кинетики процесса МДО.

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленных на выявления возможности применения метода акустической эмиссии для изучения кинетики процесса МДО.

Формирование оксидно-керамических покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16 осуществляли с использованием лабораторной установки тиристорного типа и гальванической ванны, изготовленной из нержавеющей стали. Ванна имела водоохлаждающую рубашку и выполняла роль противоэлектрода. Для перемешивания электролита применяли магнитную мешалку. При получении покрытий использовали асимметричный импульсный ток с соотношением средних анодного и катодного тока, равном 1,1:0,9. Покрытия получали в результате последовательного процесса оксидирования в водных растворах щелочного электролита, состоящего из трех растворов. Время нанесения покрытий в каждом растворе – 10 мин. Растворы содержали гидроксид, метасиликат и тетраборат натрия в порядке возрастания в них концентрации. Для регистрации акустических сигналов и их обработки использовали преобразователь акустической эмиссии, устройство согласования, плату сбора данных и ЭВМ со специально разработанным программным обеспечением. Изменение суммарного счета выбросов АЭ (рис. 1) от времени оксидирования практически полностью повторяет характер формовочной кривой, которая состоит из участков анодирования (Ан), искровых разрядов (ИР), микроплазменных (МПР), и дуговых разрядов (ДР). Данные метода АЭ (рис. 1) полностью отражают эффект синхронизации с указанными процессами и повторяют формовочную кривую при МДО. Во втором и третьем растворах электролита, как показали исследования, протекают только процессы микроплазменного оксидирования. Таким образом, метод АЭ может служить инструментом изучения и контроля процесса микродугового оксидирования.

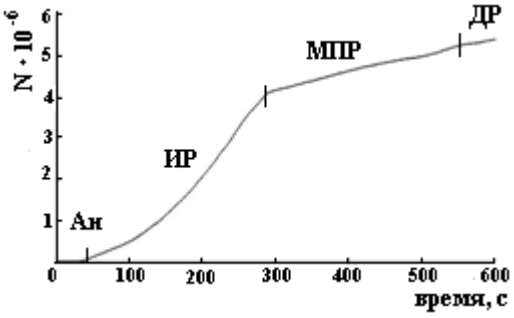


Рис.1 Зависимость суммарного счета выбросов АЭ (N) от времени в первом электролите.

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СЛОИ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Беспалова Ж.И., Паненко И.Н.

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

При получении оксидных катализаторов весьма перспективным может быть метод микродугового оксидирования (МДО). Особенностью этого метода является то, что в одном процессе на аноде из вентильного металла формируется покрытие, состоящее из кислородсодержащих соединений составляющих электролита и ионов металла основы. Поэтому методом МДО могут быть получены как носители (оксиды алюминия или титана), так и разнообразные по составу и структуре оксидные композиции за счет включения компонентов электролита. Каталитически активные слои на твердом носителе, полученные на основе процессов микродугового оксидирования, могут найти широкое применение в качестве катодного материала в литий ионных аккумуляторах и для глубокого окисления органических соединений.

Целью данной работы является исследование возможности получения методом микродугового оксидирования на поверхности алюминия и его сплавов оксидно-керамических каталитически активных слоев.

Формирование оксидно-керамических покрытий на поверхности алюминиевой проволоке (99,9 %) в виде спирали и плоских образцах из сплава Д16 осуществляли с использованием лабораторной установки тиристорного типа и гальванической ванны, изготовленной из нержавеющей стали. Ванна имела водоохлаждающую рубашку и выполняла роль противоэлектрода. Для перемешивания электролита применяли магнитную мешалку. Покрытия получали в результате процесса последовательного микродугового оксидирования в водных растворах базового электролита в режиме асимметричного импульсного тока при соотношении средних анодного и катодного тока равном 1,1:0,9. Базовый электролит состоял из трех растворов, содержащих гидроксид, метасиликат и тетраборат натрия, в порядке возрастания в них концентрации компонентов. Время нанесения покрытий в каждом растворе – 10 мин. В растворы базового электролита вводили $KMnO_4$ и $NaVO_3$ в количестве 6,0-15,0 г·л$^{-1}$. Наличие солей переходных металлов в составе электролита приводит к формированию на поверхности основы кислородсодержащих соединений, обеспечивающих ее каталитическую активность. Плоские образцы использовали для определения элементного и фазового состава, измерения толщины покрытий, а в виде спиралей – определения каталитической активности оксидных слоев газометрическим методом в процессе каталитического разложения 38 масс. % раствора пероксида водорода. Данные рентгеноспектрального микроанализа (рис. 1) и просвечивающей электронной микроскопии позволили установить в составе покрытий оксидные фазы Mn_3O_4, V_2O_4, а также сложные оксиды (шпинели) $MnAl_2O_4$ и AlV_2O_4. Все эти оксидные соединения обладают высокими каталитическими свойствами. При толщине покрытий 20-25 мкм константа скорости разложения пероксида водорода составила 15,0·10^{-5} с$^{-1}$. Таким образом, проведенные исследования позволили получить с помощью МДО каталитически активные слои на поверхности алюминия и его сплавов.

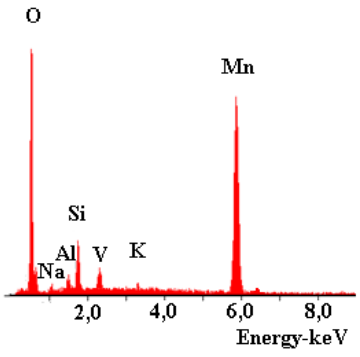


Рис. 1. Спектр элементного состава оксидных слоев.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ И МИКРОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

***Перевезенцева Д.О.*[1], *Горчаков Э.В.*[2]**

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
[2]Ставропольский государственный аграрный университет, Саратов, Россия
dop@tpu.ru

В последнее время графитовые электроды (ГЭ), модифицированные Au, используют для определения неорганических и органических веществ. Целью данной работы было изучение особенностей электрохимического поведения микро- и наночастиц Au на поверхности ГЭ в щелочном растворе.

Наночастицы (НЧ) Au получены методом химического восстановления с использованием $Na_3C_6H_5O_7$ и $NaBH_4$. Характеристики НЧ Au определяли методами просвечивающей микроскопии, спектрофотометрии. Оценку фазового состава, образующегося на поверхности ГЭ осадков, проводили методом циклической вольтамперометрии в 0,1 М NaOH в различных диапазонах изменения потенциала.

Показано, что электрохимическое поведение наночастиц и микрочастиц Au на поверхности ГЭ зависит от диапазона налагаемого потенциала [1]. На ГЭ-Au независимо от налагаемого потенциала происходит окисление Au в две стадии по схемам:

$$2Au + 2OH^- \leftrightarrows Au_2O + H_2O + 2e^-, \quad (1)$$

$$Au_2O + 4OH^- \leftrightarrows Au_2O_3 + 2H_2O + 4e^-. \quad (2)$$

При наложении потенциала от -1,0 до +0,5 В на ГЭ-Au_{nano} происходит окисление Au с образованием Au_2O, согласно переходу (1), что связано с присутствием $NaBH_4$ в системе. При обратном ходе циклической кривой в диапазоне изменения потенциалов от +0,5 до –1,0 В на катодной ветви кривой максимум не наблюдается, так как происходит восстановление монослоя оксида золота $NaBH_4$.

При расширении диапазона изменения потенциала от –1,0 до +1,0 В на анодной ветви циклической кривой на ГЭ-Au_{nano} наблюдаются два анодных максимума, соответствующие схемам (1), (2). Второй максимум смещен в область положительных потенциалов на 0,1 В за счет присутствия восстановителя в системе. На катодной ветви циклической кривой при потенциале равном +0,05 В, наблюдается обратный катодный максимум, появление которого на ГЭ-Au-$_{nano}$, связано с окислением Au_2O до Au_2O_3 по схеме (2) аналогично процессу окисления серебра: Ag → AgO в щелочном растворе [2].

При расширении диапазона изменения потенциала от –1,0 до +1,5 В на анодной ветви циклической кривой наблюдается два максимума, соответствующие схемам (1), (2). На катодной ветви циклической кривой наблюдается два максимума, потенциалы которых смещены в область положительных потенциалов по сравнению с ГЭ-Au на 0,3 В, что связано с облегчением процессов восстановления Au в присутствии $NaBH_4$.

Таким образом, показано, что фазовый состав осадков, состоящих из оксидов Au на поверхности ГЭ-Au и ГЭ-Au_{nano} в щелочной среде зависит от диапазона изменения потенциалов. Предложен механизм ступенчатого электрохимического окисления и восстановления фазовой структуры Au на поверхности ГЭ в 0,1 М NaOH. Показано смещение потенциалов катодных максимумов на 0,3 В в область положительных потенциалов на ГЭ-Au_{nano}, обусловленное изменением фазовых структур на поверхности электрода.

1. Перевезенцева Д.О., Горчаков Э.В. // Известия ТПУ. 2012. Т. 321. № 3. С. 81.
2. Брайнина Х.З., Ашпур В.В., Соколов М.А. // Электрохимия. 1981. Т. 17. №3. С. 400.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР ИЗ ГЛИЦИНСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

***Петрушова О.Ю.*, Цупак Т.Е.**

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

В данной работе исследованы свойства покрытий, полученных из сульфатно-хлоридных электролитов с аминоуксусной кислотой (глицином). Концентрация сульфата никеля составляла 0,5 М и была постоянна для всех исследуемых электролитов. Ион хлора вводили в виде соляной кислоты – 0,1 М. Концентрацию глицина варьировали от 0,1 до 0,3 М, гипофосфита натрия от 0,025 до 0,2 М. Также вводили добавки лаурилсульфата натрия 0,1 г/л и сахарина 2 г/л. Электроосаждение проводили при температуре 50 ± 1^0С и pH электролитов 2,0 – 3,0 ±0,05. Плотность тока изменяли от 2 до 10 А/дм^2.

Покрытия сплавом Ni-P светло-серые, практически беспористы (метод Уокера). Была исследована морфология поверхности покрытий сплавом Ni-P методом СЭМ на приборе JEOL JSM-6510LV[1]. Осадки мелкозернистые, размеры зерен уменьшаются после термообработки (400 ^{0}С, 1ч.). При большом увеличении (×30000) наблюдаются мелкие поры (40-50 нм) по всей поверхности образцов.

Наблюдается общая зависимость роста выхода по току сплава никель-фосфор и снижения содержания фосфора в катодном осадке с повышением катодной плотности тока. Выход по току изменяется от 53 до 93%, содержание фосфора в сплаве от 0,7 до 5,0 масс.%. Увеличение содержания аминоуксусной кислоты в электролите приводит к снижению выхода по току сплава никель-фосфор и росту содержания фосфора в катодном осадке.

Исследовано влияние гипофосфита натрия на выход по току и состав сплава Ni-P: увеличение концентрации гипофосфита натрия приводит к снижению выхода по току и повышению содержания фосфора в катодном осадке. Однако, полученные при i_k 5-10 А/дм^2 ($C_{NH_2CH_2COOH}$ 0,2М) осадки обладают плохой адгезией к стали.

Исследовано влияние pH электролита на ВТ и состав сплава никель-фосфор. Повышение pH электролитов приводит к росту выхода по току, но при этом уменьшается допустимая катодная плотность тока. Осадки получаются плохого качества уже при i_k 7 А/дм^2 (pH 3,0). При варьировании pH электролита от 2,0 до 3,0 состав сплава практически не изменяется.

Осадки сплава характеризуются повышенной микротвёрдостью, особенно после термообработки (микротвёрдомер по Виккерсу «HVS-1000»). Значения микротвёрдости примерно одинаковы при i_k 5-10 А/дм^2 для покрытий, полученных из электролитов с разной концентрацией гипофосфита натрия как до, так и после термообработки и составляют 6 – 8,4 ГПа.

Важной особенностью электроосаждения из сульфатно-хлоридных глицинсодержащих электролитов является незначительная зависимость состава сплава Ni-P от pH (2,0-3,0) и концентрации аминоуксусной кислоты (0,1-0,3 М). При этом значения микротвёрдости осадков сплава с различным содержанием фосфора (0,7-2,6 масс.%) как до, так и после термообработки мало изменяются, что очень важно при осаждении на детали сложного профиля.

[1]Измерения СЭМ выполнены на оборудовании ЦКП РХТУ им. Д. И. Менеделеева

ОПЫТ МГТУ ИМ. Г.И. НОСОВА В ОБЛАСТИ ТЕОРИИ И ПРАКТИКИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ

Стеблянко В.Л., Пономарев А.П.

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,
Магнитогорск, Россия, antonpon@mail.ru

В Магнитогорском государственном техническом университете им. Г.И. Носова под руководством доктора технических наук, профессора Стеблянко В.Л. на протяжении ряда лет осуществляются теоретические и экспериментальные исследования по применению электроразрядной плазмы для модифицирования поверхности металлических изделий с целью создания технологий, совмещающих в единый процесс очистку поверхности, формирование покрытий и получение требуемых эксплуатационных свойств материалов. В Лаборатории слоистых композиционных материалов и покрытий создан ряд уникальных технологических агрегатов для решения таких задач. Впервые в отечественной практике при создании принципиально новой технологии и промышленной непрерывной технологической линии для производства длинномерных биметаллических изделий способом сварки давлением разнородных металлических компонентов при их совместной пластической деформации горячей прокаткой для очистки поверхностей свариваемых в потоке металлов была применена плазменно-электролитная технология. Работа была удостоена Премии Правительства РФ в области науки и техники. В настоящее время исследования и разработки по применению плазменно-электролитной обработки развиваются в рамках научно-технического направления по созданию технологий обработки металлических поверхностей, включая очистку, формирование функциональных покрытий и улучшение эксплуатационных свойств готовых изделий. В частности, при проведении исследований по плазменно-электролитному модифицированию металлической поверхности были получены следующие новые результаты. Исследования по определению коррозионных свойств показали значительное увеличение коррозионной стойкости образцов после плазменно-электролитной обработки. Для образцов из низкоуглеродистой марки стали очистка электроразрядной плазмой позволила перевести их из группы «пониженно-стойкие» (7 баллов по шкале коррозионной стойкости (ГОСТ 5272-68)) в группу «стойкие» (4 балла), к которой относятся и некоторые марки нержавеющих и легированных сталей.

Существенные изменения наблюдаются и в механических свойствах металла. Испытания на проволоке и ленте из различных марок стали показали, что в результате плазменно-электролитной обработки при сохранении временного сопротивления на уровне до обработки относительное удлинение возрастает практически в 2 раза по сравнению с необработанными образцами. Микротвёрдость поверхности, очищенной плазменно-электролитным способом, в 2,8 раза больше, чем у металла, не подвергнутого такой обработке. Сама поверхность после плазменно-электролитной обработки имеет сложный микрорельеф, что обеспечивает высокие адгезионные свойства покрытия (и металлического, и полимерного) к основе.

Результаты проведённых исследований говорят об уникальности свойств, приобретаемых металлом при плазменно-электролитной обработке его поверхности. Многие из этих свойств не достижимы при использовании традиционных методов обработки. Их появление связано, в первую очередь, со структурными изменениями в металле. Плазменно-электролитное модифицирование, по существу, является способом комплексной обработки металлической поверхности, возможности которого могут расширяться по мере расширения круга решаемых задач.

ЦИНКОВАНИЕ МЕТАЛЛОИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ОБРАБОТКИ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА

Стеблянко В.Л., Пономарев А.П.

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,
Магнитогорск, Россия, antonpon@mail.ru

Одним из несомненных достоинств плазменно-электролитной обработки как метода модифицирования металлической поверхности является возможность совмещения очистки и активации поверхности с нанесением функциональных покрытий. Такое совмещение позволяет значительно экономить производственные площади. В Лаборатории слоистых композиционных материалов и покрытий МГТУ им. Г.И. Носова создан агрегат для нанесения металлических покрытий на металлическую ленту плазменно-электролитным методом. На этом агрегате были получены образцы ленты с цинковым покрытием, которые подверглись испытаниям для сопоставления приобретённых ими свойств с наиболее распространёнными способами цинкования: горячим и гальваническим. Выбор цинкового покрытия как объекта исследования обусловлен широким распространением металлоизделий с таким покрытием на мировом рынке.

Защитная способность покрытий оценивалась по ГОСТ 9.308-85. После выдержки образцов в течение 720 часов в камере нейтрального соляного тумана было отмечено, что при равенстве поверхностных плотностей плазменно-электролитного и гальванического покрытий скорость коррозии образцов с плазменно-электролитным покрытием в 3 раза ниже, чем у образцов с гальваническим покрытием, а в сравнении с покрытием, полученным из расплава, имеет место равенство скоростей коррозии, когда поверхностная плотность горячего покрытия в 2 раза превышает поверхностную плотность плазменно-электролитного покрытия. Аналогичные результаты получены при испытаниях на качество покрытия, определяемого как показатель стойкости покрытия к стравливанию его в растворе медного купороса (по ГОСТ 792-67). Всё это говорит о возможности экономии дефицитного цветного металла, расходуемого на покрытие, так как в случае плазменно-электролитного цинкования высокое качество покрытия может быть обеспечено его существенно меньшей поверхностной плотностью по сравнению с горячим и гальваническим.

По результатам испытаний на растяжение установлено, что при плазменно-электролитном цинковании происходит значительное улучшение пластических свойств металла, тогда как для горячего цинкования наблюдается снижение относительного удлинения по сравнению с состоянием до нанесения покрытия. Вследствие этого у потребителей ленты с покрытием, сформированным из расплава, часто возникают проблемы из-за обрывов в ходе эксплуатации, в частности, при использовании такой ленты для бронирования кабелей.

Испытания на адгезию покрытия к основе, проведённые по ГОСТ 14019-2003, показали хорошее сцепление с основой плазменно-электролитного и горячего покрытий.

Покрытие, полученное плазменно-электролитным способом, как и гальваническое покрытие, практически полностью состоит из цинка, но на границе основа-покрытие образуется железо-цинковая фаза (ξ-фаза), которой нет у гальванического покрытия. Горячее покрытие большей частью состоит из железо-цинковых фаз.

Металлоизделия с покрытием, полученным плазменно-электролитным способом, значительно превосходят по своим эксплуатационным свойствам изделия с покрытиями, полученными традиционными способами, что даёт им ощутимое конкурентное преимущество.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ ЭТАНОЛ-ФУРФУРОЛ-ПЕРХЛОРАТ ЛИТИЯ/Me, Me=Mo, W

Попова А.А.

Майкопский государственный технологический университет, Майкоп, Россия,
ang.popova@gmail.com

Для получения некоторых производных фурфурола используется метод электроокисления в связи с возможностью изменения механизма окисления, значительно уменьшения времени синтеза по сравнению с бестоковым окислением и получения важнейших соединений, для которых отсутствуют неэлектрохимические методы синтеза.

Поляризационные измерения в системе этанол–перхлорат лития/Me, Me=Mo, W показали, что электрохимические процессы в безводной спиртовой среде протекают аналогично водным средам, но со значительно меньшими скоростями. Анодные кривые имеют вид, характерный для пассивационных процессов, с переходом от Mo к W анодные токи несколько снижаются, катодные кривые сохраняют свою форму.

Температурно-кинетические измерения выявили существенное усиление диффузионной составляющей контроля при добавлении фурфурола в исследуемую систему, что вызывается, по-видимому, транспортными ограничениями как при подводе добавки из объема раствора, так и в твердой фазе.

При исследовании реакционной смеси прианодного пространства хроматографическими методами с колонками различной полярности обнаружено, что основным продуктом превращения фурфурола результате поляризации в этанольном растворе перхлората лития с помощью молибденового и вольфрамового электродов является 2-диэтоксиметилфуран, побочным продуктом превращения фурфурола в исследуемой системе при анодной поляризации является 5-метилфурфурол.

Влияние температуры на количество выделившегося продукта незначительно. При поляризации Mo при 20 ˚C получено 20 % продукта, а при 5-6 ˚C выход 2-диэтоксиметилфурана составил 21 %.

В ходе анодной реакции кислотность среды практически не меняется, пероксиды не образуются. Вода выявлена в реакционной смеси после поляризации в условиях E=1,00 В, τ_{ox}= 60-90 мин. В смесях, приготовленных из абсолютированных растворов, до поляризации хроматографическими методами вода не обнаруживается. Выделение воды при образовании в изучаемой системе ацеталя в результате перегруппировки в адсорбционном комплексе анодно поляризованного металла, диполя растворителя и фурфурола, обнаруживаемое хроматографически, приводит к торможению процесса электроокисления. При этом значительно меняется характер поляризационных кривых. Наблюдается значительное смещение кривых в область малых анодных токов и увеличение коэффициентов переноса, что с учетом смены контроля процесса характеризует высокую вероятность десорбции частиц с поверхности электрода в результате снижения активационного барьера. Увеличение анодного коэффициента переноса при переходе от Mo к W свидетельствует об участии металла в формировании координационной структуры на поверхности поляризованного электрода и влиянии природы металла на механизм электрохимического процесса в исследуемой системе.

Процесс электроокисления фурфурола из адсорбированного состояния является многостадийным. Согласно данным цикловольтамперометрии одноэлектронная стадия переноса заряда кинетически необратима. Скорость электроокисления показывает чувствительность к скорости сканирования потенциала и концентрации фурфурола. При этом в области потенциалов, отвечающих состоянию заряжения двойного электрического слоя, скорость процесса снижается с увеличением концентрации фурфурола, что вызвано, по-видимому, конкурирующей адсорбцией диполей растворителя, фурфурола и продуктов его окисления. Таким образом, анодное окисление в спиртовых средах перспективно для получения производных фурфурола.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В НЕВОДНЫХ И СМЕШАННЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

Попова А.А.

Майкопский государственный технологический университет, Майкоп, Россия,
ang.popova@gmail.com

Органические и смешанные среды все более внедряются в технологические процессы электрохимических производств, при этом сведения о механизме электрохимического поведения переходных металлов в присутствии ПАВ в неводных и смешанных средах весьма ограничены.

В настоящей работе исследовано влияние поверхностно-активных веществ ряда ароматических полиаминов с общей формулой СПЗ $C_6H_4NHCOHNC(CO_2R)_2$, где R = $-CH_3$ (добавка ***1***); $-C_2H_5$ (добавка ***2***) на электрохимическое поведение никеля и титана в водно-диметилформамидных растворах 0,1 М перхлората лития поляризационными и импедансным методами.

Частотный спектр импеданса (диаграмма Найквиста) для всех исследованных систем представляла собой две дуги, пересекающиеся в емкостной полуплоскости. Предложена эквивалентная схема, соответствующая экспериментальным данным с коэффициентом корреляции r=0,980-0,999 как в исследуемой среде без добавки, так и в присутствии ПАВ. Характеристики эквивалентной схемы приведены в таблице 1. Анализ полученных данных показывает, что добавление ПАВ увеличивает сопротивление переносу заряда в анодной реакции R_1, что соответствует данным потенциодинамических измерений, характеризующих торможение анодной реакции в присутствии ПАВ. Поскольку исследованные добавки вызывают снижение емкости двойного электрического слоя C_{dl} (табл. 1) вследствие адсорбционного взаимодействия молекул ПАВ с активными центрами на поверхности металла, увеличение длины углеводородного радикала, сопровождающееся усилением адсорбционных свойств ПАВ, приводит к увеличению R_1 при переходе от добавки ***1*** к добавке ***2***. Об этом же свидетельствует нечувствительность сопротивления R_2, не связанного с адсорбцией, к смене добавки.

Таблица 1.

Значения параметров эквивалентной электрохимической схемы в системе Me/H_2O+ДМФА+0,1 М $LiClO_4$+ПАВ (Me = Ni, Ti), $C_{ПАВ}=10^{-2}$ М.

Элементы эквивалентной схемы	Ni			Ti		
	без добавки	добавка ***1***	добавка ***2***	без добавки	добавка ***1***	добавка ***2***
R_1, Ом	85	280	310	314	420	516
R_2, Ом	1,70	1,83	1,85	1,90	1,98	2,00
R_D, кОм	2,53	4,18	4,50	3,13	4,64	6,42
R_s, Ом	0,90	1,30	1,36	0,83	1,28	1,36
R_a, Ом	0,60	2,30	4,20	0,82	3,10	4,90
C_a, мкФ	408	491	588	830	903	847
C_{dl}, мкФ	150	48	27	175	29	12

Сопротивление электролита R_s незначительно увеличивается при введении ПАВ как на Ni, так и на Ti. Этот факт, а также рост сопротивления массопереноса R_D характеризует наличие в системе транспортных ограничений как в жидкой, так и в твердой фазе. Процесс адсорбции исследуемых ПАВ носит сложный, многоступенчатый характер. Это подтверждается наличием в эквивалентной схеме элементов C_a и R_a, описывающих адсорбцию промежуточных частиц, окисление которых в адсорбционном комплексе на поверхности электрода может лимитировать анодный процесс.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА ГАЗОДИФФУЗИОННОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Рахимова А.К., Курбатов А.П.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан, ainura_302015@mail.ru

Реакция электровосстановления кислорода играет важную роль в токогенерирующих процессах низко- и среднетемпературных топливных элементах. Эта реакция при использовании платиновых катализаторов, протекает с большим перенапряжением. Широкое развитие и массовое внедрение топливных элементов требует значительного снижения расхода платины в катодных катализаторах. Высокая стоимость и дефицит платины, наиболее активного в настоящий момент катодного катализатора низкотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной вызывают во всем мире постоянный поиск и разработку неплатиновых катализаторов, достаточно активных и стабильных. К таким катализаторам можно отнести золото [1].

Наиболее активными в кислых растворах являются платиновые катализаторы, также устойчивы и активны катализаторы из пиролизованных органических комплексов, содержащих N_4-группы и золотосодержащие катализаторы. В щелочных растворах активны катализаторы из дисперсного серебра или катализаторы, содержащие оксиды кобальта и других металлов [2].

Для исследования процесса восстановления кислорода был изготовлен газодиффузионный электрод с золотосодержащим катализатором с двумя способами нанесения: 1) нанесение катализатора на готовую углеродную пластинку; 2) путем добавления катализатора в смесь для прессовании. Золото наносилось так же как и платина, методом восстановления солей. Предварительно золото растворили в 20 мл-ах царской водки. Полученный раствор $H[AuCl_4]$ восстанавливали раствором гидразин - гидрата.

В работе были определены физические и электрохимические свойства изготовленного электрода. На основании полученных поляризационных кривых можно сделать вывод, что восстановление кислорода протекает в диффузионном режиме и электрод с нанесением катализатора на готовую электродную пластинку эффективен для процесса восстановления кислорода. Восстановлению кислорода соответствуют две волны на поляризационных кривых, это свидетельствует об образовании перекиси водорода и воды. По результатам оптической микроскопии на поверхности электродов не было выявлено образования посторонних соединений, трещин, которые характеризуют срок службы электродов.

Также был оптимизирован состав композита газодиффузионного электрода. Для оптимизации состава композита газодиффузионного электрода были выбраны следующие соотношения углеродного материала и связующего: 1**)** 80% активированного угля, 20% полиэтилена, парафина и вакуумное масло.

Литература:

1. Фильштих В Топливные элементы. - М.: Мир, 1968. 419 с.
2. Багоцкий В.С, Осетрова Н.В, Скундин А.М. //Электрохимия. 2003.Т.39. № 9. С. 1027.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ–ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ

***Рогов К.А.*[1], *Десятов А.В.*[1], *Кубышкин А.П.*[1], *Новиков В.Т.*[2]**

[1]Общество с ограниченной ответственностью «Глобал СО», Химки, Россия,
kiruxa_crew@mail.ru
[2]Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Исследование систем углеродный материал–ионная жидкость необходимо для создания высокоэнергетических мощностных устройств – суперконденсаторов. Используемые в двойнослойных суперконденсаторах электролиты должны иметь максимально высокое напряжение разложения, широкую область потенциалов электрохимической стабильности (электрохимическое окно) и обладать устойчивостью в области температур от –25 до 70°С.

Методом вольтамперных измерений и циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата фирмы Solartron (марка 1287 Sl 1260) исследованы три ионные жидкости (ИЖ): 1-бутил-3-метилпирролидиния трифлимид ($BMPyrNTf_2$), 1-бутил-3-метилпирролидиния трифлат (BMPyrOTF), 1-бутил-3-метилпирролидиния дицианамид ($BMPyrN(CN)_2$). В качестве рабочих электродов использовали Pt проволоку и стеклоуглерод. Электродом сравнения служила Ag проволока, погруженная непосредственно в ионную жидкость. Зависимости тока от напряжения для исследуемых ионных жидкостей были получены при скорости развёртки потенциала 20 мВ/с. Исследовались ИЖ в состоянии поставки и после проведения дополнительной очистки.

По результатам вольтамперных измерений найдены значения электрохимического окна исследованных ИЖ до и после их очистки (таблица).

Влияние очистки ионной жидкости на её электрохимическое окно.

Ионная жидкость	Электрохимическое окно, В			
	Стеклоуглерод		Pt	
	до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
1-бутил-3-метилпирролидиния трифлат (BMPyrOTF)	2,95	3,25	3,22	3,55
1-бутил-3-метилпирролидиния трифлимид ($BMPyrNTf_2$)	2,54	3,45	3,1	3,95
1-бутил-3-метилпирролидиния дицианамид ($BMPyrN(CN)_2$)	2,3	3,15	2,6	3,4

Для исследования модельного суперконденсатора была выбрана ИЖ BMPyrOTF, а в качестве электрода – активированный уголь (АУ), отожженный в аргоне, в смеси графитом. В приготовленной на основе этих материалов пасте соотношение ИЖ и УМ составило 2,1:1:1. На основании циклических вольтамперных кривых вычислялась емкость согласно выражению $C = I/v$ (v – скорость развертки 10 мВ/с; I – измеряемый ток, мА). Величина удельной емкости электрода $C_{уд}$ составила 6,63 Ф/г массы электрода при напряжении на ячейке равном 2 В и токе 60 мА.

Удельная энергия модели по полученным данным $C_{уд}$ составляет ~ 13,26 Вт-ч/кг массы электрода. Рассчитана удельная мощность модельного образца, составившая 13,812 кВт/кг массы электрода.

Таким образом, для создания суперконденсаторов использование ИЖ в сочетании с АУ является весьма эффективным. По ряду показателей такие устройства многократно превышают обычные накопители энергии.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ Tl^+ НА ГРАНИ ЗОЛОТА (111)

Рогожников Н.А.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
rogna@mail.ru

Изучение начальной стадии формирования чужеродных металлических слоев, электрохимически наносимых на металлическую подложку, было выполнено на микроскопическом уровне на примере системы Tl^+/Au посредством квантово-химического моделирования взаимодействия единственного иона Tl^+ с ансамблем атомов золота, представленным в виде кластера из 18 атомов золота, плоская часть которого отображала поверхность электрода. Вычисления производились с помощью программного пакета GAMESS-US [1] на основе метода функционала плотности [2] с использованием гибридного B3LYP функционала [3]. Атомы металла описывались с использованием базисного набора LANL2DZ и соответствующего псевдопотенциала [4].

Исследовалось взаимодействие Tl^+ с незаряженной поверхностью золота при локализации адсорбированных ионов в точках поверхности hollow (fcc), hollow (hcp), bridge и on-top. Установлено, что энергия адсорбции ионов Tl^+ мало зависела от места их локализации на поверхности золота, уменьшаясь от -551 кДж/моль для hollow (fcc) до -543 кДж/моль для on-top. Ион Tl^+ адсорбировался в ад-ионной форме, сохраняя свой единичный заряд. Расстояние по нормали от поверхности до иона Tl^+ мало зависело от места их локализации, незначительно возрастая от 295 пм для обоих мест hollow до 299 пм для адсорбции on-top. Межатомное расстояние Tl-Au изменялось более заметно. Оно было наиболее значительно – 340 пм – при адсорбции Tl^+ в положениях hollow, уменьшалось до 320 пм для положения bridge, и было минимальным для локализации таллия on-top.

Молекулярно-орбитальный анализ показал, что основную роль в связывании таллия с золотом играют S-орбитали таллия и d-орбитали золота. Небольшую роль играют также S-орбитали золота.

Было также рассмотрено взаимодействие катиона Au^+ с кластером золота при адсорбции первого в положении hollow (fcc). Вычисленная энергия составляла -455 кДж/моль. Данный факт демонстрирует значительное сродство таллия к поверхности золота и объясняет явление осаждения монослоев таллия на золоте при потенциалах более положительных, чем осаждение объемной фазы.

Список литературы:

1. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
2. Koch W., Holthausen M. C. A Chemist’s Guide to Density Functional Theory. Weinheim: Wiley-VCH and John Wiley & Sons, 2001. 293 p.
3. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
4. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 1. P. 299.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ ЦИАНИДОВ СЕРЕБРА НА Ag(111)

Рогожников Н.А.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
rogna@mail.ru

Изучение механизма электроосаждения металлов из комплексных электролитов в качестве одного из моментов предполагает выяснение природы разряжающейся частицы. Для системы цианистый электролит серебрения/серебро этой частице приписывается состав $Ag(CN)_2^-$ до $Ag(CN)_3^{2-}$. Представляется целесообразным проанализировать взаимодействие цианистых комплексов с металлом методами квантовой химии.

Вычисления производились с помощью программного пакета GAMESS-US [1] с использованием гибридного B3LYP функционала [2]. Атомы серебра описывались с использованием базисного набора LANL2DZ и соответствующего псевдопотенциала [3]. Атомы углерода и азота описывались с помощью базисного набора 6-311+G(d, p) [4]. Поверхность электрода моделировалась кластером из 18 атомов серебра.

Было исследовано взаимодействие ионов $Ag(CN)_2^-$, $Ag(CN)_3^{2-}$ и $Ag(CN)_4^{3-}$ с поверхностью Ag(111) с учетом влияния растворителя по модели поляризуемого континуума C-PCM [5]. Установлено, что первые два комплекса адсорбируются параллельно поверхности электрода, последний - в виде несколько деформированного тетраэдра с основанием, обращенным к электроду. За исключением $Ag(CN)_2^-$, адсорбция комплексов сопровождается небольшим переносом заряда на электрод.

Сравнение адсорбируемости комплексов производилось посредством вычисления энергий реакций взаимного вытеснения с поверхности комплексных ионов:

$$Ag_{18}\text{-}[Ag(CN)_2]^- + [Ag(CN)_3]^{2-} \rightarrow Ag_{18}\text{-}[Ag(CN)_3]^{2-} + [Ag(CN)_2]^-, \quad \Delta E = 5 \text{ кДж/моль},$$

$$Ag_{18}\text{-}[Ag(CN)_3]^{2-} + [Ag(CN)_4]^{3-} \rightarrow Ag_{18}\text{-}[Ag(CN)_4]^{3-} + [Ag(CN)_3]^{2-}, \quad \Delta E = 49 \text{ кДж/моль},$$

$$Ag_{18}\text{-}[Ag(CN)_2]^- + [Ag(CN)_4]^{3-} \rightarrow Ag_{18}\text{-}[Ag(CN)_4]^{3-} + [Ag(CN)_2]^-, \quad \Delta E = 54 \text{ кДж/моль}.$$

Здесь энергетические эффекты реакций обозначены, как ΔE. Положительная энергия двух последних реакций около 50 кДж/моль указывает на меньшую склонность $Ag(CN)_4^{3-}$ к адсорбции. Небольшая энергия первой реакции указывает на сопоставимость адсорбции $[Ag(CN)_2]^-$ и $[Ag(CN)_3]^{2-}$. Последнее означает, что роль электроактивной частицы могут играть эти два комплекса и преобладание одного из них на поверхности определяется равновесиями в приэлектродном слое, которое зависит от свободных ионов CN^-.

Список литературы:

1. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
2. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5648.
3. Hay P.J., Wadt W.R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 1. P. 299.
4. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. P. 650.
5. Barone V., Cossi M., Tomasi J. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 8. P. 3210.

НЕРАВНОВЕСНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ. НАПРЯЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОРЕГУЛИРУЕМОГО ПОТЕНЦИАЛА (ЭРП) ИНДУКЦИИ И ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА.

Садаков Г. А.

Закрытое акционерное общество «Потенциал СК»
г. Апрелевка, Московская область, Россия, Potencial_SK@mail.ru

Использование энтропии в научной практике электрохимии - свершившееся событие. Решающий момент в истории развития неравновесной электрохимии наступил [1, 2]. Новая информация о параметрах ионного проводника вытекает после использования электродной энтропии в качестве переменной величины и получения кривой изменения магнитного потока ионного проводника в условиях электролиза (рис. 1) в координатах i (А/см^2) плотность тока - $\varphi e/T$ (Дж/К) электродная (анодная, катодная) энтропия.

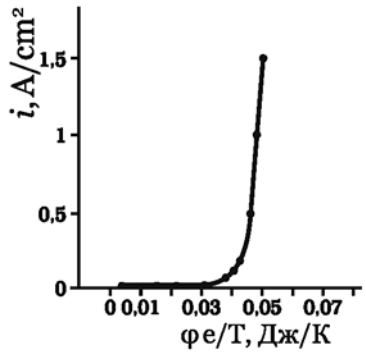


Рис. 1. Кривая изменения магнитного потока: при катодном восстановлении ионов($H_2O)H^+$ на платине Pt (плат.) в растворе 2н. H_2SO_4, t = 20˚C.

В электролизере под действием электрического поля анионы движутся к аноду, а катионы – к катоду, образуя ионные проводники с упорядоченным прерывистым движением. Энергия электрического поля при формировании проводников и движении ионов в них расходуется за счёт сторонних сил аккумулятора. Вокруг ионных проводников с изменяющимся движением ионов с частотой протекания элементарного акта возникает переменное магнитное индукционное поле с контурами на поверхности электродов. В цепи, содержащей источник питания, при её замыкании элементарным актом $K^+ + e \rightarrow K$, ток достигает своего значения не сразу, а при размыкании цепи $A^- \rightarrow A + e$ не может мгновенно исчезнуть, что является признаком самоиндукции.

На аноде (рис. 2) в рамках контура образуется менее положительное напряжение индукции и менее положительное вихревое электрическое поле продукты анодной реакции за счёт сторонних сил аккумулятора, возникающее только в переменном магнитном поле, при положительном потенциале электрода.

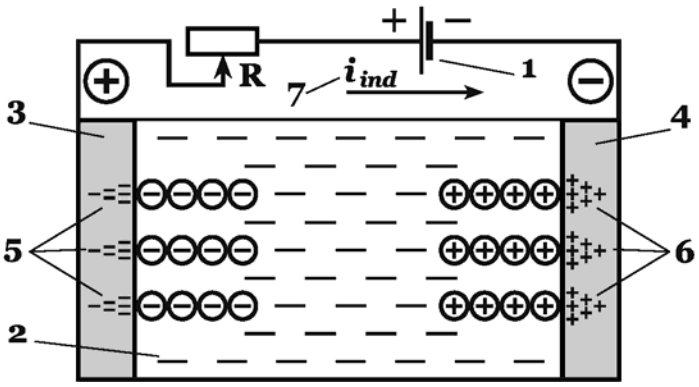


Рис. 2. Схема неоднородной цепи процесса электролиза. 1 - аккумулятор; 2 – электролит; 3 – анод; 4 – катод; 5 – схема: анодный ионный проводник, группа знаков (-) - схематическое представление области контура с отрицательным напряжением индукции и отрицательным вихревым электрическим полем; 6 – схема: катодный ионный проводник, группа знаков (+) – схематическое представление области контура положительным напряжением индукции и положительным вихревым электрическим полем; 7 – индукционный ток, сторонние силы аккумулятора, которые устанавливают ЭРП электрода в соответствие с равновесным состоянием.

В рамках контура на поверхности катода возникает менее отрицательное напряжение электрорегулируемого потенциала (ЭРП) индукции и менее отрицательное вихревое электрическое поле продукты катодной реакции за счёт сторонних сил, которое может образоваться только в переменном магнитном поле при отрицательном потенциале катода.

Экспериментальные характеристики электрохимических процессов: плотность индукционного тока i (А/см^2); напряжение цепи ионного проводника, равное по величине электродному потенциалу φ(В); магнитный поток на площадь контура ионного проводника $d\Phi = \varphi e/Ti$ (Вб; В·с); частота изменения тока $1/dt = \varphi/d\Phi$ (с$^{-1}$); радиус ионного проводника R, нм и количество ионных проводников на 1 см^2 площади электрода; - взаимосвязаны между собой законом электромагнитной индукции.

В условиях электролиза явление (закон) электромагнитной самоиндукции состоит в том, что в замкнутых контурах при изменении магнитного потока ионов в ионных проводниках, соединяющих анод и катод с электролитом, через поверхность ограниченную этими контурами, возникает (анодное на аноде, катодное на катоде) напряжение электрорегулируемого потенциала (ЭРП) индукции, величина которых пропорциональна изменяющемуся магнитному потоку на электродах $\varphi = -\frac{d\Phi}{dt}$ **или коэффициенту самоиндукции и изменению плотности тока на электродах** $\varphi = -L\frac{di}{dt}$

Радиус ионного проводника иона H_3O^+ рассчитываем по формуле $R = (\Phi/\mu_0 i\pi)^{1/2}$. Так при плотности тока 10^{-4} А/см^2, магнитный поток составляет $1{,}1 \cdot 10^{-5}$Вб., Вс.; частота изменения плотности тока или количество элементарных актов на площадь контура ионного проводника площадью $S = 6{,}15 \cdot 10^{-2}$ нм^2 – 300 Гц; радиус ионного проводника $R = 1{,}7 \cdot 10^3$ нм, количество ионных проводников n/см^2 = $1{,}1 \cdot 10^7$ шт./см^2. При плотности тока 1,5 А/см^2 соответственно $d\Phi = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ Вб., Вс.; частота - $4{,}4 \cdot 10^6$ Гц; $R = 0{,}4$ нм; n = $1{,}7 \cdot 10^{14}$ шт./см^2. С увеличением плотности тока параметры ионного проводника резко изменяются.

Длина ионного проводника, возможно, находится в пределах толщины диффузионного слоя ~ 0,1 мм.

Присутствие ионных проводников в электролите проявляется через волокнистую структуру гальванических и химически осаждённых осадков наблюдаемую на шлифах поперечного среза покрытий. Можно получить любую окисную или восстановленную форму выбранного для исследований вещества. Так известны окисные формы, полученные при электролизе железа Fe^{6+} , кобальта Co^{6-}, электролизом воды, получают тяжёлую воду.

1. Садаков Г. А. Необратимые электрохимические процессы. Термодинамика. Кинетика, - М.: Полиграф сервис, 192 с.
2. Садаков Г. А. Неравновесная электрохимия. Напряжение электрорегулируемого потенциала (ЭРП) индукции и образование продуктов электролиза. Интернет, «Неравновесная электрохимия», 2013 г.

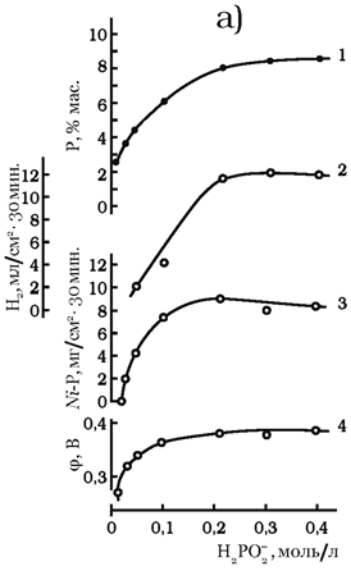
НЕРАВНОВЕСНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ. НАПРЯЖЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИ РЕГУЛИРУЕМОГО ПОТЕНЦИАЛА (КРП) ИНДУКЦИИ НА ИЗДЕЛИИ-ЭЛЕКТРОДЕ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

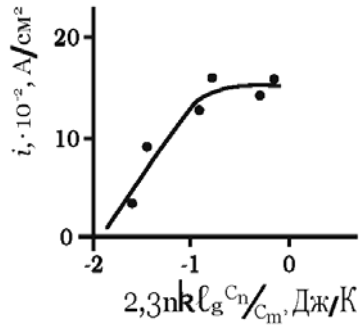
Садаков Г. А.

Закрытое акционерное общество «Потенциал СК»
г. Апрелевка, Московская область, Россия, Potencial_SK@mail.ru

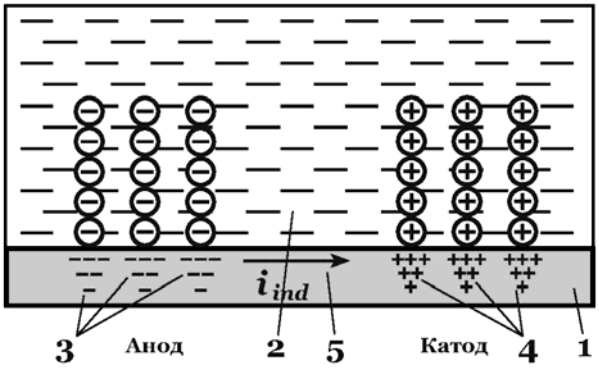
Экспериментальные результаты влияния концентрации восстановителя гипофосфита натрия (рис. 1) и концентрации окислителя хлористого никеля на содержание фосфора (1), восстановления водорода из воды (2), осаждение сплава *Ni – P* (3), величину потенциала изделия-электрода (4) представлены в работе [1].

В процессе химического никелирования, как и при электролизе, обнаруживается явление электромагнитной индукции – магнитный поток, но уже в координатах *i* (А/см^2) - плотность тока – 2,3*nklg* C_n/C_m кинетическая энтропия (рис. 2).Скорость химического никелирования непосредственно зависит от концентрации гипофосфита натрия.





Основываясь на результатах исследования механизма химического восстановления металлов гипофосфитом [2, 3], образование иона гидрида водорода H^- и последующее его окисление $H^- \rightarrow H+e$ «вырабатывает» электрическую энергию, индукционный ток, который перетекает в катодную область для восстановления ионов никеля, фосфора и водорода. Рис. 3. Электрохимическая схема процесса химического никелирования (модель короткозамкнутого гальванического элемента). 1. Изделие-электрод из материала с электронной проводимостью; 2. электролит; 3. схема: анодный ионный проводник, группа знаков (-) схематическое представление области контура с отрицательным напряжением индукции, отрицательным вихревым электрическим полем, атомами водорода и освободившимися от них электронами; 4. схема: катодный ионный проводник, группа знаков (+) – схематическое представление области контура на электроде с менее отрицательным напряжением индукции и менее отрицательным вихревым электрическим полем, атомами никеля, фосфора и образующемся *Ni – P* покрытием; 5. индукционный ток, с помощью которого электроны перетекают от восстановителя к окислителю. В рамках контура проводника из гидрид H^- возникает отрицательное напряжение кинетически регулируемого потенциала (КРП) индукции и отрицательное вихревое электрическое поле с адсорбированными атомами водорода.



На поверхности катодного контура создаётся менее отрицательное напряжение кинетически регулируемого потенциала (КРП) индукции и менее отрицательное вихревое электрическое поле, которые могут образоваться только в переменном магнитном

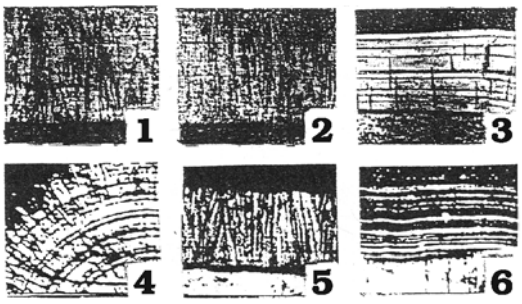
поле при отрицательном потенциале катода. В катодном контуре одновременно образуются атомы никеля, никелевое покрытие.

В условиях химического никелирования явление (закон) электромагнитной индукции состоит в том, что в замкнутых контурах при изменении магнитного потока ионов в ионных проводниках, соединяющих анод и катод с электролитом через поверхность, ограниченную этими контурами, возникает (анодное на аноде, катодное на катоде) напряжение кинетического регулируемого потенциала (КРП) индукции, величина которых пропорциональна скорости изменения магнитного потока на электродах $\varphi = -\frac{d\Phi}{dt}$ **или коэффициенту самоиндукции и скорости изменения плотности индукционного тока на электродах** $\varphi = -L\frac{di}{dt}$**.**

По экспериментально найденной величине магнитного потока *Ф* с контуром равным площади поперечного сечения иона гидрида H^- рассчитаем радиус реального проводника и контура $R = (\Phi/\mu_0 i\pi)^{1/2}$.

При низких концентрациях гипофосфита натрия от 0,001 до 0,1 моль/л ток возрастает ~ в 3 раза от $3{,}7 \cdot 10^3$ до $13{,}3 \cdot 10^{-3}$ А/см^2, радиус ионного проводника уменьшается в 7 раз от 140 до 6 нм. При дальнейшем росте концентрации $H_2PO_2^-$ индукционный ток практически не меняется и составляет $(14 - 16) \cdot 10^{-3}$ А/см^2. При концентрации гипофосфита натрия 0,4 моль/л радиус иона составляет 6-8 нм. Частота изменения плотности индукционного тока, количество элементарных актов на площади контура ионного проводника зависит от концентрации гипофосфита натрия. Вместе с радиусом ионного проводника изменяется и их количество на 1 см^2 площади изделия-элетрода.

Длина проводника, возможно, находится в пределах толщины диффузионного слоя ~ 0,1 мм.



Присутствие ионных проводников в электролите на практике проявляется, как следствие, через волокнистую структуру (рис. 4) химически осаждённых (4, 5) и гальванических осадков (1, 2), кристаллиты которых вытянуты в длину по одной из своих кристаллографических осей, расположенных перпендикулярно плоскости электрода [2, 3].

В заключение следует отметить, что химические осаждения металлов гипофосфитом, пример, короткозамкнутого гальванического элемента.

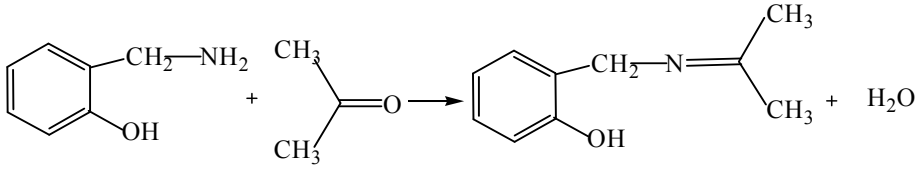
1. Садаков Г. А. Необратимые электрохимические процессы. Термодинамика. Кинетика. − М.: Полиграф сервис, 2009. 192 с.
2. Горбунова К. М., Никикфорова А. А., Садаков Г. А. и др. Физико-химические основы химического кобальтирования. – М.: Наука, 1974, 220 с.
3. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы химического никелирования. – М.: АН СССР, 1960, 208 с.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ о-ОКСИБЕНЗИЛАМИНА И о-ОКСИБЕНЗАЛЬДОКСИМА ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Саитова Н. Г.*, *Новиков В. Т.*, *Ярославцева Ю. Н.

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

С целью выбора условий синтеза о-оксибензиламина (амина) восстановлением о-оксибензальдоксима (оксима), разработан метод косвенного полярографического определения основания Шиффа, образующегося при взаимодействии амина и ацетона:



Изучена природа предельного тока восстановления продукта конденсации амина с ацетоном в фоновом раствор $Na_2B_4O_7$ с 50 % ацетона. Основание Шиффа дает хорошо выраженные волны с $E_{1/2} = -1{,}72$ В.

Зависимость $I_{пр}$ волны восстановления основания Шиффа прямо пропорциональна концентрации амина для обоих исследованных растворов в диапазоне концентраций $4 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Исследование влияния температуры на $I_{пр}$ показало, что при t = 20-25 °С температурный коэффициент равен 1,7-2,1 % на градус. Уменьшение значения температурного коэффициента с ростом температуры, видимо, связано с десорбцией восстанавливающихся частиц с поверхности электрода. Таким образом, несмотря на прямо пропорциональную зависимость $I_{пр}$ от концентрации амина и периода капания р.к.э. $t^{1/6}$, диффузионная природа тока восстановления основания Шиффа осложнена адсорбцией исходного соединения.

Для выявления влияния оксима на высоту полярографической волны продукта конденсации амина с ацетоном, исследовали искусственные смеси амина и оксима (таблица). Выбор исходного раствора амина $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л был обусловлен его содержанием в реакционной массе после электролиза с учетом разбавления отбираемой для анализа пробы в 50 раз. Выбор концентраций исходных растворов оксима $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л проводили исходя из возможного остаточного содержания оксима в реакционной массе в процессе его восстановления от 50 % до1 % от загружаемого в электролизер (0,5 моль/л) также с учетом разбавления отбираемой пробы.

Таблица.

Результаты расчета погрешности измерений.

$c_{амина}$, моль/л	$c_{оксима}$, моль/л	$I_{пр}$, мкА	$I_{пр.ср}$, мкА	Дисперсия S, %	Отн. погрешность δ, %
$4{,}00 \cdot 10^{-4}$	0	0,0523	0,0552	0,441	1,27
$3{,}85 \cdot 10^{-4}$	$3{,}85 \cdot 10^{-5}$	0,0541	0,0529	0,485	3,6
$3{,}70 \cdot 10^{-4}$	$7{,}40 \cdot 10^{-4}$	0,0554	0,0508	0,614	9,06
$3{,}45 \cdot 10^{-4}$	$1{,}38 \cdot 10^{-4}$	0,0558	0,0471	1,04	17,62

По табличным значениям видно, что полярографическому определению амина мешает оксим, с его остаточным содержанием в реакционной массе 10-50%.

Таким образом, для количественного определения салициламина в реакционной среде необходимо проводить электролиз оксима с его восстановлением до остаточного содержания не более 10% от исходной концентрации.

ФОРМИРОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 40Х В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАБОТКИ В ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ПЛАЗМЕ

Скаков М.К.[1] , Сапатаев Е.Е.[2]

[1]РГП «Национальный ядерный центр Республики Казахстан»,
Курчатов, Республика Казахстан, skakov@nnc.kz
[2]Восточно-Казахстанский государственный технический университет имени Д. Серикбаева,
Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, yerzhan88@yandex.ru

Известно, что в процессе обработки в электролитной плазме происходят значительные изменения структурно-фазовых состояний и свойств поверхностных слоев материала за счет активного воздействия ионов электролита низкотемпературной плазмы [1]. Поэтому изучение влияния режимов обработки (температура насыщения, состав электролита) в электролитной плазме на структурно-фазовые состояния и физико-механические свойства поверхности стальных изделий представляет большой научный и практический интерес с точки зрения ресурсосберегательности и интенсификации процессов поверхностного модифицирования материалов. Процесс диффузионного насыщения ионами азота и/или углерода поверхности образцов стали 40Х выполняли на автоматизированной опытно-лабораторной установке электролитно-плазменной обработки материалов в катодном режиме. Для поддержки требуемой температуры насыщения образец-катод быстро нагревали при высоких напряжениях (300-320 В) до требуемой температуры, выдержку температуры насыщения осуществляли при напряжениях (150-200 В) в течение 7 минут и образцы быстро охлаждали в потоке электролита. Эксперименты по обработке низколегированной стали показали, что оптимальным составом основы электролита для стабильного горения плазмы является водный раствор 10-15% карбоната натрия [2]. Исходя из этого, дальнейшие исследования проводили на водном растворе 10-15% карбоната натрия с добавлением азото- и углеродосодержащих компонентов в виде химических нетоксичных соединений, таких как карбамид и глицерин при разных температурах насыщения. Для изучения поверхностных слоев обработанных образцов стали 40Х применяли следующие современные методы исследования: микроструктурный анализ, качественный и количественный рентгеноструктурный анализ и трибологические испытания на трение и износ. На основе полученных результатов исследования можно сделать следующие выводы:

- показано, что повышение температуры процесса насыщения при обработке приводит к увеличению толщины модифицированного слоя;
- установлено, что в поверхностных слоях обработанных образцов присутствуют частицы фазы феррита, мартенсита, азотистого аустенита и нитрида железа.
- установлено, что скорость изнашивания образцов стали 40Х после обработки в электролитной плазме снижается по сравнению с исходным состоянием. Такое улучшение износостойкости объясняется формированием нитридного слоя на поверхности обработанных образцов.

Литература:

1. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов, в 2-х томах. Том 1, Москва: Техносфера, 2011. - 464 с.
2. Скаков М.К., Сапатаев Е.Е. // Мат. 15-й Межд. НПК «Технология упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теории я и практика» 2013. Санкт-Петербург. С. 251.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ЛАНТАНОМ

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. Ce и La, находят все большее применение в производстве люминофоров, полупроводниковых материалов, а также катализаторов. С целью получения новых фотокаталитических материалов разработано [1-4] модифицирование CeO_2 оксидом лантана в процессе совместного гидролиза их технологических растворов в мембранном электролизере с рекуперацией кислоты:

$$Ce(NO_3)_3 + La(NO_3)_3 + 7H_2O \pm 6e \rightarrow 1.5O_2\uparrow + 6HNO_3 + CeO_2\downarrow + La(OH)_3\downarrow + 2.5H_2\uparrow$$

анод анолит католит катод

Полученные продукты охарактеризованы методами РФА, ИКС, БЭТ, термического анализа и электронной микроскопии. Фотокаталитическая активность (ФКА) образцов протестирована в реакции деградации ферроина при облучении полным и фильтрованным светом.

Установлено, что конечными продуктами электрогидролиза являются наноразмерные (6-80 нм) кристаллические порошки моногидрата диоксида церия $CeO_2 \cdot H_2O$ кубической структуры и полугидрата гидроксида лантана $La(OH)_3 \cdot 0.5H_2O$ гексагональной сингонии. В то же время возможно получение основных солей лантана $La(OH)_2NO_3$ или $La(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$. Варьирование параметров электролиза и термообработки осадков, обеспечивает получение продуктов фиксированного состава и дисперсности, некоторые из которых обнаруживают спектральную сенсибилизацию. Так, дегидратированные Ce-La образцы, в отличие от P25 Degussa, фотоактивны и в области видимого света, граничащей с ближним ИК-спектром (табл.).

Таблица.

ФКА (E, %) Ce-La продуктов электрогидролиза в реакции деградации ферроина при облучении полным и фильтрованным светом в зависимости от мольного соотношения Ce и La, термообработки, фазового состава и дисперсности.

Образец	**t,°C**	**Фазовый состав по данным РФА**	**d, нм**	**E, %**	
				Весь спектр	**λ ≥670 нм**
P25	-	85% анатаз, 15% рутил	29	54	0
Ce	80	$CeO_2 \cdot H_2O$	14	16	0
	500	CeO_2	24	59	53
	600	CeO_2	30	69	61
	800	CeO_2	23	55	50
3Ce-1La	400	ам, CeO_2	16	2	0
	600	CeO_2, $La(OH)_3$	12	37	8.5
1Ce-1La	20	$CeO_2 \cdot H_2O$, $La(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$	15	1	0
	400	CeO_2, $La(OH)_3$	20	6	0
	600	CeO_2, $La(OH)_3$	23	67	55
	700	CeO_2, $La(OH)_3$	44	78	65
1Ce-3La	80	CeO_2, $La(OH)_2NO_3$	46	3	0
	400	CeO_2, LaOOH,	24	0	0
	500	CeO_2, LaOOH,	25	31	27
	600	CeO_2, LaOOH,	26	79	64
	800	CeO_2, LaOOH, La_2O_3	55	65	58
La	80	$La(OH)_3$	40	6	0
	600	LaOOH, La_2O_3	29	77	73
	800	La_2O_3	74	69	65

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ 1937.2012.3.

ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЦЕРИЯ

Седнева Т.А.

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

В технологии извлечения церия из смеси РЗЭ наиболее перспективным является способ его предварительного электрохимического окисления с последующим отделением церия(IV) осадительными или экстракционными методами. Кроме сравнительной простоты разделения, основанной на значительном отличии химических свойств церия(IV) от трехвалентных РЗЭ, преимущества электрохимического способа заключаются в отсутствии реагентов, непрерывности процесса и пр.

Разделение электродных зон электролизера ионоселективными мембранами открывает принципиальную возможность осуществления в разделенных электролитах окисления и восстановления церия с одновременным экстракционным отделением его от других редкоземельных элементов в одном аппарате по схеме:

$$+ An,\ Ce(NO_3)_3,\ ТБФ \ \|МА\text{-}41\| \ Ce(NO_3)_4 \cdot qТБФ,\ H_2O,\ HNO_3,\ Kt -$$

Процесс осуществляли в проточном электролизере фильтр-прессного типа с циркуляцией экстрагента между анодной и катодной камерами с интенсивностью протекания потока электролита Re=500 при плотности тока 5 А/дм^2. Анодом служила платиновая, а катодом – стальная пластина, азотнокислые растворы РЗЭ содержали 94 г/л нитрата церия(III) в пересчете на CeO_2 и 30 г/л HNO_3. В качестве экстрагента использовали 100% ТБФ. Соотношение фаз О:В в анолите обеспечивало непрерывное поглощение катионов Ce(IV) органической фазой, насыщенный экстракт после отстойной камеры присоединялся к католиту.

Полученные азотнокислые растворы церия по содержанию основного вещества соответствуют реактиву $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ квалификации «ч» и «чда» (таблица).

Таблица.

Характеристика исходного раствора РЗЭ и Ce-содержащих реэкстрактов после электролиза в сравнении с чистотой реактива $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ «чда».

Компоненты	Содержание, %			
	Исходный	Реэкстракт 1	Реэкстракт 2	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ «чда»
РЗО	100	-	-	-
CeO_2	53,7	99,86	99,90	99,9
РЗО (La, Pr, Nd)	46,4	0,02	0,009	(0,1)
La_2O_3		0,03	0,013	0,2
TiO_2		0,002	0,001	0,2
CaO	0,50	0,07	0,05	0,1
Fe_2O_3	0,65	0,010	0,010	0,1
Na_2O	0,148	0,005	0,004	0,1
Ni	0,001	0,0006	0,0006	0,1
Co	0,0003	0,0003	0,0003	-
Cu	0,025	0,0004	0,0004	-
MnO	0,003	0,0006	0,0006	-

Показана возможность окисления и селективного извлечения церия в экстракт в анодной камере мембранного электролизера с последующим его восстановлением в катодной камере и реэкстракцией в водную фазу католита. Определены основные параметры процессов. Способ практически безреагентный, поскольку используемые кислота HNO_3 и экстрагент ТБФ находятся в обороте.

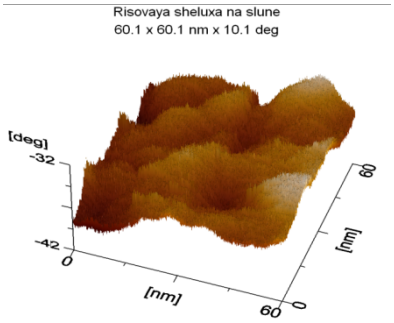
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ 1937.2012.3.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМОРФНОГО SiO_2, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ Cu^{+2}

Серикбаев Б.А.*, *Камысбаев Д.Х.*, *Акшураева И.М.*, *Бегдаиров С.С.*, *Есбекова С.

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан, e-mail: serikbayev_46@mail.ru

Синтез и исследование свойств различных наноматериалов являются актуальной проблемой благодаря их широкому спектру применения на практике, а также необходимости разработки теоретических основ процессов. Применение рисовой шелухи в качестве носителей микро - и нанодисперсных частиц металлов обусловлено стабилизирующим действием данных материалов [1, 2].



На рисунке представлено АСМ - изображение поверхности аморфного силиката (АСР), полученного термическим (500^0C) восстановительным разложением рисовой шелухи в среде Ar. Установлена пористая структура SiO_2 и оценены их размеры. Предполагается, что размеры частиц, которые могут осаждаться при модифицировании в матрице будут соизмеримы с размерами её пор (глубина 30 - 40 нм, диаметр 100 -120 нм). Изготовлен композитный электрод на основе рисовой шелухи (ЭРШ), путем модифицирования его ионами Cu^{+2}. Методами ИК-спектроскопии, АСМ-микроскопии и РФА анализами исследована структура, состав модифицированных форм композита из рисовой шелухи и оценены размеры частиц (20-40нм). Циклической вольтамперометрией найдены электрохимические и элекатрокаталитические закономерности свойственные новым (ЭРШ), модифицированным ионами Cu^{+2}.

Основные данные ЦВА интерпретировались методом сравнения результатов электрохимических данных, полученных на не модифицированном с результатом вольтамперометрии композитов с модификаторами (Ag, Cu).

В качестве фонового электролита служила 0,5 моль/л сульфат натрия (при pH 3; 4; 6,2; 8; 9). Затем электрод ополаскивали дистиллированной водой и переносили в измерительную ячейку с фоновым электролитом с определяемым веществом.

Вольтамперограммы снимали в широкой области изменения потенциалов от -1,5 В до +1,7 В, при катодной и анодной развертке, для установления механизма катодных и анодных процессов, в условиях вольтамперометрии с циклической разверткой потенциала при 25°С, и скорости развертки потенциала 5-50 мВ/с.

Было установлено, что металлсодержащие наночастицы (МСН) внутри матрицы композита из рисовой шелухи сохраняют высокую электрохимическую активность. Установлена высокая каталитическая активность и селективность Cu и Ag, содержащие наночастицы внутри композиционного материала из рисовой шелухи и на поверхности в реакциях анодного окисления фенола.

Установлено, что константа скорости окисления и восстановления металл- и металлооксидсодержащих частиц, стабилизированных на поверхности композиционного материала из рисовой шелухи , на 2-3 порядка превышает значения константы скорости, на массивных материалах. В работе приведены результаты электрохимических исследований (ЭРШ).

1. Аникеева А.И., Зарубинский Г.М., Данилов С.Н. // Успехи химии. 1976. Т. 45. №1. С. 106.
2. Соцкая Н.В., Долгих О.В., Кашкаров В.М., Леньшин А.С., Котлярова Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 5. С. 643.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ШУНГИТА

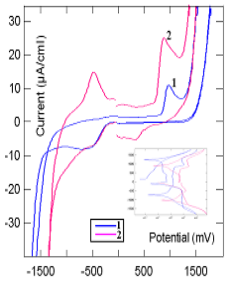
Серикбаев Б.А.*, *Камысбаев Д.Х.*, *Кудреева Л.К.*, *Есбекова С.

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан, e-mail: serikbayev_46@mail.ru

Для прикладных приложений важно создание электрокатализаторов с приемлемой удельной поверхностью и низким содержанием дорогостоящих компонентов, что достигается нанесением металлов переменной валентностью на дисперсные носители, среди которых особое место занимают углеродсодержащие неорганические минералы, например шунгит. Перспектива использования углеродных матриц в качестве носителей микро - и нанодисперсных частиц металлов обусловлена стабилизирующим действием данных материалов [1, 2].

В работе развит новый подход к синтезу каталитических систем на основе природного шунгита и его модифицированных форм.

Методом пропитки из карбоксилатов Fe, Co, и Ni получены образцы модифицированного Коксуйского шунгита, которые переводились в их восстановленные формы. Мессбауэровской спектроскопией шунгита установлено наличие дисперсных частиц железа (Fe^{3+}, Fe^{2+}) в разных количествах, а в соответствующих образцах в решетку железа может внедряться атомы Co и Ni.



На рисунке приведены сравнительные результаты ЦВА, снятых на фоне 0,5М Na_2SO_4 шунгит – графитового композита в соотношении (1:3) (УПЭ) исходного шунгита (кривая 1) и модифицированного биметаллами (Fe- 5%, Co-5%) шунгитового композита (кривая 2). Анодная ветвь характеризуется двумя волнами окисления в области потенциалов 1000 и 1600 мВ. Первая волна (1000 мВ) связана с окислением железа (II), а волну при Е=1600 мВ можно отнести к каталитическому выделению кислорода. При положительных потенциалах образуются частицы оксидов и гидрооксидов железа, которые способны катализировать процесс выделения кислорода. На обратном ходе ЦВА имеет место электровосстановление ионов Fe^{+2}, Fe^{+3} и ионов кобальта, которые в незначительных количествах содержатся исходном шунгите. Окисленные формы железа при катодных потенциалах -500 мВ восстанавливаясь способны катализировать процесс выделения водорода (~1000 мВ), что подтверждается значительной деполяризацией выделения водорода, по сравнению с чистым графитом.

На таких системах, где имеются восстановленные формы металлов при потенциалах от начала анодного процесса и до выделения кислорода образуются монослои хемосорбированных радикалов $OH^{\bullet}$ и $O^{\bullet}$. Фазовые оксиды на этих металлах образуются и при высоких анодных потенциалах совместно с выделением кислорода. Экспериментальные данные показали наличие активных форм кобальта и железа, которые усиливает электрокаталитический эффект выделения, как кислорода, так и водорода, в соответствующих областях потенциалов.

Проведен комплекс электрохимических исследований модифицированных образцов шунгита. На основе экспериментальных данных установлено, что новые композиционные материалы имеют электрохимический активные частицы, которые устойчивы в слабокислых, нейтральных и щелочных сульфатных электролитах.

1. Тарасевич М.Р.Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984.- 253с.
2. Rivas G.A., Rubianes M.D., Pedano M.L. // International Society of Electrochemistry – 55th Annual Meeting. Thessaloniki. 2004. abstracts.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ГРАФИТА В ПОДВОДНОМ ТОРЦЕВОМ РАЗРЯДЕ

***Силкин С. В.*[1], *Парфенюк В. И.*[2]**

[1]Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д. К. Беляева, Иваново, Россия, SSV-bunker@rambler.ru
[2]Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

В настоящее время большой научный и практический интерес вызывает низкотемпературная плазма, находящаяся в контакте с жидкостью [1]. Одной из перспективных возможностей ее практического использования является получение наноструктурированных материалов, в частности наночастиц углерода [2]. В данной работе получение высокодисперсных углеродных частиц осуществлялось в подводном торцевом разряде. Подводный торцевой разряд зажигали на постоянном токе, не превышающим 100 мА, в водном растворе сульфата натрия с концентрацией 10^{-3}М, служивший катодом. В качестве анода использовался графитовый стержень диаметром 5-6мм. Под действие торцевого разряда происходило диспергирование графитового электрода, при этом наблюдалось образование осадка из грубодисперсных частиц [3] и ультрадисперсных частиц, находящихся в растворе во взвешенном состоянии.

Распределение диспергированных частиц, находящихся в осадке, по размерам, изученное с помощью лазерного анализатора частиц «Frisch particle sizer analysette 22» в диапазоне 0,3мкм-300мкм показало, что при увеличении тока разряда размеры диспергируемых частиц уменьшаются, причем вся кривая распределения смещается влево. Размер этих частиц лежит в диапазоне от 0.3 до 275 мкм.

Анализ ультрадисперсных частиц, находящихся в электролите во взвешенном состоянии, проведенный с помощью лазерного анализатора характеристик наночастиц “Malvern zetasizer nano ZS” показал, что независимо от тока разряда в изученном интервале токов (45-100мА) размеры частиц находятся в диапазоне 40-180 нм при среднем размере 87 нм. Ультрадисперсные частицы обладают отрицательным зарядом (ζ =-42мВ).

Рентгенофазный анализ диспергированных частиц и исходного материала электрода показал существенное структурное отличие диспергированных частиц от кристаллической структуры графитового электрода. Исходный материал электрода представляет собой углерод в гексагональной форме. Анализ дифрактограмм диспергированных частиц позволяет считать, что в результате диспергирования графитового электрода с гексагональной решеткой образуются частицы ромбической сингонии, причем аморфной фазы не наблюдается. Такой структурой обладают как ультрадисперсные частицы, находящиеся в объемной фазе во взвешенном состоянии, так и более крупные частицы, выпавшие в осадок. Результаты идентификации дифракционных данных дают хорошее согласие с данными о структуре графита ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки C16: a = 4.05, b = 4.885, c = 6.495, $\alpha=\beta=\gamma=90$ для диспергированных частиц, и данными о структуре гексагонального графита с параметрами элементарной ячейки: a=b=2.46, c= 6.708, $\alpha=\beta=90$, $\gamma=120$.

1. Bruggeman P. Leys C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 053001.
2. Анпилов А. М., БархударовЭ. М., Коссый И. А., Мисакян М.А. // Тезисы доклада XL Международной звенигородской конференции по физике плазмы и УТС. 2013. С. 278.
3. Силкин С. В. // Изв. ВУЗов. Химия и химич. технол. 2013. Т. 56. № 1. С 59.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ W, Mo, V, Ce - СОДЕРЖАЩИХ МИКРОДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

Смирнова А.Ю., ***Штефан В.В.***

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина
smirnova_aleksan@inbox.ru

Для современной техники и химических технологий актуален направленный синтез тонких пленок заданного состава и кристаллической структуры на поверхности металлов и сплавов. Одной из сфер применения тонких пленок на металлах является область катализа, для которой первостепенной является задача сокращения расхода традиционно используемой платины. Перспективным с точки зрения улучшения свойств, а также получения функциональных материалов с заданными свойствами является введение в их состав дополнительных химических элементов. В связи с этим разработка каталитических систем, включающих оксиды W, Mo, V, Ce представляется перспективной, т.к. известно, что V, W и Mo-содержащие оксидные слои проявляют каталитическую активность [1]. Например, добавление церия стабилизирует катализатор, предотвращают разрушение при нагревании и существенно повышают его активность и адсорбционные свойства, обеспечивают высокую степень разложения токсичных веществ. Примечательной способностью цериевых катализаторов является эффект синергизма, благодаря чему, они по активности могут конкурировать с платиновыми, а также обладают исключительной селективностью, ядо- и термоустойчивостью [2].

Микродуговое оксидирование (МДО) является одним из современных и широко используемых способов синтеза оксидных покрытий на металлах, который позволяет формировать многофункциональные покрытия, с уникальными свойствами: высокой твердостью, коррозийной стойкостью, износоустойчивостью, каталитической активностью и т.д. Эта технология обеспечивает получение покрытий, которые содержат как оксиды обрабатываемого металла, так и элементы соединений компонентов электролита [3].

В работе изучена кинетика процесса микродугового оксидирования в растворах, содержащих соединения ванадия, вольфрама, молибдена и церия и их влияние на фазовый и элементный состав оксидных МДО покрытий на титане. Фазовый состав является одним из факторов, определяющих каталитическую активность получаемых оксидных покрытий. Данные сканирующей электронной микроскопии подтвердили наличие частиц W, Mo, V, Ce в составе оксидных пленок. Полученные оксидные пленки имеют развитую поверхность и пористую структуру, а также повышенную микротвердость (для покрытий содержащих W – 250-300 кг/мм^2, Ce – 600-800 кг/мм^2). Такие значения, по-видимому, обусловлены наличием оксида титана в рутильной, анатазной и аморфной модификациях. Исследована каталитическая активность полученных покрытий в реакциях конверсии CO и беспламенного окисления бензола. Показана перспективность применения предложенного метода формирования покрытий в области создания новых каталитических материалов.

1. Пат. №2024296 РФ МПК B01J23/88, C07C57/04. опубл. 15.12.1994
2. Цегельник Э.// Ж. «Атомная стратегия». 2006. № 21. С.19.
3. Черненко В.И., Снежко Л.А, Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом – Л.: Химия, 1991. – 128 с.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛАТОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ДАЛЬНЕЙШИМ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИХ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ОКСИДОВ NB_2O_5 И TA_2O_5

Смирнова К.А., Дробот Д.В., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Чернышова О.В.

Московский университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия,
smirnova_xenia@mail.ru

Использование алкоголятов ниобия и тантала – перспективное направление разработки метода получения порошков высших оксидов ниобия и тантала с требуемыми дисперсностью и фазовой чистотой. При разложении индивидуальных и гетерометаллических оксоалкоксопроизводных на воздухе или в инертной атмосфере образуются индивидуальные оксиды, их твердые растворы, сложные оксиды в виде высокодисперсных порошков. В настоящее время алкоксиды металлов применяют в технологии для получения широкого круга материалов. Другое направление использования предложенных прекурсоров – их внедрение в инертную матрицу. Этим методом получены каталитические нанокомпозитные материалы, в которых размер наночастиц продуктов разложения оксоалкоксосоединений ограничен размерами пор цеолита, а состав задан свойствами исходных соединений [1].

Электрохимический синтез позволяет получать алкоксиды в минимальное количество стадий и достаточной степени чистоты, по сравнению с другими методами синтеза. Получение алкоксидов металлов путем анодного растворения масштабируется до полупромышленных и промышленных объемов, а позволяет рассматривать этот процесс и с коммерческой точки зрения.

Методом электрохимического синтеза получены и охарактеризованы метилаты ниобия и тантала общей формулой $M_2(OMe)_{10}$ (M= Nb, Ta). Установлено, что использование этих соединений в качестве прекурсоров позволяет получать при 700°C порошки T-Ta_2O_5 и порошки H(α)-Nb_2O_5 при 600° C размером 1-2 мкм. Предположен и реализован вариант золь-гель технологии получения порошков оксидов ниобия и тантала (V), состоящий в том что алкоксид гидролизуется в органических растворителях.

При смешении растворов алкоксидов ниобия и тантала образуются соединения, содержащие два различных металла. Их молекулярная формула $(Nb_xTa_{1-x})_2(OMe)_{10}$. Смешением нужного количества алкоксидов можно добиться соотношения металлов 1:1 в получаемых материалах. Данные алкоксиды также могут быть использованы в качестве предшественников для синтеза ниобато-танталатов редкоземельных элементов.

1. Nataliya Ya. Turova. Evgeniya P. Turevskaya. Vadim G. Kessler. Maria I. Yanovskaya L.Ya.Karpov. Metal Alkoxides. Chemistry Handbook. Kluwer Academic Publishers, 2001 P. 562.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-03-00328а.

ФОРМИРОВАНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ ИЗ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

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

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
rota2@yandex.ru

В настоящее время хромирование является один из самых распространенных и востребованных процессов в гальванотехнике. Вместе с тем известно, что традиционное хромирование на основе шестивалентного хрома из-за высокой токсичности и канцерогенных свойств относится к экологически опасному гальваническому производству 1-го класса. Замена опасных стандартных электролитов хромирования на безопасные на основе трехвалентного хрома является одной из приоритетных задач современной гальванотехники.

С целью сокращения вредного влияния шестивалентного хрома ведутся разработки водных электролитов на основе трехвалентного хрома. Однако они имеют весьма ограниченное практическое применение. Электролиты недостаточно стабильны и не позволяют получать покрытия большой толщины. Проведение процесса хромирования из ионной жидкости может обеспечить преодоление этих проблем.

В работе для электроосаждения хромовых покрытий нами использовалась ионная жидкость на основе холин хлорида и хлорида хрома. Данная ионная жидкость может легко эксплуатироваться в условиях окружающей среды.

Были проведены поляризационные исследования электроосаждения хрома из ионной жидкости на различные подложки (платина, хром, медь, никель, нержавеющая сталь и сталь ст-3). Было установлено, что поляризационные кривые на стали ст-3, нержавеющей стали и никеле имеют максимум при потенциале минус 0.6 - 0.8 В (отн. Ag/AgCl), после которого имеется локальный минимум в области потенциалов 0.8-1 В (отн. Ag/AgCl). При этом повышение температуры приводит к увеличению плотности тока в максимуме, при этом минимум становится мене заметным, что говорит об уменьшении диффузионных ограничений. При дальнейшем повышении потенциала наблюдается выделение водорода и образование хрома на подложке. Поляризационные кривые, полученные на платине и меди, не имеют выраженного локального максимума, при этом потенциальный отклик ниже, чем на других подложках. Кроме того было установлено, что электропроводность рассматриваемой ионной жидкости при повышении температуры экспоненциально возрастает.

Также были проведены исследования выхода по току процесса электроосаждения хрома. Было установлено, что с повышением температуры уменьшается выход по току хрома (максимальное значение выхода по току составляет 40%), что связано с облегчением процесса выделения водорода. Также было установлено, что с повышением плотности тока наблюдается увеличение выхода по току хрома, но качество осадка начинает ухудшаться.

Было установлено, что для начала осаждения хрома при повышении температуры требуется большая плотность тока. Оптимальным температурным режимом является 40-50°С. Рабочая плотность тока 4-8 А/дм^2. В результате электроосаждения из ионной жидкости получаются светлые полублестящие осадки хрома.

Тем не менее, необходимы дальнейшие исследования для получения блестящих хромовых покрытий, которые смогут конкурировать с покрытиями, полученными из водных растворов на основе шестивалентного хрома.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ХОЛИН ХЛОРИДА

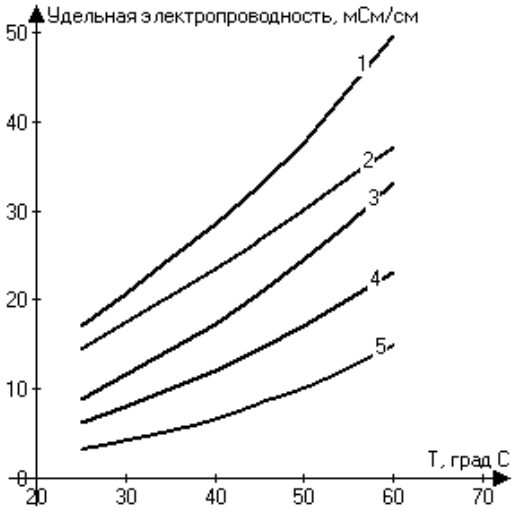
Солодов А.С., Солодов М.С., Кошель С.Г., Соболева Е.С.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
rota2@yandex.ru

Ионные жидкости относятся к так называемым «зеленым растворителям», которые соответствуют принципам зеленой химии. Ионные жидкости представляют собой низкотемпературные расплавы солей, которые обладают рядом свойств, такими как: нелетучесть, химическая стабильность, экологическая безопасность, высокая ионная проводимость, хорошая растворяющая способность, ширина электрохимического «окна».

Ионные жидкости применяют в качестве компонента электролитов для разных электрохимических приборов нового типа (в литиевых батареях, конденсаторах, солнечных батареях). Возможно применение ионных жидкостей в качестве активных компонентов мембран. Перспективно использование ионных жидкостей в качестве растворителей в современной гальванотехнике, а также применение ионных жидкостей в качестве неводных растворов для электрохимических и электрокаталитических реакций: электроокисление, электровосстановление. Многие органические субстраты лучше растворяются в ионных жидкостях, чем в воде.

С точки зрения проведения исследований интересны ионные жидкости на основе холин хлорида. Ионные жидкости на основе холин хлорида могут легко эксплуатироваться в условиях окружающей среды. Нами были получены и проведены исследования ширины «электрохимического окна» и удельной электропроводности ионных жидкостей на основе холин хлорида с этиленгликолем, мочевиной, глицерином, пропиленгликолем и щавелевой кислотой. Приготовление ионных жидкостей на основе холин хлорида включает в себя смешивания двух компонентов в определенном соотношении при умеренном нагревании. Были определены плотности полученных ионных жидкостей, значения лежат в интервале от 1,1 до 1,2 г/см^3 (наименьшая – с пропиленгликолем, наибольшая – с щавелевой кислотой).



На рисунке представлена температурная зависимость удельной электропроводности для ионных жидкостей на основе холин хлорида и: 1) щавелевая кислота; 2) этиленгликоль; 3) мочевина; 4) прополенгликоль; 5) глицерин.

Для всех рассмотренных ионных жидкостей характерно возрастание электропроводности с повышением температуры, при этом только для ионной жидкости на основе холин хлорида и этиленгликоля наблюдается линейная зависимость.

Исследования ширины «электрохимического окна» ионных жидкостей показало, что все они кроме жидкости с щавелевой кислотой остаются электрохимически инертными в области потенциалов от минус 1 В до плюс 1 В. Это подтверждает возможность использования данных жидкостей в качестве растворителей для электрохимических процессов.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИОКСАЛЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Сосновский С.А.*, *Сачков В.И.

Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета,
Томск, Россия, ssa777@mail.ru

Потребность российских предприятий в глиоксале, оцениваемая на уровне 20 тыс. тонн/год, связана с широким спектром материалов, производимых на его основе: фармацевтических противотуберкулезных, противоопухолевых, успокаивающих нервную систему и других препаратов, дезинфицирующих и стерилизующих растворов; бризантных веществ и материалов специального назначения; растворов для сероочистки нефти и газа; высокоэффективных смол, используемых для производства низкотоксичных древесно-стружечных плит; составов для укрепления почв, грунтов, растворов для гидроразрыва пластов при нефти- и газодобыче, и т.д.

Глиоксаль производится окислением ацельдегида с азотной кислотой или каталитическим дегидрированием этиленгликоля. При этих процессах образуются водные растворы глиоксаля, которые загрязняются органическими кислотами, такими как муравьиная кислота, уксусная кислота, гликолевая кислота, глиоксиловая кислота, щавелевая кислота и с числами кислоты от пяти до двухсот.

Так как по чистоте глиоксаля, который используется как компонент вспомогательного средства в медицинской, военной, текстильной и бумажной промышленности, ставят высокие требования и требуют числа кислоты меньше единицы, то необходимо разработать эффективный способ по очистке загрязнённого водного раствора глиоксаля.

Нами был исследован способ электродиализной очистки водных растворов глиоксаля от примесей органических кислот в электродиализаторе с ионообменными мембранами. Собрано электрохимическое устройство, состоящее из электролизера, содержащего входные и выходные патрубки, прижимные плиты, катоды, аноды, катодные и анодные камеры, разделительные ионообменные мембраны и источники контролируемого асимметричного переменного тока.

Переход на питание асимметричным переменным током контролируемой частоты позволяет разделять ионы исходя из их атомного веса, что позволяет повысить селективность процесса и чистить высоконцентрированные растворы.

В экспериментах использовалась пятикамерная ячейка, которая содержала мембраны марки МА-40 и мембраны марки МК-40. Электродиализ проводился при асимметричном токе величиной 0,4 А/дм^2 , частоты f = 50 Гц, напряжением на электродах U_m = 100 В, отношения прямого и обратного тока $J^n_m : J^0_m = 7 : 1$, до тех пор, пока величина pH водного раствора глиоксаля не достигла нужного значения.

Процесс очистки достигает неожиданно высокого эффекта очистки высококонцентрированных водных растворов глиоксаля, при очень незначительных потерях глиоксаля.

Достигнутый технический результат - снижение энергетических затрат в три-пять раз, по сравнению со стандартными способами очистки, сокращение времени очистки концентрированных водных растворов глиоксаля от примесей органических кислот, а также повышение выхода целевого продукта при сохранении глубины очистки.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ДЛЯ ТВЁРДООКСИДНОГО КАТОДНОГО ЭЛЕКТРОДА

Сосновский С.А., Сачков В.И., Обходская Е.В.

Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета,
Томск, Россия, ssa777@mail.ru

Соединения редкоземельных металлов (РЗМ) обладают широким спектром применения. В частности, оксиды редкоземельных металлов играют важную роль, наряду с металлургией, атомной техникой и в производстве материалов для высокотехнологических сфер потребления, таких как производство конструкционной керамики, для электрохимических устройств (ЭХУ) и т.д.. Российские предприятия используют в основном импортные РЗМ и их соединения. Для постоянно возрастающей сферы потребления наноразмерных оксидов РЗМ, обладающих рядом уникальных свойств, проблема их получения стоит особенно остро.

В настоящее время в качестве конструкционной керамики для ЭХУ используется твердый электролит на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием. Рабочая температура таких устройств составляет 1173 - 1273 K, что приводит к быстрой деградации компонентов электрохимической ячейки. Снижение рабочей температуры до 873 - 1023 K значительно увеличивает срок службы ЭХУ, позволяет использовать дешевые материалы электродов и токопроходов, снижая себестоимость и способствуя коммерциализации таких устройств. В последнее время неуклонно растет интерес к созданию высокоплотных керамик с малыми размерами кристаллитов и малой толщиной межзёренных границ. Такие керамики представляют значительный интерес для создания керамических твердых электролитов на основе $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$, $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-\delta}$ и других.

Наиболее широкое распространение для получения порошков с малым средним размером, получили способы высокочастотного (ВЧ) плазмохимического синтеза, которые позволяют получать нанодисперсные материалы высокой чистоты, необходимого состава, с равномерным распределением компонентов и производительностью десятки кг/час.

Полученные нами в плазмохимической установке порошки CeO_2, допированные РЗЭ, подвергались анализу с целью определения структуры и размеров частиц порошка. Анализ структуры проводили на сканирующем электронном микроскопе SEM 515 с EDX детектором. Средние размеры частиц порошка и их зерен определяли методом стереометрии; толщину дифракционного кольца – методом фотометрирования на денситометре «МД - 100» (толщина принималась равной ширине профиля интенсивности на полувысоте пика). В результате электронно–микроскопических исследований полученного диоксида церия, допированные РЗЭ, установлено, что основными морфологическими составляющими порошка являются поликристаллические пленки и частицы неправильной формы. Средние размеры порошков- 100 нм. Удельную площадь поверхности порошков определяли по методике низкотемпературной адсорбции азота. Удельная площадь поверхности порошков полученных в наших экспериментах составляет 140 $м^2/г$.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ НИКЕЛЯ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ДИАМЕТРАМИ ПОР

Карушев М.П., Быков В.А., Тимонов А.М.

Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена, Санкт-Петербург, Россия, amtimonov@yahoo.com

Одним из перспективных направлений повышения удельной энергии двойнослойных суперконденсаторов (ДСК) является химическая модификация их электродов путем иммобилизации на поверхности, обладающей высокой емкостью двойного слоя, энергозапасающих полимеров. Полимеры на основе комплексов переходных металлов с основаниями Шиффа (поли-[M(Schiff)]) способны к обратимому электрохимическому окислению и восстановлению в широкой области потенциалов (до 3 В), характеризуются высокой скоростью переноса заряда, уникальной термической стабильностью (до 370 ºС) и высокими удельными значениями запасаемой энергии (~ 330 Дж/г полимера). Все эти свойства определяют широкие возможности применения указанных материалов в энергозапасающих системах, в частности, в суперконденсаторах.

В настоящей работе была поставлена задача исследования влияния размера пор углеродных электродов ДСК на эффективность их модификации полимерами поли-[Ni(SaltmEn)]. Использованы углеродные материалы со средними диаметрами пор 1 нм (удельная поверхность - 2500 $м^2$/г), 2 нм (1650 $м^2$/г), 10 нм (1680 $м^2$/г). Модификация электродов полимером производилась путем контролируемой адсорбции мономера из насыщенного раствора в ацетонитриле с последующей электрохимической полимеризацией. Максимальный линейный размер молекул исходного комплекса (~13 Å) не позволяет им проникать внутрь нанопористой структуры первого материала, в то время как во втором и третьем типах электродов молекулы модификатора располагались в основном внутри пор. Локализация модификатора была подтверждена методом сканирующей электронной спектроскопии с рентгеновским микроанализом.

Анализ вольтамперных характеристик электродов при различном содержании модификатора показал, что модификация электродов электроактивным полимером поли-[Ni(SaltmEn)] во всех рассмотренных случаях позволяет сохранить неизменной емкость двойного слоя на углеродном материале и увеличивает общую емкость электродов на 40-75% (табл.):

Табл. Удельная емкость электродов с различным размерами пор.

Диаметр пор углеродного материала, нм	Удельная емкость (Ф/г) углеродного материала	Увеличение удельной емкости за счет модификации, %
1	30	50
2	108	40
10	84	75

Относительно небольшое увеличение удельной емкости в случае модификации углеродного материала с диаметром пор 2 нм связано с тем, что узкие поры позволяют поместить в них небольшое количество модификатора; при превышении предельно допустимого количества (0.5 мкмоль/$м^2$) прекращается движение заряд-компенсирующих ионов внутри пор.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-03-00560).

МОДИФИКАЦИЯ ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ НАНОПРОВОДАМИ МЕТАЛЛОВ

Смирнова Е.А., Тимонов А.М.

Российский государственный педагогический университет имени А.И.Герцена,
Санкт-Петербург, Россия, amtimonov@yahoo.com

Композиционные материалы на основе проводящих полимеров с включениями наночастиц металлов перспективны для катализа важных электрохимических процессов (применение в топливных элементах, электроанализе, электрокатализе), для создания новых энергозапасающих (батареи, суперконденсаторы) и электрохромных устройств.

В данной работе синтезированы и исследованы новые функциональные материалы, представляющие собой электрохимически активную полимерную матрицу с равномерно распределенными внутри нее металлическими наноэлектродами. Объектами исследования являются полимеры на основе комплексов [Ni(SaltmEn)] (N,N'-2,3-диметилбутан-2,3-диил-бис-(салицилидениминато)никель (II)) и [Ni(R-SaltmEn)], где R = CH_3O-, CH_3-, модифицированные металлическими нанопроводами (Ag, Au, Pt).

Основные результаты работы:

1. Разработана методика электрохимического синтеза металлических нанопроводов в полимерных матрицах;
2. Наличие нанопроводов металлов в пленках полимеров подтверждено методом рентгеновского микроанализа;
3. При помощи метода электрохимической кварцевой микрогравиметрии установлены кинетические закономерности получения нанопроводов металлов при различных условиях синтеза (изменение толщины полимерной пленки, времени выдержки в растворе солей, потенциалов электроосаждения металлов, состава и концентрации раствора);
4. При помощи метода сканирующей электронной микроскопии получены данные о диаметре нанопроводов и равномерности их распределения в полимерной матрице;
5. С использованием методов вольтамперометрии и спектроскопии фарадеевского импеданса исследована каталитическая активность платиновых нанопроводов в процессах выделения водорода (рис.) и электроокисления метанола на композитной пленке поли-[Ni(SaltmEn)]/Pt.

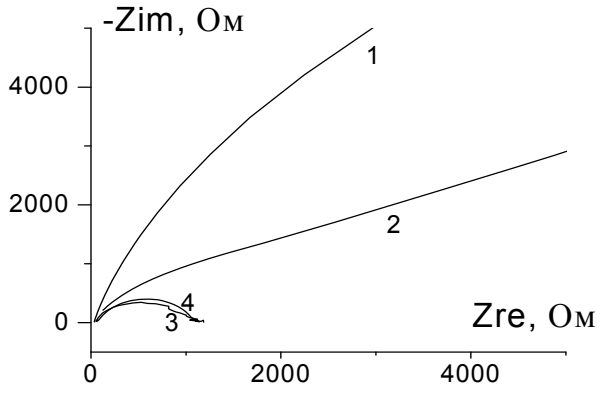


Рис. Годографы импеданса электродов в 0.1 М водном растворе H_2SO_4 при потенциале –0.4 В (х.с.э):
1 – стеклографитовый электрод (СЭ);
2 – СЭ, модифицированный пленкой поли-[Ni(SaltmEn)];
3 - СЭ, модифицированный пленкой поли-[Ni(SaltmEn)]/Pt;
4 – платиновый электрод.

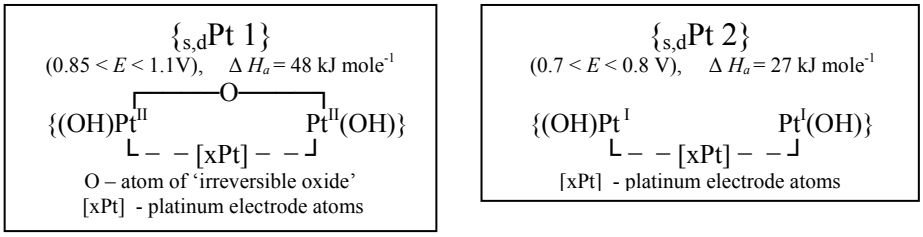
Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-03-00560).

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА Pt ЭЛЕКТРОДАХ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Трунов А. М.

Одесский национальный морской университет, Одесса, Украина
trunov_am@paco.net

Согласно литературным данным [1], характерной особенностью реакции восстановления кислорода (РВК) на поликристаллических образцах Pt в щелочной среде является проявление двух наклонов Тафеля 60 и 120 мВ дек$^{-1}$ с разными энтальпиями активации в области потенциалов >0,8 и <0,8 В (vs RHE), соответственно. Область потенциалов порядка 0,8 В по данным циклических вольтограмм на монокристаллах Pt [2] соответствует образованию и разрушению поверхностных “irreversible oxides”. Ниже потенциала 0.8 В присутствуют поверхностные структуры типа PtOH. Такая ситуация, по предположению автора, соответствует существованию двух типов поверхностных биядерных оксидных (SBNO) нанокластеров $\{_{sd}Pt\ 1\}$ и $\{_{sd}Pt\ 2\}$ в области потенциалов 1.1 – 0.9 В и ниже 0.8 В, соответственно.



Символы “s” и “d” означают, что *поверхностный* атом $_{s,d}Pt$ является *дефектом* кристаллической решетки. Символы $^{“\ I\ ”}$ и $^{“\ II\ ”}$ отражает валентное состояние атома $_{s,d}Pt$, так как величину положительного заряда поверхностного атома интерпретировать крайне сложно. Согласно концепции автора [3], оба типа SBNO нанокластера могут принимать участие в РВК на Pt. Предложено два редокс цикла для РВК с участием SBNO нанокластеров $\{_{s,d}Pt\ 1\}$ и $\{_{s,d}Pt\ 2\}$. Редокс циклы составлены на основе концепции протекания РВК как электрохимической реакции с *замедленной* стадией *последующей многостадийной гетерогенной химической реакции* (ГХР) [4]. Химическая реакция протекает как внутрикластерное окисление предварительно электрохимически восстановленных атомов $_{s,d}Pt^{II}$ или $_{s,d}Pt^{I}$. Согласно [5], в случае ГХР процесс РВК должен описываться уравнением Тафеля $\eta = a + b \ln i$, где $b = \nu RT/(pnF)$, p – порядок реакции по кислороду, n – количество электронов в ГХР, ν - стехиометрическое число (количество электрохимических актов). Изменение наклона Тафеля связывается с участием в процессе РВК нанокластеров $\{_{sd}Pt\ 1\}$ и $\{_{sd}Pt\ 2\}$. Переход от одного нанокластера к другому сопровождается резким изменением неоднородности поверхности электрода. Степень неоднородности поверхности может быть учтена, согласно концепции Темкина [5], с помощью константы β. В таком случае $b = \nu RT/(p\beta nF)$, где $(0<\beta<1)$. Значения наклонов Тафеля 60 и 120 мВ дек$^{-1}$ соответствуют случаю $p = 1$, $n = 4$, $\nu = 4$, $\beta = 1$ или 0.5. Особенностью составленных редокс циклов является отсутствие стадий образования гипотетических *индивидуальных* промежуточных частиц-радикалов (например, $^{*}O_2^{-}$, O^{**}, $^{*}OH$, HO_2^{*}).

1. Sepa D.B. et al. // Electrochimica Acta. 1986.V. 31. P. 97.
2. Schmidt T. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 400.
3. Трунов А. М. / IV Междун. научно-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Иваново, 2012. Тез. докл. С. 152.
4. Трунов А. М. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 1093.
5. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. - Л.: Химия, 1981. 424 с.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА Pt ЭЛЕКТРОДАХ В КИСЛОТНОЙ СРЕДЕ

Трунов А.М.

Одесский национальный морской университет, Одесса, Украина
trunov_am@paco.net

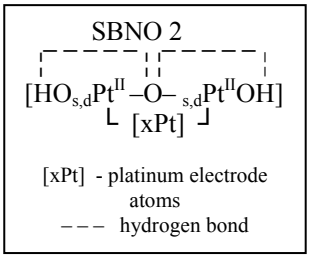
Характерной особенностью реакции восстановления кислорода (РВК) на поликристаллических образцах Pt в кислотной среде [1] является проявление двух наклонов Тафеля 60 и 120 мВ дек$^{-1}$ в области потенциалов >0,85 и <0,85 В (vs RHE). Этим наклонам в кислой среде соответствуют два значения энтальпии активации 60 и 43 кДж моль$^{-1}$ [1]. Два наклона Тафеля (60 и 120 мВ дек$^{-1}$) также проявлялись при РВК “on platinum nanoparticles supported by highly graphitic carbon black” в 0.5 М растворе H_2SO_4 [2]. Изменение наклона Тафеля происходило при 0,80 В vs RHE.

По данным циклических вольтограмм (CV) [3], имеющих классический характер, область потенциалов >0,8 В на поликристаллических Pt электродах в кислотной среде соответствует образованию и восстановлению "irreversible oxide". Образование оксидов начинается при потенциалах >0,85 В с небольшим пиком при 0.9 В. Восстановление оксидов характеризуется пиком тока в области потенциалов от 1.2 до 0.6 В с интенсивным максимумом при 0.8 В. Переход плавного подъема тока в интенсивный максимум соответствует потенциалу 1.0 В. По результатам использования методов EQCN (electrochemical quartz-crystal nanobalance) и AES (Auger electron spectroscopy) авторы сделали заключение, что на поверхности Pt проявляются две формы кислородных частиц: в интервале потенциалов 0.85 $\leq E \leq$1.1 и 1.20$\leq E \leq$1.40 В как “O chemisorbed oxygen atoms” и “O^{2-} in the form of a surface PtO”, соответственно. Так как происхождение частиц “O” и “O^{2-}” связано с молекулой H_2O то, по мнению автора, более логично связать процессы окисления с поверхностными электрохимическими реакциями

$$(0.85 \leq E \leq 1.1\ \text{В}): \quad 2\ {}_{s,d}Pt + H_2O - 2\ e^- \leftrightarrow [{}_{s,d}Pt^{I}{}_2O] + 2\ H^+ \qquad (1)$$

$$(1.20 \leq E \leq 1.40\ \text{В}): \quad [{}_{s,d}Pt^{I}{}_2O] + 2\ H_2O - 2\ e^- \leftrightarrow [HO_{s,d}Pt^{II}\text{-}O\text{-}_{sd}Pt^{II}OH] + 2\ H^+ \qquad (2)$$

Символы “s” и “d” означают, что *поверхностный* атом ${}_{s,d}Pt$ является *дефектом* кристаллической решетки. Символы “ I ” и “ II ” отражает валентное состояние атома ${}_{s,d}Pt$, так как величину положительного заряда поверхностного атома интерпретировать крайне сложно. Обозначения $[{}_{s,d}Pt^{I}{}_2O]$ и $[HO_{s,d}Pt^{II}\text{-}O\text{-}_{s,d}Pt^{II}OH]$ отражают вероятность возникновения двух типов поверхностных биядерных нанокластеров SBNO 1 и SBNO 2. Обсуждается схема образования SBNO 2. Особенностью этого нанокластера является кратковременное существование водородной связи (см. рисунок) после распада двух молекул воды.



Таким образом, можно сделать заключение, что в кислотной среде (также как в щелочной среде) на поверхности Pt электрода возможно образование двух типов поверхностных нанокластеров. Согласно концепции автора, оба типа нанокластера могут принимать участие в РВК на Pt. Концепции протекания РВК как электрохимической реакции с замедленной стадией последующей многостадийной гетерогенной химической реакции [4] позволяет получить объяснение проявления двух наклонов Тафеля и двух значений энергий активации. Электрохимические характеристики таких реакций обсуждаются в монографии [5].

1. Sepa D.B. et al. // Electrochim. Acta. 1986. V. 31. P. 91.
2. Haijing Liu et al. // Electrochim. Acta. 2013. V. 93. P. 25.
3. Jerkiewicz G. et al. // Electrochim. Acta. 2004. V. 49. P. 1451.
4. Трунов А. М. // Электрохимия. 1986. Т. 22. С. 1093.
5. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. - Л.: Химия, 1981. 424 с.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЕДОКС-АКТИВНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

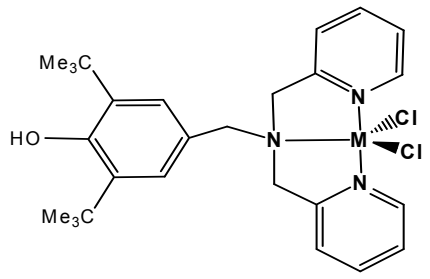
Тюрин В.Ю. [1], ***Моисеева А.А.*** [1], ***Дмитриенко А.В.*** [2], ***Милаева Е.Р.*** [1]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

[2]Московский городской педагогический университет, Москва, Россия

mail: tyurin@org.chem.msu.ru

Ранее нами был предложен новый электрохимический подход к оценке антиоксидантной активности по скорости переноса атома водорода в реакции со стабильным радикалом 2,2′-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) [1]. Было показано, что с этой целью можно использовать методы циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода (ВДЭ). В анодной области при окислении DPPH наблюдаются две обратимые волны, соответствующие восстановлению и окислению радикала, что позволяет получить соотношение $I/I_0 = C/C_0$, где I_0 – значение предельного тока при начальной концентрации ДФПГ C_0, I – значение тока при концентрации ДФПГ C в данный момент времени. Используя I, I_0 и C_0, можно определить количественные характеристики антиоксидантного действия ЭАД = $((C_0-C_{кон.})/C_0*100\%$, где C_0 — начальная концентрация, $C_{кон.}$ - конечная концентрация DPPH . Целью данной работы являлось изучение редокс-свойств и антиоксидантной активности комплексов биометаллов $\mathbf{LMCl_2}$ с лигандом на основе 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и ди(2-пиколил)амина, электрохимическим и спектрофотометрическим методами.



M = Cu(**1**), Fe (**2**), Co(**3**), Mn(**4**), Zn(**5**), Ni(**6**)

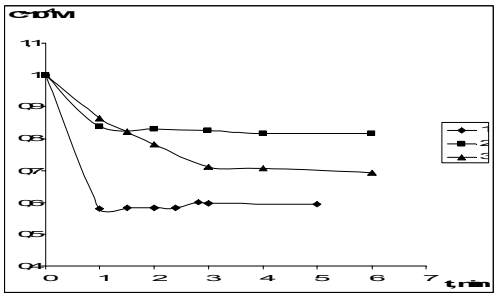


Рис.1 Кинетические кривые взаимодействия **2**, тролокса и ДФПГ:1- при соотношении [ДФПГ]/[комплекс **2**]=2:1; 2 — [ДФПГ]/[комплекс **2**]=10:1; 3 - [ДФПГ]/[Тролокс]=10:1

ЭАД соединений **1-6** существенным образом зависит от природы металла. Активность комплексов Cu, Mn, Co, Zn, Ni сравнима с активностью лиганда. В то же время комплекс Fe обладает высокой антиоксидантной активностью (Рис.1), сравнимой с активностью известного антиоксиданта Тролокс. Данные электрохимического исследования коррелируют с результатами, полученными спектрофотометрическим методом. Предложен возможный механизм взаимодействия комплексов **1-6** с ДФПГ.

1. Тюрин В.Ю., Мелешонкова Н.Н., Долганов А.В, Глухова А.П., Милаева Е.Р. // Известия АН. Серия химическая. 2011. Т. 60.№4. С. 633.

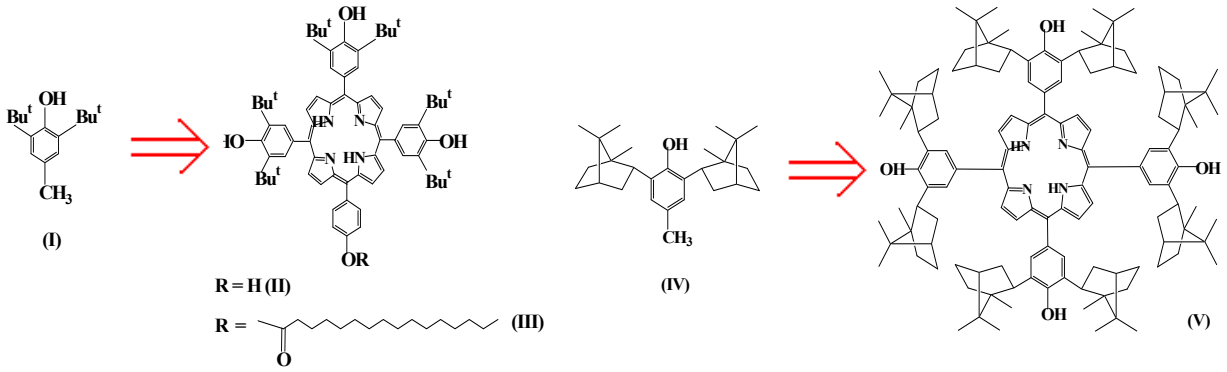
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ ((№ 12-03-00937, 12-03-00776, 11-03-01165).

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕДОКС-ХАРАКТЕРИСТИК И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПОРФИРИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ 2,6-ДИАЛКИЛФЕНОЛОВ

***Тюрин В.Ю.*[1], *Цзинвей Чжан*[1], *Моисеева А.А.*[1], *Милаева Е.Р.*[1], *Белых Д.В.*[2]**

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
[2]Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия
mail: tyurin@org.chem.msu.ru

Поиск новых антиоксидантов, а также методов оценки антиоксидантной активности представляет собой важную и интересную задачу [1]. Особый интерес представляет получение и изучение свойств полифункциональных соединений с несколькими фармакофорными центрами в молекуле, поскольку такая комбинация не только вызывает усиление уже известных, но и появление новых видов физиологической активности [2,3]. В данной работе проведено изучение редокс-свойств и оценка антиоксидантной активности соединений **I–V** методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода (ВДЭ).



Вид ЦВА-кривых в анодной области предполагает возможность процесса внутримолекулярного переноса электрона с фенольной группы на лиганд. Антиоксидантная активность **I –V** изучена по скорости отрыва атома водорода в реакции со стабильным радикалом 1,1-дифенил-2-пикрилгидразилом (ДФПГ), мониторинг которой осуществлялся методом ВДЭ. Показано, что наибольшей активностью обладает тетра-(3,5-ди-изо-борнил-4-гидроксифенил)порфин. Активность свободных оснований заметно превосходит активность соединений **I** и **IV**, причем и в том случае, когда концентрация **I** и **IV** превышает концентрацию ДФПГ (и соответствующих порфиринов) в 4 раза**.** По-видимому, антиоксидантное действие **II, III и V** обусловлено не только суммарным эффектом четырех фенольных заместителей, но и наличием в молекуле порфиринового макроцикла. Данные соединения по результатам ДФПГ-теста можно рассматривать в качестве эффективных антиоксидантов.

1. Zai-Qun Liu // Chem.Rev. 2010. V.110. P.5675.
2. Кучин А.В., Чукичева И.Ю. // Вестник Уральского отделения РАН. 2011. Т. 37. С.43.
3. Buravlev E., Chukicheva I., Belykh D., Kuchin A. // Chem. Natur. Compounds. 2007. V.43, P. 678.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ ((№ 12-03-00937, 12-03-00776, 11-03-01165).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОХРОМОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ХН35ВТЮ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Амирханова Н.А., Устюжанина С.В.

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

Сплав на железоникелевой основе ХН35ВТЮ является перспективным материалом в производстве рабочих лопаток газотурбинных и других двигателей, компрессорных лопаток [5]. Обработка деталей высокой точности и сложной конфигурации из данного сплава механическими методами затруднена. В качестве альтернативного метода обработки предлагается электрохимическая обработка с последующим электрополированием.

После электрохимической обработки никельхромовых сплавов на поверхности образуется оксидная пленка, которую необходимо удалять методом механического полирования. Наиболее перспективным является проведение электрохимического (ЭХП) полирования после ЭХО, которое может заменить механическую полировку. При этом после ЭХП улучшается качество поверхности и повышается коррозионная стойкость.

Целью работы было выявление оптимальных составов электролита и режима ЭХП для образцов из железохромоникелевого сплава ХН35ВТЮ после ЭХО. Электрохимическая обработка данного сплава осуществлялась на установке, моделирующей процесс ЭХО. Высота микронеровностей после ЭХО при этом находится в пределах 0,5-0,7 мкм, величина плотности тока коррозии после ЭХО составляет в среднем 0,0179 А/см^2.

Для снятия припуска толщиной 0,005 мм, максимально допустимый съем металла для образца из данного материала, диаметром 6 мм равен 0,0011 г. Для исследования процесса электрополирования были выбраны электролиты на основе серной и фосфорной кислот с различными добавками.

Улучшение качества поверхности, снятие электрохимически поверхностной пленки, образованной после ЭХО, существенное повышение коррозионной стойкости можно обеспечить электрополированием сплава ХН35ВТЮ после ЭХО в комбинированном электролите 8%$NaNO_3$+3%NaCl при следующих режимах:

1) Электролит - 65%H_3PO_4+15%H_2SO_4+5%CrO_3+12%глицерин+3%H_2O, плотность тока 0,07 А/см^2, время обработки 120 с. При этом снимается слой металла толщиной 0,001 мм, высота микронеровностей снижается на 24%. Коррозионная стойкость повышается в 1,04 раза.
2) Электролит - 65%H_3PO_4+15%H_2SO_4+5%CrO_3+12%глицерин+3%Вода, плотность тока 0,71 А/см^2, время обработки 60 с. При этом снимается слой металла толщиной 0,0031 мм, высота микронеровностей снижается на 15,2%. Коррозионная стойкость повышается в 1,54 раза.
3) Электролит - 130г/лH_3PO_4+120г/лH_2SO_4+17г/л лимонная кислота, плотность тока 0,71 А/см^2, время обработки 60 с. При этом снимается слой металла толщиной 0,0031 мм, высота микронеровностей снижается на 19,9%. Коррозионная стойкость повышается в 1,54 раза.

Сплав ХН35ВТЮ после ЭХО рекомендуется обрабатывать в электролите 65%H_3PO_4 + 15%H_2SO_4 + 5%CrO_3 + 12%глицерин + 3%H_2O плотность тока 0,71 А/см^2, время обработки 60 с. При этом обеспечивается относительно низкая трудоемкость, повышение коррозионной стойкости и сглаживание поверхности при небольшом съеме металла.

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ РАСТВОРА И КРИТЕРИЙ ВЫБОРА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ СОСТАВОВ РАСТВОРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Фадина С.В.*, *Винокуров Е.Г.

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

В настоящее время существуют различные критерии выбора ресурсосберегающих составов растворов для электроосаждения металлических покрытий. В частности, предложены такие критерии как, концентрация осаждаемого металла (c, моль/л) [1], суммарная концентрация основных компонентов раствора ($\sum_i c_i$, моль экв./л), экономический критерий [2].

Одним из путей создания ресурсосберегающих растворов является сокращение количества химических веществ, входящих в их состав. Это упрощает приготовление, эксплуатацию (контроль химического состава, корректирование, регенерация) растворов, а также повышает эффективность очистки сточных вод.

В данной работе проведен статистический анализ числа компонентов растворов для электроосаждения металлических покрытий с целью определения критериев разделения их по ресурсоемкости.

В качестве экспериментальных данных рассматривались сведения о составах растворов, опубликованные в научной литературе в различные годы [3, 4] и каталогах современных компаний [5 – 8]. Анализ проводили с помощью методов непараметрической статистики.

Расчеты показали, что за последние 60 лет число компонентов, входящих в состав растворов, постепенно росло, а к 2011 году достигло шести. Главным образом это связано с популярностью различных поверхностно-активных веществ, блескообразующих, выравнивающих и других добавок.

Построен полигон относительных частот числа компонентов растворов для электроосаждения металлических покрытий в различные годы (рис. 1).

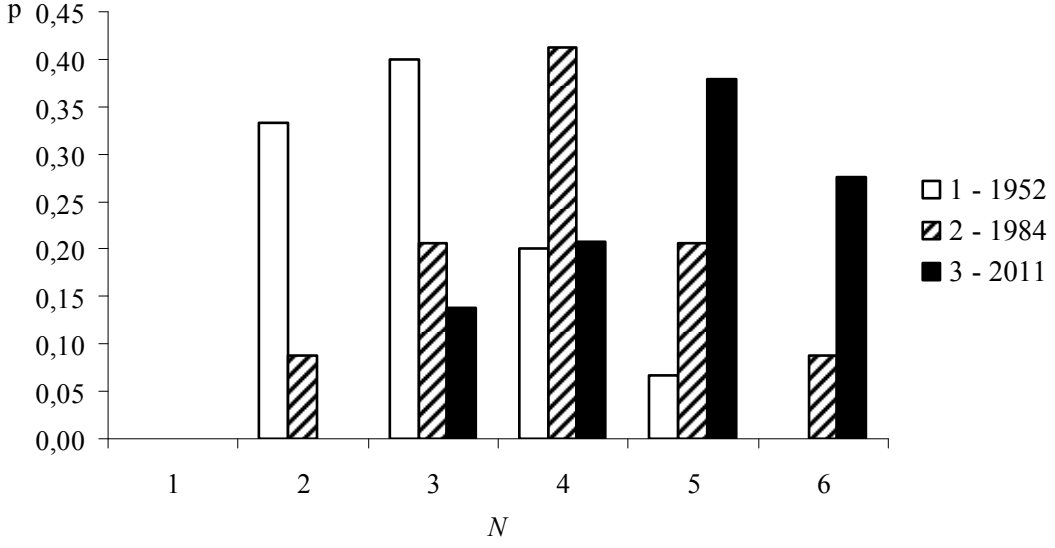


Рис. 1 Полигон относительных частот числа компонентов растворов для электроосаждения металлических покрытий, предлагаемых и используемых в различные годы: 1 – 1952 г., 2 – 1984 г., 3 – 2011 г.

Определен критерий, позволяющий разделить составы растворов на группы:

I – ресурсоемкие ($N \geq 6$);

II – обычные ($N = 4; 5$);

III – ресурсосберегающие ($N \leq 3$).

Анализ, проведенный с помощью предложенного критерия, показал, что:

– среди современных составов растворов более 30% – ресурсоемкие;

– целесообразно разрабатывать новые составы растворов с меньшим числом компонентов;

– при выборе технологических растворов, с учетом выполнения требований, предъявляемых к покрытиям, предпочтение следует отдавать малокомпонентным составам растворов.

Литература:

1. Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Фадина С.В., Колесников В.А. // Теоретич. основы химич. технол. 2012. Т. 46. № 5. С. 551.
2. Фадина С.В., Винокуров Е.Г., Колесников В.А. / IV Международн. научно-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии.» Плес. 2012. Тез. докл. С. 157.
3. Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т. Основы гальваностегии. Т. 1. - М.: Металлургиздат, 1953. 624 с.
4. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. Т. 1. / Под ред. М.А. Шлугера. - М.: Машиностроение, 1985. 240 с.
5. http://www.bestgalvanik.ru
6. http://www.ecomet.ru
7. http://www.galvanik.ru
8. http://www.galvanotech.nnov.ru

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЦВЕТНЫХ ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ХОЛОДНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Федотов А.А., Коновалова В.С., Румянцева К.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
kotprotiv@yandex.ru

Проведены исследования цветных фосфатных покрытий, полученных из растворов холодного фосфатирования, содержащих в качестве модификаторов органические добавки: глицерин, глюкозу, трилон А или трилон Б. Для получения красно-коричневых оттенков предложено вводить в растворы соли меди, для белых и светло-серых оттенков – соли цинка и кальция из расчета 25 – 30 г/л.

Анализ рентгенограмм при расчете межплоскостного расстояния по углу 2θ (рис. 1.) показал, что цветные фосфатные пленки, получаемые на железе из модифицированного раствора на основе препарата «Мажеф», состоят из нескольких групп кристаллов, соответствующих по фазовому составу минералам: фосфоферрит – $(Fe, Mn)_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (2θ = 16,409; 16,692; 28,816; 32,763), фосфофиллит – $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (2θ = 19,906; 26,109; 33,778; 45,733; 47,819; 49,906), реддингит – $(Mn, Fe)_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (2θ = 41,335; 46,692), гопеит – $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (2θ = 17,256; 19,737; 23,628; 26,109; 31,466; 34,229), свитцерит – $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$ (2θ = 25,714; 31,466; 36,541), серрабранкаит – $MnPO_4 \cdot H_2O$ (2θ = 39,417; 42,688; 55,996). В пленках также установлено содержание соединений железа в виде окисей γ – Fe_2O_3 (2θ = 49,624; 54,192; 63,665; 71,222; 73,929) или Fe_3O_4(2θ = 62,425; 74,831), вивианита – $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (2θ = 35,357; 40,319), штренгита – $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (2θ = 34,342; 59,154; 60,789), фосфосидерита – $FePO_4 \cdot 2H_2O$ (2θ = 45,481; 55, 038; 60,451). Красные покрытия помимо этого содержат еще оксиды меди: куприт Cu_2O (2θ = 36,541), тенорит CuO (2θ = 52,838; 66,203; 69,248) и металлическую медь (2θ = 43,196; 50,414; 74,211), контактно выделяющуюся на железе. Установлено, что в белых покрытиях из растворов с добавкой солей цинка, содержание фосфофиллита и гопеита гораздо выше, чем в остальных покрытиях. Кристаллы, соответствующие по фазовому составу этим минералам, составляют основу таких покрытий. В белых покрытиях из растворов с добавкой солей кальция, обнаружены парашольцит – $Zn_2Ca(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (2θ = 26,109), файрфельдит – $Ca_2Mn(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (2θ = 43,985), анапаит – $Ca_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (2θ = 45,481), брушит – $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (2θ = 47,256), месселит – $Ca_2(Fe,Mn)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (2θ = 51,034), монетит – $CaHPO_4$ (2θ = 52,951).

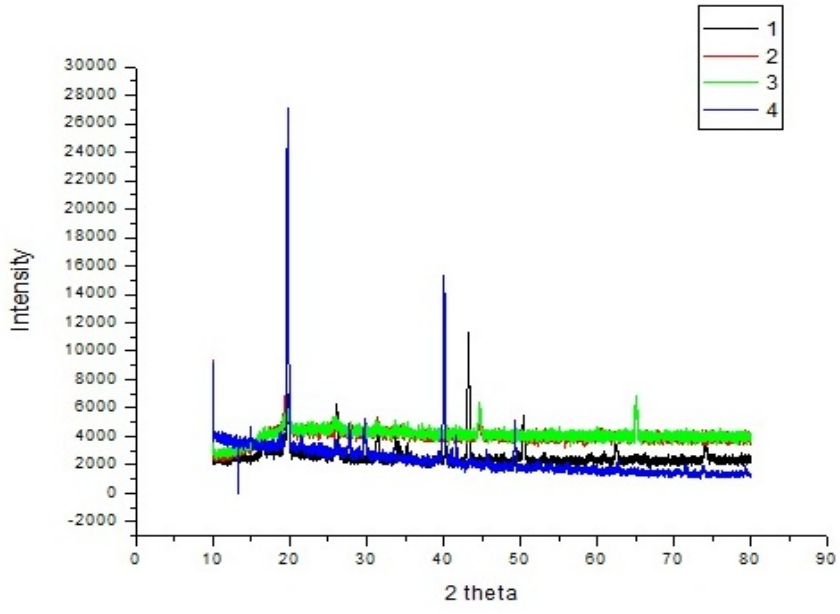


Рис. 1.
Рентгенограммы цветных фосфатных покрытий: 1 – красное покрытие из раствора с солями меди; 2 – белое покрытие из раствора с солями цинка; 3 - белое покрытие из раствора с солями кальция; 4 – препарат «Мажеф».

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАФЕНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

***Филимонов Д.А.*[1], *Тян Лянлян*[2], *Базанов М.И.*[1], *Турчанинова И.В.*[1]**

[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
[2]Чунцинский университет науки и искусств, Центр Материальной науки, Чунцин КНР
daf81@mail.ru, bazanov@isuct.ru

Приведены экспериментальные данные по изучению электрохимических свойств наноразмерного углеродного материала – графена в щелочном растворе.

Работа выполнена в лаборатории «School of Materials and Chemical Engineering» ChongQing University of Arts and Sciences, YongChuan,ChongQing, P.R. China и на кафедре аналитической химии ФГОУ ВПО «ИГХТУ».

Электрохимические исследования выполнены в 0.1 М водном растворе едкого кали квалификации “х.ч.”. Циклические *I,E*-кривые снимали с помощью потенциостата модель 263А и μAUTOLAB TYPE III, программное обеспечение Electrochemistry PowerSuite.

Рабочий электрод состоял из углеграфитового стержня, боковая поверхность которого изолирована фторопластовой оболочкой. На торцевую часть электрода наносили тонкий слой активной массы, включающей углеродный носитель – Reduced Graphene Oxide фирмы «Timesnano» Китай и фторпласт (марки ФП-4Д).

Приведен анализ циклических I-E-кривых, полученных при 298 К в атмосфере аргона и дикислорода в интервале потенциалов 0,5 ÷ -1,4 В и скоростях сканирования от 5 до 100 мВ/с. Обсуждаются данные о влиянии углеродного материала на окислительно-восстановительные превращения системы при поляризации электродов.

Представлены данные выбора условий исследований. Проведена оценка электрокаталитической активности графена в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе, определено эффективное число электронов для данного процесса. Оценка электрокаталитического действия графена на процесс ионизации молекулярного кислорода проведена с использованием значений потенциалов полуволны первой стадии процесса восстановления дикислорода ($E_{1/2}^{O_2}$).

Работа выполнена в рамках договора о сотрудничестве между Ивановским государственным химико-технологическим университетом (Россия) и Чунцинским университетом Наук и Искусств (Китай).

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО СТЕКЛОМАТРИЧНОГО СЕПАРАЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ГЕРМЕТИЧНОГО СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

Храмкова Т.С., Бурашникова М.М., Пантюхина А.И.

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского,
Институт химии, Саратов Россия, KhramkovaTS@gmail.com

Целью работы явилось изучение структурных характеристик модифицированных стекломатричных сепарационных материалов и их влияние на эффективность кислородного цикла в свинцово-кислотном аккумуляторе.

Модификация сепараторов производилась путем пропитки абсорбтивных стеклянных матриц производства Hollingsworth&Vose (USA) полимерными эмульсиями на основе поливинилиденфторида (KYNAR), поливинилпирролидона сополимер стирола (PVS), политетрафтор этилена (Tf).

Значения удельной поверхности сепараторов определялись по методу БЭТ. Для немодифицированного сепаратора ее величина составила 7.3 $м^2 \cdot г^{-1}$. Обработка полимерными эмульсиями PVS и Tf приводит к увеличению удельной поверхности сепараторов до 9.4 и 9.6 $м^2 \cdot г^{-1}$, соответственно. При обработке полимерной эмульсией KYNAR значения удельной поверхности сепаратора остается практически неизменной - 7.5 $м^2 \cdot г^{-1}$.

Изучение структурных характеристик сепарационных материалов методом контактной эталонной порометрии при давлении 10кПа показало, что основная доля пор приходится на два диапазона: радиусом от 1 до 5 мкм и радиусом от 10 до 15 мкм и составляет 19-23% и 57-62%, соответственно. При давлении 50 кПа сохраняется диапазон пор радиусом от 1 до 5 мкм и составляет 17-19%, на поры радиусом от 10 до 15 мкм приходится 40-42%. Необходимо отметить увеличение объема пор в диапазоне 15-20 мкм (33%).

Исследование морфологии поверхности сепараторов с помощью сканирующего электронного микроскопа, показала, что сепарационные материалы сочетают в себе волокна с различным диаметром. На фотографиях для обработанных сепарационных материалов отчетливо видна пленка полимерной эмульсии.

Изучение компрессионных свойств сепараторов показало, что наиболее низкое значение коэффициента сжатия имеет сепаратор PVS. Его величина при давлении 50кПа составляет 10.9% от толщины сепаратора при давлении 10 кПа. Этот же сепарационный материал PVS характеризуется наименьшими величинами необратимой потери толщины и остаточной деформации. Наиболее высокие значения коэффициента сжатия и остаточной деформации имеет сепаратор KYNAR. Значения остаточной деформации для всех исследуемых сепараторов даже после нагрузки в 50 кПа не превышает 10%, то есть, все исследуемые образцы сепараторов обладают достаточными упругими свойствами.

Были определены скорости ионизации (поглощения) кислорода на свинцовых электродах в макетах СКА с сепараторами из абсорбтивных стеклянных матриц при различных скоростях его выделения на диоксидносвинцовом электроде. Показано, что эффективность ионизации кислорода в случае использования модифицированных сепарационных материалов несколько снижается по сравнению с исходным сепарационным материалом и составляет максимально 70%.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИНДИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ЛИТИЙ-ЖЕЛЕЗНЫХ ШПИНЕЛЕЙ

Цап В.А., ***Бойчук А.М., Гасюк М.И.***

Государственное высшее учебное заведение
«Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника»,
Ивано-Франковск, Украина, e-mail: victory_86@mail.ru

В связи с дефицитом топливных ресурсов все более актуальными становятся вопросы преобразования, накопления и сохранения энергии. Альтернативой для решения этих проблем являются химические источники тока (ХИТ), в которых основные процессы превращения энергии происходят на границе электролит-электрод. Современный этап развития электроники и электротехники предъявляет повышенные требования к емкостно-мощностным параметрам электрохимических источников тока. Эти параметры зависят от многих факторов, в частности от свойств катода и анода. Поэтому с целью улучшения эксплуатационных параметров ЛИТ в качестве катодно-активного материала в последние годы большое внимание уделяется исследованию чистых и модифицированных литий-железных шпинелей. В данной работе исследовались эксплуатационные характеристики источников тока на основе индий-замещенной литий-железной шпинели.

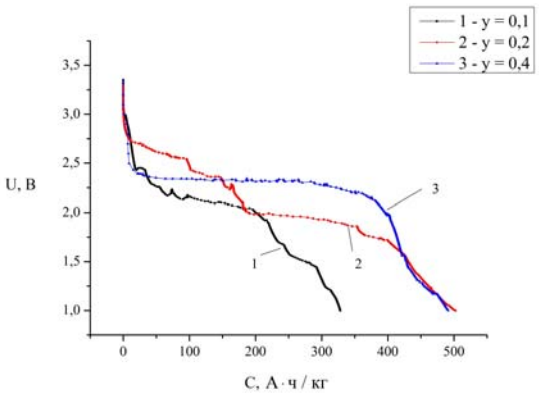


Рис. 1. Разрядные кривые электрохимических ячеек с катодом на основе системы $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}In_yO_4$

Образцы общего химического состава $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}In_yO_4$ (y = 0,1; 0,2; 0,4) были получены керамическим методом из смеси оксидов металлов. Ячейки для электрохимических исследований формировались в перчаточном боксе осушенном с помощью P_2O_5 в атмосфере аргона. Литиевый анод формировался путем накатывания металлического лития на никелевую сетку, а исследуемый катод в виде смеси порошков активного материала (88 мас.% $Li_{0,5}Fe_{2,5-y}In_yO_4$), ацетиленовой сажи как токопроводящей добавки (~ 10 мас.%) и связующего компонента тефлона (~ 2 мас.%) наносился тонким слоем на такую же никелевую сетку. В качестве электролита использовался 1М раствор $LiBF_4$ в γ-бутиролактоне. Сформированные экспериментальные макеты ЛИТ герметизировалась и выдерживалась при комнатной температуре в течение 24 часов для реализации процессов химической релаксации. Разрядные кривые (рис. 1) получали в гальваностатическом режиме на многоканальном стенде при удельном разрядном токе 1 мкА / мг.

Наиболее высокие удельные параметры показывают электрохимические ячейки с катодом на основе $Li_{0,5}Fe_{2,3}In_{0,2}O_4$ и $Li_{0,5}Fe_{2,1}In_{0,4}O_4$, которые имеют горизонтальный участок на разрядных характеристиках (рис. 1) в области 2,0 – 2,3 В. При этом, максимальная гостевая нагрузка достигает 1,24. Однако, дальнейшее циклирование показывает сильную необратимость процессов интеркаляции-деинтеркаляции, что, возможно, связано с деградацией структуры шпинели. Поэтому, исследованые нами образцы можна успешно использовать только в качестве катодов первичных ЛИТ.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИСТЕМЫ ГЕКСАФТОРАРСЕНАТ ЛИТИЯ - МЕТИЛАЦЕТАТ

Чекунова М.Д.[1], Тюнина Е.Ю.[2]

[1]Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия
[2]Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
marchekunova@mail.ru

Направленный поиск электролитов для литиевых и литий-ионных аккумуляторов невозможен без изучения свойств жидкофазных электролитов, определяющих энергетические характеристики данных устройств. Одним из важных критериев выбора электролита для литиевых и литий-ионных аккумуляторов является его электрохимическая стабильность, определяемая областью потенциалов, в которой электролит электрохимически инертен [1].

В работе использовалась соль $LiAsF_6$, синтезированная по методике, описанной в [2]. Метилацетат «ч», выдержанный над гранулами KOH, кипятился в течение двух часов с обратным холодильником над $LiAlH_4$ и фракционно перегонялся. Предварительно эфир проверялся на наличие пероксидов. Концентрация остаточной воды, определенная методом кулонометрического титрования по К. Фишеру, составляла не более 0.005 %. Потенциалы разложения растворов измерялись в термостатируемой трехэлектродной ячейке, деаэрируемой аргоном при 20 °С. В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовали платину, впаянную в стекло. Потенциалы рабочего электрода измеряли относительно серебряного электрода в растворе, содержащем 0.01 моль/л $AgNO_3$ и 0.5 моль/л $LiAsF_6$ в ацетонитриле. Вольт-амперные характеристики снимались со скоростью 0.01 В/с на потенциостате ПИ-50-1. Для определения потенциалов разложения электролитного раствора логарифмические участки поляризационных кривых экстраполировались до тока 10^{-5} А/см^2.

Катодная и анодная вольт-амперные кривые были получены из раздельных измерений в 0.5 М растворе $LiAsF_6$ в метилацетате. Катодная область электрохимической устойчивости исследуемой системы ограничивается реакций восстановления иона лития. Катодный предельный потенциал равен -3.2 В. При потенциале равном -1.8 В наблюдается небольшой пик, что может быть связано с восстановлением примесей пероксидных соединений, а также присутствием в растворителе следовых количеств воды.

Анодный потенциал разложения определяется окислением растворителя, которое может быть описано реакцией Кольбе [3]. Окисление метилацетата начинается при потенциале 0.89 В.

Таким образом, величина электрохимического окна исследуемой системы составляет 4.1 В, что меньше чем область электрохимической устойчивости растворов гексафторарсената лития в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (в пропиленкарбонате и γ-бутиролактоне).

1. Тюнина Е. Ю., Чекунова М. Д., Афанасьев В. Н. // Электрохимия. 2013. Т.49. № 5. С. 509.
2. Афанасьев В. Н, Зятькова Л А., Тюнина Е. Ю., Чекунова М. Д. // Электрохимия.2001. Т.37. № 1. С. 56.
3. Девис С., Джеймс А. Электрохимический словарь. - М.:Мир, 1979. - 287 с.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕМ КОМПЛЕКСЕ

Епифанов В.Д., Епифанов А.В., Шалимов Ю.Н.

ОАО НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru

Известно, что необходимая точность измерений параметров достигается правильным выбором системы взаимозависимых величин. При снятии классических в электрохимии вольтамперных характеристик возникает необходимость определения оптимальной скорости изменения этих параметров. Кроме того, используемые для измерения приборы не должны влиять на характер изменения этих величин. Так, например, выбор времени развертки для зависимости ток–потенциал позволяет определить кинетические параметры изучаемого процесса. Точность измерения потенциала является определяющим фактором при изучении зависимости время–потенциал и характеризует интервал времени перехода системы в стационарный режим.

Поскольку, в последнее время, всё больше внимания уделяется нестационарным процессам электролиза, то возникают новые проблемы, связанные с обеспечением точности измерения таких величин как скорость нарастания потенциала, крутизна переднего и заднего фронтов импульса, а так же времени перехода системы в установившийся режим.

Поскольку электрохимические системы по своему характеру сильно различаются своими внутренними сопротивлениями, то требования к метрологическому обеспечению измерительных систем будут абсолютно разными.

Этот вопрос является одним из основных при возможности перехода изучаемого объекта в автоколебательный режим.

Наличие таких явлений, как режим автоколебания, позволяет объяснить механизм ряда процессов, связанных с образованием оксидных слоёв на поверхности электрода.

В последнее время, при изучении электрохимических процессов используется компьютерное управление электрохимическими системами с регистрацией параметров.

В связи с этим метрологическое обеспечение должно предусматривать возможность получения информации с заранее заданной скоростью в режиме обеспечивающим необходимую точность считывания получаемой информации.

В конечном итоге, правильно выбранное метрологическое обеспечение сводит к минимуму появление ошибок.

Выбор, необходимого по параметрам, оборудования должен осуществляться при планировании эксперимента.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Епифанов А.В., Епифанов В.Д., Шалимов Ю.Н.

ОАО НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru

В практике очистки воды используются известные методы на основе биологических принципов. В этом случае, образующиеся илы, в дальнейшем служат основным компонентом системы, в которой протекают процессы взаимодействия микроорганизмов с органическими соединениями. Скорость этих процессов, в известной степени, зависит от температуры и от массы образовавшихся илов. Чем выше температура и больше масса илов, тем активнее идет процесс очистки. Однако климатические условия нашего региона не позволяют стабилизировать этот процесс во времени. Поэтому в качестве дополнительного метода, позволяющего улучшить качество очистки, используют электрофлотационный с применением известных способов регулирования степени дисперсности газов (водорода и кислорода) в системе очистки сточных вод.

Принципиальная разница заключается в том, что при использовании кислорода, в качестве флотирующего элемента, может быть реализована реакция его взаимодействия с бактериями, в результате их дыхания, что позволяет ускорить процесс очистки за счет образования большего количества микроорганизмов.

С другой стороны использование водорода дает возможность повысить эффективность флотации за счет его меньшего удельного веса.

Оба газа получают способом электрохимического разложения воды, но при использовании кислорода возникают проблемы связанные с подбором материала для анода, так как он не должен окисляться при потенциалах соответствующих образованию кислорода из воды.

При использовании водорода в качестве флотационного элемента, реакция взаимодействия между органическими компонентами и водородом не протекает, так как он в этом случае ведет себя как инертный газ. Однако могут возникнуть технические проблемы по утилизации образовавшейся пены, так как насыщенные водородом системы относятся к веществам повышенной взрывоопасности.

Последние технологические разработки позволяют надеяться, что эти трудности могут быть успешно преодолены.

Сотрудниками нашего коллектива получены патенты и лицензии на изготовление установок с технологиями безопасного использования водорода.

Более того, получающаяся в результате флотации фракция может быть использована в системе газогенерации в качестве высококалорийного топлива.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РОБОТИЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ ОПТИМИТИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Шалимов Ю.Н.*, *Лутовац М.

ОАО НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru

Использование роботизированных систем в технологии электрохимических процессов, предусматривает совокупность применения схем контроля параметров с элементами управления этими процессами. Анализ литературы по этим вопросам показал, что использование систем, работающих наиболее предпочтительно при массовом производстве изделий, использующих электрохимические технологии.

Наиболее целесообразно использование роботизированных систем в процессах восстановления деталей машин гальваническим методом. Для этих технологий, как правило, используются весьма токсичные электролиты, в частности, хромовая кислота, обладает не только высокой токсичностью, но и относится к веществам, обладающим канцерогенными свойствами. Ситуация усугубляется и тем, что в процессе хромирования выделяется большое количество водорода, который способствует переносу вредных компонентов в окружающую атмосферу. Многостадийная технология процесса восстановления деталей машин (обезжиривание, промывка, многоступенчатое хромирование) ставят задачу автоматизации этого процесса таким образом, чтобы максимально обеспечитесь работу линии в отсутствии обслуживающего персонала.

Не маловажным преимуществом роботизированных систем является резкое изменение процента брака за счет человеческого фактора. Новый импульс в развитие робототехнических систем связан с появлением критических технологий в системах возобновляемых источников энергии. Известно, что основным элементом большинства возобновляемых источников энергии является тепловой генератор (газогенератор или пиролизный реактор), а для устойчивой работы всей системы тепловой генератор – двигатель – электрогенератор) необходимо использовать оптимальную схему согласования нагрузок. А поскольку тепловой генератор обладает большой степенью инертности, то необходимо применить систему с изменяющимся коэффициентом обратной связи.

Перспектива робототехники в технологии производства синтетического топлива определяется довольно четко – это установки гидрирования, использующие катализаторы дозированного действия.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДЕФФЕКТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В СИСТЕМАХ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

Шалимов Ю.Н., ***Новитович О.***

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

Необходимость изучения этого вопроса обусловлена стремлением разработать надежную технологию производства водородных аккумуляторов. Учитывая, что наиболее активно водород в процессах электрокристаллизации взаимодействует с деффектами структуры, то становится понятным, почему поведение этих объектов при различных температурах столь важно в процессах активизирования водорода.

Впервые применимый структурно-чувствительный метод внутреннего трения (для изучения структуры электролитических покрытий позволил определить энергию активизации внутреннего трения для хромовых образцов, полученных из стандартных электролитов (2,5 М CrO_3 0.025 М H_2SO_4, $i_к$=60 А/дм и $t_{пл}$=60^{0}С). При температуре -14^{0}С обнаружен широкий максимум внутреннего трения, который при увеличении частоты колебаний образца в интервале 100-1000 Гц, смещается в сторону более высоких температур. Энергия активации в этом случае равна 0,6 эВ. На высокотемпературной ветви наблюдается пик при температуре 570^{0}С.

Так же экспериментально было установлено, что электролитический хром сохраняет дефекты структуры до температуры отжига 180^{0}С. Дальнейшее повышение температуры способствует уменьшению числа дефектов в в единице объема. И, наконец, при достижении температуры отжига 630^{0}С вторичное наводораживание образца становится мало заметным. В этом случае вернее всего водород локализуется в междоузлье. Результаты, проведённого нами эксперимента хорошо согласуются с данными, полученными методами вакуумной экстракции водорода из структуры электролитических металлов. Несколько занижено значение объема экстрагированного водорода может объясняться наличием закрытых тоннелей из образцов. Авторами предложен метод, использующий крутильные колебания образца, который позволяет оценить процессы взаимодействия металла с водородом в динамическом режиме.

Литература:

1. Гранкин Э.А. Влияние условий электролиза и термической обработки на внутреннее трение и коррозионную стойкость электролитического хрома. / Дисс. на соискание уч. степ. канд. техн. наук. Воронеж: ВПИ. 1973.
2. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. - М.: Металлургия, 1969. 332 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ В СИСТЕМАХ ОПТИМИЗАЦИИ РАБОТЫ ЭНЕРГОУСТАНОВОК

Павлов А.С., Шалимов Ю.Н.

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

Структура, удовлетворяющая условиям хранения водорода в гидридной форме, должна отвечать следующим основным требованиям:

1) иметь высокую степень развития поверхности для обеспечения необходимого количества водорода, экстрагируемого из объема металла;

2) иметь достаточно высокую плотность дефектов в единице объема материала;

3) иметь минимальное количество закрытых каналов, не имеющих контакта с атмосферой.

Кроме того используемые материалы должны легко взаимодействовать с водородом в условиях осуществления электрохимической реакции.

В предлагаемых системах преобразователей используется принцип отбора электрической мощности от генератора при наличии свободного резерва. Регулирование нагрузки осуществляется таким образом, что бы выходная мощность электрического генератора была постоянной и соответствовала его оптимальной нагрузке.

Подключение определенного числа накопителей водорода (катодных электродных устройств) осуществляется по специальной программе микроконтроллера. В этом случае обеспечивается постоянство электрической нагрузки, которую можно реализовать, используя систему регулирования с изменяющимся количеством подключаемых к системе катодных устройств, а также изменяя скорость протяжки ленты накопителя являющейся одним из элементов электрохимической системы. Изменение формы импульса, его амплитуды, частоты следования и скважности в зависимости от алгоритма роботы системы регулирования тоже позволяет управлять нагрузкой электрогенератора, одновременно запасая водород в структуре металла. Накапливаемый водород при соблюдении определенного температурного режима может храниться длительное время в ленте накопителя. Его накопление отслеживается с помощью магнетохимического метода. По мере необходимости использования накопленного водорода бобина с лентой накопителя подвергается температурному воздействию.

Система управления позволяет отслеживать весь комплекс по накоплению водорода, отключением и выводом в резерв полностью наводороженных бобин с лентами накопителя, подачей оптимального режима тока на электроды, управлением скорости движения ленты накопителя, извлечением водорода из резервных бобин при необходимости. Регистрация всего процесса, а также формирование статистике накопления водорода, производится при подключенном компьютере на его жесткий диск или при работе в автономном режиме записи на сменный накопитель.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛОМ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Токарева И.А., Трофимец И.Н., Шалимов Ю.Н.

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

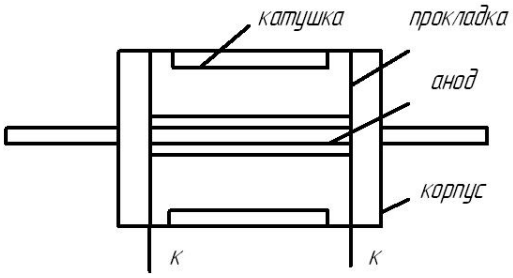
Известные способы, определяющие возможность взаимодействия металла с водородом, в своей основе определяют количество водорода, поглощаемого металлом при тех или иных условиях окклюзии водорода. Например, металл, находящийся в условиях при определенной температуре, насыщают водородом в условиях высокого избыточного давления или водород, взаимодействующий с металлом при катодном восстановлении, образует гидридную фазу. В этом случае количество поглощаемого водорода может быть определено методом вакуумной экстракции или обнаружено методом внутреннего трения. И тот и другой методы имеют вполне определенные погрешности измерении, так как при экстракции водорода из металлической структуры часть его может оставаться зафиксированной в «водородных ловушках», а при втором методе – обнаружить молекулярный водород не представляется возможным. Нами предложен метод, позволяющий оценить характер и количественную оценку процессу взаимодействия водорода с металлом. Сущность этой методики лежит в основе взаимодействия свободных атомов металла с водородом. В зависимости от количества числа атомов непосредственно взаимодействующих с водородом изменяются его магнитные характеристики. Согласно выражению (1) магнитные свойства определяют

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}, \qquad (1)$$

где n – число неспаренных электронов.

Таким образом, магнитные свойства образца определяются не только природой вещества (диа-, пара-, ферромагнетик), но и относительным числом атомов металла, связанных водородом. Фактически по формуле (1) мы изменяем значение магнитного квантового числа.

Принципиальная установка для исследования может быть представлена в следующем варианте.



Проточный электролит осуществляет электрохимический процесс в системе анод-катод. Для измерения величины необходимо прокачать электролит в накопительную емкость продуть струей воздуха и произвести измерения установкой, определяющей индуктивность, полученной системы.

Таким образом, предложенный вариант методики позволяет произвести оценку процессов взаимодействия водорода с металлом в динамическом режиме.

1. Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Физические методы в химии. - М.: Наука. 1984.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА ИЗ НИЗКОВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Токарева И.А., Шалимов Ю.Н.

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

При проведении экспериментальных исследований было установлено существенное влияние модификационного состояния сульфата хрома (III) как на качество осадков хрома, так и на выход по току. В литературе имеются сведения о возможности использования соединений хрома (II) [1]. Однако, как указывают авторы, практическое использование фиолетовой модификации хрома (сульфат хрома (II)) для осаждения металлической фазы технологически невозможно, поскольку выход по току металлической фазы ограничит временем 30-40 сек. от момента начала электролиза. То есть модификационное состояние хрома (II) в водном растворе электролита крайне неустойчиво. Сульфат хрома (III) существует в двух различных модификациях: «измененное» зеленое состояние рекомендовано авторами [2] для получения защиты декоративных покрытий с относительно высоким значением выхода по току хрома (A^0_{Cr}). Однако, электротермографические исследования указали, что температура электролита в прикатодной зоне экспоненциально зависит от плотности тока и времени электролиза. Аналитическое определение температуры в прикатодной зоне может быть определено по формуле:

$$\Delta T_a = \frac{\tau_{эксп}}{a + b \cdot \tau_{эксп}},$$

где $\tau_{эксп}$ – продолжительность электролиза, мин;
a – коэффициент, значение которого определяется с помощью номограмм.

Однако, как показали исследования зависимости ионного состава от температуры переход «измененного» зеленого модификационного состояния в «зеленую» модификацию становится вероятным при температуре электролита 45-50 ^{0}C. При этом выход по току металлической фазы хрома резко снижается и одной из причин этого явления можно считать повышение температуры электролита в зоне электродной реакции. Другой причиной, ограничивающей процесс электрокристаллизации фазы, является повышение значения pH_c (кислотность прикатодного слоя). Увеличение этого параметра с течением времени создает предпосылки для образования основных соединений хрома ($Cr(OH)_3$), включая структуру покрытия, уменьшающих вероятность образования металлической фазы за счет сокращения активных мест роста кристалла (центров зарождения).

Таким образом, было установлено, что электролиты на основе соединений хрома (III) могут быть рекомендованы только для получения защитных декоративных покрытий при небольшой толщине (5-10 мкм).

Литература:

1. Ваграмян А.Т., Томашова Г.Н., Савченков Г.Ф. // Защита металлов. 1968. Т.IV. Вып. 2. С. 139.
2. Фаличева А.И., Шалимов Ю.Н., Ионова И.Г. // Защита металлов. 1972. Т. VIII. №4. С. 499.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ХРОМСУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Шалимов Ю.Н., Токарева И.А.

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

Эффективность гальванического покрытия определяется стойкостью защищающего металла, а также его возможностью надежно предохранить основной металл от разрушения коррозионной средой. Основной металл и защитное покрытие представляют собой двухэлектродный коррозионный элемент.

Для определения скорости коррозии применена методика, разработанная Л.И. Розенфельдом и Л.В. Фроловой [1], позволяющая с достаточной точностью определить электрохимические параметры процесса. С этой целью определялись потенциалы системы медь-хром, полученные в непрерывном и импульсном режимах электролиза для сернокислого электролита.

Потенциал системы медь-хром имеет электроотрицательное значение, причем наибольшее его значение имеют образцы, полученные в импульсном режиме. Покрытия, полученные при этих режимах, характеризуются меньшей пористостью. Если количество пор значительно и падение потенциала невелико, то начальные потенциалы электродов изменяются за счет поляризации появившимся в системе током. Сравнивая потенциалы электродов (основы и покрытия) и системы, который будет находиться в промежутке между ними, можно судить о характере поляризации электродов, контролирующем факторе коррозии и пористости системы.

Результаты исследований показали, что коррозионная стойкость покрытий для низковалентных электролитов зависит не только от химического состава электролита (сульфатный, перхлоратный, тетрохроматный) [2], но и от плотности тока, продолжительности электролиза, природы поверхностно активных веществ (ПАВ), входящих в состав электролита.

Установлено, что для покрытий, полученных из электролитов на основе сульфата хрома, наибольшей коррозионной стойкостью обладают осадки, полученные из сернокислых электролитов с МЭА (моноэтаноламин).

Покрытия, полученные в импульсном режиме электролиза, имеют меньшие токи коррозии в сравнении с осадками, полученными в непрерывном режиме.

Литература:

1. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В. // Защита металлов. 1968. Т.4. Вып. 6. С. 680.
2. Шлугер М.А., Рябой А.Я., Казаков В.А. // Журнал прикладной химии. 1960. Т. 33.

ВОДОРОДНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ В УСТАНОВКАХ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Трофимец И.Н., Шалимов Ю.Н.

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

В связи с истощением запасов энергетических ресурсов сегодня все чаще в качестве идеального альтернативного энергоносителя рассматривается водород. Однако, переход на перспективную водородную энергетику невозможен без разработки надёжных методов получения, транспортировки и хранения водорода в больших количествах. Причем основные проблемы в развитии водородной энергетики сконцентрированы в области хранения и транспортировки данного вида энергоносителя

Одним из развивающихся направлений в технологии водородной энергетики является использование гидридных систем для аккумулирования водорода. Относительно низкие температуры экстракции водорода для некоторых соединений металлов и сплавов позволяют использовать системы Ме-Н для безопасного хранения водорода. Согласно результатам исследований [1], а также материалов публикаций отечественной и зарубежной литературы [2,3] водород полученный методом электрохимического восстановления в гидридной форме в таких структурах обеспечивает его безопасное хранение без давления и сохраняет эффект редукции, позволяющий использовать его в реальных системах накопителей для водородной энергетики. Нами было установлено [4], что кроме традиционных материалов, активно взаимодействующих с водородом, для целей аккумулирования могут быть использованы довольно распространенные переходные металлы и сплавы на основе никеля, хрома, кобальта и других металлов. Необходимым условием эффективной работы, системы аккумулирующей водород, является наличие в структуре металлов максимально возможного числа дефектов в единице объема. Для формирования таких структур нами предлагается использование технологий получения фольги с высокой степенью развития поверхности.

В этом случае формирование гидридов металлов возможно в стенках каналов структуры металлов, обеспечивающих, во-первых, хорошую равнодоступность раствора электролита при электрохимическом образовании гидридов, во-вторых, практически полную экстракцию водорода из структуры металла.

Литература:

1. Гранкин Э.А. Влияние условий электролиза и термической обработки на внутреннее трение и коррозионную стойкость электролитического хрома. / Дисс. на соискание уч. степ. канд. техн. наук. Воронеж. 1973.
2. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнова Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справочник под. ред. Гамбурга Д.Ю., Дубовкина Н.Ф. - М.: Химия, 1989. 672 с.
3. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С.. Химия гидридов. - Л.: «Химия», 1969. 676 с.
4. Шалимов Ю.Н., Мандрыкина И.М., Литвинов Ю.В. Оптимизация электрохимического процесса обработки алюминиевой фольги в производстве конденсаторов. – Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2000. 343 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Трофимец И.Н., Шалимов Ю.Н.

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

Известные способы очистки нефти от примесей, ухудшающих её физико-технические показатели, основаны на термических процессах ректификации нефтепродуктов. Однако не всегда удается достичь желаемого результата по степени очистки сырой нефти классическими способами её переработки.

Большинство сортов нефти российских месторождений характеризуются избытком серы, парафинов и других компонентов, ухудшающих показатель сорта топлива. Попытка использовать технологии, связанные с применением тепловых генераторов, дает некоторые основания для их применения. Однако энергетические затраты на эти технологи, а также сложность изготовления узла кавитационной камеры, заставляют искать более эффективные способы.

Попытка непосредственно использовать водород для флотации примесных компонентов напрямую методом электролиза не дает положительных результатов, так как нефть не является продуктом проводящим электрический ток.

Однако нами была предпринята попытка использовать проводящий слой водородного раствора щелочного электролита для создания электрического поля в межэлектродном пространстве анод-катод. Здесь происходит процесс электролиза, в результате которого на аноде образуется кислород по схеме $2H_2O\text{-}4e \rightarrow O_2+4H^+$. А на катода протекает процесс $2H_2O+2e \rightarrow H_2+2OH^-$. Степень дисперсности водорода определяется плотностью тока и зависит от наличия поверхностно-активных веществ. В зоне реакции на сетке создается поток водорода из пузырьков высокой степени дисперсности, где флотируют частички парафина, образую на поверхности пленку, механически удаляемую по мере роста её толщины.

Экспериментально нами было показано, что таким способом можно значительно улучшить эксплуатационные характеристики топлива за счет снижения концентрации примесей парафина в составе, например, солярового масла.

В частности пятнадцати минутная обработка рабочего объема электролизера 0,8 л, содержащего летнее топливо, дает возможность использовать его в зимних условиях, за счет снижения концентрации парафинов. Для данного типа системы должна быть реализована система постоянного поддержания объема толщины проводящего слоя.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ДЛЯ ВЫБОРА ПАРАМЕТРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА ИЗ РАСПЛАВОВ ХЛОРИДОВ

Чиканов В.Н., Шалимов Ю.Н.

ОАО НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru

В последние годы солевые расплавы находят все более широкое применение в качестве реакционных сред, обладающих высокими окислительно-восстановительными свойствами. Немаловажным их достоинством является не только высокая эффективность самого процесса переработки, но и возможность проведения электролизных процессов с исключением из технологической схемы воды как растворителя. Основными параметрами, влияющими на структуру получаемых катодных осадков, являются: состав расплава; концентрация осаждаемого металла; катодная и анодная плотности тока; температура; материал и структура подложки электрода; пассивирование; степень окисления ионов осаждаемого металла. Важной величиной, характеризующей взаимодействие в любых системах, является окислительно-восстановительный потенциал, который в настоящей работе определялся как поляризующее действие катионов (ПДК): $\varphi=\Sigma I_n/(r\cdot n)\cdot 10^{-10}$ (Дж/м), где ΣI_n – суммарный потенциал ионизации, Дж; n – заряд катиона; r – эффективный радиус катиона, м [1]. О процессах, происходящих в системе, можно судить по отклонениям кривых ликвидуса экспериментальных от расчетных. В качестве такого критерия нами была использована величина ω/RT, где ω – параметр взаимодействия (энергия смешения), T – температура точки в которой рассчитывается отклонение, R – универсальная газовая постоянная. Если значение параметра взаимодействия не превышало ±1, то система по своим свойствам близка к идеальной эвтектической системе; если ω/RT<-1 (отрицательные отклонения экспериментальных кривых ликвидуса от расчетных), в расплаве идут процессы комплексообразования; если ω/RT>1 (положительные отклонения экспериментальных кривых ликвидуса от расчетных), расплавы склонны к образованию твердых растворов или расслаиванию [2]. Параметр взаимодействия и отклонение кривых ликвидуса рассчитывались в эвтектической точке.

При взаимодействии хлорида вольфрама(VI) с хлоридами цезия, рубидия и калия происходит окислительно-восстановительная реакция и выделяется хлор. При этом при содержании WCl_6 до 33 мол.% отмечается полная взаимная нерастворимость компонентов, выше 33 мол.% WCl_6 образуются соединения с более низкой степенью окисления вольфрама, предположительного состава $2Cs(Rb,K)Cl\cdot WCl_5$. В этих же системах отношение ПДК имеет максимальное значение и изменяется в интервале $\varphi(W^{6+})/\varphi(Cs^+(Rb^+,K^+))=20(18,16)$. Окислительно-восстановительные реакции с выделением хлора так же имеют место в системах WCl_6-Tl(Cu), отношение ПДК $\varphi(W^{6+})/\varphi(Tl^+)=11,5$ и $\varphi(W^{6+})/\varphi(Cu^+)=6,2$. В этих системах на протекание окислительно-восстановительных реакций, помимо достаточно большой разницы ПДК влияют невысокие температуры плавления хлоридов. Полное отсутствие взаимодействия при нагревании (до разрушения реакционных сосудов) отмечается в системах Na(Li,Ag)Cl-WCl_6 из-за высоких температур плавления хлоридов натрия, лития, серебра(I) и большой летучести WCl_6.

Таким образом, состав и структура расплава является одним из основных, но не критическим параметром для получения вольфрамовых осадков электролитическим методом. Они могут быть получены из расплавов с различным анионным и катионным составом. В галогенидных расплавах ионы вольфрама находятся в низших, а в галогенидно-оксидных и оксидных – в высших степенях окисления. Поэтому при одной и той же плотности тока скорость осаждения в электролитах первого типа намного выше, чем у второго. Это делает галогенидные ванны более оптимальными по составу для электролиза.

ВЛИЯНИЕ ТИОЦИАНАТ-ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ Bi(III) – $Edta^{4-}$ – $NaNO_3$

Петрова Т.П., Стародубец Е.Е., Борисевич С.В., Шапник А.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия, e-mail: manushya@inbox.ru

Методом вольтамперометрии исследовано влияние тиоционат-ионов на катодное восстановление этилендиаминтетраацетатных комплексов висмута(III) из водных растворов на фоне 0,5М $NaNO_3$ при pH=6. Установлено, что введение SCN^--ионов в раствор, содержащий комплексы $[BiEdta]^-$, меняет профиль вольтамперограммы (ВА): увеличивается протяженность начального участка, где скорость процесса не превышает 0,1 мА/см^2, и с ростом концентрации SCN^--ионов восходящая ветвь катодной ВА и ток пика смещаются в область более катодных потенциалов. Можно предположить, что при небольшом катодном перенапряжении происходит деструкция тиоцианат-иона, её продукты блокируют активную поверхность висмута, в результате чего скорость катодного процесса в области потенциалов начального участка ВА уменьшается. Для установления природы тока пика j_p проведена обработка ВА в характеристических координатах метода вольтамперометрии. Выявлено, что электровосстановление комплексов с разнородными лигандами $[BiEdtaSCN]^{2-}$ является необратимым процессом, протекающим без осложнения предшествующей химической реакцией, и контролируется скоростью массопереноса или переноса заряда. Рассчитаны коэффициент диффузии комплекса висмута(III) с разнородными лигандами, который составляет $1{,}1\cdot10^{-5}$ см^2/с, а также константа скорости гетерогенной реакции переноса заряда и кажущийся коэффициент переноса. Для объяснения торможения электродного процесса восстановления комплексов Bi(III) с разнородными лигандами в области потенциалов восходящей ветви ВА был рассмотрен состав их низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО), на которую и происходит перенос электрона с катода. Квантово-химические расчеты показали, что основной вклад в НСМО разнолигандных комплексов вносят атомы С и Н этилендиаминтетраацетатного фрагмента, в то время как комплекс $[BiEdtaSCN]^{2-}$ подходит к поверхности положительно заряженного висмутового электрода тиоцианатной группой, то есть НСМО практически полностью смещена на периферию комплекса, и перекрывание такой акцепторной орбитали с эффективной орбиталью катода и перенос электрона затруднены.

При изучении анодных процессов установлено, что влияние SCN^--ионов на растворение поликристаллического висмутового электрода в этилендиаминтетраацетатном растворе определяется областью значений электродного потенциала. На профиле ВА раствора, содержащего только 0,02 М Na_2H_2Edta, наблюдаются: область активного растворения, предельный ток, вторая область активного растворения и ток пика, после которого скорость растворения электрода уменьшается. Достигнув минимальной скорости растворения, электрод из пассивного переходит в транспассивное состояние, и скорость процесса резко возрастает. Установлено, что в первой области активного растворения тиоцианат-ионы ингибируют анодный процесс, в области предельного тока ускоряют его. В области потенциалов после тока пика скорость анодного растворения висмута уменьшается с увеличением концентрации тиоцианат-ионов. Предельный и пиковый анодные токи обусловлены диффузионными ограничениями, возникающими при переходе ионов растворяющегося металла в объем раствора. По результатам исследования предложен механизм анодного растворения висмута в смешаннолигандных растворах.

УПРОЧНЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИЗНОШЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Касаткин Е.В.[1], Шеханов Р.Ф.[2], Балмасов А.В.[2]

[1]ОАО «Уральский научно-технологический комплекс», Нижний Тагил, Россия
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
e-mail: ruslanfelix@yandex.ru

Износ конструкционных материалов является главным фактором снижения надежности и срока службы деталей, работающих в узлах трения. В связи с этим, задача восстановления изношенных поверхностей и придания им специальных функциональных свойств в т. ч. упрочнения рабочих поверхностей чрезвычайно актуальна для машиностроения.

Из множества существующих методов восстановления изношенных деталей наиболее практически применимыми в ремонтном производстве являются наплавка металлического слоя, газотермическое напыление и гальваническое (электрохимическое) нанесение покрытий.

В настоящее время для увеличения срока службы быстроизнашивающихся деталей в основном используют износостойкие гальванические хромовые покрытия. Однако область применения таких покрытий ограничена рядом существенных недостатков процесса хромирования.

Альтернативой хромовым покрытиям могут служить покрытия металлами подгруппы железа и сплавами на их основе.

В условиях действующего производства с использованием источника асимметричного тока было проведены сравнительные испытания – локальное гальваническое железнение толщиной 300 мкм нескольких деталей, изготовленных из стали марки 20Х2Н4А ГОСТ 4543-71, прошедших и не прошедших закалку и цементацию.

После шлифования поверхности деталей с нанесенным покрытием произведены лабораторные измерения микротвердости на деталях с покрытием и без покрытия. Значения микротвердости для полученных покрытий (от 53 до 56,5 HRC) соизмеримы с микротвердостью для термообработанных деталей (58-59 HRC), в то время как микротвердость механически обработанной поверхности деталей, не прошедших операции цементации и закалки составила всего лишь 17-18 HRC. Надежное сцепление полученных железных покрытий с основой – сталью 20Х2Н4А подтверждено отсутствием видимых дефектов поверхности после осуществления механического шлифования.

Одним из наиболее перспективных путей расширения возможностей управления процессами осаждения гальванопокрытий металлов подгруппы железа и сплавов на их основе является применение нестационарного электролиза с использованием периодического и импульсного режимов. Дальнейший поиск и оптимизация параметров и режимов проведения нестационарного электролиза позволит существенно увеличить число факторов, влияющих на ход процессов электрохимического осаждения металлов и тем самым расширить возможность управления свойствами получаемых покрытий.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ Cu-Bi-X (S, Se, Te) МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ $Cu_4RbCl_3I_2$

Бабанлы Н.Б., Юсибов Ю.А.

Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан
babanly_mb@rambler.ru

Один из эффективных путей расширения возможностей метода ЭДС связан с использованием твердых суперионных проводников в качестве электролита [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 потенциалобразующего иона, находящегося в равновесии с электродами концентрационной цепи. Кроме того, твердый электролит, селективно пропуская только ионы одного типа, играет роль своеобразной мембраны, разделяющей два электродных пространства, тем самым предотвращая многие побочные процессы, связанные с взаимодействием между электролитом и электродами, а также через электролит – между электродами [1].

В данной работе измерением ЭДС концентрационных цепей типа

(-) Cu (тв) / $Cu_4RbCl_3I_2$ (тв) / (Cu-Bi-X) (тв) (+)

проведено комплексное исследование твердофазных равновесий и термодинамических свойств систем Cu-Bi-X (X-S, Se, Te), включающих более активный металл, чем медь. Правыми электродами служили равновесные сплавы из различных фазовых областей исследуемых систем. ЭДС измеряли компенсационным методом в интервалах температур 300-380 К (система Cu-Bi-S) и 300-430К.

Результаты измерений ЭДС, наряду с контролем и уточнением диаграмм твердофазных равновесий систем Cu-Bi-X в областях составов Cu_2X-Bi_2X_3-X позволили вычислить парциальные термодинамические функции меди в сплавах. На основании фазовых диаграмм установлены реакции потенциалобразования, с помощью которых вычислены стандартные интегральные термодинамические функции тройных соединений (таблица).

При расчетах наряду с собственными экспериментальными данными использовали стандартные термодинамические функции халькогенидов висмута и меди, рекомендованные в современной справочной литературе.

Таблица.

Фаза	$\Delta_f G^0(298K)$	$\Delta_f H^0(298K)$	$S^0(298K)$,
	кДж·моль$^{-1}$		Дж· моль$^{-1}$·К$^{-1}$
$CuBiS_2$	138,6±4,0	138,2±2,9	156±12
Cu_3BiS_3	213,0±4,4	209,9±5,2	264±21
$CuBi_3Se_5$	248,7±1,9	248,6±5,8	421,9±7,8
$CuBiSe_2$	107,6±0,8	105,9±2,51	189,8±2,4
Cu_3BiSe_3	162,5±1,2	155,9±5,7	315,0±8,5
*Cu_9BiSe_6	324,8±3,5	313,1±18,6	659±28
$CuBiTe_2$	64,2±1,0	61,3±1,0	200±7

* Данная фаза является предельным составом твердого раствора на основе Cu_2Se по разрезу Cu_2Se-Bi_2Se_3.

Литература

1. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. - Баку, ЭЛМ, 2011. 306 с.

ИЗУЧЕНИЕ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $Tl_5Se_2Г$ (Г-Cl, Br, I) МЕТОДОМ ЭДС

Бабанлы Д.М.[1], Алиев З.С.[1], Юсибов Ю.А.[2]

[1]Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
[2]Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан
Babanly_mb@rambler.ru

Разработка методик и оптимизация условий синтеза сложных материалов базируется на данных о фазовых диаграммах и термодинамических свойствах соответствующих систем. Использование метода электродвижущих сил (ЭДС), широко используемого в физико-химических исследованиях многокомпонентных систем позволяет получить взаимосогласованные комплексы подобных данных.

Системы Tl-Se-Г (Г-Cl, Br, I) характеризуются образованием нестехиометрических фаз с широкими областями гомогенности на основе соединений $Tl_5Se_2Г$ [1-3].

Данная работа посвящена уточнению диаграмм твердофазных равновесий в подсистемах Tl_2Se-TlSe-TlГ и определению термодинамических свойств соединений $Tl_5Se_2Г$ и твердых растворов на их основе методом ЭДС.

С этой целью нами были составлены обратимые концентрационные цепи типа

(-) Tl (тв) | глицерин, Tl^+ | (Tl-Se-Г) (тв) (+) (1)

и измерены их ЭДС в интервале температур 300-380 К компенсационным методом. Электролитом служил глицериновый раствор КГ с добавлением 1 масс.% TlГ. Правыми электродами служили равновесные сплавы из областей составов Tl_2Se-TlSe-TlГ. Методики составления цепей типа (1), проведения измерений и обработки полученных результатов приведены в [4].

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 исследуемых системах.

Установлено, что области гомогенности соединений $Tl_5Se_2Г$ практически полностью охватывают интервалы составов $Tl_{2-x}Se$-$Tl_5Se_2Г$ (где $0 \le x \le 0,3$).

Из значений парциальных термодинамических функций таллия в сплавах и диаграмм твердофазных равновесий вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии вышеуказанных тройных соединений.

Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема рассчитаны интегральные термодинамические функции твердых растворов $Tl_5Se_{3-y}Г_y$ ($0,1 \le y \le 0,9$).

Литература

1. Blachnic R., Dreisbach H.A. // J.Sol.State.Chem. 1984. V. 52. №1. P. 53.
2. Бабанлы Д.М., Юсибов Ю.А., Бабанлы М.Б. // Ж.неорг. химии. 2007. Т. 52. №5. С. 819.
3. Бабанлы Д.М., Юсибов Ю.А., Бабанлы М.Б. // Ж.неорг. химии. 2007. Т. 52. №5. С.827.
4. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. - Баку, ЭЛМ, 2011. 306 с.

ECOLOGICAL ENERGY BIOMASS

Lutovac M.V.*, *Mohachi T.

FPIM Union University, Belgrade, Serbia

Renewable energy sources and alternatively, some of which are brand new and some are used for a long time, including photovoltaic systems, heat collectors, wind potential, water potential, geothermal potential, biomass, fuel cells, etc.. Some of these sources allow for profitable production of electrical and thermal energy, while others are still in the developmental stage, and their commercial use is only expected. Common characteristics of renewable and alterativnih technology is characterized by relatively high initial investments, as well as their subsequent low operating cost . On the other hand, the true cost of conventional power plants is usually not calculated correctly, nor presented in a proper manner. It should be noted that there are a number of state subsidies for processing technology and the use of oil, nuclear power plants, thermal power plants, as well as related technology. However, as renewable energy sources have a much lower operating cost compared to conventional energy sources, the total price of energy is more favorable to the analysis of technological cycle, especially from an environmental point of view. The important aspect of renewable energy is its negligible impact on the environment, and with this point of view many of them economically competitive to conventional production technologies energy. This aspect is very important when considering the energy situation in Serbia, where power plants dominate the energy production. Compared to other technologies, power generation, industries based on renewable energy sources recorded the highest growth over the last six years. Once the first and oldest source of energy that humans use, biomass is a renewable energy source today that is widely used and who offers the protection of our environment, and in general, job creation and overall development of cities, and municipalities throughout the country.

The main problem in the processing of biomass is high humidity and lack of a low energy value per unit mass. Biomass processing is performed in order to obtain a more suitable form of transportation.

Image 1 Primary and secondary processing technology of biomass.

References:

1. Office for Official Publications of the European Communities, Biomass: An Energy Resource for the European Union.
2. European Commission Green Paper: Towards a European strategy for the security of energy supply, COM.
3. Berndes, G., Hoogwijk, M. and Broek, R. van den The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies, Biomass and Bioenergy.
4. Reith, J.H., Wijffels, R.H., Barten, H.: Biomethane & bio-hydrogen; status and perspectives of biological methane and hydrogen production.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Ivković N. 37
Kobayashi N. 6
Lutovac M. 207
Mohachi T. 207
Novitovic O. 37, 195
Novitovic A. 37
Petrović V. 37
Tsyntsaru N.I. 98
А
Абилова М.У. 138
Агафонов А.В. 69, 146
Аксёнова Е.Н. 67
Акшураева И.М. 169
Алдобаев Д.С. 13
Александрова Т.П. 68
Алексеев А.А. 13
Алексеева О.В. 69, 146
Алиев З.С. 206
Алиев И.И. 73
Амирханова Н.А. 16, 47, 106, 184
Андрианова Н.Н. 70
Антипов Е.В. 4
Антишко А.Н. 139, 140
Арбузников В.В. 40
Аргимбаева А.М. 71, 79, 89
Артаев К.В. 121
Артемкина Ю.М. 72, 113
Б
Бабанлы Д.М. 206
Бабанлы М.Б. 73, 74
Бабанлы Н.Б. 205
Багавиева С.К. 68
Багаева М.А. 20
Багровская Н.А. 69
Бадавамова Г.Л. 75
Базанов М.И. 14, 17, 22, 59, 81, 188
Баклан В.Ю. 76
Балмасов А.В. 13, 26, 63, 96, 114, 134, 204
Барбин Н.М. 77
Барбина Т.М. 77
Барзилович П.Ю. 29
Баринов Н.Н. 105
Басин М.Н. 9
Баятанова Л.Б. 78
Бегдаиров С.С. 179
Бейсенова Г.С. 79
Белевский С.С. 15, 80
Белкин В.С. 128
Белкин П.Н. 55, 127
Белов П.А. 16, 106
Белых Д.В. 183
Берберова Н.Т. 129, 130, 141
Березин Д.Б. 17, 81
Березина Н.М. 14, 17, 22, 81
Беспалова Ж.И. 149, 150
Блайда И.А. 97
Бобанова Ж.И. 82, 83
Боброва Н.В. 21
Бойчук А.М. 190
Бондарев Н.В. 84, 85
Борзова Е.В. 18, 42, 85
Борисевич С.В. 203
Борисов А.М. 45, 87
Букин В.И. 53
Бурашникова М.М. 189
Бурдина Е.И. 88
Буркитбаева Б.Дж. 71, 79, 89
Буслаев С.С. 90
Бусько В.И. 91
Бутман М.Ф. 40
Быков В.А. 178
В
Вайс А.А. 68, 137
Васильев А.Д. 76
Васильева Е.А. 129
Васильева Т.В. 97
Виноградов А.В. 45
Винокуров Е.Г. 185
Войт А.В. 105
Ву Тхи Тхао 81
Г
Гайфулина А.Н. 92
Галанин С.И. 19, 93
Гараева Г.Р. 107, 108
Гасюк М.И. 190
Гильберт С.В. 94
Глазунов А.В. 22
Гологан В.Ф. 83
Голянин К.Е. 121
Горбатков М.В. 95
Горчаков Э.В. 151
Готеляк А.В. 49
Григорович А.В. 85
Гридчин С.Н. 63
Гришина Е.П. 18, 27, 42, 44, 86, 115
Гусейнов Ф.Н. 74

Д
Давыдов А.Д. 10
Данильчук В.В. 49
Даулетбай А. 118
Деветьярова А.Д. 20
Демьянцева Н.Г. 96
Десятов А.В. 158
Джамбек А.А. 97
Джамбек О.И. 97
Джуманова Р.Ж. 71
Дикусар А.И. 5, 66, 98
Дмитриев И.Ю. 21
Дмитриенко А.В. 182
До Нгок Минь 14, 22
Донцов М.Г. 9, 35, 134
Дорогова Ю.Ю. 135
Доронин С.В. 116
Дробот Д.В. 58, 173
Дрожжин О.А. 4
Е
Ельяшевич Г.К. 21
Емец В.В. 123
Епифанов А.В. 192, 193
Епифанов В.Д. 192, 193
Ермакова Н.А. 23
Ерболатова Г.У. 99
Ерохин А.Л. 95
Ерыгина Л.А. 100
Есбекова С. 169, 170
Ж
Желтухин Р.В. 70
Жиляков Л.А. 87
Жиров А.В. 61
Жуликов В.В. 91
Журерова Л.Г. 101
З
Захаров А.Д. 49
Звягинцева А.В. 24, 102, 103, 104
Земляков Ю.Д. 10
Земскова Л.А. 105
И
Иваненко В.И. 125
Иванова О.В. 10, 13
Ивашку С.Х. 83
Ившин Я.В. 25
Ильиных Н.В. 123
Имамалиева С.З. 74
Инасаридзе Л.Н. 26
К
Кабанова Т.Б. 33
Кайдар А. 79
Кайдриков Р.А. 25
Калия О.Л. 131
Калужина С.А. 67, 143
Камкова С.В. 54
Камшилин А.А. 62
Камысбаев Д.Х. 169, 170
Каргин Ю.М. 133
Карпенко М.А. 109, 110
Карушев М.П. 178
Касаткин Е.В. 204
Квятковская А.С. 56, 106
Кизим Н.Ф. 10
Кирикова К.Е. 87
Кладити С.Ю. 120
Коваленко Л.В. 113
Кожахметова А.А. 89
Козлова Л.С. 107, 108
Колдаева Ю.Ю. 130
Колзунова Л.Г. 109, 110
Колупаев К.Н. 93
Коляда М.Н. 141
Комарова Н.С. 117
Комарова Т.Г. 14, 59
Конакбаева Э.Г. 111
Конарев А.А. 131
Коновалова В.С. 112, 187
Копанев М.Л. 20
Коробков А.М. 94
Коротенко В.Н. 121
Короткова Е.Н. 72, 113
Костяев А.А. 114
Кошель С.Г. 174, 175
Кошечко В.Г. 30
Кошкодаев Д.С. 29
Кравченко А.С. 85
Краев А.С. 146
Краева О.В. 115
Крамаренко А.О. 130
Кривенко А.Г. 7, 116, 117
Крит Б.Л. 8, 65, 70
Кроитору Д.М. 82, 83
Крыжовец О.С. 58
Крысова Е.Л. 44
Кубышкин А.П. 158
Кудайбергенова Н.А. 119
Кудереева У.А. 119
Кудреева Л.К. 118, 119, 170
Кудрякова Н.О. 18, 27, 42, 86
Кузнецов В.В. 120, 121
Кузнецов И.И. 29
Кузьмин С.М. 28, 96
Кузьмичева Л.А. 122

Куклин Р.Н. 123
Куликова Д.И. 124
Куликова Д.М. 124
Куликова И.А. 54
Куншина Г.Б. 125
Курбанбеков Ш.Р. 126
Курбатов А.П. 71, 119, 157
Курмаз В.А. 29
Курысь Я.И. 30
Кусманов С.А. 31, 41, 55, 127, 128
Кутылев С.А. 58
Кучмин И.Б. 32
Кушина М.А. 92
Кушмылев И.В. 14, 59
Л
Лебедева Е.Н. 173
Летичевская Н.Н. 129, 130
Лисицын Ю.А. 132, 133
Литвинов Ю.В. 12, 62
Локшин Э.П. 125, 167
Лукъянец Е.А. 131
Лукьянов О.В. 136
Лутовац М. 194
Любимова А.Е. 134
Людин В.Б. 65
Ляшенко С.Е. 120
М
Мазилин И.В. 58
Макрушин Н.А. 135
Манжос Р.А. 116
Мансимова Ш.Г. 73
Маргарян К.С. 46
Маслий А.И. 136, 137
Матакова Р.Н. 75
Машадиева Л.Ф. 73
Медведев А.Ж. 147
Медведев Г.И. 135
Мекаева И.В. 33
Милаева Е.Р. 141, 182, 183
Михайлуц Н.В. 88
Моисеева А.А. 182, 183
Морозова Н.В. 65
Мукаева В.Р. 34, 95
Мурашкин М.Ю. 56
Мусабекова А.А. 138
Мустяца О.Н. 139, 140
Мухатова Е.М. 141
Мырзак В.А. 142
Н
Набатчиков С.В. 45
Напольский К.С. 29
Наумов А.Р. 31, 41
Наурызбаев М.К. 111, 118
Нафикова Н.Г. 143
Невский О.И. 9, 35
Невьянцева Р.Р. 34
Нефедов А.Н. 111
Нечаев А.В. 144, 145
Нечаев Г.Г. 32, 36
Никишина Е.Е. 143
Николенко Ю.М. 105
Новиков В.Т. 107, 108, 158, 165
Новиков Л.С. 87
Носков А.В. 146
Нуралыев Б. 40
Нурахметова Н.Ж. 118
О
Обходская Е.В. 177
Овчинников Н.Л. 40, 147
Овчинникова С.Н. 147
Орел В.П. 139, 140
Орлова А.А. 148
Осипова В.П. 141
Осипова О.Н. 9
Осман Д.К. 73
П
Павлов А.С. 196
Паненко И.Н. 149, 150
Пантюхина А.И. 189
Паркаева Ю.В. 41
Парфенов Е.В. 37, 95
Парфенюк В.И. 28, 50, 52, 90, 171
Перевезенцева Д.О. 151
Петракова О.В. 58
Петренко В.И. 82
Петрова Т.П. 203
Петрушова О.Ю. 152
Пименова А.М. 18, 27, 42, 86
Поддубный Н.П. 136, 137
Поливанова А.Г. 113
Полянский М.Н. 45
Пономарев А.П. 153, 154
Попова А.А. 155, 156
Попушой А.А. 144
Походенко В.Д. 30
Прописнов В.Г. 143
Просянюк В.В. 94
Р
Рааб Г.И. 16
Разяпова А.Ф. 47
Раменская Л.М. 115

Рахадилов Б.К. 43
Рахимова А.К. 157
Рахымбай Г.С. 71
Рогов К.А. 158
Рогожников Н.А. 159, 160
Родионова А.Н. 69
Россоленко А.Н. 29
Румянцева К.Е. 13, 112, 187
Рыбин А.А. 135
Рыбин С.В. 44
Рыжиков И.А. 70
Рябенко А.Г. 117
С
Савушкина С.В. 45
Садаков Г.А. 161, 163
Саитова Н.Г. 165
Салдугей М.А. 110
Сапатаев Е.Е. 166
Саргисян С.А. 46
Саркисян А.Э. 72
Сачков В.И. 176, 177
Саяпова В. В. 47, 48
Седнева Т. А. 167, 168
Семейкин А. С. 14, 22, 28
Серикбаев Б.А. 118, 169, 170
Сидельникова С.П. 142
Силкин С. А. 49, 88
Силкин С. В. 50, 171
Сироткин Н. А. 51
Скаков М. К. 43, 78, 99, 100, 101, 126, 166
Скибина Л.М. 88
Смирнов А. А. 127
Смирнов М. А 21
Смирнова А. Ю. 172
Смирнова А.С. 92
Смирнова Е.А. 179
Смирнова К. А. 58, 173
Смолянинов И.В. 129
Соболева Е.С. 92, 174, 175
Соловьева Н.Д. 32
Солодов А. С. 174, 175
Солодов М. С. 174, 175
Сосновский С. А. 176, 177
Станиславчик К.В. 33
Стародубец Е.Е. 203
Сташинская Е.С. 110
Стеблянко В.Л. 153, 154
Субботкина И.Н. 122
Суворов И.С. 94
Суминов И.В. 8, 65, 70
Супиева Ж.А. 119
Сухов А.В. 132
Т
Талалаев Ф.С. 72
Тесакова М. В. 52
Тимонов А. М. 178, 179
Титов В.А. 122
Титова Ю.В. 122
Токарева И.А. 197, 198, 199, 201
Тростин А.Н. 11
Трофимец И.Н. 197, 200
Трунов А. М. 180, 181
Турчанинова И.В. 14, 188
Тюнина Е. Ю. 191
Тюрин В. Ю. 182, 183
Тян Лянлян 188
У
Уставицкая Е.А. 30
Устюжанина С. В. 184
Ухов С. А. 53
Ф
Фадина С. В. 185
Федотов А.А. 187
Филимонов Д.А. 14, 158
Филимонова Н.А. 54
Фомичев В.Т. 54
Фофанов С.А. 44
Х
Хакимов А.Э. 145
Харзин Ю.А. 55
Хасанов А.Р. 56, 106
Хасанова Н.Р. 4
Хлюстова А.В. 51, 57
Хоришко Б.А. 10, 13, 33
Хоришко С.А. 33
Храмкова Т.С. 189
Хранилов Ю.П. 20
Ц
Цап В.А. 190
Царев Ю.В. 11
Цзинвей Чжан 183
Цирлина Г.А. 29
Цупак Т.Е. 148, 152
Ч
Чайка М.С. 63
Чекунова М.Д. 191
Черник В.Н. 87
Чернышова О.В. 58, 173
Чиканов В.Н. 202
Чугунов В.В. 59
Чуловская С.А. 28

Ш
Шадрин С.Ю. 61
Шалдыбаева А.М. 138
Шалимов Д.Л. 62
Шалимов Ю.Н. 12, 24, 62, 104, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202
Шапник А.М. 203
Шеханов Р.Ф. 63, 204
Шилов А.Н. 52
Шинкарь Е.В 130
Шпаковский Д.Б. 141
Штефан В.В. 172
Шукурова Г.М. 74
Шульман А.И. 64
Щ
Щербаков В.В. 72, 113
Э
Эпельфельд А.В. 65, 70
Ю
Юрченко Е.В. 66
Юсибов Ю.А. 205, 206
Ющенко С.П. 15, 80
Я
Ярославцева Ю.Н. 165