Международная научная конференция

VI конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

8 - 12 сентября 2014 г.

Плес, Ивановская обл., Россия

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ ИМ. Г. А. КРЕСТОВА РАН
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. А. Н. ФРУМКИНА РАН
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИМ. М. В. ЛОМОНОСОВА
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

VI Международная научная конференция

«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ»

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

8 - 12 сентября 2014 г.

ПЛЕС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

УДК 001.8 : 544.6 (043.2)

Материалы VI Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (8-12 сентября 2014 г.) / Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН - Иваново, 2014. - 205 с. **ISBN** 978-5-905364-04-4

Редактор: Парфенюк В. И.
Компьютерная верстка: Инасаридзе Л. Н., Тесакова М. В., Чуловская С.А.

Тезисы докладов публикуются в авторской редакции.

Спонсор конференции фирма Bio-Logic SAS (Франция).

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

ISBN 978-5-905364-04-4

© «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», 2014

Состав оргкомитета
VI Международной научной конференции
«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ»

Председатель:
проф. Парфенюк Владимир Иванович (ИХР РАН, Иваново)

Заместитель председателя:
проф. Балмасов Анатолий Викторович (ИГХТУ, Иваново)

Ученый секретарь:
к. т. н. Тесакова М. В. (ИХР РАН, Иваново)

Организационный комитет
чл.-корр. РАН Антипов Е. В. (МГУ, Москва)
проф. Базанов М. И. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Белкин П. Н. (КГУ, Кострома)
проф. Давыдов А. Д. (ИФХЭ РАН, Москва)
чл.-корр. АН РМ 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. Кривенко А. Г. (ИПХФ РАН, Черноголовка)
проф. Кривцов А. К. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Кришталик Л. И. (ИФХЭ РАН, Москва)
акад. РАН Лунин В. В. (МГУ, Москва)
проф. Нараев В. Н. (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург)
проф. Сырбу С. А. (ИГХТУ, Иваново)
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. Янилкин В. В. (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)

Локальный комитет
Кузьмин С. М. (ИХР РАН, Иваново)
Рябова В. В. (НОО ИХР РАН, Иваново)
Чуловская С. А. (ИХР РАН, Иваново)
Инасаридзе Л. Н. (ИГХТУ, Иваново)
Шеханов Р. Ф. (ИГХТУ, Иваново)

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

МЕХАНИЗМ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ ВОЛЬФРАМА С МЕТАЛЛАМИ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА В ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ

Котов В.Л.*, *Кривцов А.К.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Иваново, Россия

Нанесение покрытий сплавами вольфрама ведется электролизом в стационарных электрических условиях водных и значительно реже неводных растворов. Все применяемые водные электролиты можно разбить на две группы: перекисные и слабощелочные оксикислотные. Перекисные позволяют получать сплавы с более высоким содержанием вольфрама, но они не устойчивы. Более устойчивые оксикислотные электролиты содержат вольфрам в виде вольфрамата, металл соосадитель в виде сульфата или хлорида и оксикислоту, чаще всего лимонную, способную образовывать комплексные соединения с соосаждаемыми металлами.

Трудности нанесения покрытий, обогащенных вольфрамом, обусловлены тем что в большинстве случаев процессы, происходящие на катоде, рассматриваются без учета возможности появления и накопления в электролите ионов с иной степенью окисления, чем первоначальный раствор. Последние возникают за счет неполного восстановления на катоде и неполного окисления на аноде, а также процессов, происходящих при переходе ионов из объема раствора в приэлектродный слой.

Первая попытка учета изменения состояния ионов сплавообразующих металлов при переходе их из объема раствора в в приэлектродный слой была сделана около 45 лет назад Васько А.Т. и привела к созданию радикально-пленочной модели соосаждения вольфрама с металлами триады железа.

Согласно этой модели соосаждение вольфрама с металлами группы железа возможно, т.к. на катоде образуется пленка с электронной проводимостью из гидрооксокомплексов металла группы железа с сорбированными на них вольфрамсодержащими ионами, которая обеспечивает пространственное разделение процессов восстановления ионов металлов (внутри пленки и на границе пленка-катод) и образования водорода (на границе раствор-пленка). Электроотрицательные продукты восстановления выводятся из зоны реакции миграцией.

Справедливость этой модели и изменение состава приэлектродного слоя подтверждаются тем, что при прохождении импульсов тока за время паузы потенциал не достигает равновесного значения, а величина потенциала зависит от времени.

Напротив, когда формирование пленки становится невозможным (на ртутном катоде) потенциал остается независимым от времени и за время паузы достигает стационарного значения.

Следовательно, для успешного выделения сплава, обогащенного вольфрамом необходимо обеспечить условия формирования пленки гетеровольфраматов с высокой концентрацией вольфрама, поддерживать высокую напряженность электрического поля в пленке для ускоренного вывода из зоны реакции электроотрицательных продуктов восстановления.

При осаждении сплавов вольфрама при рабочих плотностях тока кислотность прикатодного слоя уменьшается более чем на 2 единицы pH по сравнению с объемом электролита, что сказывается на составе комплексных ионов при их переходе из объема раствора в приэлектродный слой.

Если комплексный ион металла соосадителя станет прочнее, чем в объеме раствора, следует ожидать обогащения сплава тугоплавким компонентом.

Обусловленность содержания вольфрама в сплаве сорбционными явлениями указывает на необходимость и возможность управления сорбционной емкостью продуктов промежуточной пленки. Сорбционные свойства гидрооксоформ d металлов растут с увеличением дефектности d оболочки. Поэтому введение в электролит солей d металлов более дефектных, чем металлы группы железа, позволяет получать сплавы обогащенные вольфрамом.

Большое влияние на состав сплава оказывает концентрация электроотрицательных продуктов восстановления в пленке, которые выводятся из зоны реакции миграцией. Скорость их вывода будет тем выше, чем выше напряженность электрического поля в ней. Наложение на прикатодную область внешнего статического поля напряженностью 250 В/см позволило увеличить содержание вольфрама в сплаве с кобальтом на 15%, а выход по току довести до 50%.

25 ЛЕТ ЭЛЕКТРОХИМИИ НАНОФОРМ УГЛЕРОДА – ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ИТОГИ

Кривенко А.Г.

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

В первом приближении хронологию расширения номенклатуры наноформ углерода исследуемых средствами электрохимии можно разделить на три этапа: изучение фуллеренов началось в 1990 г, нанотрубок в 1996 г. и, наконец, «графена» а точнее графеноподобных структур с 2005 г. При этом начало каждого этапа сопровождалось декларациями об уникальных свойствах исследуемых объектов и, как следствие, ещё более уникально широким спектре их потенциального применения. Наибольшее число работ, так или иначе, позиционируется с возможным использованием наноформ углерода в суперконденсаторах, литиевых батареях, топливных элементах, электрохимических сенсорах и в качестве электродов с электрокаталитическими свойствами. Однако реализации этих возможностей пока не наблюдается. Возникает вопрос – с чем связан такой интерес исследователей к данной проблематике? Это дань моде, возможность подключения к приоритетному финансированию, или надежда на получение принципиально новых результатов по протеканию электродных процессов на границе раздела наноструктурированый углерод/электролит. Однозначного ответа, по-видимому, не существует. Однако огромный массив полученных данных и четвертьвековая протяженность исследований позволяют прийти к более-менее объективным выводам относительно направлений и тенденций развития этой области физической химии и тех рубежей, которые достигнуты в ней к настоящему времени. Можно констатировать, что наибольшие успехи достигнуты при изучении электрохимии фуллеренов, что по-видимому связано как с «классической» растворимостью этих молекул в ряде электролитов так и, самое главное, с эквивалентностью исследуемых объектов в различных лабораториях. По этой причине результаты разных авторов практически совпадали и большинство принципиальных вопросов электрохимии этих наноформ удалось разрешить, так что к нашему времени количество работ прошло через максимум и сейчас не слишком велико. Существенно более неоднозначная ситуация складывается при оценке состояния исследований электрохимии нанотрубок и «графена». Хотя число работ продолжает расти и достигает 3-4 тысяч в год их анализ показывает, что сложность и разнообразие морфологии этих объектов до сих пор не позволяют определённо ответить на основной с точки зрения электрохимиков вопрос – проявляется или нет специфика в протекании электродных реакций при переходе от гладкого электрода к электроду с наноразмерными структурными элементами. Несмотря на высокий уровень используемой современной экспериментальной техники, высокая чувствительность строения и состава исследуемых материалов к малейшим нюансам их производства нередко приводит к принципиальным противоречиям между экспериментальными данными приводимыми различными авторами. Кроме этого часто опускается из виду, что электрохимические измерения сами производят модификацию таких электродов - например, сканирование потенциала даже в области отсутствия фарадеевских токов может менять степень гидрофобности поверхности наноструктурированного электрода.

В итоге, можно предположить, что поиск определённости в понимании фундаментальных характеристик нанотрубных, графеновых и графеноподобных электродов будет продолжен и по мере неизбежного угасания конъюнктурных аспектов мотивации этих исследований вероятность успеха будет возрастать.

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

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ГИДРАТАЦИИ НА ОСМОТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ И КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

***Сергиевский В.В.**, Рудаков А.М.*

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия
vserg@mail333.com

В литературе имеются обширные экспериментальные данные по осмотическим коэффициентам (φ) и среднеионным коэффициентам активности ($\gamma_{\pm}$) различных электролитов в водных растворах, которые определены по экспериментальным данным, главным образом по данным изопиестических измерений. Предложены различные модели растворов, которые основаны на различных допущениях. Уравнения большинства моделей содержат эмпирические параметры, которые не имеют ясного физического смысла. Тем не менее, для многих систем эти модели математически адекватно описывают концентрационные зависимости φ и $\gamma_{\pm}$ при моляльностях растворов до 6 моль/1000 г воды. Вместе с тем, значительные трудности возникают при описании данных для хорошо растворимых электролитов, а также для систем, в которых зависимости $\varphi = f(m)$ проходят через максимум.

В докладе основное внимание уделено уравнениям гидратной моделей. Робинсон и Стокс предложили учитывать вклад гидратации в неидеальность с использованием общего числа гидратации, которое не зависит от состава раствора. Уравнение этих авторов описывает зависимости $\gamma_{\pm} = f(m)$ в ограниченном диапазоне изменения концентраций.

Для растворов неэлектролитов, демонстрирующих отрицательное отклонение от закона Рауля, авторами была предложена кластерная модель гидратации. Она основана на допущении о существовании распределения гидратов по стехиометрическим числам гидратации. В качестве параметров в ней используются параметры этого распределения – среднее число гидратации и дисперсия распределения в стандартном состоянии. Установлена зависимость текущего среднего числа гидратации от концентрации раствора. В рамках этой модели было получено адекватное описание разных термодинамических свойств растворов как ограничено, так и неограниченно растворимых неэлектролитов.

Для растворов электролитов авторы модифицировали модель Робинсона-Стокса, учтя гидратацию ионов в приближении кластерной модели. В качестве числа гидратации здесь используется среднеионное число гидратации, которое зависит от концентрации раствора. Эта модель позволила адекватно описать свойства растворов электролитов различного валентного типа во всем концентрационном диапазоне при условии, что зависимость осмотического коэффициента от концентрации имеет «классический вид».

Описание систем, для которых зависимость осмотического коэффициента от концентрации имеет несколько экстремумов и точек перегиба, а насыщение раствора имеет место при концентрациях 20-50 моль/кг, оказалось возможным во всем концентрационном диапазоне при дальнейшей модификации модели Робинсона-Стокса, учитывающей гидратацию каждого из ионов индивидуально. Кроме гидратации эта модель учитывает электростатическое взаимодействие между ионами в рамках второго приближения Дебая-Хюккеля и ионную ассоциацию.

Результаты сопоставлены с данными, полученными при использовании моделей различных авторов. Обсуждается вклад гидратации и ионной ассоциации в неидеальность растворов электролитов различного типа.

СВОЙСТВА И ТЕХНОЛОГИЯ ЖЕЛЕЗО-ОКСИДНОГО ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА

***Хоришко Б.А.*[1], *Давыдов А.Д.*[2], *Шора И.П.*[3], *Земляков Ю.Д.*[1], *Иванова О.В.*[1]**

[1]Новомосковский Институт ФГБОУ ВПО «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
[3]ЗАО «НефтьЭнергоГаз», Рязань, Россия

Оксиды железа находят применение в электрохимических технологиях как электродный материал, отличающийся каталитической активностью, электронной проводимостью и достаточно высокой коррозионной стойкостью в рабочих средах. Однако сделать их заменителем целого ряда дорогостоящих электродных материалов мешает проблема воспроизводимости свойств. Связана она с дефектностью кристаллических веществ, возникающей в условиях их синтеза, и обусловлена энтропийным фактором.

Бинарная система железо – кислород представлена тремя соединениями. Вследствие точечной структурной дефектности все они относятся к соединениями переменного состава. Вюстит ($Fe_{1-\delta}O$) и магнетит ($Fe_{3-\delta}O_4$) являются фазами вычитания, а гематит ($Fe_{2+\delta}O_3$), имеющий дефицит кислорода, является фазой внедрения. В зависимости от величины отклонения от стехиометрии (δ), физико-химические свойства оксида могут существенно изменяться. Так при изменении величины δ магнетита, не содержащего примесей с 0,0031 до 0,0005, удельное электрическое сопротивление оксида понижается с $31{,}6\cdot10^{-5}$ до $5{,}25\cdot10^{-5}$ Ом·м. Причиной является рост собственной электронной разупорядоченности обращённой шпинели. Регулировать точечную дефектность оксида возможно на стадии синтеза материала руководствуясь функциональной зависимостью $\delta = f\,[T,\ P(O_2)]$ имеющей место при термодинамическом равновесии с газовой фазой.

Понижение удельного электрического сопротивления до (1,5 – 1.8)·10-5 Ом·м достигается и переводом оксида в двухфазное состояние Fe_3O_4 + α-Fe [Fe^{3+} / (Fe^{2+}+ Fe) = 1,9]. В этом случае требуется усложнение технологии связанное с появлением в процессе синтеза твердофазного эвтектоидного превращения: $4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + \alpha\text{-}Fe$ при t = 570° С. «Замораживание» превращения приводит к медленному распаду вюстита в остывшем оксиде. При этом процесс сопровождается растрескиванием материала. Для полного превращения вюстита применяется специальный температурный режим охлаждения системы вблизи температуры эвтектоидной реакции.

Оксид с содержанием кислорода > 27,64 масс. % представляет собой механическую смесь магнетита и гематита. С ростом содержания гематита увеличиваются: коррозионная стойкость материала и его удельное электрическое сопротивление. Последнее обусловлено уменьшением концентрации ионов Fe^{2+} в октаэдрических положениях и неизбежной сменой типа проводимости (n-p переход). Необходимо отметить, что появление в системе фазы внедрения ($Fe_{2+\delta}O_3$), способствует возникновению объёмных дефектов: пор, трещин и внутренних полостей. Всё это приводит к появлению в материале внутренних напряжений первого рода и вызывает его охрупчивание.

Принимая во внимание изложенные положения, разработана первая отечественная технология литейного производства железо-оксидного электродного материала с заданными свойствами.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Шалимов Ю.Н.[1], Литвинов Ю.В.[2], Евсеев Е.П.[3]

[1]Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru
[2]ОАО НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
[3]Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж, Россия

В настоящее время успешное развитие водородной энергетики сдерживается тремя основными факторами:

1) отсутствием дешевой технологии получения водорода в иное топливо;

2) высокие затратность и сложность технологий его безопасного хранения;

3) отсутствием надежного и энергетически выгодного способа прямого преобразования энергии свободного водорода в электрическую.

При решении первой проблемы в настоящее время используют известную технологию пиролитического разложения метана:

$$2CH_3 \leftrightarrow 3H_2 + C_2H_2.$$

Получаемый в ходе процесса ацетилен используется в виде коммерческого продукта, а водород, находящийся в свободном состоянии закачивают в баллоны для хранения или переводят в жидко-фазное состояние для хранения в криостате.

Криостатический способ хранения на современном уровне развития криогенной техники энергетически весьма затратен. Но, тем не менее, для использования в ракетных технологиях вполне оправдан.

Известно, что в конце 80-х гг. XX века в СССР при непосредственном участии академика В.А. Легасова был построен самолет ТУ-155, работающий на сжиженном водороде [1,2]. Технологическая цепочка для систем такого типа приведена на рисунке 1.

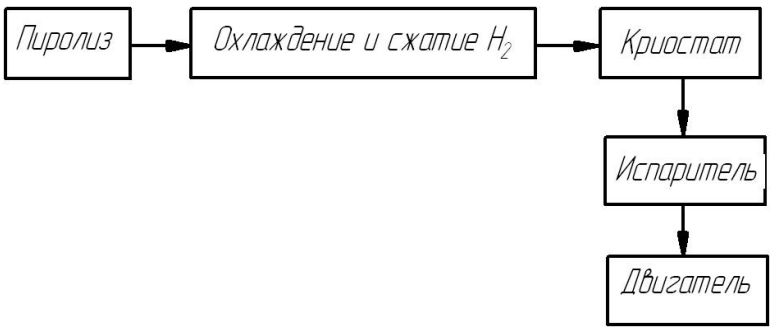


Рисунок 1

Анализ такой схемы показывает, что операция сжатия водорода и его охлаждения необходимы лишь для перевода водорода в жидкую фазу. В конечном итоге в приемную камеру двигателя водород должен поступить в газообразном состоянии. Таким образом, в рассмотренной технологической цепи присутствуют операции физически противоположного действия. Безусловно, этот факт отрицательно сказывается на экономической эффективности процесса.

В частности, получение гидрида алюминия химическим способом и использованием его в качестве топлива [3,4]. Нами предлагается более простой и надежный способ использования гидрида алюминия для хранения и использования водорода в качестве топлива. Технологическая схема представлена на рисунке 2.

Рис. 2. Технологическая схема получения материала для безопасного хранения водорода

Использование сплава Al-B обусловлено двумя факторами: 1) легирование алюминия бором позволяет снизить потенциальный барьер на границе раздела металл-раствор электролита; 2) наличие бора в сплаве способствует увеличению аккумулирующей способности сплава по водороду. Первая позиция схемы осуществляется методом вакуумной плавки.

Термическая обработка материала осуществляется с целью получения металлической структуры сплава. Необходимость этого процесса обусловлена необходимостью формирования металлической структуры с высокой степенью развития межзеренных границ. Известно, что наибольшая вероятность взаимодействия водорода с металлом осуществляется по дефектам структуры, к числу которых относятся и границы зерен.

Главной проблемой создания систем безопасного хранения и использования водорода заключается в решении задачи электрохимического формообразования такой структуры, которая могла бы обеспечить аккумулирование водорода с максимальной удельной емкостью на единицу объема.

Литература:

1. Ньюмен Дж. Электрохимические системы // М.: Мир, 1977. 464 с.
2. Шпильрайн Э.Э. и др. Введение в водородную энергетику // М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.
3. Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н. Проблемы развития химических технологий и энергетики в работах В.А. Легасова // Ж. Альтернативная энергетика и экология. 2006. №5. С.28.
4. Феттер К. Электрохимическая кинетика // М.: Химия, 1967. 856 с.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА, ЖЕЛЕЗА И ИХ СПЛАВОВ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛИГАНДНЫХ СИСТЕМ

Шеханов Р.Ф.

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

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения никеля, кобальта, железа и их сплавов из сульфатных, сульфаматно-хлоридных и сульфатно-оксалатных электролитов. Начальная концентрация $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ варьировалась от 5 до 300 г/л, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 135 г/л, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 22 г/л, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ – от 0 до 200 г/л, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ – от 0 до 10 г/л, $B(OH)_3$ – от 0 до 45 г/л, $Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$ – от 0 до 380 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ – от 0 до 30 г/л, , $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ – от 0 до 3 г/л, KCl – от 0 до 10 г/л, NaCl – от 0 до 20 г/л, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 30 г/л. Для снижения внутренних напряжений в получаемых гальванических осадках в электролиты вводили добавку сахарина (0.3-0.5 г/л). Покрытия сплавами осаждали при катодной плотности тока 0.5-10 А/дм^2 и температуре 20-60 ^oC.

Исследование процесса выделения сплавов никель-кобальт и никель-железо на медных электродах показало, что получение доброкачественных покрытий из сульфатных электролитов возможно в интервале плотностей тока от 0.5 до 3 А/дм^2, а из сульфаматно-хлоридных и сульфатно-оксалатных электролитов - в интервале плотностей тока от 0.5 до 10 А/дм^2. При этом содержание кобальта в покрытиях, осаждаемых из этих электролитов, в зависимости от соотношения компонентов раствора и режима осаждения варьируется от 46 до 85%, а железа – от 3 до 64%. Покрытия получаются равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Отсутствуют какие-либо признаки питтинга. Получаемые гальванические сплавы Ni-Co характеризуются шероховатостью 0.11-0.83 мкм и микротвёрдостью 4.2-8.8 ГПа. Сплавы Ni-Fe характеризуются шероховатостью 0.23-0.51 мкм и микротвёрдостью 2.3-8.5 ГПа

Для осаждаемых покрытий методом деформации гибкого катода были получены данные об изменении внутренних напряжений от толщины покрытия. Измерения показали, что покрытия обладают внутренними напряжениями растяжения, которые в случае использования комплексных сульфатно-оксалатных электролитов уменьшаются с ростом толщины покрытия. В то же время покрытия, получаемые из простых сульфатных электролитов характеризуются значительно более высокими внутренними напряжениями, возрастающими с ростом толщины покрытия. При исследовании поляризационных кривых установлено, что наибольшей поляризацией обладают растворы комплексных электролитов на основе оксалата аммония. При этом с увеличением концентрации железа в сульфатных и сульфатно-хлоридных электролитах происходит смещение суммарной поляризационной кривой в сторону более отрицательных потенциалов, а в случае использования сульфатно-оксалатных электролитов происходит смещение кривой в сторону менее отрицательных потенциалов. Введение в состав электролита оксалата аммония, значительно повышает равномерность осаждаемых сплавов Ni-Co, Ni-Fe и позволяет получить мелкокристаллические покрытия с лучшими декоративными и механическими свойствами, чем при использовании простых сульфатных электролитов.

Работа выполнена в рамках НИИ ТиК ИГХТУ.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫМИ НЕКОВАЛЕНТНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

Янилкин В.В.

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

Человечество на протяжении всего существования человека разумного всегда стремилось к созданию управляемых систем вначале макро, а затем и микроуровня: общества, флоры и фауны, техники, космических аппаратов, электроники, микроэлектроники, микропроцессоров и т.д. В области электроники мир стремительно движется от микроуровня к наноуровню. Химическая наука к концу XX столетия достигла таких огромных успехов в управлении химическими превращениями, что способна синтезировать практически любое соединение разумно заданной структуры. Абсолютное большинство превращений связано с молекулами и образованием и разрывом ковалентных связей. На стыке XX и XXI столетий в химии проявился широкий интерес к надмолекулярным (супрамолекулярным) системам, образованным за счет межмолекулярных нековалентных взаимодействий. Отчасти этот интерес обусловлен стремлением создания компонентов наноэлектроники, но в основном желанием познания этих систем и получения новых свойств. Соответственно возрос интерес и к управлению межмолекулярными нековалентными взаимодействиями.

Говоря о новых свойствах нужно понимать, что о них мы судим, опираясь на сегодняшние наши представления, хотя могут быть и совершенно новые свойства, о которых мы сегодня и не подозреваем. С позиции сегодняшнего дня я бы выделил три блока свойств. Первый блок свойств связан с задачами инженерии кристаллов, супрамолекулярной химии, полимерной электроники, фотоники и молекулярных магнетиков. Управление межмолекулярными нековалентными взаимодействиями здесь нужно для того, чтобы получить нужный монокристалл или жидкий кристалл, супрамолекулярный или координационный полимер, молекулярные магнетики и т.д.

Другой блок свойств связан с биомиметической ролью супрамолекулярных систем, что емко и образно сформулировал академик Коновалов А.И.: «супрамолекулярные системы - мост между неживой и живой материей». Здесь управление межмолекулярными нековалентными взаимодействиями необходимо для максимального приближения свойств супрамолекулярных систем к свойствам соответствующих систем в живой материи, а в конечном счете и создания живой материи из неживой. Вот в этих двух пунктах свойства и постановка задач для их получения носят глобальный характер.

Я выделяю и другой менее глобальный набор свойств, связанный с созданием молекулярных машин, молекулярных переключателей и иных молекулярных устройств. Функционирование этих устройств в явном виде основано на управлении нековалентными взаимодействиями. Речь в моем сообщении пойдет об этих устройствах с акцентом на электрохимическое управление.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-00405).

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

КОНСТРУКЦИЯ ЛИТОГО МАГНЕТИТОВОГО АНОДА

Алдобаев Д.В.[1,2]***, Балмасов А.В.[1], Юдина Т.Ф.[1], Хоришко Б.А.[2], Шора О.И.[3], Станиславчик К.В.[4]***

[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
[2]Новомосковский Институт ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия, e-mail: bhorishko@rambler.ru
[3]ЗАО «НефтьЭнергоГаз», Рязань, Россия
[4]ЗАО «Согласие», Москва, Россия

Магнетитовые аноды применяются в современных электрохимических технологиях. Их востребованность обусловлена высокой коррозионной стойкостью и достаточно низкой стоимостью магнитного оксида железа (Fe_3O_4), который является природным полупроводником с электронной проводимостью. Наиболее распространена анодная конструкция на основе магнетитового литья. Она состоит из литой капсулы размерами: $\acute{\boldsymbol{O}}$ = 50 -70 мм; $\boldsymbol{l}$ = 400 - 800 мм, $\boldsymbol{\delta}$ = 10 -15 мм и узла токоподвода. Последний является объектом инноваций, так как определяет эксплуатационные свойства электрода: надёжность, энергосбережение, срок службы. Он выполняет две важнейшие функции: токоподводящую и токораспределительную.

Узел токоподвода современного литого магнетитового электрода включает: токораспределяющее покрытие, нанесенное на внутреннюю стенку отливки (Cu, Ni, PbO_2), и металлическое прижимное устройство, соединённое с токоподводящим кабелем. Прижимное устройство часто изготавливается в виде пружины из бериллиевой бронзы. Технологическая сложность при изготовлении такого токоподводящего узла связана с созданием надежного низкоомного электрического контакта между прижимным устройством и токораспределяющем покрытием. Кроме того, прижимное устройство может быть уязвимо при механическом повреждении магнетитовой отливки вследствие коррозионного воздействия внешней среды, проникающей через повреждение.

Техническое решение обозначенных проблем состоит в том, что ограниченный по площади поверхности электрический контакт «прижимное устройство – токораспределяющее покрытие» заменяется контактом по всей площади поверхности полости отливки. В качестве контактного применяется материал, отвечающий ряду требований. Это должен быть проводник первого рода с электрической проводимостью большей, чем у магнетита. Он должен обладать высокой коррозионной стойкостью и способностью создавать надёжный электрический контакт с внутренней поверхностью магнетитового литья. Указанным требованиям могут отвечать некоторые виды графитов и графитопласты. Для упрочнения контактного материала применяется его армирование. С этой целью используется сетка из титана или из нержавеющей стали (например, Х18Н10). Токоподводящий кабель соединяется с арматурной сеткой и с металлическим стержнем (титан или нержавеющая сталь), запрессованным в контактный материал. В предлагаемой конструкции узла токоподвода образуются два низкоомных контакта: «металл – графитовый материал», и «графитовый материал – магнетит», которые, как показывает предварительный эксперимент, обеспечивают достаточно низкое внутренне сопротивление электрода. Надёжная изоляция композиционного узла токоподвода от водной среды достигается применением минимального количества герметика и специального пропиточного материала, а также использованием муфты из термоусадочного пластика.

НОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

***Антонова С.Г.*[1], *Носкова Г.Н.*[1,2], *Захарова Э.А.*[1], *Заичко А.В.*[1,2], *Колпакова Н.А.*[1]**

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
[2]ООО «НПП «Томьаналит», Томск, Россия
ssa_36@mail.ru

При создании новых сенсоров для вольтамперометрического анализа особое внимание уделяют таким характеристикам электродов как высокая чувствительность, длительное время жизни, воспроизводимость электрохимического отклика, возможность организации серийного производства. Наиболее перспективными сенсорами являются твердые углеродсодержащие композитные электроды, модификация которых открывает большие перспективы по созданию электродов с заданными электрохимическими свойствами, в том числе и микроэлектродных ансамблей.

На кафедре физической и аналитической химии Томского политехнического университета и НПП «Томьаналит» ведутся исследования по разработке и изготовлению новых сенсоров для вольтамперометрического анализа на основе твердых углеродсодержащих композитных электродов (ТКЭ), модифицированных металлами. Основой сенсоров является углеродный концентрат, содержащий 30% технического углерода с размером частиц (24-33) нм и 70% термостабилизированного полиэтилена высокого давления. Отработана технология изготовления ТКЭ, позволяющая сохранять свойства исходного концентрата и высокую равномерность распределения в нем частиц углерода. Срез ТКЭ представляет собой полиэтиленовую поверхность, по которой равномерно распределены углеродные частицы, совокупность которых можно рассматривать как углеродный микроэлектродный ансамбль (МЭА).

Путем варьирования условий электрохимического нанесения модификатора (золото, ртуть, платина, висмут, медь, железо, марганец и др.) на поверхность ТКЭ возможно формирование ансамблей нерегулярно расположенных микроэлектродов с различной морфологией, размером и плотностью частиц (Au-МЭА, Hg-МЭА, Pt-МЭА и т.п.), позволяющих селективно определять широкий круг веществ (а в некоторых случаях и их форм) из их смесей. Модификацию ТКЭ можно проводить предварительным электролизом (ex situ) (Au, Pt, Cu, Bi) или внося модификатор непосредственно в анализируемый раствор (Au(3), Fe(2,3), Mn(2)).

Отличительными особенностями МЭА, формируемых на поверхности ТКЭ, являются: высокое соотношение сигнал/помеха при абсолютных токах пиков на уровне (0,05-100) нА, высокая плотность тока, возможность работы с сильно разбавленными фоновыми растворами (0,0005-0,01 М), сохранение стабильных характеристик в течение длительного времени в режиме постоянного использования ((1-2) месяца Au-МЭА, (5-7) дней Hg-МЭА), легкость обновления поверхности.

С применением Au-МЭА разработаны чувствительные вольтамперометрические методики определения микропримесей. Методом инверсионной вольтамперометрии определяют: As(III), Hg(II), Se(IV) на уровне (0,02-50) мкг/л; Cu(II) и As(V) – (0,1-100) мкг/л . Методом прямой ВА определяют: Cr(VI), Fe(III), NO_2^- на уровне (10^{-8}-10^{-6}) М, SO_3^{2-}, трилонБ, муравьиную и аскорбиновую кислоты на уровне (10^{-7}-10^{-5}) М. Hg-МЭА позволяет использовать УФ-облучение в процессе регистрации аналитического сигнала и проводить определение Zn(II), Cu(II), Bi(III), Sb(III) на уровне (1-100) мкг/л, иодид-ионов, Se(IV) – (0,1-10) мкг/л, Cd(II), Pb(II), Sn(IV) – (0,01-5) мкг/л.

ВЗАИМОСВЯЗЬ «СТРУКТУРА - ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА» В РЯДУ ПОРФИРИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Базанов М.И.

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

Приведены экспериментальные данные по исследованию методом циклической вольтамперометрии электрохимических и электрокаталитических свойств различных по строению порфириновых лигандов (их структурных аналогов) и металлокомплексов. Объекты исследования отличались строением хромофорной системы, содержанием различного количества электронодонорных и электроноакцепторных заместителей в макрокольце, их положением в молекуле, природой центрального иона металла, строением координационного центра.

Циклические вольтамперные кривые были измерены в 0,1М растворе КОН при 298К в атмосфере аргона и молекулярного кислорода в интервале потенциалов 0,5÷ -1,5 В и скоростях сканирования от 5 до 100 мВ/с. Каталитические композиции включали углерод технический элементный, фторопласт и исследуемый комплекс в соотношении 7:2:1.

Для оценки электрокаталитического действия комплексов были использованы значения потенциала полуволны первой стадии процесса восстановления дикислорода ($E_{1/2}^{O_2}$). Сопоставление значений $E_{1/2}^{O_2}$ для соединений в различных рядах позволило определить влияние локальных и коллективных эффектов в электрокатализе кислородной реакции и установить основные структурные факторы макрогетероциклических комплексов, которые оказывают наибольший электрокаталитический эффект.

Как показали проведенные исследования, наибольшей электрокаталитической активностью в реакции электровосстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе обладают комплексы, содержащие в качестве центрального иона металла кобальт, железо и медь, соединения полимерного строения, а также имеющие электронодонорные заместители в органическом лиганде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования России в рамках государственного задания.

ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА

Белкин В.С.*, *Кусманов С.А.*, *Дьяков И.Г.

Костромской государственный университет им. Н. А. Некрасова, Кострома, Россия
dfcz_001@mail.ru

Данная работа посвящена исследованию закономерностей электролитно-плазменной обработки (ЭПО) технического титана ВТ1-0, в частности, изучению вольт-амперных и вольт-температурных характеристик его обработки, анализу фазового состава и структуры поверхностного слоя, а также его коррозионным свойствам.

Анодной ЭПО подвергались цилиндрические образцы высотой 20 и диаметром 10 мм. Электролитом служил водный раствор хлорида аммония (5...15 мас.%) с добавками аммиака (5 мас.%) или глицерина (до 10 мас.%).

Обнаружено, что для достижения максимальной температуры нагрева титана при увеличении концентрации раствора хлорида аммония требуются меньшие напряжения, что говорит о сопутствующем росте проводимости системы и указывает на её отличие от обработки сталей из-за меньшего окисления титана. Анодная ЭПО титана в водных электролитах всегда приводит к образованию поверхностного оксидного слоя, содержащего микропоры до 100 нм. Фазовый состав слоя соответствует рутилу TiO_2 при оксидировании в растворе хлорида аммония или TiO при добавлению к хлориду аммония аммиака. В этом случае наблюдается диффузия азота через оксидный слой с образованием диффузионного слоя в виде твердого раствора с повышенной от 1,4 до 2,2 ГПа микротвердостью. Можно предположить, что пропускная способность оксидного слоя недостаточна для образования нитридной зоны. Микроструктурно выявляемая толщина диффузионного слоя имеет максимум при 850ºС и достигает до 88 мкм после азотирования в течение 5 минут. Толщина диффузионного слоя параболически растет при увеличении продолжительности обработки, что позволяет судить о постоянной концентрации азота на поверхности.

Установлено, что при напряжениях обработки до 210 В и содержании хлорида аммония 10 мас.% растворение титана преобладает над его окислением, то есть наблюдается убыль массы образца. При увеличении напряжения до 260 В или повышении концентрации хлорида аммония до 15 мас.% имеет место прирост массы, что говорит о доминировании окисления над растворением. Наблюдаемая закономерность связана с интенсификацией оксидирования при увеличении температуры образца. Обнаружена также нелинейная зависимость убыли массы от времени, что может свидетельствовать об отслоении части оксидного слоя в процессе обработки.

Показано положительное влияние оксидного слоя на электрохимическое поведение титанового сплава ВТ 1-0 после электролитно-плазменной обработки в электролите с глицерином. Установлена зависимость плотности тока коррозии от толщины оксидного слоя, которая определяется температурой и продолжительностью обработки, а также условиями охлаждения обрабатываемого образца. Так, повышение температуры обработки и, соответственно, рост толщины оксидного слоя снижает плотность тока коррозии. Увеличение продолжительности обработки при высокой температуре приводит к росту плотности тока коррозии, что может быть связано с ухудшением качества оксидного слоя: увеличением пористости, появлением трещин и др. Наименьшая плотность тока коррозии была получена после обработки при 900º С в течение 1 минуты и составила 2,4 мА/см^2 (при закалке образца в электролите).

ПРОВОДИМОСТЬ ПАРОГАЗОВОЙ ОБОЛОЧКИ ПРИ АНОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОМ НАСЫЩЕНИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ЛЕГКИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Жиров А.В., Шадрин С.Ю., Цветкова Ю.И., Белкин П.Н.

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

Целью исследования являются причины образования сплошной и устойчивой анодной парогазовой оболочки (ПГО), в которой проводится электролитно-плазменное насыщение металлов и сплавов легкими элементами (азотом, углеродом, бором). Известно, что для прекращения контакта между электролитом и деталью-анодом необходимо обеспечить тепловой поток из ПГО в электролит не менее второго критического, что возможно лишь при достаточном выделении энергии в оболочке за счет ее собственной проводимости. Поэтому критическое напряжение $U_{кр}$, соответствующее переходу от режима прерываний тока к стационарному нагреву, должно обеспечить эмиссию анионов из кипящего электролита и их перенос на анод под действием электрического поля. В данной работе предлагается расчет указанного критического напряжения на базе модели Гуи–Чапмена и зарядовой неустойчивости Тонкса–Френкеля. Предполагается, что на поверхности электролита, кипящего в электрическом поле, появляется избыточный заряд, величина которого находится решением уравнения Пуассона. Напряжению $U_{кр}$ соответствует критический поверхностный заряд, при котором поверхность электролита теряет устойчивость, а избыточный заряд выбрасывается в ПГО, что и является основой ее проводимости. Установлено, что критическое напряжение зависит от концентрации электролита:

$$U_{êð} = \frac{b}{e}\sqrt[4]{g\sigma\rho}\sqrt{\frac{kT}{2\varepsilon N_0}},$$

где b – коэффициент, e – заряд электрона; g – ускорение силы тяжести, σ – поверхностное натяжение электролита, ρ – его плотность, k – постоянная Больцмана; T = 373 К – температура кипения раствора, ε – диэлектрическая проницаемость раствора, N_0 – концентрация электролита. Убывание $U_{кр}$ при росте концентрации водного раствора нитрата аммония подтверждено экспериментально.

Измерены значения $U_{кр}$ и соответствующей ему критической плотности теплового потока $q_{кр}$ из ПГО в электролит. Обе величины увеличиваются по мере возрастания скорости течения электролита. Характер полученных зависимостей можно объяснить следующим образом. Повышение скорости течения охлаждаемого электролита интенсифицирует отвод тепла из ПГО, что увеличит $q_{кр}$, а, следовательно, и $U_{кр}$. С тех же позиций объясняется рост критического напряжения при увеличении диаметра образца-анода. Площадь поверхности переноса тепла из ПГО в электролит пропорциональна диаметру образца, а площадь отвода тепла из ПГО в образец и далее по его сечению в атмосферу пропорциональна квадрату диаметра образца. По этой причине поток тепла из ПГО в электролит при увеличении его диаметра будет расти медленнее, чем отвод тепла из ПГО в образец. Для компенсации указанной разности тепловых потоков требуется увеличение ввода энергии в оболочку, то есть рост $U_{кр}$.

Обнаружен относительно широкий спектр колебаний тока в режиме прерываний, предположительно связанный с механическими низкочастотными пульсациями ПГО и высокочастотными составляющими неустановленной природы. Выявлены участки в спектре колебаний тока в условиях стационарного нагрева, которые могут относиться к пульсациям ПГО и дискретному переносу заряда из центров эмиссии.

ПИРИДИЛПОРФИРИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ

***Березина Н.М.*[1], *До Нгок Минь*[1], *Березин М.Б.*[2], *Базанов М.И.*[1]**

[1]НИИ Макрогетероциклов, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, sky_berezina@rambler.ru
[2]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Пиридилпорфириновые соединения, благодаря наличию координирующих атомов азота как в макрокольце, так и на периферии молекулы, интересны как с точки зрения фундаментальных исследований, так и изучения их прикладных свойств, например, в качестве активных компонент каталитических систем для осуществления различных редокс-процессов. Ранее было установлено [1], что наличие пиридильных заместителей в молекуле порфина положительно влияет на электрокаталитическую активность этих соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. На вольтамперных зависимостях порфирин-лигандов и его комплексов обнаружен переход, соответствующий электровосстановлению пиридильных заместителей. В связи с этим, представляло интерес проследить электрохимическое поведение пиридилзамещенных порфиринов в зависимости от числа пиридильных фрагментов (*тетра*-, *моно*-, *ди*-), изомерии *N*-атома в этом фрагменте (*пара*-, *мета*-, *орто*-) по отношению к макрокольцу, наличия β-алкильных заместителей в молекуле порфирина, а также их комплексов с некоторыми *d*-металлами в различных степенях окисления. Полученные результаты обсуждаются в докладе.

Наряду с изучением окислительно-восстановительных свойств пиридилпорфириновых соединений, не менее важным аспектом является выяснение особенностей окислительной деструкции и устойчивости в политермических условиях этих соединений в твердой фазе. На сегодняшний день такие данные для пиридил-производных порфиринов практически отсутствуют. В данной работе проведено сравнительное исследование устойчивости к термоокислительной деструкции кристаллических образцов тетра(пиридил-4',3')порфинов и комплексов с Co(II), Cu(II), Fe(III) и Zn(II). Представляло интерес проследить основные закономерности влияния структуры тетрапиридилпорфиринов, а также природы металла (Co(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II)) на стабильность этих соединений в твердой фазе.

Сопоставление данных для изученных порфирин-лигандов и металлокомплексов свидетельствует о том, что *мезо*-тетрапиридил-замещение приводит к существенному (приблизительно на 100 градусов) понижению температуры начала деструкции этого ряда порфиринов, в сравнении с ближайшими аналогами – соединениями тетрафенилпорфина. Наибольшей термической устойчивостью характеризуются комплексы ZnTPy[4]P и ZnTPy[3]P.

В общем, настоящие исследования электрокаталитической активности пиридилпорфириновых соединений в водно-щелочной среде позволяют сделать заключение о положительном влиянии как электроноакцепторного (пиридильного), так электронодонорных заместителей (в случае *моно*- и *ди*-пиридилпорфиринов) на процесс электровосстановления молекулярного кислорода. Вместе с тем, следует отметить, что существенную роль играет структура самого макроцикла.

Литература:
1. Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Глазунов А.В. // Электрохимия, 2011. Т. 47. № 1. С. 46-51.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31232 мол_а.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНА НАТРИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ НИКЕЛЕВЫХ АНОДОВ

Большаков Л.А., ***Салимжанова Е.В.,*** ***Большакова О.В.***

Центр инженерного сопровождения производства ЗФ
ОАО ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия
bolshakovaov@nk.nornik.ru

Для электрорафинирования черновых никелевых анодов применяют сульфат-хлоридные электролиты, содержащие небольшое количество свободных катионов водорода. Основными компонентами электролита являются сульфат и хлорид никеля. Из-за невысокой электропроводности сульфатных никелевых растворов в них вводят электропроводные добавки – сульфат и хлорид натрия. Если влияние на процесс электролиза ионов никеля, хлора и сульфат-иона достаточно изучено, то влиянию катиона натрия на процесс катодного осаждения никеля ранее не уделяли достаточного внимания.

Лабораторные исследования проводили с использованием электрохимического комплекса ЭХК-10012 (ТЕТРАН). Лабораторные экспериментальные исследования выполняли в два этапа.

Первый этап исследований заключался в определении вольт-амперных характеристик (ВАХ) никелевого катода, помещенного в модельные электролиты различного состава. Замещение ионов натрия в модельных растворах осуществлялось последовательным введением эквивалентного количества катионов никеля в виде хлорида этого металла до полной миниминизации катионов натрия в растворе.

В результате проведенных опытов получены катодные поляризационные кривые разряда никелевых ионов на никелевом катоде в модельных электролитах с различным содержанием хлорида натрия. Установлено, что во всем диапазоне температур наблюдается уменьшение поляризации катода при уменьшении содержания ионов натрия в электролите. Из полученных в результате эксперимента циклических вольтамперограмм (ЦАВ) никелевого электрода видно, что анодные ветви циклограмм вырождены (в отличие от катодных). Таким образом, можно предположить, что ионы натрия в составе электролита не влияют на поляризацию анодного растворения никеля.

Второй этап лабораторных испытаний заключался непосредственно в моделировании процесса электрорафинирования никеля с использованием модельного электролита (в котором хлорид натрия был заменен эквивалентным по хлору хлоридом никеля) в сравнении с реальным электролитом ЦЭН.

В результате проведенных опытов установлено, что наблюдается явное снижение напряжения на ванне при использовании безнатриевого электролита на 320-340 мВ. Учитывая отсутствие изменения анодной поляризации при исключении из электролита ионов натрия можно заключить, что основополагающим оказывается влияние этих катионов на электрические свойства межэлектродного пространства (электролит и/или диафрагма).

Выход по току при проведении электрорафинирования никеля в лабораторных условиях составил 98,2 и 97,9 % при использовании католита ЦЭН и безнатриевого раствора соответственно. Близкие значения выхода по току для обоих процессов свидетельствует об их независимости от содержания ионов натрия в электролите.

При таком уменьшении напряжения на электролизной ванне (~0,15 В при снижении содержания никеля в католите вдвое) в условиях цеха при токовых нагрузках 17-22,5 кА на серию может дать экономию электроэнергии на серии в размере 2,5-3,3 кВт*ч.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУЛЬФАТНОГО МЕДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Кузьмина И.С., Салимжанова Е.В., Большакова О.В., Большаков Л.А.

Центр инженерного сопровождения производства ЗФ
ОАО ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия
bolshakovaov@nk.nornik.ru

При электролитическом получении металлов перерасход электричества по сравнению с теоретическим происходит, главным образом, за счет падения напряжения в электролите. В связи с этим наиболее значимым фактором условно постоянных затрат по Цеху электролиза меди (ЦЭМ) Медного завода (МЗ) ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» является стоимость электроэнергии, затрачиваемой на проведение электролиза. В немалой степени экономические показатели процесса электрорафинирования меди зависят от плотности тока и состава электролита (содержание меди, серной кислоты и металлов-примесей).

Вместе с тем отсутствует систематизированная информация об электрохимических и теплофизических показателях четырёхкомпонентной системы H_2O-$NiSO_4$-$CuSO_4$-H_2SO_4, которой, по сути, является электролит медерафинировочного производства. Отсутствие такой информации в значительной степени снижает точность технологических расчетов и управляемость процесса, что приводит к повышению издержек как производственного, так и капитального характера.

В качестве объектов исследований использовали модельные растворы с различной концентрацией компонентов: Cu – от 50 до 60 г/дм^3, Ni – от 20 до 25 г/дм^3, H_2SO_4 – от 140 до 180 г/дм^3. Температуру систем изменяли в интервале от 55 до 70 °С, электропроводность определяли при помощи кондуктометрической установки.

На основании полученных результатов были построены зависимости электропроводности от температуры и состава раствора и установлено, что:

– серная кислота приводит к заметному увеличению температурной зависимости электропроводности системы, т.е. скорости увеличения электропроводности с повышением температуры. Увеличение содержания ее в растворе от 150 до 180 г/дм^3 приводит к росту электропроводности (на 10-12 %);

– наличие катионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в электролите снижает температурную зависимость электропроводности, однако действие ионов металлов менее выражено. Повышение концентрации суммы катионов меди и никеля от 68 до 89 г/дм^3 приводит к её снижению на 8,5-11,5 %.

– при увеличении температуры от 55 до 70 °С наблюдается рост удельной электропроводности на 7-8 %.

Таким образом, определено, что в исследованных диапазонах концентрации компонентов и температуры электропроводность сернокислого медно-никелевого раствора изменяется в пределах от 38,08 См/м до 50,72 См/м.

В ходе расчетов теплофизических характеристик исследуемой системы установлено, что значимое влияние на теплофизические показатели медного электролита оказывают как концентрация ионов цветных металлов, так и температура, при этом:

- увеличение температуры электролита на 10°С приводит к увеличению теплопроводности электролита на порядка 0,01 Вт/м·К (~0,1%);
- уменьшение концентрации серной кислоты на 10 г/дм^3 приводит к увеличению теплопроводности электролита на 0,015-0,020 Вт/м·К (~2,5-3,5%).

Аналогичные зависимости прослеживаются и для показателей теплоемкости.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФАКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЮВЕЛИРНОГО СПЛАВА СЕРЕБРО-МЕДЬ

Галанин С.И., Висковатый И.С.

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

В современных ювелирно-художественных изделиях широко используется различное фактурирование металлических поверхностей. Фактурированная поверхность отлична от полированной с тактильно-визуальной точки зрения, приятна на вид и несёт декоративную нагрузку. Фактура поверхности может быть различной – мелкоямочной, мелкоштриховой, матовой, регулярной и нерегулярной, мелкой, средней, крупной и т.д. Часто используется сочетание различно фактурированной поверхности с полированной. Фактурированная поверхность служит фоном ручной и алмазной гравировки, выделения рельефного изображения, участков с глянцевым контуром, а также для внутренних труднодоступных поверхностей тыльной стороны ювелирных изделий.

Фактуру поверхности можно получить литьём, соответствующим образом подготовив восковую модель; штамповкой, используя фактурированную поверхность штампа; химической и электрохимической обработкой в электролитах различных составов с использованием постоянного и импульсного тока; матированием механическим способом (штихелем, молотой пемзой, крацеванием и др.); прокаткой через вальцы с фактурным листовым материалом; обработкой лазерным лучом или электроэрозионной обработкой. Все способы нанесения фактуры, кроме химического и электрохимического травления, имеют ряд недостатков – декоративный вид фактуры имеет регулярный характер, либо её нанесение весьма трудоёмко. Кроме того, получение фактур на тонколистовых поверхностях часто затруднено. Химическому и электрохимическому фактурированию с использованием постоянного тока посвящён ряд исследований, однако полученные фактуры или относительно мелки или недостаточно декоративны.

В работе проведены исследования по анодному электрохимическому формированию высокодекоративных мелких, средних и крупных фактур на сложнопрофилированных поверхностях, в том числе тонкостенных и тонколистовых изделий, изготовленных из сплава серебро-медь 925 пробы с использованием униполярных и биполярных импульсов тока прямоугольной формы в водном растворе тиосульфата натрия. Исследовались также и ювелирные сплавы с другими лигатурами, однако электрохимическое формирование фактур на их поверхности затруднено.

Исследовалась связь микроструктуры сплава с результатом электрохимического фактурирования поверхности. Микроструктурным исследованиям и последующей электрохимической обработке подвергались литые образцы, выполненные литьём по выплавляемым моделям; литые образцы, дополнительно подвергнутые пластическому деформированию; литые образцы, пластически деформированные и подвергнутые рекристаллизационному отжигу.

Экспериментальные результаты показывают, что при использовании импульсных биполярных токов основное влияние на результат фактурирования оказывает не микроструктура сплава, а режим электролиза и амплитудно-временные параметры импульсов технологического тока.

Фактуры обладают матовой, полублестящей и блестящей поверхностью и могут быть рекомендованы для промышленного использования при изготовлении эксклюзивных и серийных ювелирно-художественных изделий из наиболее распространённого ювелирного сплава серебро-медь 925 пробы, особенно тонколистовых и обладающих сложнопрофилированной поверхностью.

ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF HEPARIN IN PHARMACEUTICALS WITH USING OF THE MALACHITE GREEN DYE

Vishenkova D.A. [1,a], ***Korotkova E.I.*** [1,b], ***Dorozhko E.V.*** [1,c]

[1]National Research Tomsk Polytechnic University
Tomsk, Russia
[a]vishenkova_darya@mail.ru, [b]eikor@mail.ru, [c]dorozhko@yandex.ru

A highly sulfated glycosaminoglycan, heparin is widely used as an intravenous anticoagulant and has the highest negative charge density of any known biological molecule. Heparin is unique as one of the oldest drugs currently still in widespread clinical use, one of the first biopolymeric drugs, and one of the few carbohydrate drugs. Monitoring heparin in blood and other biological fluids is an important problem during surgery and the immediate postsurgery period, still waiting for adequate solution.

There are various methods capable of determining heparin in pharmaceuticals and biological fluids, namely: spectral, electrochemical, chromatographic, biochemical. Unfortunately, these approaches require sophisticated instrumentation and expensive reagents, which frequently makes them hardly realizable in practice.

In this paper for determination of heparin in pharmaceuticals by constant-current sweep voltammetry on the mercury-film electrode was used cationic malachite green dye which is capable of forming a complex with heparin.

Heparin source for the study was a pharmacological solution of high heparin sodium in the form of the tetrasodium salt (Na_4Hep), for internal and subcutaneous administration, production "Moscow Endocrine Plant" - each milliliter of the solution contains 5000 units.

The electrochemical studies were carried out on the voltammetric analyzer TA -2 ("Tomanalyt", Tomsk production) with a three-electrode system including the indicator mercury film electrode, a silver chloride reference electrode and a platinum auxiliary electrode.

Electrochemical properties of heparin depending on influence of various factors, such as the nature of background solution, pH, an electrode material, potentials and accumulation time on an electrode was investigated. Taking into consideration the above factors heparin analytical signal was not detected. In connection with this, further researches of the electrochemical properties of heparin were carried out in complex with a malachite green dye.

In the 0,05 M potassium tetraoxalate ($KH_3C_4O_8 \cdot 2H_2O$) buffer solution with pH 1,65 malachite green had a well-defined peak of electroreduction at -0,46 V. In the study of the electrochemical properties of heparin in a complex with malachite green in cathodic potential range from 0 V to -1,3 V on MFE besides the signal from the dye at E= -0,46 V the second signal at E=-0,87 V was found. Increasing the concentration of heparin in the solution led to decrease of signal intensity at E=-0,87 V. Optimum conditions for the electrochemical determination of heparin in dosage form with using malachite green were picked up. Influence of auxiliary components of the dosage form of heparin on the electroreduction of the complex malachite green-heparin (MG-Hep) was investigated. Under optimal conditions the decrease of reduction peak currents at E=-0,87 V was proportional to heparin concentration in the range of $3,9 \cdot 10^{-4}$ mg/ml to $3,9 \cdot 10^{-3}$ mg/ml.

The data obtained during research about decreasing of a signal from complex MG-Hep at E=-0,87 V with increasing concentrations of heparin in the system can be used for development an indirect method for determination of heparin in pharmaceuticals.

This work was financially supported by a grant of the President of Russian Federation MK-7366.2013.8

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НАСЫЩЕНИЯ ВОДОРОДОМ

***Габов А.Л.*[1], *Головин П.В.*[1], *Медведева Н.А.*[1], *Скрябина Н.Е.*[1], *Фрушар Д.*[2]**

[1]Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
[2]Институт Л. Нееля, НЦНИ, Гренобль, Франция
andrus-prm@mail.ru

Одним из перспективных направлений в поиске материалов для хранения водорода являются тройные системы Ti-V-Cr. Композиции, отвечающие максимальным значениям водородной емкости, кристаллизуются в ОЦК решетку со структурой фаз Лавеса (структурный тип AB_2) [1] и способны поглощать до 3,8 вес. % водорода в удобном диапазоне температуры выхода водорода, что является важным фактором для их практического применения [2]. Помимо насыщения из газовой фазы, введение водорода может проводиться электролитически, что позволяет осуществить модельные эксперименты по изучению кинетики проникновения водорода в материал при стандартных условиях.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния состава сплава $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$ (где x=0÷100 ат. %) на каталитическую активность и сорбционную способность по отношению к водороду в условиях электролитического насыщения. Электрохимические измерения проводили в 1 М растворе КОН в условиях естественной аэрации. Условия проведения электрохимических исследований изложены в работе [3].

В ходе работы были рассчитаны кинетические параметры реакции выделения водорода (РВВ) на исследуемых материалах. С точки зрения кинетики протекания РВВ на исследуемых сплавах эффективность материала возрастает с увеличением содержания ванадия. В частности, относительно невысоким перенапряжением РВВ характеризуются композиции $(TiCr_{1.8})_{40}V_{60}$ и $(TiCr_{1.8})_{20}V_{80}$ и чистый V (рис., график 1). Методом электрохимической экстракции определены концентрации абсорбированного водорода и эффективные коэффициенты диффузии. Установлено, что в исследованном концентрационном интервале максимальными емкостными показателями по отношению к водороду обладает сплав состава $(TiCr_{1.8})_{40}V_{60}$ (рис., график 2). Таким образом, для насыщения водородом электролитическим способом состав $(TiCr_{1.8})_{40}V_{60}$ представляется оптимальным.

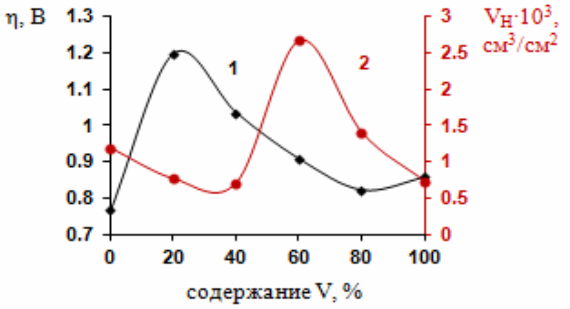


Рис. Зависимость перенапряжения (η) РВВ (1) и количества поглощенного водорода (V_H), приходящегося на единицу поверхности (2), от относительного содержания ванадия для сплавов состава $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$.

Литература:
1. S.-W. Cho, C. Han, C. Park, E. Akiba, *J. Alloys Compd.* 288 (1999) 294-298.
2. N. Skryabina, D. Fruchart, S. Miraglia, et. al., Solid State Phenomena. 170 (2011) 302-306.
3. П. В. Головин, Н. А. Медведева, Н. Е. Скрябина. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. (2). С. 99.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14−08−96000_урал_а).

ЧАСТОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕМКОСТИ АЛЮМИНИЕВОЙ КОНДЕНСАТОРНОЙ ФОЛЬГИ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ – СОЛЯХ 1-*н*-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

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

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

Ионные жидкости (расплавленные при комнатной температуре соли) интенсивно исследуют с целью определения возможности применения в качестве электролитов/компонентов электролитов различных электрохимических устройств. Прежде всего, принимаются во внимание высокие значения удельной электропроводности и напряжения разложения, а также низкое давление паров и относительная экологическая безопасность этих соединений. Не менее важны другие эксплуатационные характеристики ионных жидкостей – их коррозионная активность и возможность более полной реализации возможностей электрохимических систем. Так, например, для алюминиевых электролитических конденсаторов (АЭК) важны полнота реализации емкости и характер ее частотной зависимости. В данной работе приводятся результаты измерений частотных зависимостей удельной емкости конденсаторных алюминиевых фольг в ионных жидкостях - солях 1-*н*-бутил-3-метилимидазолия.

Объекты исследования:

- алюминиевая фольга марок А99 (Россия), Карра 204 (Италия), К3 (Россия) и WFC-206 (Россия) с удельной емкостью$C_{уд}$ = 2; 85; 200 и 245 мкФ/см^2 соответственно;
- ионные жидкости – соли 1-н-бутил-3-метилимидазолия: гексафторфосфат ([BMIm][PF_6]), бис(трифторметилсульфонил)имид ([BMIm][$N(CF_3SO_2)_2$]), трифторметансульфонат ([BMIm][CF_3SO_3]), Merk (Германия), содержание основного вещества >98%; а также рабочий электролит АЭК на основе этиленгликоля (ЭГ).

Методы исследования:

- импедансная спектроскопия (анализатор импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A, Solarton analytical, Великобритания), диапазон измерений 10^{-2}-10^6 Гц;
- циклическая вольтамперометрия (импульсный потенциостат ПИ 50-Pro-3 под управлением программного обеспечения PS_Pack_2, Элинс, Россия), скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

Результаты исследования:

Установлено, что для всех изученных образцов алюминиевых фольг, за исключением фольги марки К3, характерно резкое снижение величины C/C_{100} в области сверхнизких частот (0.01-1 Гц, обусловлено поляризацией Максвелла-Вагнера) с последующим выходом на плато. Для образцов К3 величина C/C_{100} менее резко, но продолжает снижение в данном частотном диапазоне. Следует отметить, что не обнаружено существенного влияния природы электролита (ИЖ или ЭГ) на частотное поведение алюминиевых фольг с оксидным слоем, естественным (А99) или анодным (Карра 204, К3). Сопоставление значений удельной емкости, полученной на переменном токе (АС, f=10^{-2} Гц) и при циклировании потенциала (DC) показало, что только для фольги марки К3 эти значения близки. В других случаях DC емкость фольги превышает АС емкость в 1.5-4 раза независимо от природы электролита.

Исследования методом импедансометрии выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований"

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ АНОДОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

***Грызлов Д.Ю.*[1], *Кулова Т.Л.*[1], *Мироненко А.А.*[2], *Скундин А.М.*[1]**

[1]Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, Россия, w6u2008@yandex.ru
[2]Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова,
Ярославль, Россия

Работа посвящена исследованию кремнийсодержащих анодов для литий-ионных аккумуляторов. Традиционно в качестве анода литий-ионного аккумулятора используются углеродные материалы с теоретической ёмкостью 372 мАч/г. Известно, что кремний имеет гораздо большую теоретическую ёмкость − 4200 мАч/г, однако при внедрении лития в кристаллический кремний происходит очень большое увеличение объёма (до 300%) и, как следствие этого, происходит его практически полное разрушение, потеря контакта между частицами и выход электрода из строя. Электроды из аморфного кремния (a-Si) и различные его нанокомпозиты обладают гораздо большей устойчивостью при циклировании.

Предметом исследования были электроды с тонкими плёнками a-Si и композиты на его основе. Электроды были изготовлены в ЯрГУ им. П.Г.Демидова методом магнетронного напыления. Электрохимические измерения проводили в герметичных трёхэлектродных ячейках с литиевым противоэлектродом и литиевым электродом сравнения. Электролитом служил 1 M $LiPF_6$ в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната. Проводили гальваностатическое циклирование при токе 1.5 А/г. Электроды с плёнкой a-Si толщиной 1мкм имели обратимую ёмкость на первом цикле 1200 мАч/г, но по мере циклирования происходила интенсивная деградация и к 20-му циклу ёмкость не превышала 620 мАч/г. Электроды с композитом кремний-кислород толщиной 0.3 мкм показали ёмкость 2000 и 1500 мАч/г на первом и 60-м циклах. Лучшие результаты были достигнуты с электродами, имеющими слоистые композиты Si-Al-O толщиной 2.5 мкм. На первом цикле ёмкость таких электродов составляла 1600-1800 мАч/г, но в течение первых 10-15 циклов она возрастала и к 60-му циклу достигала 2000-2800 мАч/г. Измерениями при разных температурах (в диапазоне от -25 до +25 ^oC) была определена энергия активации транспорта лития в композитах Si-Al-O, близкая к 17 кДж/моль. Сделан вывод о перспективности применения композитов Si-Al-O в отрицательных электродах литий-ионных аккумуляторов.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА УГЛЕГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСАМИ Co(II)- Cu(II)- и Fe(III)-ДИПИРИДИЛПОРФИРИНА

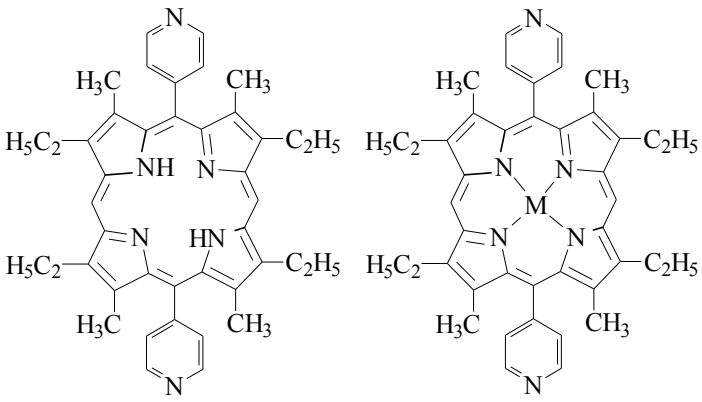
До Нгок Минь, Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С., Глазунов А.В.

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

Реакция восстановления кислорода является одной из важнейших реакций в жизненных процессах (биологическое дыхание) и в электрохимических технологиях, таких как топливные элементы, хлор-щелочной электролиз с воздух-деполяризованными катодами, металл-воздушные батареи, электрохимические сенсоры и др.

В зависимости от материала электрода и поверхностной модификации, процесс электровосстановления кислорода может протекать как по четырехэлектронному механизму с образованием воды или гидроксид-иона, так и двухэлектронному - с генерацией пероксида водорода или иона пероксид-водорода. Поскольку эта реакция кинетически протекает медленно, чтобы ускорить ее, нужны активные катализаторы. Материалы на основе платиновой группы являются эффективными катализаторами, но из-за их высокой стоимости, обширные исследования в течение последних нескольких десятилетий сосредоточены на разработке альтернативных катализаторов. В качестве таких катализаторов могут выступать неблагородные металлы, углеродные материалы, макроциклические комплексы с переходными металлами, включая порфирины и фталоционины и др.

В данной работе представлено исследование электрохимического и каталитического поведения дипиридилпорфирин-лиганда и его комплексов с Co(II), Cu(II) и Fe(III) на углеграфитовом электроде в 0.1M растворе KOH методом циклической вольтамперометрии.



Определены редокс-потенциалы для наблюдаемых процессов, кинетические параметры процесса восстановления кислорода (наклон Тафеля, коэффициент переноса α, общее число переносимых электронов n, максимальный потенциал E_p, плотность тока j).

Установлено, что в 0.1M растворе KOH реакция электровосстановления кислорода на электроде с H_2P, (OAc)FeP, CuP является необратимой и контролируемой диффузией кислорода к поверхности электрода, а на электроде с CoP – квазиобратимой. Величины Тафелевских наклонов подтвердают, что стадия, определяющая скорость передачи заряда между кислородом и электродом, является одноэлектронной. Дипиридилпорфирин-лиганд и его комплекс с железом способствуют двух-электронному электровосстановлению O_2, а кобальтовый и медный комплексы – двух- и четырехэлектронному. Каталитическая активность исследованных соединений возрастает в ряду: H_2P < (OAc)FeP < CuP < CoP, где P = DPy[4]TEtTMe.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31232 мол_а.

ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛЫ ЧАСТИЦ МЕЗОПОРИСТЫХ ДИОКСИДОВ КРЕМНИЯ

Парфенюк Е.В., Алёшина Н.А., Долинина Е.С.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,
terrakott37@mail.ru

Адсорбционные свойства пористого диоксида кремния хорошо известны и широко используются в практических целях. Способность диоксида кремния адсорбировать различные вещества во многих случаях зависит от заряда поверхности частиц адсорбента, который они приобретают в водном растворе. Поэтому важнейшим параметром, характеризующим способность частиц диоксида кремния к электростатическим взаимодействиям, является электрокинетический потенциал или ξ –потенциал. Он представляет собой разность потенциалов между границами подвижной части двойного электрического слоя, ответственного за электрокинетические явления. Знак ξ- потенциала определяется зарядом поверхности, генерирующей его, и зависит от химической природы поверхностных групп частиц диоксида кремния и параметров среды (например, pH, ионной силы). Кроме того, величина ξ- потенциала является мерой стабильности суспензии частиц.

В данной работе экспериментально определены ξ- потенциалы частиц мезопористого диоксида кремния с различными функциональными группами на поверхности в водно-спиртовом растворе (10 об.% этанола) при различных значениях pH. Введение фенил-(Ф), метил- (М), аминопропил-(АП) и меркаптопропильных (МП) групп было осуществлено двумя методами: методом «прививки» и методом соконденсации. Модификация была доказана с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии. Основа для прививки – немодифицированный мезопористый диоксид кремния (Н) – был получен золь-гель методом. Значения ξ –потенциалов были получены на анализаторе размера частиц и дзета-потенциалов Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Ltd).

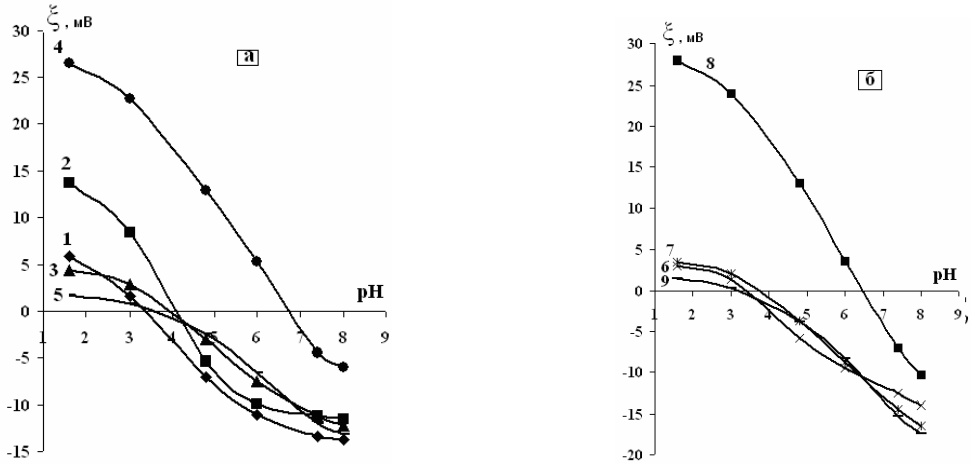


Рисунок 1. Зависимости ξ- потенциала частиц диоксида кремния, полученных методом соконденсации(а) и методом «прививки» (б) от pH среды: 1- Н; 2-Ф(сок); 3-М (сок); 4-АП(сок); 5-МП (сок); 6-Ф(пр); 7-М (пр); 8-АП (пр); 9-МП (пр).

Обсуждается влияние природы функциональных групп, метода модификации pH среды на величину электрокинетического потенциала и стабильность суспензий.

ПОВЕДЕНИЕ РЕДОКС-СИСТЕМ НА ОСАДКАХ СЕРЕБРА НА ЗОЛОТЕ

Доронин С.В., Манжос Р.А.

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия, sedoronin@gmail.com

Явление поверхностной сегрегации наиболее детально изучено для двухкомпонентных сплавов на границе с вакуумом, при этом сплав Au-Ag зачастую рассматривают в качестве модельной системы. В то же время, крайне малое количество публикаций посвящено процессу сегрегации на границе сплав/раствор, не смотря на то, что контакт с жидкой фазой (как правило, водой) характерен для процессов коррозии металлов и гетерогенного катализа. По-видимому, это во многом обусловлено отсутствием простых способов in situ контроля состояния такой границы.

В настоящей работе предложено использование редокс-системы для тестирования состояния поверхности электродов на примере модельных осадков серебра на золоте. Было установлено, что наиболее походящей для указанных целей является редокс-пара $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$. Известно [1], что на серебре в анодной области потенциалов образуется нерастворимая пленка гексацианоферрата (II) серебра, в результате чего на Ag и Au-электродах регистрируются циклические вольтамперограммы (ЦВА) различной формы.

Измерения проводили на чистых металлах и осадках серебра на золоте, покрытых различным количеством слоёв Ag, в растворе 5мМ $K_3Fe(CN)_6$ + 1М KNO_3. В случае ~10 монослоёв Ag на ЦВА присутствуют четыре пика, соответствующие двум парам различных сопряжённых процессов. Так, два из этих пиков соответствуют разрушению и образованию нерастворимой плёнки – эти же процессы протекают на электроде из чистого Ag. Два других пика относятся к переносу электрона с участием самой редокс-системы – эти процессы протекают на чистом Au. На осадках с одним монослоем Ag, на ЦВА присутствуют только пики восстановления и окисления $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ характерные для Au.

Таким образом, осадки с одним монослоем серебра распознаются системой $K_3Fe(CN)_6$ как чистое золото, а в случае осадков с несколькими слоями Ag на поверхности электрода образуется нерастворимая плёнка как на массивном серебряном электроде.

1. Moon S.B., Xidis A., Neff V.D. // J. Phys. Chem., 97 (1993), 1634-1638.

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ПЛАЗМЕННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ МИКРОСЕКУНДНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ТОКА

Егоркин В.С.*, *Вялый И.Е.*, *Синебрюхов С.Л.*, *Гнеденков С.В.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия, egorkin@ich.dvo.ru

Для защиты металлов и сплавов от воздействия внешней агрессивной среды, а также придания им новых функциональных свойств посредством формирования на их поверхности оксидных покрытий часто используется плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО). ПЭО – один из эффективных методов обработки поверхности, позволяющий формировать многофункциональные защитные и декоративные покрытия. Такие слои является результатом воздействия непродолжительных плазменных микроразрядов на поверхность изделия и состоят из окисленных форм элементов обрабатываемого металла и компонентов электролита.

Обзор научных работ последних пяти лет, опубликованных в ведущих мировых журналах, уделяющих существенное внимание методу плазменного электролитического оксидирования, таких как Corrosion Science, Applied Surface Science, Surface and Coatings Technology и др., позволил установить, что существенная часть работ посвящается не только исследованию физико-химических свойств формируемых слоёв, но и изучению зависимости между формой импульсов тока, подающихся на обрабатываемое изделие, и условиями формирования покрытия. В работах, опубликованных и принятых к печати в 2011-2014 годах, описываются экспериментальные установки, включающие высокочастотные (до 40 кГц) источники тока и комплексы программных методов, позволяющие производить считывание параметров процесса с частотой 1 МГц. Анализ последних литературных данных свидетельствует о существенном влиянии длительности поляризующего сигнала на качество формируемых покрытий. Так с увеличением частоты отмечено существенное снижение пористости покрытий и, как следствие, улучшение их физико-химических характеристик [1]. Дополнительным преимуществом высокочастотного источника питания является возможность увеличения мощности разряда при одновременном сокращении длительности его воздействия. Этот параметр позволяет формировать высокотемпературные фазы оксидов, что, как правило, приводит к улучшению защитных характеристик содержащих их покрытий.

В докладе представлен анализ особенностей процессов формирования ПЭО-покрытий на металлах и сплавах с использованием транзисторного источника тока (200 кГц) и результаты исследований их морфологических особенностей и электрохимических свойств.

Работы выполнены в лаборатории нестационарных поверхностных процессов Института химии ДВО РАН.

Литература:

1. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz’ A.V., Gnedenkov A.S., Vyaliy I.E., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S. // Solid State Phenomena. 2014. V. 213. P.149.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЕВ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА НА MnO_2-ЭЛЕКТРОДЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Жускеев А.Р., Гусева Е.К., Попова С.С.

Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.,
Энгельс, Россия, tep@techn.sstu.ru

В последние годы резко повысился интерес к созданию наноматериалов и нанотехнологий. Переход в наноразмерное состояние сопровождается изменением фундаментальных свойств вещества. Коэффициент диффузии и электропроводность изменяются при достижении размера частиц до $10^3…10^4$ нм, снижение температуры плавления можно обнаружить при достижении размера частиц 10-100 нм. Размерные эффекты становятся предметом самого пристального внимания всех, кто работает в области материаловедения, в связи с возможностью изменять физические и химические свойства твердых веществ.

Целью настоящего исследования было установление закономерностей электрохимического модифицирования поверхности MnO_2-электрода в водных растворах молибдатов и вольфраматов щелочных металлов. Обработка электродов в циклическом потенциодинамическом режиме в диапазоне потенциалов от бестокового $E_{б/т}$ до -4 В и обратно с возрастающей скоростью развертки 10→20→40→80 мВ/с, как показали результаты оптической микроскопии, приводит к образованию двухслойной структуры, в которой нижний слой состоит из строго ориентированных друг относительно друга волокон, на которых формируется второй слой из супрамолекул в виде гексагональной сетки. Если предварительно выдержать электрод в рабочем растворе в течение 1 часа при $E_к$=-2,7 В, то степень насыщения верхнего слоя продуктами твердофазных взаимодействий возрастает. Электрическое сопротивление образцов снижается с 36 до 29 и соответственно 23 Ом. Согласно данным рентгенофлуоресцентой спектрометрии (спекртометр Niton xBt GAEBB), содержание молибдена в составе MnO_2-электрода после обработки составляет 0,06-0,08 ат.%. Бестоковый потенциал смещается от +(0,38±0,02) до –(0,27±0,03) В.

Известно, что вольфрамат- и молибдат – ионы в водных растворах в области концентраций 0,2…0,002 моль/л склонны к полимеризации с образованием полиядерных комплексов типа $[Me_nO_{3n+3}]^{6-}$ или $[HMe_nO_{3n+3}]^{5-}$, где n =7, концентрация которых может достигать 99% (область pH 2-6). Это позволяет объяснить результаты исследований с позиций преобладающего влияния электрохимической адсорбции и последующих твердофазных превращений с образованием в адсорбированном слое оксидных соединений промежуточной валентности: Me(VI)→ Me(IV)→ Me(II), имеющих каркасную структуру, по каналам которой свободно движутся катионы щелочных металлов. В поверхностном слое, таким образом, образуется большое количество свободных катионов натрия, которые за счет градиента концентрации перемещаются в глубь электрода к границе с исходным MnO_2, где разряжаются по механизму катодного внедрения с образованием шпинели $Na_xMn_2O_4$: $xNa^+ + xe^- + 2MnO_2 \rightarrow Na_xMn_2O_4$

Протекание на MnO_2-электроде в растворе Na_xMeO_4 двух различных процессов, которым предшествует электрохимическая адсорбция полиядерных комплексов $NaMe_7O_{24}^{5-}$, согласуется с результатами измерения бестокового потенциала и рентгенофлуоресцентного анализа. Предполагаемый механизм электрохимической адсорбции полиядерных комплексов молибдена с диоксидом марганца можно представить следующим уравнением: $xNa^+ + xe^- + nMnO_2 + Na_6Me_7O_{24} \rightarrow Na_{6+x}Mn_nMe_7O_{24+2n}$ (Me: Mo, W).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА НА КОРРОЗИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Звягинцева А.В.

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

Рассмотрены вопросы взаимодействия водорода с металлами с различной степенью упорядоченности структуры. Целью настоящей работы является изучение влияния электрохимического наводороживания на коррозионно-электрохимические свойства электролиических покрытий никель-бор, осаждённых из сульфаматных электролитов. Исследование физико-химических характеристик коррозионно-электрохимического поведения систем: Cu-Ni и Cu-Ni-B в солевой среде (3 % раствор NaCl) показало повышение коррозионной стойкости Ni-B плёнок по сравнению с никелевыми плёнками. Для плёнок Ni-B с 1 % содержанием бора $i_{кор}$ уменьшается ~ в 6 раз по сравнению с Ni^0 , что взаимосвязано со структурными изменениями. Бор концентрируется по границам зерён и дефектам кристаллической решётки никеля, в результате образуется защитная плёнка на покрытии Ni-B и отрыв атомов никеля от решётки на плотных гранях кристаллита затруднён. Исследование взаимосвязи наводороживания, структуры и коррозионно-электрохимического поведения никелевых плёнок, легированных бором до 1,5 %, показало, что наиболее коррозионностойкими при малых толщинах (4 мкм) являются плёнки Ni-B с содержанием бора 0,3-0,9 %, при этом их наводороживание минимально. При дальнейшем увеличении содержания бора до 1,5 %, растет содержание включаемого водорода, и коррозионная устойчивость сплавов Ni-B уменьшается. Результаты исследования взаимосвязи коррозионной стойкости, структуры и количества включаемого водорода согласуются с работой [1], согласно которой восстанавливаемые на катоде атомы металлов формируются в структуры с низкой степенью упорядоченности. Такие структуры имеют наибольшее число дефектов, которые и являются местами закрепления атомов водорода. На рисунке представлены зависимости относительной коррозионной стойкости металлов, отличающихся типом кристаллической структуры [1]. В качестве примера показан гипотетический металл не склонный к пассивации в определенных средах. Аномально высокая коррозионная стойкость для монокристаллических систем можно объяснить отсутствием мест сопряжений (межкристаллитных границ) в монокристалле.

Относительное изменение коррозионной стойкости для различных металлических структур

Снижение коррозионной стойкости для кристаллических структур металлов можно объяснить появлением межзеренных границ, которые могут быть наиболее вероятными очагами коррозии в особенности, если на этих границах сосредоточены дефекты с высоким значением потенциала.

Литература:

1. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы // Под ред. Ц. Масумото. [Пер. с японского Е.И. Поляка //мПод ред. И.Б. Кекало]. - М: Металлургия, 1987 г. 328 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА И ПУТИ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Звягинцева А.В.

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

Материалы данной работы направлены на рассмотрение возможности применения электрохимических систем для аккумулирования водорода. Электролитические металлы и сплавы, в отличие от систем металлургического производства, имеют другой механизм взаимодействия. Во-первых: водород на электроде (катоде) выделяется совместно с образующимися атомами металла согласно уравнениям:

$$Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0\ (1);\ H^+ + e \rightarrow H^0\ (2);\ H^0 + H^0 \rightarrow H_2 \qquad (1)$$

Во-вторых: наличие атомного водорода (1) повышает вероятность взаимодействия металла с водородом.

В-третьих: образование дефектов структуры, обладающих более высоким потенциалом, в сравнении с атомами, вследствие этого взаимодействие атома водорода становится наиболее вероятным.

Исследования возможности электрохимических систем к поглощению водорода проводили по двум направлениям: 1. Формирование структуры металла и сплава с определенной степенью дефектности; 2. Дополнительное введение водорода в металлическую матрицу. В работе [1] показано взаимодействие водорода с металлами с различной степенью упорядоченности структуры. Формирование металлических структур электрохимических систем, способных к поглощению водорода, возможно двумя способами: введение в состав металлической матрицы аморфотизаторов (например, бора) и использование импульсных режимов электролиза. Проведено исследование взаимосвязи изменения структуры материала с его способностью к поглощению водорода. Исследования показали, что, варьируя содержанием примеси неметалла бора в электрохимической системе Ni-B-H, можно формировать структуры, которые имеют оптимальное число дефектов в единице объема металла, и могут являться местами закрепления атомов водорода, что определяет их дальнейшее применения для аккумулирования водорода.

Впервые возможность дополнительного введения водорода в электрохимическую систему рассмотрена в работе [2]. Методом электролитического осаждения изготовлены композиционные материалы системы Ni-In и изучены температурные диапазоны десорбции ионно-имплантированного дейтерия в зависимости от соотношения компонент и дозы имплантированного дейтерия. Показано, что при насыщении композита $Ni_{70}In_{30}$ дейтерием с помощью ионной имплантации предельно достижимая концентрация дейтерия в имплантационном профиле составляет ~2 ат.D/ат.Мет.

Литература:

1. Звягинцева А.В. // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 4. С. 259-269.

2. Zvyginceva A.V., Morozov O.M., Zhurba V.I., Progolaieva V.O. // Scientific Journal. Proceedings of the international conference. nanomaterials: applications and properties. 2013. Vol. 2. № 1. 01NTF37 (3pp).

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДЕФЕКТОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Звягинцева А.В.

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

Отличительной особенностью электрохимических систем по сравнению с компактными металлами является их специфика поведения при термической обработке. При рассмотрении электрохимических систем в качестве потенциально возможных накопителей водорода представляет интерес рассмотреть их структурную устойчивость и изменение свойств при термическом воздействии. Необратимые структурные изменения материала начинаются, как правило, в окрестности структурных несовершенств: дислокаций, дисклинаций, границ зерен различной угловой разориентации. Целью работы явилось изучение влияния термической обработки на структурно-фазовые изменения в системах Ni-B-H, и прежде всего изменение распределения бора и водорода в объеме исследуемой системы.

Первоначально в электрохимических системах Ni-B-H наблюдается неравномерное распределение водорода и бора в объеме, обусловленное кинетикой формирования сплава. По нашему мнению при взаимодействии с атомами водорода примеси бора образуют комплексы, где атомы водорода находятся определенное время (атомы бора являются примесными ловушками атомов водорода). В процессе термической обработки часть поглощенного водорода диффундирует из покрытия, кроме этого происходит перераспределение бора по толщине слоя системы. Неоднозначное поведение системы Ni-B при изменении температуры отжига можно объяснить тем, что при повышении температуры до 300-400° С наблюдается низкотемпературная стабилизация структуры [1]. Анализ поверхностного слоя Ni-B (толщиной 300 А^{o}) методом Оже-спектроскопии показал, что при термообработке, начиная с 300^{0} С, наблюдается диффузия атомов бора из глубинных слоев к поверхности образца, выход их на поверхность и окисление. Содержание бора в поверхностных слоях увеличивается. Например, при $t_{отж.}$ = 500^{0} С, $\tau_{отж.}$= 30 мин, концентрация бора в поверхностном слое составляет 5,5 %. Зависимость содержания бора от времени термообработки является более сложной. Система Ni-B (2-6 атом. % бора) не окисляется при термообработке до 800° С в течение 30 минут в отличие от Ni. На основании данных Оже-спектроскопии и рентгенографии высказаны определенные предположения о механизме влияния бора на структуру системы Ni-B-H при термической обработке. Одной из особенностей структуры электролитических покрытий является их неоднородность на макро - и микроуровнях, что также оказывает влияние на поведение электрохимических систем при термической обработке. Одной из особенностей сплавов такого типа является возможность регулирования температуры, при которой начинается процесс извлечения водорода из накопителя. В наших исследованиях было установлено, что при «старении» образцов при комнатной температуре наблюдается экстракция (свободное течение) водорода из структуры образца. А часть водорода остается в структурных и примесных ловушках и может быть излечена только при температуре. Результаты эксперимента показывают, что системы Ni-B-H устойчивы к термоциклированию [1], что является одним из главных свойств эффективности водородного аккумулятора. Следует отметить, что очевидно, создавая многокомпонентные системы, такие как, например Ni-B-H, видимо, можно получать водородные контейнеры с регулируемым при изменении температуры выходом водорода.

1. Звягинцева А.В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. Т. XV. №1. С. 16-22.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МАГНЕТИТА ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

***Иванова О.В.*[1], *Хоришко Б.А.*[1], *Кизим Н.Ф.*[1], *Ермаков А.И.*[1], *Хоришко С.А.*[1], *Кабанова Т.Б.*[2]**

[1]Новомосковский институт ФГБОУ ВПО «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

Поведение оксидов железа, в частности, магнетита в водных средах не изучено в полной мере. В настоящем сообщении представлены результаты исследований кинетики катодных процессов на магнетите (Fe_3O_4) потенциостатическим, температурно-кинетическим и переменнотоковым методами. Эксперименты проводили в растворах кислот: HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, $HClO_4$ в интервале pH = 0,3 ÷ 4, при T = 278÷363 К и $P \cong$ 101325 Па. Использовали поликристаллический плавленый магнетит, состава близкого к стехиометрическому.

Потенциостатическими исследованиями установлено, что при смещении потенциала в катодную область от его стационарного значения, плотность тока возрастает и в интервале 0.27÷0.3 В на поляризационной кривой появляется максимум. Здесь имеет место восстановление поверхностного оксида γ-Fe_2O_3. Происходит переход ионов H^+ в поверхностный оксидный слой с образованием гидридных связей. Последнее приводит к нарушению термодинамической устойчивости γ-Fe_2O_3 и, как следствие, к его растворению. Второй максимум на поляризационной кривой наблюдается при E < – 0,2 В. Заметное выделение водорода и переход ионов железа в раствор прослеживается при E < – 0,4 В. При достижении pH = 4 второй максимум практически полностью вырождается. Также установлено, что при катодной поляризации, магнетит растворяется с переходом в раствор преимущественно ионов Fe^{2+}.

В растворах с более высоким значением pH в области потенциалов E= – 0,5÷ – 1,2 В на поляризационной кривой наблюдаются площадки предельного тока. Для выяснения их природы зарегистрированы циклические вольтамперные (ЦВА) кривые. В указанном диапазоне потенциалов ЦВА кривые имеют две пары пиков: E = – 0,62 В и E = – 0,83 В, причем потенциал первого пика не меняется, а второго – смещается в сторону отрицательных значений. Появление катодных и анодных максимумов на ЦВА кривой, по-видимому, вызвано изменениями в поверхностных слоях оксида.

Увеличение pH раствора ведет к снижению скорости растворения электрода и изменению величины энергии активации (E_a^*). Отмечено, что в кислых средах с pH = 0,3÷1 процесс растворения магнетита при катодной поляризации идет преимущественно с кинетическим контролем (E_a^* = 60 - 70 кДж/моль). С увеличением pH > 1 энергия активации снижается до 11 - 25 кДж/моль, что соответствует области диффузионного контроля. Кинетический контроль электродного процесса в сильнокислых средах можно объяснить существенным уменьшением толщины твердофазной части двойного электрического слоя (ДЭС) в оксиде с уменьшением величины pH водной среды. В растворах с pH > 1 толщина объёмного заряда в оксиде растёт, что приводит к смене контролирующей стадии. Зависимость энергии активации катодного процесса асимметрична ходу поляризационной кривой, что является признаком изменения механизма катодного растворения магнетита на соответствующих участках кривой.

Показано, что анионный состав электролита не оказывает существенного влияния на форму катодной поляризационной кривой. Установлено, что скорость растворения магнетита при катодной поляризации возрастает в ряду кислот: $HClO_4$, HNO_3, H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, что согласуется с литературными данными.

ОЦЕНКА СКОРОСТИ КОНТАКТНОГО ОБМЕНА МЕТАЛЛОВ ПО АПРИОРНЫМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ

Ившин Я.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия, ivshin@kstu.ru

Известно, что ионы Pb, Sn, Bi, Cd, Cu, Ag и некоторых других металлов восстанавливаются на катоде из растворов простых солей в отсутствие специальных добавок при сравнительно малой, а некоторые из них (Pb, Sn, Ag) при едва заметной катодной поляризации. Последняя обусловлена, главным образом, уменьшением концентрации ионов металла в прикатодном слое и торможениями, связанными с построением кристаллической решетки. В начале процесса контактного обмена поляризация катодной реакции восстановления ионов металла значительна, обычно эта величина составляет несколько сотен милливольт. В связи с этим, существует большое число ситуаций контактного обмена, когда осаждение электроположительного металла происходит в диффузионном режиме на предельном токе.

Так, для случая контактного осаждения меди на стали из кислых сульфатных электролитов при концентрации Cu^{2+} меньше 0,1 моль·л$^{-1}$ подвод ионов меди является лимитирующей стадией в течение всего процесса контактного обмена. В стандартных электролитах меднения (1 М Cu^{2+} и 0,5 М H_2SO_4), в момент контакта стали с раствором, также возникают диффузионные ограничения по ионам Cu^{2+}, и лишь в дальнейшем происходит сдвиг потенциала к положительным значениям и замедленной стадией становится отвод продуктов растворения железа через поры медного осадка.

Рассмотрим метод расчета нестационарного тока контактного обмена в случае диффузионного контроля по ионам электроположительного металла. Если предположить, что после начала процесса контактного обмена значение потенциала электрода в данном случае соответствует режиму предельного тока катодной реакции, то, для определения скорости процесса можно использовать зависимость катодного тока от времени, применяемую в хроноамперометрии .

$$i = nFD^{1/2}\pi^{-1/2}t^{-1/2}C_0.$$

где: n - число электронов; F- число Фарадея; D - коэффициент диффузии; t – время; C_0 – концентрация ионов электроположительного металла в растворе.

Для проверки справедливости данного подхода проведен расчет для случая контактного обмена ионов серебра на меди. Анализ хронопотенциограмм показывает, что компромиссный потенциал электрода значительно отрицательнее равновесного потенциала серебряного электрода и восстановление ионов серебра происходит в диффузионном режиме. Сравнение полученной зависимости тока контактного обмена от времени с экспериментальными данными, полученными в нитратном электролите серебрения при концентрации ионов серебра 4 г/л, показывает их хорошее совпадение.

Проинтегрировав функцию тока в интервале времени от 0 до t, можно найти суммарное количество электричества Q(t) и, соответственно, толщину осадка при известной площади катодной поверхности. Сопоставление полученной расчетной зависимости с экспериментальными данными, получеными на стальном электроде в кислом сульфатном электролите при концентрации ионов меди 0,34 М, показывает справедливость применения данного подхода.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТЕНКАХ

Комарова Н.С.

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

Общеизвестно, что электрохимическое воздействие на электроды, содержащие наноформы углерода, способно кардинальным образом изменить морфологию границы раздела наноструктурированный углерод/раствор и как следствие весь комплекс электрохимических характеристик. В представленной работе рассмотрены особенности электрохимической модификации вертикально ориентированных углеродных наностенок и протестированы электрокаталитические характеристики модифицированных электродов по отношению к ряду окислительно-восстановительным реакций.

Электрохимическая модификация осуществлялась путём выдерживания электрода при потенциалах окисления воды, что приводило к образованию ковалентных связей между углеродом графеновой поверхности и кислородом в разных формах. В ходе анодной поляризации электрода существенно увеличиваются абсолютные значения токов, но в то же время практически не изменяется форма циклических вольтамперограмм, (ЦВА) имеющих близкий к прямоугольному вид. Такая форма указывает на отсутствие заметного вклада фарадеевских токов электродных реакций в величину измеренного тока, что позволяет оценить двойнослойную ёмкость электрода, которая повышается примерно в 30–50 раз по сравнению с исходным материалом и достигает величин 150 – 200 Ф/г. Разумно предположить, что увеличение величины емкости пропорционально росту доступной для раствора электролита поверхности электрода. Это означает, что происходит проникновение электролита в пространство между вертикально ориентированными наностенками за счет их гидрофилизации, обусловленной появлением кислородных групп. Установлено, что введенные электрохимическим ковалентным способом функциональные группы существенно влияют на электрохимическое поведение окислительно-восстановительных систем, в качестве которых были использованы реакции $Fe^{2+/3+}$, $V^{+5/+4}$.

Анализ скоростей электронного переноса (ЭП) на функционализированных электродах проведен по изменению разности потенциалов редокс-пиков ЦВА в зависимости от скорости развёртки потенциала. Показано, что в системах, содержащих ион железа и ванадия в высшей степени окисления, на декорированной кислородсодержащими функциональными группами графеновой поверхности наблюдается резкое увеличение скорости электронного переноса, выражающееся в уменьшении разности потенциалов между редокс-пиками до практического термодинамической величины ≈ 59 мВ, что свидетельствует о переходе электродной реакции из кинетического режима, характерного для исходных электродов, в диффузионно контролируемый. Указанная электрохимическая активация ЭП железосодержащих и ванадиевых систем, по-видимому, обусловлена с образованием комплекса между ионами железа и ванадия с электрохимически введенным кислородом в эпоксидных, гидроксо- и карбоксильных формах. Можно полагать, что полученные данные окажутся полезными для понимания электрохимии батарей и аккумуляторов, работающих на основе солей железа и ванадия.

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

ВЛИЯНИЕ АБСОРБЦИИ ВОДЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ - ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

***Кудрякова Н.О.**, Гришина Е.П., Раменская Л.М., Пименова А.М.*

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

Разработка ионпроводящих полимерных материалов является перспективным направлением технического усовершенствования различных устройств на основе электрохимических систем. Наиболее простой способ получения полимерных электролитов - модификация полимеров ионогенами, в качестве которых активно используют ионные жидкости (ИЖ). В полимерных системах ИЖ являются не только носителями заряда, но и играют роль нелетучего пластификатора, повышая термостабильность и эластичность композита полимер-электролит.

Данная работа является продолжением серии исследований по определению совместимости, природы взаимодействия, термодинамических параметров фазового состояния, термодинамической устойчивости и электрохимических свойств полимерных электролитных систем на основе полиэтиленгликолей (PEG) и ионных жидкостей.

Цель работы: установить влияние абсорбированной воды на электрохимические свойства системы полиэтиленгликоль – ионная жидкость (бромид 1-*н*-бутил-3-метилимидазолия, BMImBr).

В работе проведено измерение электрохимических свойств ионпроводящего композита на основе BMImBr и полиэтиленгликоля (PEG_{1500}, n=34), находящегося в равновесии с атмосферной влагой (t= 24±2°C, влажность 54±3 %). Смеси состава 1:1, 1:3 и 3:1 готовили прямым смешением расплавленных исходных компонентов, выдерживали при 100°C и периодическом перемешивании в течение 1 ч. Охлаждение систем проходило при комнатной температуре. Содержание воды в смесях BMImBr - PEG определяли по методу К. Фишера. Исходное содержание воды в системах 1:1, 1:3 и 3:1 BMImBr - PEG_{1500} составляло 0.29, 0.43 и 0.195 масс. % соответственно. Электропроводность полимерсодержащих электролитов определяли при помощи измерителя иммитанса Е7-20 в диапазоне температур (20-80°C). Поляризационные исследования проводили на платиновом электроде с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-Pro-3 по трехэлектродной схеме подключения в герметично закрытой электрохимической ячейке под управлением программного обеспечения PS_Pack_2 при скорости развертки потенциала 5-100 мВ/с и температуре 20-80° С, точность поддержания температуры ±0.1°C. Противоэлектрод и электрод сравнения изготовлены из платины.

В докладе обсуждается влияние соотношения компонентов и температуры на удельную электропроводность и циклические вольтамперные характеристики смеси BMImBr - PEG_{1500}. Исследования показали, что системы BMImBr - PEG_{1500} при молярном соотношении 1:1, 1:3 и 3:1 достигают равновесного влагосодержания при 4.5, 1.5 и 5.93 масс.% соответственно. Повышение содержания воды существенно изменяет электрохимические характеристики смеси по сравнению с исходным состоянием (описано в [1]). Наблюдается: а) резкое возрастание (до 20 раз) удельной электропроводности; б) появление сопряженных анодного и катодного максимумов на циклической вольтамперограмме, соответствующих квазиобратимому redox процессу с участием абсорбированной воды.

Литература:

1. Раменская Л.М., Гришина Е.П. // Ж. физ. химии. 2009. Т.83. №6. С. 1026.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД ДЛЯ ОЦЕНКИ АНТИРАДИКАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТЕТРФЕНИЛПОРФИНОВ

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

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

Свободные радикалы и активные формы кислорода (АФК) являются важными промежуточными продуктами физиологических процессов. В здоровой клетке их концентрация поддерживается на определенном уровне благодаря генерации и разрушению АФК внутриклеточными ферментами и низкомолекулярными антиоксидантами. Повышение концентрации АФК приводит к большому перечню заболеваний, поэтому поиск эффективных антиоксидантов природного и синтетического происхождения является необходимым условием для разработки новых лекарственных препаратов. Известно, что некоторые гетероциклические проявляют высокую антирадикальную активность, и, в то же время, соединения, принадлежащие классу порфиринов, играют существенную роль в окислительно – восстановительных процессах внутри клетки. Однако, лишь для некоторых порфиринов антирадикальная активность доказана экспериментально, а информация о механизме действия порфиринов в литературе отсутствует.

В настоящей работе развивается электрохимический подход для определения антирадикальных свойств соединений. В применяемом подходе супероксид анион-радикал ($O_2^{\bullet -}$) получается электрохимически при электровосстановлении кислорода на Pt электроде в ДМСО при контролируемых условиях. При этом получали хорошо воспроизводимый электрохимический отклик электроокисления радикала $O_2^{\bullet -}$. Показано, что в условиях эксперимента влияние порфирина на количество супероксида, полученного во время первого цикла вольтамперограммы мало. Поэтому изменение величины тока электроокисления $O_2^{\bullet -}$ в присутствии порфирина может быть использовано для определения антиоксидантной способности порфирина к этому радикалу. Величину антиоксидантной активности оценили параметром IC_{50} (соответствует концентрации порфирина, необходимой для уменьшения вдвое тока электровосстановления супероксид анион-радикала) и константой связывания ($K_{св}$) которая найдена по соотношению: $\lg\frac{1}{C} = \lg K_{св} + \lg\left(\frac{I}{I_o - I}\right)$, где C – концентрация порфирина, $K_{св}$ – константа, характеризующая антиоксидантную способность, I – величина пика тока окисления $O_2^{\bullet -}$ при данной концентрации лиганда, I_o - величина пика тока окисления $O_2^{\bullet -}$ в отсутствии порфирина. Развиваемый подход применен определения для антирадикальной активности тетрафенилпорфина (H_2TPhP), 5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфина ($H_2T(3\text{-}OHPh)P$), 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина ($H_2T(4\text{-}OHPh)P$), 5,10,15,20-тетракис(3'-аминофенил)порфина ($H_2T(3\text{-}NH_2Ph)P$), 5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфина ($H_2T(4\text{-}NH_2Ph)P$). Антирадикальная способность исследуемых порфиринов возрастает в ряду:

$H_2TPhP < H_2T(3\text{-}NH_2Ph)P < H_2T(3\text{-}OHPh)P < H_2T(4\text{-}NH_2Ph)P < H_2T(4\text{-}OHPh)P$

Корреляции антирадикальных свойств порфиринов с их электрохимическими и физико-химическими свойствами обсуждаются для определения наиболее вероятного механизма действия порфиринов на радикал $O_2^{\bullet -}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 13-03-00087.

ОСОБЕННОСТИ МАССОПЕРЕНОСА В УСЛОВИЯХ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

***Кусманов С.А.**, Наумов А.Р., Белкин П.Н.*

Костромской государственный университет им. Н. А. Некрасова, Кострома, Россия
sakusmanov@yandex.ru

Рассмотрен вопрос транспорта углерода из электролита на стальной анод при электролитно-плазменной цементации в хлоридно-глицериновом электролите.

Известно, что анодная цементация стали в водных электролитах сопровождается протеканием процессов окисления поверхности материала анода, его растворением, и, собственно, диффузией углерода в структуру стали. Исходные компоненты электролита подвергаются в парогазовой оболочке (ПГО) термоэлектродеструкции, образуя низкомолекулярные соединения, которые через адсорбцию и термическое разложение на поверхности стали, являются источником атомарного углерода.

Хроматографический анализ летучих органических компонентов ПГО, образуемой при анодной цементации в электролите с глицерином (10%) и хлоридом аммония (10%) при 1000ºС, показал наличие, преимущественно, формальдегида и метанола, а также ацетальдегида, ацетона и этанола. Данный состав ПГО является результатом процессов, происходящих в условиях анодной ЭПО.

На границе электролита и ПГО глицерин будет подвергаться окислению до глицеринового альдегида и дигидроксиацетона (возможно также окисление до карбоновых кислот), которые совместно с глицерином будут испаряться из электролита в ПГО. В процессе испарения глицерин также разлагается с образованием ацетола (кислая среда). В наиболее нагретой области ПГО вблизи электрода молекулы глицеринового альдегида, дигидроксиацетона и ацетола будут подвергаться термодеструкции до формальдегида, метанола и, в меньшей степени, этанола, ацетальдегида и ацетона, обнаруженных в ПГО. Образование последних может быть связано с избытком в ПГО ионизированных частиц (электролизная плазма). Глицерин, глицериновый альдегид, ацетол и дигидроксиацетон в ПГО не обнаружены из-за практически полного разложения.

Образуемые спирты, альдегиды и ацетон будут адсорбироваться на поверхности анода и подвергаться электроокислению. Например, электроокисление метанола происходит через стадию образования формальдегида до монооксида углерода:

$CH_3OH \rightarrow CH_2OH + H^+ + e^-$

$CH_2OH \rightarrow CHOH$ (формальдегид) $+ H^+ + e^-$

$CHOH \rightarrow CHO + H^+ + e^-$

$CHO \rightarrow CO + H^+ + e^-$

Электроокисление этанола происходит через стадию образование ацетальдегида:

$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO$ (ацетальдегид) $+ 2H^+ + 2e^-$

$CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + H^+ + e^-$

Образующиеся на аноде активные частицы, а также исходные и промежуточные соединения, термически разлагаются с образованием атомарного углерода, который диффундирует вглубь образца, обеспечивая цементацию поверхностного слоя.

Помимо описанных процессов возможно протекание побочных реакций, например, образование хлоргидринов при взаимодействии глицерина с хлорид-ионами, образование свободных радикалов при разрыве углеродных связей и других.

ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ

Ларионов А.В., Балмасов А.В., Голубчиков О.А.

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

Процесс электрохимического никелирования является одним из наиболее распространенных в гальванотехнике. Покрытия никелем и сплавами на его основе используются для повышения устойчивости деталей к коррозии и механическим воздействиям, блестящие покрытия применяют для декоративной отделки поверхности.

Для получения блестящих осадков никеля из сернокислых электролитов ранее использовали, в основном соединения следующих классов: ненасыщенные спирты и гликоли, содержащие двойную и тройную связь, лактоны, сульфосоединения ароматического ряда, азотосодержащие гетероциклы, алкилзамещенные нитрилы и др.

В настоящей работе в качестве блескообразователей для растворов электрохимического никелирования исследованы тетра-4-сульфофталоцианин, его никелевый комплекс и натриевая соль дисульфокислоты фталоцианината кобальта.

Блескоотражательная способность никелевых образцов, осажденных из стандартного электролита, на толщине 9 мкм составила 16%, образца, осажденного с добавкой тетра-4-сульфофталоцианина, – 67%, с добавкой тетра-4-сульфокислоты фталоцианината никеля – 29%. с добавкой дисульфокислоты фталоцианината кобальта – 18%.

Определена шероховатость поверхности покрытий, полученных из стандартного электролита и электролита модифицированного фталоцианинами. Для стандартного электролита R_a составляет 0,24 мкм при толщине покрытия 9 мкм, с добавкой тетра-4-сульфофталоцианина R_a составила 0,10 мкм, с добавкой тетра-4-сульфокислоты фталоцианината никеля R_a =0,11 мкм и дисульфокислоты фталоцианината кобальта R_a = 0,12 мкм.

Введение в состав электролита крайне малых количеств (не более $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) фталоцианинового лиганда позволяет более, чем в два раза, снизить уровень шероховатости покрытий, при этом высота микронеровностей незначительно увеличивается с ростом толщины покрытия. Все исследованные координационные соединения фталоцианинов также способствуют уменьшению высоты микронеровностей, однако несколько уступают в этом отношении тетра-4-сульфофталоцианину.

Таким образом, впервые показано, что тетрапиррольные лиганды при очень низких концентрациях обеспечивают блескообразующий эффект в процессе гальванического никелирования, а металлокомплексы фталоцианинов при электроосаждении могут быть использованы в качестве выравнивающих добавок.

Литература:

1. Балмасов А.В., Шеханов Р.Ф., Донцов М.Г., Сонин А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2005. Т.48. Вып. 6. С.15.
2. Борисенкова С. А., Гиренко Е. Г. В кн. Успехи химии порфиринов. Т. 1. Под ред. О. А. Голубчикова. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1997. С. 212.
3. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. - М.: Красанд, 2012. 480 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛОСТЕЙ ЗАДАННОЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ДЕКОРАТИВНОМ ГРАВИРОВАНИИ СТАЛЕЙ

Галанин С.И., Шорохов С.А., Магзелёва А.А.

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

Электрохимическое гравирование (ЭХГ) – разновидность электрохимической обработки (ЭХО) на неконтролируемых межэлектродных расстояниях, которому чаще всего подвергаются поверхности металлов и сплавов высокой твёрдости и прочности, а так же изделий со сложнопрофилированной поверхностью и с труднодоступными для механической обработки местами. ЭХГ наиболее распространено при вытравливании полостей глубиной 0,01–0,2 мм с использованием различных масок, формируемых различные рисунки и надписи с целью декорирования поверхности. При этом форма (геометрические параметры) полостей и шероховатость их внутренних поверхностей чрезвычайно важна в случае дальнейшего инкрустирования полученного рисунка (заполнения полостей и углублений) цветными и драгоценными металлами. Для создания декоративных эффектов и сложных рисунков на поверхности изделий также необходимо формирование полостей с внутренними поверхностями с различной величиной шероховатости и различной отражающей способностью.

Электрохимическое декоративное гравирование сталей, часто с последующей инкрустацией цветными и драгоценными металлами при формировании цветных контрастных изображений, используется при изготовлении сувенирных и подарочных ножей и холодного оружия, замковых частей стрелкового оружия, изготовления декоративных панно, посуды, наградных спортивных кубков и др.

Геометрия формируемых полостей определяется механизмом анодно-анионной активации обрабатываемой поверхности в процессе ЭХО, зависит от множества факторов: состава и микроструктуры обрабатываемого сплава, состава и температуры электролита, плотности тока, зависимости выхода по току от плотности тока, гидродинамических условий, наличия и протекания явлений пассивации анодной поверхности, глубины полостей, их формы и др.

В работе исследована динамика изменения формы формируемых в процессе ЭХГ полостей на сталях У8, 08Х18Н10, 40Х, 5ХМН, 40Х13 в водных растворах хлорида и нитрата натрия различных составов и концентраций. Исследованы радиусы закругления внутренних кромок формируемых полостей, форма создаваемых поднутрений, динамика изменения наклона внутренних стенок полостей (растравливание). Изменение геометрии полости характеризуется коэффициент растравливания $K = \Delta\alpha/H$ [град/мм], где $\Delta\alpha$ – изменение угла наклона стенки, H – глубина полости, A и B – минимальная и максимальная ширина полости, соответственно. В процессе обработки K может изменяться с положительного на отрицательный и обратно в зависимости от изменения пассивации поверхности, что в конечном итоге и определяет форму полости и шероховатость её внутренних стенок.

Сделана попытка определения влияния микроструктуры сталей на процесс ЭХГ. На основании экспериментальных результатов выявлены оптимальные составы электролитов и режимы ЭХГ полостей необходимой геометрической формы при нерегулируемых межэлектродных расстояниях. Показана необходимость индивидуального подбора составов электролитов и режимов обработки при ЭХГ конкретной стали.

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Машталяр Д.В.*, *Синебрюхов С.Л.*, *Имшинецкий И.М.*, *Надарая К.В.*, *Гнеденков С.В.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
madiva@inbox.ru

Одним из перспективных методов нанесения покрытий различного функционального назначения (износостойкие, антикоррозионные, электроизоляционные, термостойкие, каталитическиактивные и т.д.) является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [1]. Другие названия микродуговое, микроплазменное, анодно-искровое оксидирование. ПЭО позволяет получать покрытия по своим свойствам, не уступающим классическим композиционным электрохимическим покрытиям. Плазменное электролитическое оксидирование в электролитических системах, содержащих в своем составе взвешенные порошки различной степени дисперсности и природы, представляет собой отдельное направление, которое активно развивается в последнее время.

В настоящем работе представлен опыт формирования композиционных покрытий для улучшения характеристик металлов вентильной группы. Основное внимание уделено формированию покрытий методом ПЭО в электролитических системах (суспензиях), содержащих наноструктурные материалы - ультрадисперсный политетрафторэтилен и его низкомолекулярные производные [2], а также нанопорошки оксидов алюминия, кремния, кремния и кобальта [3].

Проведенные исследования показали перспективность использования фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена для создания на металлах и сплавах композиционных полимерсодержащих покрытий, в которых основой являются слои, сформированные методом плазменного электролитического оксидирования [4]. А также внедрение наночастиц оксидов металлов в покрытие удается получить бездефектные композиционные покрытия, обладающие наилучшими защитными свойствами. Подобное модифицирование поверхности способно существенным образом расширить границы применения металлов и сплавов.

Литература:

1. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. // Surf Coat Tech. 2010. Vol. 204. P. 2316-2322.
2. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Buznik V.M., Emel'yanenko A. M., Boinovich L.B. // Prot Met Phys Chem Surf. 2011. Vol. 47. P. 93-101.
3. Minaev A.N., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Sidorova M.V., Tsvetkov Yu. V., Samokhin A.V. // Prot Met Phys Chem Surf. 2011. Vol. 47. P. 840-849.
4. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S. // Corros Sci. 2014. In Press.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований Дальневосточного отделения РАН "Дальний Восток" (6.6 и 6.64) и Министерства науки и образования РФ (контракт № 02.G25.31.0035-225 от 12.02.2013).

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОНДЕНСАТОРНЫХ ФОЛЬГ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Инасаридзе Л.Н.[1], Балмасов А.В.[1], Мехряков А.Я.[1,2], Фофанов С.А.[2]

[1]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
balmasov@isuct.ru
[2]ОАО "Элеконд", Сарапул, Россия

Алюминиевые оксидно-электролитические конденсаторы получили широкое применение в радиоэлектронной аппаратуре. Такие конденсаторы состоят из анодной и катодной фольг, разделенных электротехнической бумагой, пропитанной рабочим электролитом, который выступает в качестве катодной обкладки. В качестве анода используется алюминиевая фольга со сформированным на ее поверхности оксидным слоем, имеющая высокоразвитую поверхность. Катодом является также алюминиевая фольга, емкость которой в 3-10 раз превышает анодную. Для расширения температурного интервала эксплуатации алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов в качестве основы рабочих электролитов применяют органические растворители, имеющие низкую температуру замерзания и высокую температуру кипения. При этом алюминиевая фольга может взаимодействовать с некоторыми компонентами рабочих электролитов.

Целью настоящей работы являлось исследование коррозионного поведения анодной фольги марки U178 с оксидным слоем, полученным при различных напряжениях формовки (от 9,9 до 50,2 В) и катодной фольги марок CF 503 и KAPPA 204 в рабочем электролите на основе N,N-диметилформамида.

Для определения коррозионного поведения алюминиевых фольг в рабочем электролите и исследования их устойчивости в условиях циклирования потенциала были получены циклические потенциодинамические поляризационные кривые. Исследования проводили с использованием трехэлектродной термостатируемой электрохимической ячейки и потенциостата серии IPC-Pro. В качестве электрода сравнения выступала платиновая проволока, а в качестве вспомогательного использовали платинированную платину.

Определение коррозионной устойчивости конденсаторных анодных и катодных фольг в рабочем электролите проводили с помощью циклирования потенциала алюминиевого электрода в течение не менее 10 циклов. Во всех исследуемых системах наблюдалось снижение токовых значений при каждом последующем цикле.

Увеличение напряжения формовки анодной фольги от 9,9 до 22,4 В способствует снижению коррозионных токов на поляризационных кривых. Дальнейшее увеличение напряжения формовки от 35,8 до 50,2 В приводит к возрастанию токовых значений. При этом максимальный коррозионный ток не превышает 0,07 мА/см^2. Данные значения проходят через максимум, что указывает на формирование при низких напряжениях более плотного и устойчивого к коррозии анодного слоя оксида алюминия.

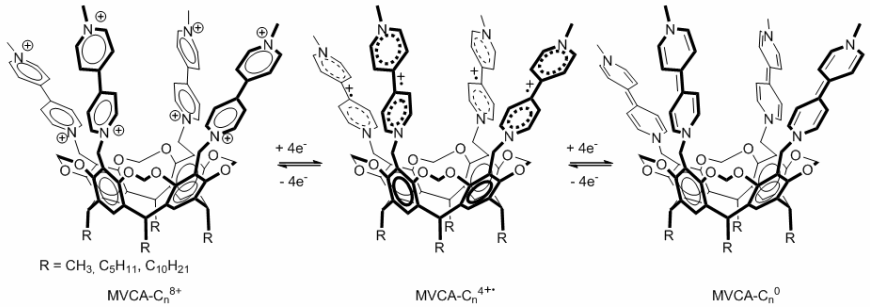
Поляризационные кривые, полученные на катодных фольгах марок CF 503 и KAPPA 204, свидетельствуют о меньшей коррозионной устойчивости фольги марки CF 503 – коррозионный ток для нее достигает 1,6 мА/см^2, тогда как для фольги KAPPA 204 он не превышает 0,3 мА/см^2. Таким образом, при изготовлении электролитических конденсаторов с рабочим электролитом на основе N,N-диметилформамида предпочтительным представляется использование катодной фольги марки KAPPA 204.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ УПРАВЛЯЕМЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАВИОЛОГЕНОВЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНОВ

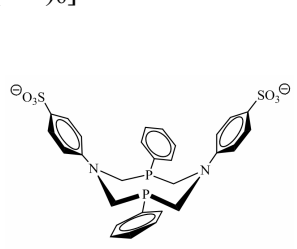
***Насыбуллина Г.Р.*, Фазлеева Р.Р., Янилкин В.В.**

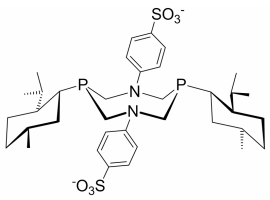
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия
nasybullina@iopc.ru

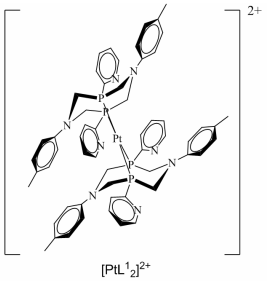
Электрохимическое восстановление амфифильных тетраметилвиологеновых каликс-[4]резорцинов (MVCA-C_n^{8+}, где n = 1,5,10) протекает двухступенчато с образованием стабильных тетра(катион-радикала) MVCA-$C_n^{4+\cdot}$ и нейтрального MVCA-C_n^{0}.



По верхнему ободу исходная электроноакцепторная октакатионная форма склонна к связыванию отрицательно заряженных и электронодонорных частиц, MVCA-$C_n^{4+\cdot}$ склонен к образованию π-димеров, а электронодонорная нейтральная форма MVCA-C_n^{0} склонна к связыванию акцепторных частиц. Кроме того, возможно связывание гидрофобных субстратов нижней гидрофобной платформой каликсрезорцина. Управляя свойствами каликсрезорцинов и, как следствие, их межмолекулярными взаимодействиями с различными субстратами электрохимическими реакциями виологеновых фрагментов, длиной углеводородного радикала в резорцинольных фрагментах, средой и природой субстрата мы создали ряд систем, в которых осуществляется электрохимическое управление процессами: ассоциации и осаждения тетравиологенового каликс[4]резорцина MVCA-C_5^{8+}; связывания эквимольного количества $[Fe(CN)_6]^{4-}$; селективного переключения из связанного состояния в несвязанное одной из трех связанных частиц дианиона APCO-1^{2-} в агрегатах супрамолекулярных комплексов; агрегирования MVCA-C_1^{8+} с APCO-1^{2-}; ассоциации MVCA-C_5^{8+} с APCO-2^{2-}; связывания дикатиона бис-P,P-хелатного комплекса платины(II) ($[PtL^1{}_2]^{2+}$) восстановленной формой MVCA-C_5^{0}; обратимого переключения из исходного несвязанного состояния в состояние с селективным связыванием каликсрезорцином эквимольных количеств $[Fe(CN)_6]^{4-}$ или $[PtL^1{}_2]^{2+}$ в трехкомпонентной системе MVCA-C_5^{8+}–$[PtL^1{}_2]^{2+}$–$[Fe(CN)_6]^{3-}$.







Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-00405).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА В УСЛОВИЯХ ОБЩЕЙ НЕСИММЕТРИЧНОСТИ ДИФФУЗИОННОЙ СИСТЕМЫ

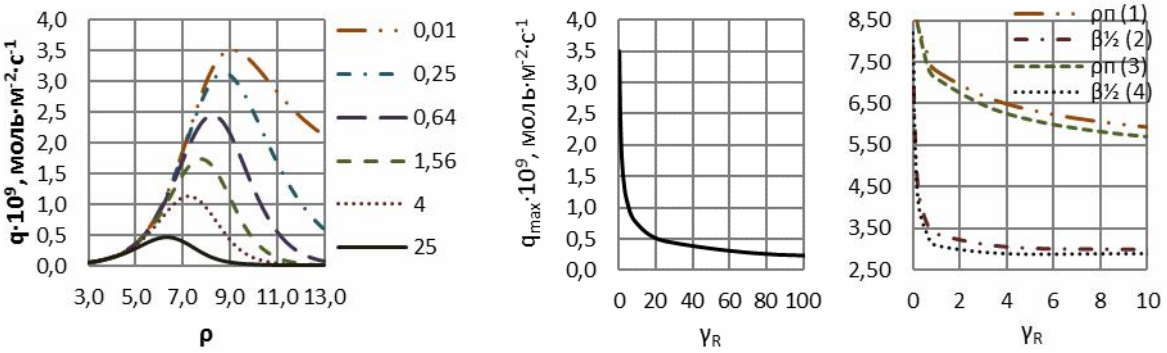
Немов В.А.,Ткаченко Т.А.

Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия
vnemo62@yandex.ru

Математическое моделирование диффузионно-контролируемого электро-химического процесса в условиях общей несимметричности диффузионной системы электрод (ℓ_R)-раствор (ℓ_O) при линейной потенциодинамической поляризации электрода сведено к нахождению решения краевой задачи в виде интегрального уравнения Вольтерра II рода. Его решение осуществлено проекционным методом –коллокации. Для проведения численных экспериментов составлена программа на языке C# с использованием математической библиотеки Math.NET Numerics.

Численное решение полученного интегрального уравнения позволило выявить влияние экспериментально значимых параметров диффузионной системы и электродного процесса на характеристики рассчитанных вольтамперных кривых.

На рисунке 1 представлены результаты расчета характеристик вольтамперных кривых: потока вещества (q), потенциала пика ($\rho_п$) и ширины полупика ($\beta_{½}$) в зависимости от безразмерных параметров, отражающих экспериментальные условия регистрации вольтамперных кривых ($\gamma_O=RTD_O/zFw\ell_O^2$; $\gamma_R=RTD_R/zFw\ell_R^2$; $\rho=zFwt/RT$; $\rho_{½}=zF(\varphi_{½}-\varphi_p)/RT$) в анодном процессе для частного случая электродной асимметрии диффузионных полей в электроде и растворе ($\gamma_R >> \gamma_O$). В расчетах принималось: $\rho_{½}$= 8; $C_R^0=10^{-4}$ моль⁄м^3; $D_R=1{,}6\cdot10^{-9}$ м^2⁄с; $D_O=2{,}5\cdot10^{-9}$ м^2⁄с; z=1; w=0,1 В⁄с; $\gamma_O=10^{-6}$; $\beta_{½}=zFb_{½}/RT$; $b_{½}$- ширина полупика, ℓ_R и ℓ_O – толщины слоев.



а) б) в)

Рис. 1. Зависимость от потенциала ρ потока q (а); от параметра γ_R потока q (б), потенциала пика ($\rho_п$) и ширины полупика ($\beta_{½}$) (в).

Сравнительный анализ полученных расчетных данных по влиянию экспериментально значимых параметров на характеристики вольтамперных кривых показал их хорошее совпадение с результатами расчетов, полученными ранее при рассмотрении более частной модели в случае электродной асимметрии [1] (кривые 3-4 на рис.1.в) и результатами, полученными Шевчиком и Рэндлсом для полубесконечной диффузии [1].

Литература:

1. Немов В.А. Измерительные процессы и датчики в вольтамперометрическом контроле морской среды обитания. / В.А. Немов. Материалы третьей всероссийской научно-практической конференции «Технические проблемы освоения мирового океана» – Изд-во «Дальнаука» ДВО РАН. – Владивосток, 2009. – С. 256-261.

ЛИНЕЙНАЯ ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОСТИ ДИФФУЗИОННЫХ ПОЛЕЙ В СИСТЕМЕ ЭЛЕКТРОД-РАСТВОР

Немов В.А.*, *Калиновский И.А.

Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия,
vnemo62@yandex.ru

На основе математического моделирования процесса диффузионно-контролируемого массопереноса электрохимически активного вещества R из области существования его восстановленной формы (R) в область существования его окисленной формы (O) (или наоборот) получен ряд общих и частных дополнительных краевых условий (ДКУ), объединяющих объемные и поверхностные концентрации веществ R и O при потенциостатической поляризации электрода [1]. Анализ общего ДКУ показал, что в частных случаях из него получаются ДКУ электродной асимметрии ($\gamma_R >> \gamma_O$), ДКУ растворной асимметрии ($\gamma_O >> \gamma_R$) и ДКУ симметричной диффузионной системы ($\gamma_R = \gamma_O$). Используя общее ДКУ нами получено в явном виде уравнение вольтамперной кривой при линейной потенциодинамической поляризации электрода в случае симметрии и общей асимметрии диффузионных полей в электроде (зона R) и растворе (зона O) в виде

$$i = P_{Ш}^{R} C_{R}^{0} S \psi_{R}, \qquad (1)$$

где: $\Psi_R = f(\rho, \rho_{½}, \gamma_R, \gamma_O)$ – сложная функция, определяющая форму вольтамперной кривой и учитывающая ограниченность диффузионных полей в электроде и растворе через параметры $\gamma_O = RTD_O/zFw\ell_O^2$ и $\gamma_R = RTD_R/zFw\ell_R^2$; $P_{Ш}^{R}$ – параметр Шевчика, C_R^0 – начальная концентрация вещества R в электроде, S – площадь электрода, ρ и $\rho_{½}$ – соответственно, потенциал поляризации и равновесный, в безразмерном виде. $\rho = zFwt/RT$; $\rho_{½} = zF(\varphi_{½} - \varphi_p)/RT$; ℓ_O – толщина слоя раствора, ℓ_R – толщина слоя электрода, w – скорость изменения потенциала, $\varphi_{½}$ – потенциал полуволны, φ_p – равновесный потенциал. Остальные обозначения общепринятые. При постановке задачи допускалось, что величины ℓ_O и ℓ_R могут изменяться в пределах от 0 до ∞, поэтому полученное уравнение вольтамперной кривой справедливо для симметричной полубесконечной, симметричной ограниченной, несимметричной растворной и несимметричной электродной диффузионной системы. На рис.1 представлены результаты вычислений по уравнению (1) для анодного процесса в случае симметричной диффузии в широком интервале изменения $\gamma_R = \gamma_O$; $\rho_{½} = 8$.

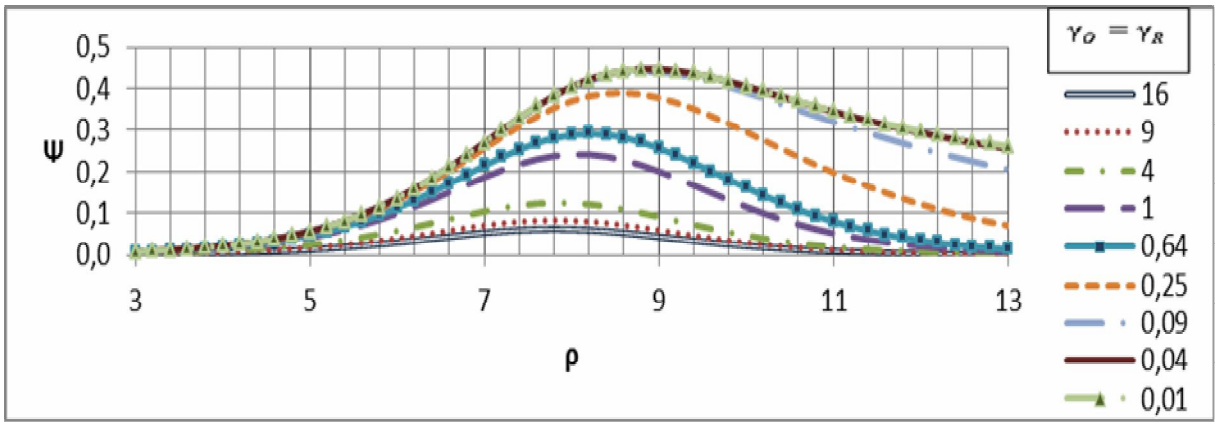


Рис. 1. Вольтамперные кривые для симметричных диффузионных систем

Литература:
1. Немов В.А. // Вестник ТОГУ. №1 (32). март 2014. С. 27-36.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ФУЛЛЕРЕНОВ

Носков А.В.*, *Алексеева О.В.*, *Краев А.С.*, *Агафонов А.В.

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

Одним из перспективных направлений в области полимерного материаловедения является создание новых композиционных материалов на основе органо-неорганических систем различной природы. Особый интерес представляют композиты, содержащие углеродные наночастицы (фуллерены). Такие соединения сочетают в себе свойства полимерной матрицы и наполнителя и обладают уникальными механическими, оптическими, термохимическими свойствами и биологической активностью. Особый интерес исследователей вызывают электрические параметры композитов – их знание позволяет целенаправленно синтезировать как высокопроводящие, так и изолирующие вещества.

Цель данной работы – получение композитов на основе полиметилметакрилата (ПММА) и фуллеренов (C_{60}) и исследование диэлектрических свойств полученных материалов в широком интервале частот переменного тока.

В качестве объектов исследования были выбраны пленки полиметилметакрилата ($[C_5O_2H_8]_n$), а также пленочные композиты ПММА/C_{60}. Пленки были получены методом полива раствора толуола, содержащего ПММА и C_{60} в заданных концентрациях, на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя. Диэлектрические спектры пленочных композитов ПММА/C_{60} (до 1 мас. % C_{60}) были исследованы при помощи анализатора частотного отклика Solartron-1255. Для оценки диэлектрических свойств пленок были проведены измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь в широком интервале частот переменного тока (f=0.1÷10^7 Гц).

Полученные пленочные образцы имели толщину 0.74÷0.77 мм, были прозрачны, с достаточной механической прочностью. Немодифицированные ПММА пленки были бесцветные. Композиционные пленки имели светло-фиолетовую окраску.

Исследования показали, что для всех изученных материалов частотная зависимость емкости имеет вид спадающей кривой, что характерно для полярных диэлектриков. В области относительно больших частот (f>10^4 Гц) емкость практически не зависит от концентрации фуллеренов в пленке. В то же время в низкочастотной области (f<10^2 Гц) емкость немодифицированных ПММА образцов значительно ниже таковой для фуллеренсодержащего полимера.

Расчет с использованием формулы для емкости плоского конденсатора позволил определить диэлектрическую проницаемость исследованных материалов. Установлено, что при введении фуллеренов в полиметилметакрилат диэлектрическая проницаемость, измеренная на частоте 1000 Гц, увеличивается с 2.50 до 2.88. При этом значения tgδ составляют 0.01÷0.02.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р-центр-а).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСШИРЕНИЯ ТУННЕЛЕЙ ТРАВЛЕНОЙ Al-ФОЛЬГИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ И ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПОЛИАКРИЛАТА НАТРИЯ НА ГЕОМЕТРИЮ ТУННЕЛЕЙ

Панов И.В., ***Шавкунов С.П.***

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия, shavkunov@psu.ru

Электрохимический процесс получения травленой фольги для алюминиевых электролитических конденсаторов состоит из трех основных этапов: подготовка поверхности фольги, формирование туннелей с высокой плотностью распределения по поверхности фольги в процессе травления, расширение туннелей травления до определенного диаметра. Расширение туннелей проводят либо химическим растворением, либо постояннотоковым электрохимическим растворением боковых стенок туннелей в растворах азотной, соляной кислот или в нейтральных хлоридсодержащих электролитах. Негативным процессом в этой технологии является общее растворение поверхности алюминиевой фольги, она становится тоньше, что ухудшает эксплуатационные характеристики. Следующей стадией после травления является высоковольтное оксидирование и если диаметр туннелей меньше оптимального происходит зарастание туннелей при формировании оксидной пленки. Добавление в электролит расширения ингибиторов травления, имеющих полимерное строение молекул [1], позволяет снизить скорость травления поверхности фольги и при одном и том же количестве электричества, затрачиваемом на процесс травления, удается получить туннели большего диаметра.

Целью данного исследования было изучение влияние добавки полиакрилата натрия (ПАН в диапазоне концентраций 0 – 1,5 г/л) в качестве ингибитора поверхностного растворения травленой алюминиевой фольги в 3% растворе HNO_3. Изучить зависимость концентрации ингибитора на средний диаметр туннелей. При исследовании данной электрохимической системы использовали постоянно и переменнотоковые методы, которые реализовали с применением АРМ Solartron Analytical модель 1280C, Для изучения морфологии поверхности фольги применяли СЭМ HITACHI модель S3400N.

В качестве образца использовали алюминиевую фольгу (SG-S пр-во Япония, толщина 116 мкм) с высокой степенью чистоты (99,99 %), которая предварительно подвергалась электрохимическому травлению растворе состава: 0,75 N HCl, 5,25 N H_2SO_4, Al^{3+} 1,4 N. Проведенные испытания показали что, малые концентрации ПАН ингибирует как поверхностное растравливание фольги, так и растворение стенок туннелей. При увеличении концентрации ПАН процесс травления предпочтительно происходит в туннелях, т.к. макромолекулы ПАН способны образовывать многослойную адсорбционную пленку на поверхности металла не попадая внутрь туннелей травления. Таким образом, концентрация ПАН 1,5 г/л эффективно ингибирует растворение поверхности фольги и способствует увеличению среднего диаметра туннелей. Введение этой полимерной добавки позволит усовершенствовать технологию производства травленой Al-фольги для высоковольтных оксидноэлектролитических конденсаторов.

Литература:

1. Chaolei Ban, Yedong He, Xin Shao// Corrosion Science. 2013.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ

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

Костромской государственный университет им. Н. А. Некрасова, Кострома, Россия
julia.parckaeva@yandex.ru

Рассматривается возможность анодной электролитно-плазменной нитроцементации малоуглеродистой стали в электролите состава нитрат аммония – глицерин – хлорид аммония. Цель работы заключается в изучении влияния концентрации компонентов электролита на характер диффузионного насыщения стали азотом и углеродом и микротвердость образуемых модифицированных слоев.

Согласно данным металлографического анализа структура поверхностного слоя стали 20 после анодной нитроцементации состоит из чередующихся диффузионных слоев: оксидного слоя, наружного нитроцементованного слоя (нитриды и карбонитриды, перлит или мартенсит и остаточный аустенит в зависимости от условий охлаждения) и внутреннего диффузионного слоя (твердый раствор углерода и азота с концентрацией выше исходной в зависимости от температуры обработки).

Изучение влияния концентрации компонентов электролита на характеристики процесса анодной электролитно-плазменной обработки проводилось с использованием полного факторного эксперимента. Нитроцементация стальных образцов осуществлялась при постоянной температуре 850° С и продолжительности 5 минут. Концентрация нитрата и хлорида аммония варьировалась от 5 до 15 масс. %, глицерина – от 4 до 12 масс. %.

Установлено, что скорость анодного растворения полностью коррелирует с плотностью тока: увеличение концентрации хлорида аммония способствует ее повышению, а глицерина и, в большей степени, нитрата аммония – напротив, снижению. В свою очередь, влияние содержания компонентов на толщину оксидного слоя имеет обратную зависимость.

С ростом толщины оксидного слоя связана отрицательная динамика роста наружного нитроцементованного и внутреннего диффузионного слоев, что подтверждает тормозящее влияние оксидного слоя на диффузию азота и углерода. При любых концентрациях компонентов электролита толщины наружного нитроцементованного и внутреннего диффузионного слоев практически равны. Это позволяет утверждать, что насыщающая способность парогазовой оболочки не зависит от состава электролита, интенсивность диффузии определяется только тормозящим влиянием оксидного слоя.

Распределение микротвердости в модифицированном слое соответствует получаемому фазовому составу. Наружный участок, содержащий нитриды и остаточный аустенит, имеет меньшую твердость. Максимальная микротвердость достигается в зоне наибольшей концентрации мартенсита на глубине 25...75 мкм. Показано, что максимальное значение микротвердости и ширина упрочненной зоны повышаются при уменьшении концентрации глицерина и, в большей степени, нитрата аммония, а также при увеличении концентрации хлорида аммония. Данная зависимость полностью коррелирует с динамикой насыщения стали углеродом.

Предложен состав электролита (не более 5 масс. % нитрата аммония, не менее 15 масс. % хлорида аммония с добавлением до 8 масс. % глицерина) и режимы нитроцементации (850° С, 10 мин) малоуглеродистых сталей, позволяющие формировать упрочненные слои толщиной более 0,2 мм с микротвердостью до 870 HV.

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА

Патрушев А.В., Останина Т.Н., Рудой В.М.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, patrushev.xs666@mail.ru

Производство металлических порошков цинка методом электролиза водных растворов в настоящее время представляет особый интерес для получения пигмента коррозионно-защитных металлнаполненных композиций. В настоящее время для этих целей применяют порошки, состоящие из частиц сферической формы. Однако использование электролитических порошков, которые отличаются наноразмерной структурой и высокой удельной поверхностью, позволит значительно снизить содержание дорогостоящего пигмента в краске и повысить адгезию покрытия к основе.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния различных ПАВ на процесс электрокристаллизации и структуру дендритных осадков цинка. В качестве добавок в цинкатный электролит (0,3 моль/л ZnO и 4 моль/л NaOH) вводили 5 мг/л КАТАПАВ, 6 г/л 1,2,3 бензотриазола (БТА) и 5 г/л поливинилового спирта (ПВС). Все исследованные ПАВ влияют на ход поляризационной кривой. В присутствии КАТАПАВ предельный диффузионный ток увеличивается в 1,3 раза. Добавки ПВС и БТА увеличивают поляризацию процесса восстановления цинка, но не влияют на величину диффузионного тока.

Дендритные осадки цинка получали при плотности тока, превышающей значение предельного диффузионного тока в 6 раз. В исследуемых условиях сопротивление процесса восстановления цинка связано, в основном, с диффузионными затруднениями. Во время роста дендритов поляризация процесса сохранялась высокой. С ростом длины дендритов наблюдается увеличение поверхности фронта роста осадка, на которой преимущественно происходит кристаллизация металла, и снижение истинной плотности тока до значений ниже предельной диффузионной. При этом дендриты перестают удлиняться и наблюдается резкий сдвиг потенциала в область положительных значений. В ходе опытов был произведен сбор выделяющегося водорода, что позволило рассчитать выход по току цинка и водорода. Установлено, что все исследованные ПАВ не оказывают влияния на Вт. Дифференциальный (мгновенный) выход по току металла в процессе роста осадка увеличивается и к моменту сдвига потенциала приближается к 1.

Действие добавок на динамику роста дендритных осадков было различным. Введение в раствор КАТАПАВ привело к заметному ускорению процесса роста дендритов в длину и увеличению периода времени активного роста. Добавки, изменяющие кинетические параметры процесса восстановления ионов цинка, либо не оказывали влияния на скорость роста осадка (БТА), либо уменьшали ее (ПВС).

Структура дендритных осадков цинка изменяется по толщине рыхлых осадков, так как в процессе электролиза снижаются диффузионные ограничения и частицы на фронте роста начинают утолщаться. При соответствующем выборе ПАВ возможно получение различных по структуре дендритных осадков цинка: в присутствии КАТАПАВ, добавки изменяющей диффузионные параметры процесса, кристаллизуются разветвленные с высокой пористостью дендритные осадки, тогда как в растворе с ПВС формируются более плотные осадки, состоящие из менее разветвленных частиц.

Работа выполнена при поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.A03.21.0006.

КОМПЛЕКСЫ ВКЛЮЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ С КУКУРБИТУРИЛАМИ

Иванов Д.А., Петров Н.Х.

Центр фотохимии РАН, Москва, Россия
npetrov@photonics.ru

В последнее десятилетие необычайно сильно вырос интерес к физико-химическим свойствам нового типа кавитандов – семейству кукурбитурилов. Кукурбит[*n*]урилы (CB[*n*]) представляют собой бочкообразные полые макроциклические молекулы, состоящие из *n* гликольурильных звеньев (*n* = 5-8, 10), связанных парами метиленовых групп [1]. Свое тривиальное название эти кавитанды получили из-за сходства формы молекулы с тыквой (лат. cucurbitus). В торцах молекулы-кавитанда, обрамляя входы (порталы) в полость, находятся атомы кислорода карбонильных групп, несущие частичный отрицательный заряд. Это способствует связыванию между кукурбитурилами и относительно небольшими органическими катионами с образованием комплексов включения типа «гость–хозяин». Кроме того, молекулы кукурбитурилов охотно адсорбируются на поверхности металлических электродов.

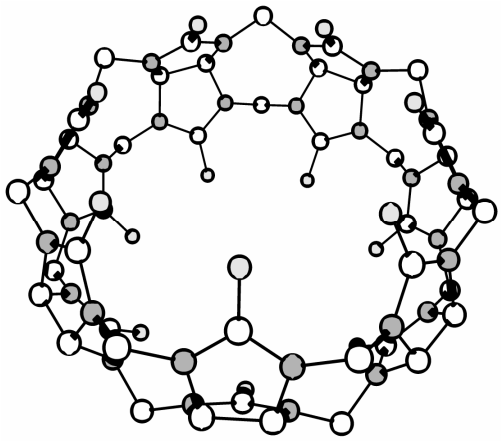


Рис. 1. Кукурбит[7]урил

Инкапсуляция флуоресцентных катионных красителей в водных растворах в полость CB часто приводит к существенному изменению фотофизических свойств красителей. Например, при добавлении 0.1мМ CB[*n*] в водный раствор 0.1 мкМ цианинового красителя 3,3'-диэтилтиакарбоцианин иодида (DTCI) образуются 1:1 комплексы включения (константа связывания $3 \cdot 10^4$ M^{-1}) и происходят существенные изменения в спектрах поглощения при 5-ти кратном увеличении квантового выхода флуоресценции [2].

В докладе рассматривается возможность использования комплексов кукурбитурилов с флуоресцентными красителями для приложений в спектроэлектрохимии.

Литература:
1. Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 621.
2. Petrov N.Kh., Ivanov D.A., Golubkov D.V., Gromov S.P., Alfimov M.V.// Chem. Phys. Letters. 2009. V. 480. P 96.

Работа частично поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований.

УСТОЙЧИВОСТЬ ВЫСОКОЕМКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ ФОЛЬГ К ЦИКЛИРОВАНИЮ ПОТЕНЦИАЛА В N, N'-ДИАЛКИЛИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

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

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

Алюминиевые фольги с высокоразвитой поверхностью, полученной путем электрохимического травления в хлорид-содержащих водных растворах, применяют в качестве электродов в алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторах (АОЭК). Структура поверхностного слоя катодной фольги с оксидным слоем, который формируется на ней при потенциале травления (до ~1-2 В), должна быть устойчива к воздействию чередующихся циклов заряд-разряд АОЭК, которые могут приводить к постепенному снижению емкости в результате кратковременной переполюсовки даже полярных конденсаторов.

В данной работе приводятся результаты исследования электрохимического поведения системы металл-оксид-электролит (МОЭ- системы) в условиях циклирования потенциала электрода при повышенной (85°С) температуре.

Объекты исследования:

- высокоемкие алюминиевые фольги марок Карра 204 (Италия) и К3 (Россия) с удельной емкостью 85 мкФ/см^2 и 200 мкФ/см^2 соответственно;

- N,N'-диалкилимидазольные ионные жидкости: 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат [BMIm][PF_6], трифторметансульфонат ([BMIm][CF_3SO_3] = [BMIm][OTf]) и бис(трифторметилсульфонил)имид ([BMIm][$N(CF_3SO_2)_2$] = [BMIm][$N(Tf)_2$]), а также бис(трифторметилсульфонил)имиды 1-этил-3-метилимидазолия и 1-пропил-3-метилимидазолия. Ионные жидкости производства Merk (Германия), содержание основного вещества >98%. Содержание воды определяли по методу К. Фишера.

Метод исследования:

- циклическая вольтамперометрия с применением импульсного потенциостата ПИ 50-Pro-3 по трехэлектродной схеме подключения герметично закрытой электрохимической ячейки под управлением программного обеспечения PS_Pack_2 (Элинс, Россия). Вспомогательный электрод и квази-электрод сравнения изготовлены из платины. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с, общее количество циклов – 500.

В результате проведенного тестирования высокоемких алюминиевых фольг установлено, что в [BMIm][$N(Tf)_2$], [BMIm][OTf] емкость двойного электрического слоя (ДЭС) фольг Карра 204 и К3 после 500 циклов «заряд-раздяд ДЭС» в исследуемых электролитах меняется незначительно. В [BMIm][PF_6] после ~ 40 циклов заряд-разряд начинается активация поляризуемого электрода, выраженная в резком снижении перенапряжения катодного и анодного процессов, Это может быть связано с изменениями данной ионной жидкости и появлением в ее составе продуктов электрохимической деструкции PF_6^- -ионов (F^- - ионов).

Влияние длины алкильного радикала катиона N,N'-диалкилимидазолия изучено для солей [(C_n)MIm][$N(Tf)_2$], где n=2÷4. Установлено, что увеличение n в условиях циклирования потенциала электрода приводит к заметному снижению осцилляций тока, которые в большей степени выражены у образцов фольги К3. Многократное циклирование в этих ИЖ приводит к стабилизации реакционных свойств поверхностного слоя фольг Карра 204 и К3.

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

РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И РЕСУРСОЕМКОСТЬ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ

Помогаев В.М.*, *Винокуров Е.Г.

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

Медные покрытия широко применяются в основном в качестве подслоя при нанесении многослойных покрытиях, а также для улучшения пайки, создания электропроводных слоёв, местной защиты стальных деталей при цементации. Широкое применение в промышленности нашли сернокислые электролиты, одним из недостатков которых является плохая рассеивающая способность, и, как следствие плохое распределение толщины покрытий и перерасход меди на сложнопрофилированных деталях.

Целью настоящей работы является исследование влияния состава сернокислого электролита меднения на рассеивающую способность (РС), получение математической модели, позволяющей рассчитать РС в сернокислом электролите при любых концентрациях сульфата меди и серной кислоты, оптимизация состава раствора для достижения наибольшей равномерности толщины покрытия и в то же время отвечающего условиям ресурсосберегающего состава.

Измерения рассеивающей способности электролитов проводили в щелевой ячейке Молера на разборном десятисекционном катоде (ГОСТ 9.309-86) в электролитах содержащих пятиводный сульфат меди (50 до 250 г/л) и серную кислоту (50 – 250 г/л).

В результате была получена математическая модель, позволяющая рассчитать величину РС электролита меднения в зависимости от концентраций сульфата меди и серной кислоты:

$$РС=9,09 + 18,89\cdot C_к - 0,42\cdot C_м - 5,78\cdot C_м\cdot C_к - 2,28\cdot C_к^2 + 1,53\cdot C_м^2$$

где $C_к$ – концентрация серной кислоты (моль-экв/л), $C_м$ – концентрация сульфата меди (моль-экв/л).

Анализ полученного уравнения показал, что максимальное значение рассеивающей способности (39,3%) достигается при концентрации серной кислоты 1,8 моль/л (175 г/л), а сульфата меди – 0,2 моль/л (50 г/л), что подтвердилось экспериментально (РС=38,4%). Однако электролит такого состава является весьма ресурсоемким и агрессивным по серной кислоте. Кроме того, при концентрации сульфата меди менее 0,25-0,3 моль/л (60-75 г/л) резко падает предельно допустимая плотность тока, что не позволяет получать качественные осадки при плотностях тока более 2-2,5 А/дм^2).

Расчет по уравнению и экспериментальная проверка показали, что условиям ресурсосберегающего состава ($C_м$<0,71 моль/л, $C_м$+ $C_к$<2,32 моль-экв/л [1]) и максимальной рассеивающей способности не ниже, чем у наиболее часто применяемого электролита (200 г/л $CuSO_4\cdot5H_2O$ и 60 г/л H_2SO_4) удовлетворяет электролит следующего состава:

$CuSO_4\cdot5H_2O$	80-85 г/л
H_2SO_4	75-80 г/л.

Литература:

1. Винокуров Е.Г. и др. Теоретический анализ ресурсоемкости составов растворов для электроосаждения металлических покрытий // Сб. тез. докл. IV Междунар. конф. Рос. хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева. Т. 1. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева : ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН, 2012. – с. 24 – 25.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13_03_00451).

СИНТЕЗ НИТРИДОВ ТИТАНА МЕТОДОМ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТИТАНА

***Попова О.В.*[1], *Марьева Е.А.*[1], *Гоффман В.Г.*[2]**

[1]Инженерно-технологическая академия Южного федерального университета, Таганрог, Россия
[2]Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия, ovpopova@sfedu.ru

Процессы электрохимического модифицирования титана в зависимости от условий синтеза приводят к формированию пленок оксида титана, нитрида титана, либо оксида титана, допированного азотом [1].

Нами установлено, что в водосодержащих органических электролитах на основе этиленгликоля или глицерина при низких концентрациях NH_4F или в присутствии фоновых добавок KF, LiF, KOH, $NaNO_3$, $LiClO_4$ и др. при значениях потенциалов 2-14 В на поверхности титана формируются слои нитрида титана различных оттенков [2].

Процессы исследованы методами хроноамперометрии, циклической вольтамперометрии и др., полученные пленки – методами импедансной спектроскопии, микроструктурного, рентгеноструктурного и элементного анализов и др.

В электролитах на основе этиленгликоля и глицерина в присутствии NH_4F нитриды титана получаются при значениях электропроводности растворов электролитов не более 0,7 10^{-3} См. Исследованный диапазон значений электропроводностей, при которых синтезируются нитриды титана, в электролитах, не содержащих фторид аммония, – 9 10^{-3} См ÷16 10^{-3} См.

В электролитах, содержащих NH_4F, состав полученных нитридов описывался формулами $TiN_{0,88}$ – $TiN_{1,18}$. При использовании других электропроводящих добавок источником азота является азот воздуха, растворенный в растворах электролитов. Содержанием его ограничено, учитывая также то, что реакция азотирования протекает быстро (как правило, менее 150 с), и электролит не успевает насыщаться необходимым количеством азота. Поэтому для получения слоев нитрида титана следует учитывать соотношение площадь анода/объем электролита. По нашим экспериментальным данным, которые согласуются с расчетными, соотношение должно быть примерно 1 $см^2$/30-60 $см^3$ (1/30 – 1/60). В этом случае реакция азотирования титана приводит к образованию мононитридов титана.

По результатам циклической вольтамперометрии процесс в присутствии фторида аммония сопровождается окислением катионов аммония при потенциале ~0,5 В (Ag/AgCl, $KCl_{нас}$) по реакции: $2NH_4^+ \rightarrow N_2 + 8H^+ + 6e^-$ ($E° = 0,275$ В), которая и является первой стадией механизма формирования нитридов титана. Далее, вероятно, следует анодный процесс диссоциации молекулярного азота (вторая стадия): $N_2 \rightarrow N_{(ат)}$ и формирование нитрида титана (третья стадия): $xTi + yN_{(ат)} \rightarrow Ti_xN_y$. Общее уравнение процесса: $Ti + NH_4^+ \rightarrow TiN + 4H^+ + 3e^-$, ($\Delta G = –214,9$ кДж/моль).

В растворах электролитов, не содержащих NH_4F (включая NH_4SCN), механизм образования нитридов титана, видимо, состоит из двух последних стадий.

В предложенных электролитах возможно многократное проведение азотирования, поскольку компоненты электролита практически не расходуются. Удельный расход электроэнергии для рассмотренных процессов не превышает 20 Вт·ч/кг продукта.

Литература:

1. Pat. US 6896782 (опубл. 2005). Capacitor prepared from a non-aqueous electrolyte.
2. Пат. РФ 2496924 (опубл. 2013). Способ модифицирования поверхности титана и его сплавов.

ИССЛЕДОВАНИЯ СТАДИИ ЗАРОЖДЕНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ПИТИНГОВ НА РЕКРИСТАЛЛИЗОВАННОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГЕ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

***Рыбин С.В.*[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

Анодная фольга с высокоразвитой поверхностью и диэлектрическим оксидом, созданным на этой поверхности является «сердцем» алюминиевого оксидно-электролитического конденсатора. Одним из перспективных способов увеличения поверхности алюминиевой фольги является туннельное травление. В данной работе изучены процессы, влияющие на начальную стадию зарождения туннельных питтингов травления, их плотность и равномерность и, следовательно на величину удельной емкости анодной фольги.

В качестве объектов исследования была использована исходная алюминиевая фольга HG-1 (производство Франции) толщиной 115 мкм и предназначенная для изготовления высоковольтных анодов АОЭК. В соответствии с сертификатом, данная фольга чистотой 99.99% содержит в качестве примесей Cu – 42 ppm, Fe – 18 ppm, Si - 0.0025 ppm, Mg – 14 ppm, Zn – 13 ppm, Ga, Mn, Cr, Pb менее 2 ppm каждого. Рекристаллизационный отжиг проведен на фирме-изготовителе при t >550°C с гарантированной долей кубической текстуры >90%. Установлено, что среднее значение толщины оксида на исходной фольге, измеренное емкостным методом, составляет 37Å. Предварительная обработка фольги проводилась в растворе H_3PO_4. Тестовое электрохимическое травление было проведено в горячем растворе HCl с добавлением $Al_2(SO_4)_3$. Изучено поведение алюминиевой фольги в растворе H_3PO_4 и влияние данной обработки на плотность и равномерность зарождения туннельных питтингов.

Выявлено, что:

- при обработке алюминиевой фольги в растворе H_3PO_4 на ее поверхности образуется фазовый слой фосфата алюминия;
- обработку в растворе фосфорной кислоты нужно проводить при потенциалах, предшествующих области диффузионного контроля;
- на поверхности алюминия, обработанной в растворе фосфорной кислоты, увеличение потенциала поляризации приводит к увеличению плотности образования питтинговых каналов и снижению площади единичных туннелей.

Установлено, потенциостатическое травление алюминиевой фольги при потенциалах до 2 В не дает эффекта туннельного травления.

При гальваностатической поляризации стационарное значение потенциала электрода устанавливается в течение 0,5 с. Вместе с тем, одной и той же плотности тока может соответствовать различное значение потенциала, что связано с наличием максимума тока на анодной поляризационной кривой алюминия в хлоридных растворах. Результат травления и значение удельной емкости фольги зависят от установившегося значения потенциала травления.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Рычагов А.Ю.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН,
Москва, Россия, rychagov69@mail.ru

В большинстве публикаций углеродные материалы (УМ) рассматриваются как металлические проводники. Такой подход может приводить к серьезным ошибкам при моделировании процессов заряжения электродов с точки зрения завышения мощности, а также искажения физического смысла локализации заряда. Характерные для УМ низкая концентрация переносчиков заряда и высокая неравномерность химических и физических свойств требуют рассматривать их как анизотропные полупроводники.

Известно, что для кристаллического графита электропроводность и емкость боковых граней на 1.5 порядка превышает электропроводность и емкость базальных плоскостей. Затрудненный перенос заряда между графеновыми слоями должен приводить к проникновению скачка потенциала во внутрь твердой фазы. С этой точки зрения высокоориентированные структуры УМ должны показывать низкие емкости базальных граней, что подтверждается снижением удельной емкости многослойных углеродных нанотрубок (от 5 – 6 мкФ/см^2 до 2 – 3 мкФ/см^2) в результате высокотемпературной (2800 ^{0}C) графитизации. Во многих случаях для УМ наблюдается существенная зависимость емкости от потенциала, отличающаяся от металлов тем, что на УМ минимум емкости всегда близок к потенциалу нулевого заряда (ПНЗ). Рост емкости при удалении от ПНЗ часто имеет линейный характер и может быть связан с ростом электропроводности УМ в результате электродопирования. Участие собственных переносчиков заряда в процессе заряжения УМ подтверждается резким ростом сопротивления микропористых активированных углей при глубокой (отрицательнее – 0.3 В о.в.э.) катодной поляризации в растворах кислот. Это объясняется адсорбцией атомарного водорода, приводящей к связыванию электронов проводимости угля, основная часть которых находится в поверхностном слое. Большинство проводящих полимеров и азотосодержащих УМ показывают рост электропроводности в результате допирования, что может говорить о существенном вкладе дырочной проводимости. Возможность существования такой проводимости экспериментально была показана для активированных углей [1].

Наиболее ярко влияние полупроводниковых свойств на характер заряжения УМ проявляют материалы, обладающие ненулевой зоной запрещенной проводимости. К ним относятся однослойные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) и некоторые типы проводящих полимеров. Для ОСУНТ наблюдается характерный интервал минимальной емкости, соответствующий ширине запрещенной зоны нанотрубок полупроводникового типа. Соотношение токов в минимуме и средних токов за его пределами определяет соотношение ОСУНТ полупроводникового и полуметаллического типов. Центр минимума, как правило, соответствует ПНЗ. Прямое доказательство влияния полупроводниковых свойств на механизм заряжения ОСУНТ получено в неводных электролитах [2]. Таким образом, приведенные выше факты показывают необходимость учета полупроводниковых свойств УМ при анализе экспериментальных данных и моделировании их электрохимического поведения.

Литература:

1. B.Kastening, M.Hahn, at all Electrochimica Acta. 1997. V. 42. N. 18. P. 2789.
2. A. Al-zubaidi, T. Inoue, at all J. Phys. Chem. 2012. N. 116. P. 7681.

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЗЕРНА НА АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СТАЛЕЙ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Разяпова А.Ф., Саяпова В.В., Амирханова Н.А., Хасанов А.Р.

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

Электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов широко применяется в авиационной промышленности. В последнее время большой интерес вызывает анодное поведение сплавов после объемной деформации. Предметом исследования были четыре вида стали: Ст3, Ст10, Ст45, 12Х18Н10Т. Каждая из сталей подвергалась объемной деформации, т.е. получали ультрамелкозернистые (УМЗ) структуры после 4, 6, 8 проходов. При этом величина зерна у крупнозернистой структуры (КЗ) после объемной обработки за 4, 6, 8 проходов закономерно уменьшалась. ЭХО сталей проводили в условиях, имитирующих реальный процесс электрохимической размерной обработки в различных электролитах: 8% $NaNO_3$; 15% $NaNO_3$; 15% NaCl. Влияние величины зерна, природы сталей на скорость съема исследовалось при одинаковых условиях поляризации. Для сравнения определяли скорость съема для каждой стали в КЗ и УМЗ состоянии после 4, 6, 8 проходов при обработке в различных электролитах.

Сопоставление скоростей съема для Ст3 показало, что для КЗ состояния в 8% $NaNO_3$ скорость съема составила 0,25 мм/мин, в 15% $NaNO_3$ – 0,66 мм/мин, в 15% NaCl – 0,85 мм/мин. Такая же закономерность влияния природы сохраняется для всех УМЗ состояний, т.е. наибольшая скорость съема достигается при обработке в 15% NaCl. Выявлено, чем меньше величина зерна, тем больше скорость анодного растворения.

Для Ст10 наблюдается аналогичная картина: при поляризации в 8% $NaNO_3$ скорость съема после 6 проходов возрастает с 0,14 до 0,29 мм/мин, наблюдается существенное увеличение скорости съема. В 15% $NaNO_3$ изменение скорости съема менее значительно вследствие пассивации.

Выявлено, влияние объемной деформации на скорость съёма Ст45 и нержавеющей стали 12Х18Н10Т - с увеличенпием количества проходов скорость съема увеличивается на 15-17% при растворении в 15% $NaNO_3$. Влияние природы электролита заключается в том, что наибольшая скорость съема наблюдается для Ст45 и 12Х18Н10Т в 15% NaCl как для КЗ и УМЗ состояний.

Исследовалось влияние природы сталей на скорость анодного растворения в различных электролитах: скорость съёма в ряду Ст3, Ст10, Ст45, 12Х18Н10Т уменьшается для КЗ и УМЗ состояний. Проявляется пассивирующее действие вследствие увеличения содержания легирующих компонентов.

Таким образом, существенное влияние природы стали и размера зерна особенно проявляется при обработке в 15% NaCl. Скорость анодного растворения различных сталей с ультрамелкозернистой структурой в активирующих электролитах (NaCl) значительно больше в сравнении со сталями с крупнозернистой структурой: стали в УМЗ состоянии имеют большое количество дефектов структуры и большую протяженность границ зерен в сравнении с крупнозернистым аналогом. При электрохимической обработке различных сталей в пассивирующих электролитах ($NaNO_3$) границы и дефекты в виде дислокаций в УМЗ материале пассивируются в первую очередь. Качество поверхности после ЭХО сплавов с УМЗ структурой в пассивирующих электролитах повышается, наблюдается понижение высоты микронеровностей.

ОПИСАНИЕ ОСМОТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ И КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ УРАВНЕНИЯМИ ДВУХГИДРАТНОЙ МОДЕЛИ

***Сергиевский В.В.*, Рудаков А.М., Ананьева Е.А.**

Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Москва, Россия
vserg@mail333.com

В последнее время значительные успехи достигнуты в результате совершенствования гидратной модели Робинсона-Стокса. Учет зависимости общих и среднеионных чисел гидратации от состава растворов и эффектов ионной ассоциации позволил математически адекватно описать данные по осмотическим коэффициентам (φ) и среднеионным коэффициентам активности ($\gamma_{\pm}$) для электролитов в широком диапазоне изменения концентрации [1,2]. Вместе с тем, для ряда систем известны необычные зависимости φ и $\gamma_{\pm}$ от концентрации, которые иллюстрируются на примере растворов некоторых карбоксилатов натрия (рис.1). В работе [3] эти зависимости описаны эмпирическими полиномами. При этом наличие максимумов на кривых φ = f(m) объяснено сложными ионными и молекулярными взаимодействиями.

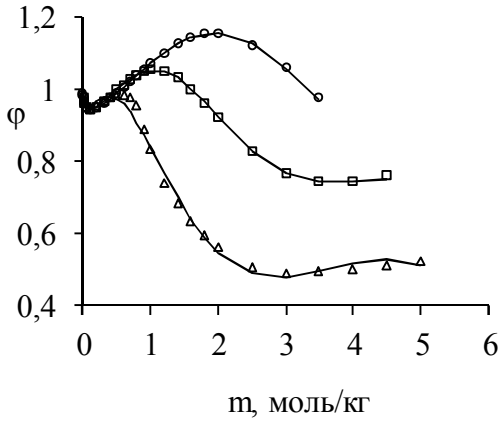


Рис. 1 Зависимости φ водных растворов валерата (○), капроата (□) и гептилата (Δ) натрия от концентрации. Сплошные кривые соответствуют расчетным величинам.

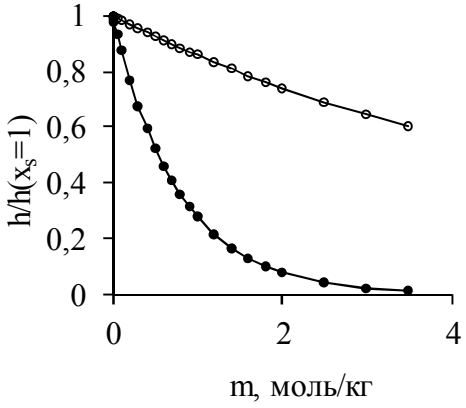


Рис. 2. Сравнение концентрационной зависимости $h/h(x_s = 1)$ для катиона (○) и аниона в водном растворе гептилата натрия.

В рамках кластерной модели растворов, в которой отдельно учитываются гидратация катиона и аниона электролита получены уравнения, которые математически адекватно описывают зависимости φ и $\gamma_{\pm}$ от концентрации в широком диапазоне. Установлено, что сложный вид зависимости. приведенной на рис. 1, обусловлен различным темпом изменения гидрофильной гидратации катиона и гидрофобной гидратации органического аниона (Рис.2). В подписи к рис. 2 h – текущее значение числа гидратации, тогда как $h(x_s=1)$ – число гидратации в бесконечно разбавленном растворе.

В докладе проведен анализ данных, полученных для различных систем.

1. Рудаков А.М., Сергиевский В.В. // Ж. физ. химии. 2014. Т. 88. № 4. С. 593.
2. Рудаков А.М., Сергиевский В.В. // Ж. физ. химии. 2014. Т. 88. № 6. С. 915.
3. Hamer W. J., Wu Y-C. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1972. V. 1. №. 4. P. 1048.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ХРОМА ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ 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 актуальным направлением исследований в гальванотехнике является разработка трехвалентных электролитов хромирования с целью сокращения вредного влияния шестивалентного хрома. Однако данные электролиты имеют весьма ограниченное практическое применение. Электролиты недостаточно стабильны и не позволяют получать покрытия большой толщины, поэтому основное направление их использования – это получение защитно-декоративных покрытий.

Нами был разработан электролит хромирования на основе ионной жидкости. Целью работы было исследовать процесс электроосаждения хрома и определить свойства и коррозионную стойкость хромовых покрытий в зависимости от условий электроосаждения. В качестве ионной жидкости служила жидкость на основе холин хлорида и гексагидрата хлорида хрома (III).

Микротвердость покрытий измеряли микротвердомером ПМТ-3 согласно ГОСТ 9450-76 при нагрузке 50 г. Микротвердость полученных покрытий находится в интервале от 600 до 800 HV. Испытания на прочность сцепления покрытия с основой проводили методом нагрева согласно п. 5.9 ГОСТ 9.302-88. Электроосаждение хрома осуществляли на образцы из стали марки Ст3 площадью 1 $см^2$ из ионной жидкости состава 3ChCl:1$CrCl_3$ (15% масс. H_2O). Предварительная обработка образцов заключалась в механическом полировании, химическом обезжиривании и травлении в 4М HCl. Процесс осаждения проводили при температуре от 40 до 60°С и при плотности тока 4-12 $А/дм^2$. С помощью ячейки Хулла были определены интервалы рабочих плотностей тока в зависимости от температуры электролита. Толщины светлых блестящих хромовых покрытий составляют 1-20 мкм. При толщинах более 20 мкм происходит образование порошкообразных осадков хрома. Также был определен качественный и количественный состав, полученных хромовых покрытий, с помощью спектрометрии Оже. Содержание элементов в покрытиях лежат в узких интервалах, и имеют следующие значения ат. %: Cr – 78-80; C – 8-12; O – 10-12; Cl -1.

Для коррозионных исследований толщина покрытий составляла 1 мкм. Для улучшения коррозионной стойкости хромовых покрытий проводили дополнительную обработку, которая заключалась в анодной поляризации в растворе 0,1 М KNO_3 в течение 2 минут при потенциале 2 В. При этом происходит удаление из поверхностного слоя хлорид-ионов и пассивирование хромового покрытия. Поляризационное исследование антикоррозионных свойств полученных хромовых покрытий проводили в трехэлектродной ячейке на потенциостате IPC-Pro в 3% растворе NaCl (табл 1). Установлено, что дополнительная обработка благоприятно влияет на коррозионную стойкость хромовых покрытий, полученных из ионной жидкости.

Таблица 1. Результаты поляризационных исследований.

	$E_{кор}$, мВ	$i_{кор}$, $мкА/см^2$
Сталь Ст3	-500	8,1
Хром, Т=40°С, i=4 $А/дм^2$	-447	7,2
Хром, Т=50°С, i=6 $А/дм^2$	-375	3,5
Хром, Т=60°С, i=8 $А/дм^2$	-468	6,3
Хром, 50°С, i= 6 $А/дм^2$,обработка в KNO_3	-407	1,8

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ САЛИЦИЛАТ-СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ ДОДЕКАМЕТИЛЗАМЕЩЕННОГО ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Старикова А.А., Валиотти А.Б., Пендин А.А.

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

В качестве препаратов, обладающих антимикробным и анальгетическим действием, широко используются аспирин (ацетилсалициловая кислота) и его производные, в результате гидролиза которых в организме образуется салицилат-ион, циркулирующий в крови в ионизированной форме. Необходимо контролировать содержание Sal^--ионов в медико-биологических жидкостях пациентов, принимающих подобные медикаменты, так как концентрация выше 2.2ммоль/л является токсичной.

В данной работе представлен салицилат-селективный электрод на основе 5,10,15,20-тетракис(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)-2,3,7,8,12,13,17,18,21,22,23,24 додекаметилпорфин бистрифторметилсульфоната. С помощью метода двухфазного спектропотенциометрического титрования обнаружено отсутствие изменений интенсивности и положения полос спектров поглощения выбранного порфирина в широком интервале pH (0.5-12.0) водных 1М растворов $NaClO_4$. Данный факт позволяет рекомендовать пофририн в качестве электродноактивного компонента для создания анион-селективного электрода, физико-химические характеристики которого позволят применять его для анализа объектов практически с любым уровнем кислотности среды.

На основе выбранного порфирина изготовлена серия мембранных анион-селективных электродов, исследована электропроводность мембран. Обнаружено, что область независимости потенциала электрода от pH водных растворов электролитов составляет от 1.0 до 11.0 единиц pH. Для определения пределов функционирования и полноты выполнения электродной функции рассмотрено поведение электрода в растворах различных электролитов. Наблюдаются близкие к теоретическому значения потенциометрического отклика на салицилат-ион -53,3мВ/дек в интервале концентраций от 1М до 10^{-4}М. Время отклика в разбавленных растворах составляет 20сек., в концентрированных–10сек. Воспроизводимость потенциала электрода ±0.5мВ/день, срок службы электрода 5 месяцев. Методом биионных потенциалов определены коэффициенты селективности мембран на основе выбранного порфирина, получен ряд селективности:

$$ClO_4^- > SCN^- > Sal^- > J^- > NO_3^- > NO_2^- > Br^- \approx Cl^-$$

Электроды на салицилат-ион с мембранами на основе выбранного порфирина были откалиброваны по растворам, моделирующим минеральный состав мочи (pH=7.1). Наблюдается практически теоретический потенциометрический отклик -53,5мВ/дек в широком интервале концентраций ($5\cdot10^{-4}$ М–1.0М). Установлено, что салицилатная функция сохраняется при 300-кратном избытке хлор-иона и оксалат-иона, в то время как концентрация хлорид-ионов в организме взрослого человека в норме превышает уровень Sal^-, являющийся токсичным для человека, примерно в 50 раз. Стандартный потенциал электрода остается неизменным в физиологическом интервале pH (5.0÷8.0), что является главным преимуществом по сравнению с аналогами.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ АДСОРБЦИОННЫМИ СЛОЯМИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Стенина Е.В., Свиридова Л.Н.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
estenina@yandex.ru

Двумерные конденсированные слои поверхностно-активных органических соединений на межфазной границе раствор/воздух впервые были исследованы в работах Лэнгмюра, где были введены понятия твердых, жидких, газообразных монослоев и обнаружены фазовые переходы в этих двумерных системах. Для границы электрод/раствор формирование конденсированных адсорбционных слоев предполагалось исходя из вида зависимостей дифференциальной емкости (С) от потенциала (Е) в растворах с добавками некоторых органических соединений, на которых наблюдались резкие скачки емкости на границах области адсорбции, свидетельствующие о фазовом переходе на межфазной границе электрод/раствор. Наиболее подробно свойства двумерных конденсированных слоев на границе электрод/водные растворы электролитов были изучены нами ранее на примере органических соединений с жесткой каркасной, в частности алмазоподобной, структурой: камфара, борнеол, производные адамантана. На основе регрессионного анализа массивов импедансметрических данных для этих систем были получены значения адсорбционных параметров для конденсированных слоев этих веществ и показано, что их основное отличие от обычных органических адсорбатов заключается в высоком выигрыше энергии при адсорбции. Это различие определяется вкладом энергии латерального взаимодействия между адсорбированными молекулами в адсорбционном слое. Характеризующий этот вклад параметр-аттракционная постоянная в изотерме Фрумкина-для конденсированных слоев в несколько раз выше, чем для обычных органических веществ. Это определяет S-образную форму адсорбционной изотермы и, соответственно, возможность фазовых переходов в двумерном адсорбционном слое.

Структурная жесткость макроциклических лигандов (криптандов, кавитандов) и образуемых ими супрамолекулярных комплексов является одним из важных факторов, определяющих способность частицы формировать прочные двумерные образования. Поведение на межфазных границах этих важных для многих областей науки соединений практически не изучено. В работе на границе модельный Hg-электрод/раствор методом импедансметрии исследована адсорбция комплексов с неорганическими катионами криптанда 2.2.2. и нескольких кавитандов ряда кукурбит[n]урилов (CB[n], n=5 – 7). Установлена высокая поверхностная активность этих соединений в изученных системах. С использованием регрессионного анализа экспериментальных данных получены параметры адсорбции исследованных супрамолекулярных соединений. Показано, что существенную роль в формировании адсорбционных слоев этих соединений играет потенциал и, соответственно, заряд электрода. Особенно сильно этот эффект выражен в случае CB[n], которые формируют не инклюзивные комплексы, как в случае криптанда 2.2.2, а связывают катионы карбонильными группами порталов лиганда. Для CB[n] на экспериментальных С,Е-зависимостях имеются два участка, отвечающие противоположным по знаку зарядам поверхности электрода и, как предполагается, формированию адсорбционных слоев либо катионными комплексами, либо молекулами лиганда.

МНОГОКОМПОНЕНТНОЕ НАСЫЩЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПРИ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ

Тамбовский И.В.*, *Наумов А.Р.*, *Кусманов С.А.*, *Дьяков И.Г.*, *Белкин П.Н.

Костромской государственный университет им. Н. А. Некрасова, Кострома, Россия
ramstobiliti@gmail.com

К числу наиболее актуальных задач современного машиностроения относятся интенсификация процесса химико-термической обработки металлических изделий. Традиционным и наиболее распространенным способом электролитно-плазменной обработки поверхности сталей является насыщение легкими элементами (азотом, углеродом, бором и др.) с целью получения заданных поверхностных характеристик. Насыщение поверхности одновременно несколькими элементами дает возможность расширить комплекс получаемых свойств с одновременным сокращением времени обработки. Целью данной работы является выявление возможности насыщения малоуглеродистой стали углеродом, азотом, бором и серой при анодной электролитно-плазменной обработке из водных электролитов.

Анодной обработке в течение 5 минут подвергались цилиндрические образцы из стали 20 диаметром 12 и высотой 15 мм. В одном случае насыщение поверхностного слоя осуществлялось бором, серой, азотом и углеродом из водного электролита, содержащего хлорид аммония (15 масс. %), карбамид (15 масс. %), борную кислоту (10 масс. %) и тиосульфат натрия (10 масс. %). В другом случае осуществлялась боронитроцементация из водного раствора хлорида аммония (15 масс. %), карбамида (15 масс. %) и борной кислоты (5 масс. %). После насыщения производилась закалка в электролите.

Установлено, что в процессе боросульфонитроцементации на поверхности стали происходит образование оксидного слоя, толщина которого достигает 45 мкм при увеличении температуры нагрева до максимально возможной – 800º С. После обработки при данной температуре под оксидным слоем с помощью EDX-анализа было обнаружено 0,8 масс. % углерода. Концентрации азота, бора и серы составили 0,3–0,4 масс. %. Такое содержание диффундирующих элементов в поверхностном слое стали достаточно для его аустенитизации с образованием мартенсита в слое толщиной до 35 мкм. Распределение микротвердости в поверхностном слое соответствует его фазовому составу: наибольшее значение наблюдается у края поверхности и далее снижается вглубь образца. С повышением температуры нагрева микротвердость увеличивается, максимальное значение было выявлено после обработки при 800º С и составило 600 HV.

Результаты металлографического анализа образцов после боронитроцементации показали наличие оксидного и диффузионного слоев. Толщина оксидного слоя в диапазоне 650–900° С растет от 36 до 108 мкм, толщина диффузионного слоя имеет максимум после обработки при 850°С и достигает 90 мкм. В результате насыщения стали углеродом, азотом и бором обнаружена повышенная микротвердость диффузионного слоя (до 8,11 ГПа) при более низкой температуре (800° С) по сравнению с традиционными борированием и цементацией (более 900° С).

Испытания образцов на износостойкость после боронитроцементации показали повышение устойчивости к трению с ростом температуры от 650 до 900° С: коэффициент трения снижается от 0,190 до 0,138 (для необработанного образца составлял 0,211). Это может быть связано с одновременным ростом диффузионного и оксидного слоев при повышении температуры. Оксидный слой в данном случае участвует в прирабатываемости материала образца в паре трения.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

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

Порфирины представляющие собой макрогетероциклические соединения, имеющие в своем составе электрохимически активные фрагменты, способные к обратимым и необратимым редокс превращениям, привлекают особое внимание исследователей с точки зрения их практического использования в качестве электроактивных соединений для создания новых полимерных материалов, антиоксидантов, эффективно подавляющих свободные радикалы, фотосенсоров, органических светодиодов, тонкопленочных органических транзисторов, солнечных батарей.

В представленном сообщении будут показаны результаты исследования свойств порфиринов электрохимичсекими методами. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) определены редокс-потенциалы ряда производных тетрафенилпорфина с заместителями различной природы на периферии порфиринового кольца. Редокс-потенциалы являются прямой мерой антиоксидантной активности соединений и позволяют оценивать антиоксидантные свойства изучаемых веществ. Метод ЦВА дает возможность изучения антирадикальных свойств порфиринов в реакции со свободным радикалом 2,2-дифенилпикрилгидразилом. Как известно, порфирины являются сильными хромофорами, что не позволяет использовать спектрофотометрические методы для оценки антирадикальной активности макрогетероциклов в реакции с DPPH и другими свободными радикалами.

Методом ЦВА и с использованием потенциостатических режимов получена полипорфириновая пленка из растворов мономеров ряда производных тетрафенилпорфина. Метод хроноамперометрии и ЦВА использовали для изучения процесса электрополимеризации и влияния используемого растворителя и режимов электроосаждения на свойства осажденной полипорфириновой пленки. Для определения электропроводности и устойчивости при различных потенциалах полипорфириновой пленки проводили циклирование в растворе фонового электролита. Установлено наличие обратимых и необратимых окислительно-восстановительных процессов в различных областях потенциалов.

Важным показателем для дальнейшего использования полипорфириновых пленок, например, в солнечных батареях, является наличие полупроводниковых свойств. Метод фото-ЭДС позволяет установить тип проводимости полученных пленок.

Использование метода спектроскопии электродного импеданса позволяет проследить динамику образованиея поли-порфириновой пленки и выяснить механизм этого процесса, а также механизм антиоксидантной активности исследуемых порфиринов.

Использования совокупности современных электрохимических методов позволяет провести всестороннее исследование свойств мономеров порфиринов в растворе и электрополимеризованных полипорфириновых пленок для определения возможных областей применения макрогетероциклических соединений.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержки Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 13-03-00087).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕННКИ ПАРАМЕТРОВ СТОХАСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЯ ДЛЯ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ

Трофимов А.А.*, *Рудой В.М.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия, sh1llen@e1.ru

Наиболее опасными коррозионными повреждениями нефтепромыслового оборудования из углеродистых и низколегированных сталей оказываются локальные – питтинги, язвы и коррозионно-механические виды разрушения. Одной из главных задач является оценка вероятности аварии - перфорации оборудования. Для этих целей используются методы математического моделирования процесса.

Существует несколько подходов при моделировании возникновения и развития питтинговой коррозии: детерминированный и стохастический. Детерминированный подход предполагает, что для одного набора начальных условий имеется только один предопределенный исход. Стохастический механизм предполагает случайное развитие процесса во времени. Случайная природа процесса питтинговой коррозии нашла подтверждение в научной литературе при анализе результатов лабораторных экспериментов и натурных испытаний. При моделировании питтинговой коррозии на основе стохастических представлений применяется группа различных вероятностных распределений. Так для моделирования скорости роста питтинга в глубину используется неоднородный процесс Маркова, распределение максимально глубоких питтингов по поверхности удовлетворительно описывается статистикой экстремальных значений Гумбеля, распределение питтингов по поверхности моделируется как неоднородный Пуассоновский процесс, для определения времени зарождения питтингов используется распределение Вейбулла. Для практического использования того или иного распределения необходимы соответствующие параметры.

В данной работе поставлена задача получения некоторых параметров таких распределений на основе лабораторных испытаний. Преимущество такого метода состоит в скорости проведения эксперимента по сравнению с натурными испытаниями, когда рассматривается процесс коррозии действующего трубопровода в течение длительного периода времени. Для получения статистических параметров характер коррозионных исследований и методы обработки данных отличаются от обычных коррозионных испытаний. По результатам эксперимента получают ряд параметров, необходимых для модельных расчетов: частоту образования метастабильных питтингов, вероятность гибели питтинга (поверхность запассивировалась и не активируется в течение длительного периода времени), время индукции при зарождении питтинга (локальный ток не увеличивается, но, в то же время, может наступить гибель питтинга). Стабильные питтинги образуются по прошествии критического времени, определяемого на основе временных транзиентов тока.

Процесс метастабильного питтингообразования в данной работе осуществляется при постоянном потенциале, находящемся в области активно-пассивного перехода. Анализ транзиентов тока позволяет получить данные необходимые для моделирования процесса зарождения питтингов и стадии начального роста. Частота образования питтингов определяется на основе функции спектральной плотности исходных потенциостатических кривых. Время индукции определяется как время до начала резкого скачка тока. Вероятность гибели питтингов, а также их размеры определяются на основе оптического и профилографического анализов образцов после потенциостатических испытаний.

ДИАГРАММА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ СИМОНКОЛЛЕИТА В МОДЕЛЬНОЙ ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ

***Тюрин А.Г.*[1], *Галин Р.Г.*[2], *Бирюков А.И.*[1], *Захарьевич Д.А.*[1]**

[1]Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
[2]ООО «Вика-Гал», Челябинск, Россия
tag@csu.ru

В природе, вообще говоря, идут метастабильные процессы «… по пути, отличающемуся от стабильных окончательных равновесий» [1]. На поверхности оцинкованной стали могут образовываться различные основные соли цинка: гидроцинкат ($2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$), симонколлеит ($ZnCl_2 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot H_2O$), гордаит ($NaCl \cdot ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot 6H_2O$), гидросульфат цинка ($ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot nH_2O$) [2]. Слой симонколлеита является чуть ли не основным продуктом коррозии цинковых покрытий в водных средах, содержащих 3 – 5 масс. % NaCl.

В работе построена диаграмма электрохимического равновесия потенциал E – pH симонколлеита в хлоридсодержащих водных растворах.

В связи с образованием комплекса [$ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$] при концентрации хлорид-ионов ~ 1 моль/л область устойчивой пассивности цинка сдвигается на четыре единицы pH в более кислую область по сравнению с чистой водой. «Кислая» граница области устойчивости симонколлеита приходится на область pH 3 – 4, отвечающую среде NACE – модельной пластовой воде нефтяных и газовых месторождений.

Литература:

1. Николаев В. Н. Николай Семенович Курнаков в воспоминаниях современников и учеников. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – с. 61 – 64.
2. Yoo J. D., Vdovitch P., Abdel A. et. al. // Corros. Sci., 2013, Vol.70. p.p. 1 – 10.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗИСТОГО КЕКА

Тюрин А.Г.

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
tag@csu.ru

Количество сбрасываемого железистого кека на каждом предприятии гидрометаллургического профиля составляет десятки тысяч тонн в год. Решение проблемы его утилизации затрагивает экономические и экологические аспекты [1].

Авторами [1, 2] разработана технологическая схема конверсии железистого кека в сульфит $FeSO_3 \cdot 2{,}75H_2O$. Его переработка базируется на иследовании системы $Fe(OH)_3$ – H_2SO_4 – Na_2SO_3 – H_2O, в которой совместно протекают red-ox-процессы Fe(III)/Fe(II) и S(VI)/S(IV) и осаждение железа в виде сульфита Fe (II).

В работе [3] развито перспективное научное направление химической термодинамики – метод построения диаграмм электрохимического равновесия потенциал E – pH многокомпонентных смешанных систем.

В настоящей работе уточнены диаграммы Пурбе систем SO_4^{2-} - SO_3^{2-} - H_2O и гидроксиды (оксиды) железа – H_2O. С учетом областей преобладания различных фаз и фазовых составляющих системы уточнена зависимость «E – pH» процесса сульфатизации гидроксида Fe (III), которая ранее [1, 2] была определена схематично.

Построена диаграмма электрохимического равновесия потенциал E – pH системы $Fe(OH)_3$ – H_2SO_4 – SO_3^{2-} – H_2O, которую можно считать научной основой, своеобразным инженерным мировоззрением, позволяющим оптимизировать технологию сульфитной конверсии железистого кека.

Литература:

1. Мотов Д. Л., Васеха М. В. Железистый кек и проблема его утилизации. – Апатиты: Изд. Кол. науч. центра РАН. – 2007. – 51 с.
2. Васеха М. В., Мохов Д. Л. Сульфитная технология железогидратных соединений. – Мурманск: Изд-во МГТУ, 2013. – 174 с.
3. Тюрин А. Г. Теродинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов: автореф. дис. … док. хим. наук: 02.00.04. – Челябинск: Изд-во ЧелГУ, 2008. – 40 с.

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ХИМИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ МЕТАЛЛОИДОВ В АМОРФНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

***Фишгойт Л.А.*[1], *Долов М.С.*[1], *Кукушкина Т.С.*[1], *Сафонова О.В.*[2], *Глатцель П.*[3], *Сафонов В.А.*[1]**

[1]МГУ им. М.В. Ломоносова. Химический факультет, Москва, Россия
[2]Paul Scherrer Institute WLGA/217 5232 Villigen PSI Switzerland
[3]Europian Synchrotron Radiation Faculty ID26, Grenoble Cedex, France
fishgoit@rambler.ru

В настоящее время активно развиваются исследования процессов электроосаждения аморфных покрытий в виде сплавов на основе металлов триады железа. Интерес к ним во многом обусловлен особыми электрофизическими, магнитными, коррозионно-защитными и другими функциональными характеристиками таких покрытий. Цель нашего исследования состояла: (i) в разработке методик электроосаждения из растворов, содержащих Fe(II), Ni(II), Co(II) и гипофосфит-ионы (с учетом предпочтительного выделения более электроотрицательного компонента), качественных аморфных покрытий, представляющих собой сплавы систем Ni-Co-P, Ni-Fe-P, Co-Fe-P и Ni-Co-Fe-P, и (ii) в получении дополнительных данных о составе и структуре получаемых осадков.

Охарактеризование приготовленных в оптимальных условиях качественных покрытий проводилось как традиционными электрохимическими методами, так и с использованием электрофизических методов, которые включали, наряду с SEM (with EMPA) и XRD анализами, относительно новый вариант метода рентгеновской эмиссионной спектроскопии (“valence-to-core” XES), основанный на уникальных возможностях синхротронного излучения. По результатам микрозондового анализа было показано, что не существует простой корреляции между концентрацией ионов металлов в растворе и содержанием этих металлов в получаемых осадках. Анализ Kβ сателлитных линий эмиссионных спектров осадков однозначно указал на присутствие в них атомов металлов как в виде отдельных элементов, так и в виде ковалентно связанных с атомами фосфора, т. е. фосфидных соединений. При отжиге осадков ($t=500^oC$) эмиссионные спектры оставались неизменными. Данный результат свидетельствует о том, что в исходных покрытиях отсутствует свободный фосфор и при отжиге не происходит перераспределения ковалентно связанного фосфора между атомами металлов. При этом рентгенограммы исходных аморфных осадков, представляющие собой широкие «гало», после отжига трансформировались в зависимости с четко выраженными пиками, свидетельствующими о наличии в покрытиях отдельных кристаллических фаз.

Таким образом, прямые результаты этих исследований в совокупности с полученными ранее данными для систем Ni-Co-P, Ni-Fe-P, Co-Fe-P и Ni-Co-Fe-P позволяют заключить, что соединения металл-металлоид (в данном случае, фосфиды) в аморфных покрытиях образуются непосредственно в ходе электрохимического процесса.

Работа выполнялась в рамках проекта CH-3226 (ESRF, Grenoble, France).

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНА МЕДИ С АНИОНАМИ ЯНТАРНОЙ И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТ

***Чан Тхи Зьеу Тхуан*, Тукумова Н.В., Усачева Т.Р., Шарнин В.А.**

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
НИИ термодинамики и кинетики химических процессов

Большинство химических реакций протекает в растворах, поэтому исследование влияния растворителя на химическое равновесие жидкофазных процессов представляет особый интерес для установления связи между процессами сольватации и изменением термодинамических характеристиках реакций при замене одного растворителя на другой. В данной работе представлены результаты исследования процесса кислотно-основного взаимодействия малеиновой и янтарной кислот и их комплексообразования с ионом меди в водно-диметилсульфоксидных растворах. Исследования проводили методом потенциометрического титрования при ионной силе 0,1 на фоне перхлората натрия и температуре 298 К. Содержание диметилсульфоксида в растворе изменяли от 0 до 0.3 мол. д. Исследование проводили с помощью потенциометра Р-363-3, в качестве нуль-инструмента использовали pH-340. Для определения равновесной концентрации водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из хлорсеребряного и стеклянного электродов: Ag, AgCl | H_2O-S,LiCl || H_2O-S, H_2L, $Cu(ClO_4)_2$, $NaClO_4$|| стеклянный электрод. Устойчивость комплексов ионов меди с анионами малеиновой и янтарной кислоты исследовали при соотношении 1:1. Полученные экспериментальные данные обрабатывали по универсальной программе РНМЕТР. Установлено, что с ростом содержания ДМСО в растворе происходит монотонное увеличение величин констант диссоциации малеиновой и янтарной кислот. Такая же закономерность наблюдалась в случае уксусной [1] и аминоуксусной кислот[2]. Она отражает влияние состава органического растворителя на реакцию отщепления протона от карбоксильных групп данных кислот. Для процесса комплексообразования математическая обработка экспериментальных данных показала, что система Cu^{2+} - малеиновая кислота наилучшим образом описывается, если предположить образование частицы CuL при всех содержаниях ДМСО в растворе. В системе Cu^{2+} - янтарная кислота наряду с монолигандной образуются частицы состава $CuHY^{+}$. С ростом содержания ДМСО в растворе происходит упрочение комплексов ионов меди с анионами малеиновой и янтарной кислот. Ионы меди образуют с анионом малеиновой кислоты более прочные комплексы, чем с анионом янтарной кислоты. Аналогичное влияние на изменение устойчивости комплексов ионов d-металлов с малеиновой кислотой оказывает водно – этанольный растворитель [3, 4]. Анализ влияния водно-этанольного растворителя на изменение устойчивости ацетатных и глицинатных комплексов ионов никеля [5, 6] показал, что основной вклад в смещение равновесия комплексообразования вносит десольватация лиганда при увеличении концентрации этанола. Можно предложить, что аналогичную роль сольватационный эффект лиганда играет и в случае образования координационных соединений ионов меди с анионами янтарной и малеиновой кислот в водных растворах диметилсульфоксида.

Литература:

1. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Ж. физ. химии.1997. Т.71.№8. с. 1371.
2. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Баранова И.А.//Ж. физ. химии. 1996. Т.70.№8. с.1421
3. Тукумова Н.В.., Усачева Т.Р., Чан Тхуан, Шарнин В.А. // Изв. вузов Химия и хим. технология. 2011. Т.54. №.4. С.34.
4. Тукумова Н.В.., Усачева Т.Р., Чан Тхуан, Шарнин В.А //Изв. вузов Химия и хим. технология. 2012. Т.55. №.9. С.16.
5. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А.// Коор. Химии. 1999.Т.25.№.12.С.912.
6. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Ж. Физ. Химии.1998.Т.72.№.12.С.2182.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ ВАНН ЯЩИЧНОГО И ПЕРЕТОЧНОГО ТИПОВ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ МЕДИ

Шульга Е.В.*, *Юрьев А.И.
Центр инженерного сопровождения производства ЗФ ОАО
«ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия
shulgaev@nk.nornik.ru

В соответствии с «Основными направлениями развития ОАО «ГМК «Норильский никель», представленными в декабре 2013 г., на Цех электролиза меди Медного завода ЗФ ОАО «ГМК Норильский никель» в среднесрочной перспективе увеличится нагрузка. Это сделало необходимым выполнение исследований возможности увеличения производительности процесса электрорафинирования меди и определения оптимальных технологических параметров его осуществления.

В качестве электролита для проведения испытаний использовали медный электролит ЦЭМ, очищенный от органических примесей активированным углем, следующего состава, г/дм^3: Cu – 52-59; Ni – 20-23; H_2SO_4 – 160-180.

В ходе эксперимента поддерживали основные технологические параметры:

- катодную плотность тока, А/м^2 – 340 и 360;
- скорость циркуляции электролита на одну ванну «ящичного» типа - 4 дм^3/ч, «переточного» типа – 10 дм^3/ч;
- температуру электролита в ваннах, ^{0}С – 61-63.

Выбор оптимального состава электролита и расхода ПАВ при электролитическом рафинировании меди в условиях повышенной катодной плотности тока, осуществляли в два этапа:

- на первом этапе процесс электрорафинирования меди осуществляли на ваннах «ящичного» типа для проверки возможности использования добавок специально подготовленной ТМ, отличающихся ее концентрациями при предварительной обработке, и влиянию этих добавок на качество катодной меди;
- на втором этапе проверяли выбранные по первому этапу режимы в процессе электролиза меди на ваннах «переточного» типа.

По результатам исследований показано, что для обеспечения высокого качества катодной меди в процессе электрорафинирования необходимо поддержание следующих составов электролита (при концентрации в нем никеля на уровне 20-24 г/дм^3), г/дм^3:

- при плотности тока 340 А/м^2 – меди - 53÷55, серной кислоты – 160-170;
- при плотности тока 360 А/м^2 - 51÷52 и 165-180 соответственно.

Оптимальные коллоидные режимы, обеспечивающие наилучшее качество катодной меди, следующие, г/т:

- при плотности тока 340 А/м^2: клея – 60-80, ТМ – 70-90;
- при плотности тока 360 А/м^2: клея – 60-80, ТМ – 80-100.

Наряду с этим установлено, что полученная медь при использовании лабораторных электролизных ванн переточного типа имеет по нижней кромке более задендриченную поверхность по сравнению с медью, полученной в ваннах ящичного типа. Распределение примесей по полотну медных катодов, полученных в ваннах переточного типа также оказалось более соответствующим аналогичным показателям для серийных катодов, что позволило рекомендовать лабораторные ванны переточного типа для дальнейшего использования с целью минимизации погрешности масштабирования результатов лабораторных исследований.

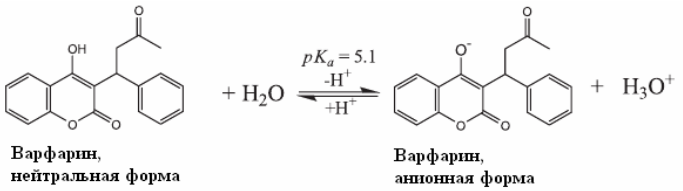
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТНЫЙ ЗАРЯД ЧАСТИЦ МЕЗОПОРИСТЫХ ДИОКСИДОВ КРЕМНИЯ

Парфенюк Е.В., Алёшина Н.А., Долинина Е.С.

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

Данная работа является частью разработки новой фармацевтической композиции антикоагулянта варфарин на основе частиц диоксида кремния. Варфарин является производным кумарина (4-гидрокси-3-[(1RS)-3-оксо-1-фенилбутил] кумарин и является слабой кислотой. Его константа ионизации (pK_a) в смеси вода-этанол составляет 5.1 [1]. При pH < pK_a варфарин находится в нейтральной форме, тогда как при pH выше pK_a он существует виде анионов. В то же время хорошо известно, что поверхность частиц диоксида кремния в растворах с различным значением pH может приобретать как положительный, так и отрицательный заряд или быть незаряженной в зависимости от поверхностных кислотно-основных групп. Заряд поверхности частиц будет оказывать огромное влияние на их адсорбционные свойства по отношению к варфарину, т.е. на количество адсорбированного варфарина и энергию взаимодействия лекарственного вещества с поверхностью частиц.



Варфарин, нейтральная форма **Варфарин, анионная форма**

Поэтому цель данной работы заключалась в определении поверхностных зарядов частиц диоксида кремния, содержащих на своей поверхности различные функциональные группы (гидроксильные, аминопропильные, фенильные, меркаптопропильные). Синтез таких частиц был осуществлен двумя способами: одноступенчатым золь-гель методом и «прививкой» функциональных групп к поверхности основы - немодифицированного диоксида кремния.

Точки нулевого заряда частиц диоксида кремния в растворе был определен потенциометрическим методом. В качестве фонового электролита использовался раствор хлорида натрия (0.01 М). pH раствора регулировалась добавлением к суспензии растворов HCl (0.01 М) или KOH (0.01 М). В работе были измерены ЭДС суспензий модифицированных и немодифицированного диоксидов кремния при различных значениях pH. Измерение проводилось с применением стеклянного электрода, который предварительно калибровался по буферным растворам с точно известными значениями pH.

На основе полученных кривых потенциометрического титрования суспензий материалов диоксида кремния были определены их точки нулевого заряда, которые необходимы для подбора оптимальных условий для адсорбции варфарина на полученные частицы диоксида кремния.

Литература:

1. Y. Ishihama, Y. Oda, N. Asakawa, Microscale determination of dissociation-constants of multivalent pharmaceuticals by capillary electrophoresis, J.Pharm. Sci. 83 (1994) 1500–1507.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00022.

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ СТАЛИ ИЗ ГРАФИТОВОГО ПОКРЫТИЯ

Алферьева Т.И[1]., Жиров А.В.[2]

Костромской государственный университет имени Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
tamara-alfereva@yandex.ru[1], avzhirov@rambler.ru[2]

Цементация деталей в электролите является перспективным методом скоростной химико-термической обработки. Данный метод позволяет реализовать высокие скорости нагрева детали 150–200 град./с [1], совместить процесс цементации и последующей закалки. Недостатком анодной электролитной ХТО является изменение геометрии стальной детали из-за растворения и окисление ее поверхности [2], что ограничивает применение данного метода обработки.

В данной работе изучается альтернативный вариант – цементация из твердого карбюризатора в условиях анодного электролитного нагрева (АЭН), в частности из графито-медного покрытия, что уменьшит растворение и окисление поверхности детали в процессе насыщения.

Изучение процесса диффузии осуществлялось на образцах из стали 20 цилиндрической формы диаметром d=12 мм, высотой h=14 мм и отверстием под термопару размером $d_т$= 4 мм, $h_т$=7 мм. Поверхность образцов покрывалась слоем графитового токопроводящего лака GRAPHIT 33 толщиной 75±25 мкм, поверх которого гальванически наносился слой меди [3] толщиной 75±20 мкм. Цементация выполнялась на установке анодного электролитного нагрева с вынужденной циркуляцией электролита при вертикальном погружении анода. Часть образцов нагревалась в муфельной печи ПМ-9. Образцы после АЭН закаливались в электролите, после печи в воде. В качестве электролита был выбран водный раствор нитрата аммония концентрацией 2 моль/л. При электролитном нагреве регистрировались напряжение, сила тока и температура анода.

Из полученных результатов следует, что после термообработки стали с покрытием в печи цементованного слоя не было выявлено, средняя микротвердость составила 1.46±0.07 ГПа. Таким образом, использование графито-медного покрытия для цементации в печи при времени обработки менее 20 минут не имеет смысла.

Анализ данных по образцам, обработанных при АЭН, показал, что на деталях присутствует цементованный слой, эффективная толщина которого достигает своего максимума при температуре 800 °С и времени обработки 10 минут. Для этого же режима зафиксировано максимальное значение микротвердости: 3.21±0.16 ГПа. Увеличение температуры обработки приводит к уменьшению толщины цементованного слоя и поверхностной микротвердости. Следует отметить, что и максимальные значения данных величин получены не при характерной температуре цементации (900 °С), а при более низкой – 800 °С. Эти особенности можно связать с динамикой роста толщины наружного слоя, который способен тормозить процесс диффузии углерода в сталь, а также с деградацией самого графитового слоя.

Литература:

1. Дураджи В.Н. // Электронная обработка материалов. 1975. №5. С. 44–47.
2. Жиров А В., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. №.2. С. 89–93.
3. Гинберг А.М. Гальванотехника. - Ленинград.: Судпромгиз, 1956.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫЙХ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ ЧЕРНОВОГО ИНДИЯ

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

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

За последнее столетие роль чистых металлов возросла, и их очистка приняла масштабные обороты. Не стал исключением и металлический индий. В настоящее время ведется активный поиск экономически выгодных и экологически безопасных способов извлечения индия высокой чистоты. Целью данного исследования является нахождение оптимальных условий электрохимической очистки чернового индия марки ИН-2, являющегося продуктом переработки свинцово-цинкового комбината АО «Казцинк» (Республика Казахстан).

С учетом необходимости проведения электролиза в гальваностатическом режиме, перед началом электролиза проведена работа по подбору оптимальной плотности тока. Электролиз проводился с двумя индиевыми анодами и катодом из титана и при строго контролируемом потенциале равном собственному потенциалу индия (-0,36В). Выбранное соотношение площадей связано с необходимостью поддержания определенной плотности тока на электродах. Электролиз проводился при плотностях тока 6 мА/см^2, 10 мА/см^2, 20 мА/см^2, 50мА/см^2 в растворе электролита концентрацией 0.5М $InCl_3$ + 1М NaCl. Выбор концентрации данного электролита связан с большими выходами индия по току и отсутствием мешающего влияния реакции выделения водорода.

По результатам анализа оптимальная плотность тока составила 10 мА/см^2, при которой наблюдалось образование крупнокристаллического осадка металлического индия. При других плотностях тока наблюдалось интенсивное выделение водорода и осаждение аморфных отложений.

Используя законы Фарадея рассчитывали теоретическую массу осаждаемого индия, а практическую массу определяли из результатов взвешивания катода до и после электролиза. Значения выхода индия по току превысили 92%. Полученные осадки после проведения электролиза растворяли в особо чистой концентрированной азотной кислоте и определяли процентную концентрацию примесных металлов на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Optima 8000 (ICP OES).

Установлено, что содержание примесных металлов в осажденном индии значительно снизилось и чистота индия составила 99.998%. Как показали результаты данного исследования необходимо продолжить работы по получению высокочистого индия с использованием приемов, позволяющих связывать примесные металлы в труднорастворимые и комплексные соединения.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КОРРОЗИОННЫХ ПЛЕНКАХ НА МАГНИИ

Бейсенова Г.С., Қайдар А.А., Аргимбаева А.М., Курбатов А.П., Буркитбаева Б.Д.

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

Как известно при коррозии магния на его поверхности образуются пассивирующие пленки различного состава и характера, что определяется природой компонентов электролита и условиями коррозионного процесса. По имеющимся данным коррозионные пленки имеют сложную структуру и являются неоднородными. Такие особенности строения коррозионных пленок предопределяют и особенности поляризации магниевого электрода.

Наиболее известны три основных закономерности переноса заряда в коррозионных пленках: омический, соответствующий линейной зависимости $i - \eta$, перенос в сильных полях, соответствующий зависимости $\eta - \ln i$ и перенос, сопровождающийся образованием объемного заряда (ТОПЗ), когда наблюдается пропорционльность $i - \eta^2$.

Убедившись на многочисленных примерах в том, что перенос заряда в магниевых коррозионных пленках не описывается в чистом виде ни одним из перечисленных законов, было предположено, что эти элементы эквивалентной схемы пленки могут комбинироваться разными способами, формируя смешанный механизм переноса заряда. Поэтому для описания поляризационных кривых были использованы сложные эквивалентные схемы, составленные из вышеназванных элементов. В результате проведенных аппроксимаций поляризационных кривых зависимостями, соответствующими этим эквивалентным схемам с последовательным и параллельным соединением простых элементов, было показано, что в отличие от успешного описания переноса заряда через литиевые пленки, ни одна из схем не характеризует удовлетворительно перенос заряда в магниевых коррозионных пленках.

Установлено, что практически все поляризационные кривые состоят из 3-х участков. Первый участок описывается законом переноса заряда в полях высокой напряженности (экспоненциальная зависимость), второй участок – прямолинейный, относится к падению напряжения в пленке при прохождении через неё тока (закон Ома). Третий участок в рамках этого подхода не поддается описанию. Предположительно на этом участке более сложный механизм переноса заряда, характеризующий активационные процессы на поверхности электрода.

Достоверно показано, что перенос заряда через пленку, которая образуется при коррозии магниевого электрода, описывается законом Ома и закономерностью переноса заряда в полях высокой напряженности.

ПОГЛОЩЕНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ЭНЕРГИИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ НЕКОТОРЫХ СПИРТОВ НА ЧАСТОТЕ 2455 МГЦ

***Артемкина Ю.М.*, Щербаков В.В., Коваленко Л.В., Короткова Е.Н., Поливанова А.Г.**

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

На частоте 2455 МГц с использованием микроволновой системы Discover Bench Mate исследован процесс высокочастотного (ВЧ) нагревания водных растворов метанола, этанола и пропанола. Зависимости скорости ВЧ нагревания от концентрации спирта приведены на рис. 1 и 2. При повышении содержания спирта скорость изменяется не монотонно: на кривых «скорость – состав» имеется максимум при концентрации спирта ~ 30 – 50 объемных % и минимум, при содержании спирта ~ 70 – 80 объемных %.

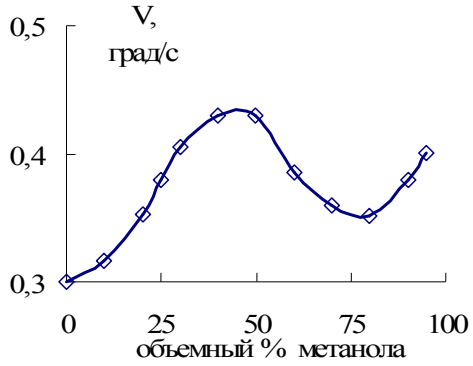


Рис. 1. Зависимость скорости ВЧ нагревания водных растворов метанола на частоте 2455 МГц от состава смеси

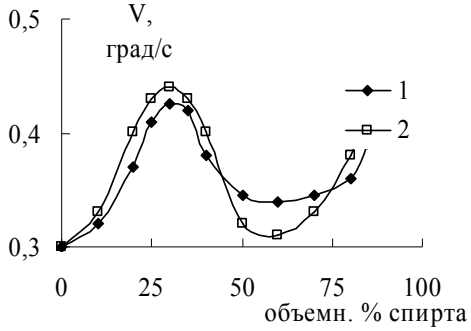


Рис. 2. Зависимость скорости ВЧ нагревания водных растворов этанола (1) и пропанола (2) от состава смеси

Аналогичные экстремальные зависимости скорости ВЧ нагревания водно-органических растворов от концентрации органической компоненты нами установлены для смесей воды с ацетоном, ацетонитрилом, диметилсульфоксидом (ДМСО) и диметилформамидом (ДМФА) [1, 2]. В этих растворах, как нами установлено, при повышении содержания органической компоненты ВЧ электропроводность (ЭП) водно-органической смеси проходит через максимум. В исследуемых водно-спиртовых растворах также наблюдается максимум ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц, положение которого на оси концентраций спирта совпадает с максимум на зависимостях скорости ВЧ нагревания от состава раствора, рис. 1 и 2. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в смесях воды с метанолом, этанолом и пропанолом, также как и в исследованных ранее смесях воды с ацетоном, ацетонитрилом, ДМСО и ДМФА [1, 2], максимальная скорость ВЧ нагревания наблюдается в растворах с наибольшей ВЧ проводимостью.

Литература:

1. Артемкина Ю.М., Коваленко Л.В., Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Щербаков В.В. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 27, № 2. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. С. 9.

2. Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Коваленко Л.В., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2014. В печати.

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ МЕЖКРИСТАЛЛИТНОГО КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ КОНТРОЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Крицкий В.Г., Стяжкин П.С., Николаев Ф.В., Атаманова Н.А.

ОАО «Головной институт «ВНИПИЭТ», Санкт-Петербург, Россия

В настоящее время, при управлении процессами поддержания регламентированного водно-химического режима АЭС не проводится оценка влияния степени и длительности отклонения от нормы контролируемых параметров на надежность оборудования энергоблоков при различных режимах эксплуатации.

Контроль скорости коррозии является важной составляющей для оперативного обеспечения оптимального водно-химического режима различных контуров АЭС, надежности оборудования, снижения радиационных полей. Наиболее ценным источником данных для задач управления являются значения "мгновенных" скоростей коррозии.

Метод измерения ЭХП (электрохимический потенциал) широко используется в исследовательской практике при разработке новых технологий и в эксплуатационной практике для оценки вероятности возникновения и развития дефектов, в том числе и по механизму МКРПН (межкристаллитное коррозионное растрескивание под напряжением). В отличие от физических методов контроля измерения потенциала можно производить в ходе эксплуатации, т.е. эти измерения обладают необходимой оперативностью и достаточной представительностью для оценки коррозионного состояния элементов внутриконтурного оборудования.

Оперативную оценку коррозионной активности теплоносителя АЭС целесообразно производить по расчетным значениям прироста трещин в околошовных зонах сварных соединений аустенитных трубопроводов водных контуров. Расчет производится по измеренным в автоматическом режиме значениям параметров теплоносителя:

- электрохимический потенциал при температурах ≥120º С (ЭХП, Енж/Zr),
- удельная электропроводимость при 25º С,
- концентрации кислорода и водорода при 25º С,
- температура измерения ЭХП,
- температура теплоносителя.

Кроме того, расчетным путем устанавливается величина растягивающих напряжений для конкретного сварного шва, от σnom (45 – 50 МПа) до 0,5minRp0,2 (~100 МПа) и $0,5\sigma F$ (~150 МПа). Расчет прироста трещины в глубину по механизму МКРПН базируется на эмпирической модели. Параметры модели определены на основе большого объема экспериментьальных и теоретических данных, а также на основе собственных и промышленных испытаний.

В докладе приведены также сведения о конструкционных особенностях датчика ЭХП и особенностях представления сведений оперативного персонала АЭС.

ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ИОННОГО НАГРЕВАТЕЛЯ, ПРИМЕНЯЕМОГО ПРИ ДОБЫЧЕ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ

Афанасьева А.А., Ившин Я.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия, ivshin@kstu.ru

В ионном нагревателе тепловая энергия генерируется за счет протекания переменного тока промышленной частоты через электролит, с которым соприкасаются, как минимум, два электрода. Ионный нагреватель обладает рядом неоспоримых преимуществ, среди которых следует отметить:

- простоту конструкции и технического обслуживания,
- отсутствие перегрева,
- высокую производительность
- отсутствие перегорающего элемента,
- долговечность – годы непрерывной работы.

В одном из электробезопасных исполнений ионный нагреватель представляет собой металлический цилиндр с помещенным в него металлическим электродом. Электрод изолирован относительно внутренних стенок цилиндра насадками из диэлектрического материала и подключен к фазовому проводу, а цилиндр - к нулевому проводу. Цилиндр герметизирован, часть его заполнена жидкостью с ионной проводимостью. Такая конструкция нагревателя позволяет успешно использовать его при добыче высоковязких нефтей, поскольку он выгодно отличается от других электрических устройств: нагревательных кабелей, индукционных подогревателей, металлических спиралей и т.п. Нагреватель расположен непосредственно в скважине около насоса и окончания насосно-компрессорной трубы. В зависимости от поставленных задач, температура стенки нагревателя варьируется от 60 до 250 ^{o}C.

При разработке конструкции электронагревателя и дальнейшей его эксплуатации следует учитывать влияние различных параметров на его мощность и долговечность работы. Среди них можно выделить: геометрические факторы (площадь электродов, объем электролита, межэлектродное расстояние), материал электродов, состав электролита. Электролит в данной системе играет решающую роль, поскольку его электропроводимость определяет мощность теплоотдачи, а состав - коррозионно-электрохимическую стойкость электродов. При этом необходимо учитывать, что свойства электролита существенно зависят от температуры и давления.

Нами создан ряд электролитов, под общей маркой «ТЭПИОН», которые удовлетворяют всем эксплутационным требованиям. Разработана и апробирована в промышленных условиях методика подбора электролита для конкретных условий работы каждой нефтедобывающей скважины. Также разработан простой и удобный метод контроля качества электролита, основанный на измерении его электропроводимости с помощью известного уравнения

$$\chi_{t2} = \chi_{t1} (1+\alpha(t_2-t_1)).$$

При этом учитывалось, что в полевых условиях при измерении электропроводимости поддерживать и измерять температуру электролита крайне затруднительно, а определенный ранее температурный коэффициент α составляет величину около 0.03.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СВИНЦА В ЩЕЛОЧНО-ОКСИДНОМ РАСПЛАВЕ

Барбин Н.М.*, *Вискова Е.Г.*, *Пащенко О.В.

Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия
NMBarbin@mail.ru

Применение ионных расплавов дает возможность создавать экологически чистые технологии, которые при минимальных затратах энергии и ресурсов обеспечивают высокие скорости протекания физико-химических процессов.

В работе исследовано электрохимическое разложение PbO, растворенного в щелочно-карбонатных расплавах.

Навеску электролита помещали в тигель из оксида бериллия, выдерживали при 550^0C 2 – 3 часа для удаления влаги. Проводили электролиз при i = 0,05 – 0,1 А/см^2, чтобы освободиться от остатков воды. Загружали 100 – 200 г металлического свинца, для образования катодного слоя металла. Затем устанавливали никелевый анод и загружали PbO. Выдерживали расплав в течении часа и вели электролиз.

Наибольший выход по току был получен при катодной плотности тока от 0,2 до 1,0 А/см^2 и анодной от 0,4 до 1,0А/см^2. Оптимальной являлась катодная плотность тока 0,4 – 0,8А/см^2 и анодная 0,4–1,0А/см^2.

Опыты проводили в интервале температур 400 – 560^0C. Наиболее высокие выходы по току получены при температурах от 480 до 550^0C, а максимальный при 510 – 540^0C. Понижение температуры ниже 480^0C ведет к уменьшению растворимости PbO и повышению вязкости расплава. Мелкие капли свинца ”запутываются” в нем и не попадают на катод. Это подтверждается экспериментально наличием в расплаве, при данных условиях эксперимента, большого количества мелких капель свинца.

Лабораторные исследования показали, что расплав $NaOH$–Na_2CO_3 (20 вес%) – PbO можно использовать для получения свинца электролизом. Процесс необходимо вести в оптимальных условиях.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ ВОЛОКОН СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ

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

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
belobaba@ngs.ru

Полимерные волокнистые материалы, металлизированные серебром, находят применение в качестве проточных пористых катодов, гибких экранов для защиты от электромагнитного излучения, а также бактерицидных средств. В последнем случае еще более эффективными являются покрытия из малорастворимых соединений. Медь и ее малорастворимые соединения, также обладает сильными бактерицидными свойствами, но имеет более низкую цену, поэтому волокна с таким покрытием представляют определенный интерес для медицины. Малорастворимые соединения Cu можно в принципе получить двумя путями: через химическое меднение волокон и последующий перевод Cu в ее малорастворимые соединения или прямым синтезом этих соединений на поверхности волокнистых материалов. По второму пути наиболее просто синтез осуществляется на ионообменных волокнах - через насыщение материала ионами Cu^{2+} и его последующую обработку в щелочном растворе восстановителя.

Эксперименты проведены на монофункциональном катионообменном волокне ФИБАН К-1 и полифункциональном анионообменном волокне ФИБАН А-5 (производство ИФОХ НАН Беларуси [*]). Катионит насыщали ионами меди Cu^{2+} в растворе 0,3М $CuSO_4$, анионит - тартратными комплексами меди из растворов, содержащими: г/л, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ - 14, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 4, сегнетова соль – 45, NaOH - 9, Na_2CO_3 – 4. Ионы меди восстанавливали до металла дитионитом (0,345М $Na_2S_2O_4$ + 0,675 М NaOH). По данным электронной микроскопии волокна покрываются осадком после 3-4 циклов насыщения-восстановления, который по данным РФА состоит в основном из CuO и Cu_2O с примесью металлической Cu. Преобладание в покрытии оксидов меди объясняет невысокую проводимость покрытых волокон. Вследствие меньшей цены Cu ионообменные волокна с покрытиями из ее соединений могут найти применение в качестве бактерицидного материала, когда электропроводность не является решающим показателем, а также в качестве редокситов для процессов водоподготовки.

[*]*Авторы благодарны Поликарпову А.П., зав. лаб. синтеза и исследования свойств ионообменных волокон ИФОХ НАН Беларуси за любезно предоставленные образцы материалов.*

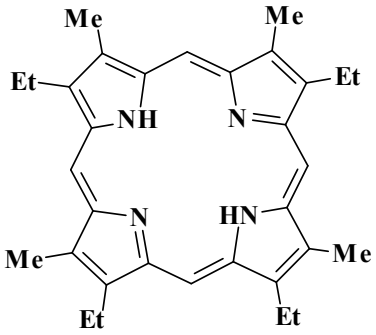
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ *β*-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ И ИХ Mn(III)-КОМПЛЕКСОВ

***Березина Н.М.*[1], *Клюева М.Е.*[2], *Базанов М.И.*[1]**

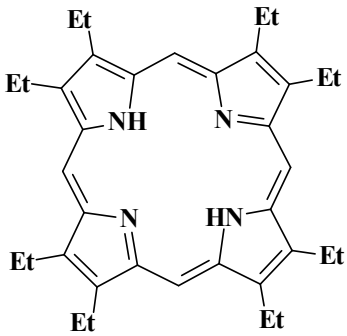
([1]НИИ Макрогетероциклов, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, sky_berezina@rambler.ru
[2] Ивановская государственная медицинская академия Минздрава России, Иваново, Россия, klyuevame@list.ru)

За последние время исследованы электрохимические свойства многих металлопорфиринов (МР) с разнообразным функциональным замещением, аксиальными лигандами и порфириновыми макроциклами. Электроокисление или восстановление МР может быть обратимым или необратимым, а протекание электрохимических процессов зависит от природы иона-комплексообразователя и состояния сопряженной π-системы лиганда, обусловленного донорно-акцепторными свойствами аксиальных лигандов или функциональных групп в молекуле. Последовательность процессов электроокисления или электровосстановления металлопорфиринов существенным образом зависит от их строения [1].

Методом циклической вольтамперометрии проведено сравнительное исследование электрохимических и электрокаталитических свойств 3,7,12,18-тетраметил-2,8,13,17-тетраэтилпорфина (TMeTEtP, Этио IV, **I**), 2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтилпорфирина (OEtP, **II**) и комплексов (M(TMeTEtP), M(OEtP), где M = Mn(III) в водно-щелочном 0.1M KOH. Представляло интерес изучить влияние *β*-алкилзамещения в молекуле порфирина и увеличения длины *β*-заместителя (-CH_3, –C_2H_5, –C_4H_9) на окислительно-восстановительные свойства, а также электрокаталитическую активность этих соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода.



I



II

Определены редокс-потенциалы для процессов электровосстановления (электроокисления) порфириновых соединений, установлено положительное влияние увеличения длины алкильного заместителя в *β*-положениях молекулы порфина на электрокаталитическую активность соединений в реакции ионизации молекулярного кислорода. По-видимому, это связано с увеличением донорной способности функциональных заместителей. Так, электрокаталитическая активность порфирин-лигандов и Mn-комплексов возрастает в ряду: OMeP [2] < TMeTEtP < TMeTBuP [2] < OEtP < Mn^{III}TMeTEtP < Mn^{III}OEtP.

Литература:

1. Kadish K.M. et. al. Electrochemistry of Metalloporpyrins in Nonaqueous Media. In The Porphyrin Hand Book; Eds.: Academic Press; San Diego, CA, 2000. Chapter 55. pp 1-114.
2. Антипин И.С., Антина Е.В., Базанов М.И. и др. Успехи химии порфиринов / Под ред. Голубчикова О. А. // СПбГУ: изд-во НИИ Химии. 2007. Т. 5. С. 273 – 291.

Авторы выражают благодарность проф. А.С.Семейкину за синтез порфиринов и к.х.н. А.А.Никитину за синтез комплексов. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ОКСИДНО-КЕРАМИЧЕСКИЕ СЛОИ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, СФОРМИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ МИКРОПЛАЗМЕННОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Беспалова Ж.И., Паненко И.Н., Большенко А.В.

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

В настоящее время одним из перспективных методов получения оксидно-керамических функциональных покрытий на поверхности металлов вентильной группы является метод микроплазменного оксидирования (МПО). Он заключается в том, что при пропускании тока большой плотности через границу раздела металл-электролит создаются условия, когда на поверхности металла возникают микроплазменные разряды, приводящие к формированию покрытий, состоящих из окисленных элементов металла основы и компонентов электролита, с уникальными характеристиками и широким спектром практического приложения.

В данной работе представлены результаты исследований, направленных на получение методом МПО на поверхности алюминиевого сплава Д16 износо- и коррозионностойких покрытий.

Формирование покрытий осуществляли на лабораторной установке тиристорного типа, используя асимметричный импульсный ток с длительностью анодных пачек импульсов 50 мс и катодных пачек 40 мс, с паузами между ними 10 мс; при соотношении средних за период анодного и катодного тока, равном 1,1:0,9, в ванне изготовленной из нержавеющей стали и имеющую водоохлаждающую рубашку. Ванна выполняла роль противоэлектрода. Перемешивание электролита проводили магнитной мешалкой. Время нанесения покрытий 30 мин. Анодное напряжение составляло 200-250 В, а катодное - 50-80 В. Покрытия получали из базового силикатно-щелочного электролита. Для получения износо- и коррозионностойких МПО - покрытий в состав базового электролита вводили тетраборат и вольфрамат натрия. Факт соосаждения оксидов вольфрама с МПО - покрытием был подтвержден методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

Данные рентгеноспектрального микроанализа показали, что в полученном оксидно-керамическом покрытии присутствует Al, Si, O, W, Na. Наличие кислорода в покрытии свидетельствует о присутствии в его составе оксидных фаз. Факт соосаждения оксидов вольфрама с МПО – покрытием был подтвержден методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. Основными фазами МПО – покрытий являются $W_{18}O_{49}$ ($WO_{2,72}$), WAl_2O_4, α-Al_2O_3, Al_2SiO_5. Наличие в полученных покрытиях субмикрокристаллических алюмосодержащих шпинелей способствует увеличению защитных свойств, механической прочности и термической устойчивости оксидных слоев. Полученные МПО - покрытия выдерживали 200-250 термоциклов без разрушения. Микротвердость покрытий определяли в соответствии с ГОСТ 9450-76, а толщину - толщиномером ТМ-4. Эти величины составили соответственно 2,5-3,5 ГПа и 20-25 мкм. Кинетический коэффициент трения без смазки равен 0,9, а со смазкой – 0,26. Коррозионные испытания, проведенные по ГОСТ 9.313-89, показали, что наличие в оксидно-керамических слоях оксидов вольфрама увеличивает защитные свойства основы в 5 раз.

Таким образом, результаты исследований подтвердили перспективность формирования методом МПО на поверхности алюминиевых сплавов оксидно-керамических слоев, модифицированных соединениями вольфрама.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, № СП-6459.2013.1.

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА И СВОЙСТВ Co-W СПЛАВОВ ОТ pH ПРИ ИХ ОСАЖДЕНИИ ИЗ БОРГЛЮКОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

***Бобанова Ж.И.**, Петренко В.И., Володина Г.Ф., Кроитору Д.М., Дикусар А.И.*

Институт прикладной физики АНМ, Кишинев, Республика Молдова,
bobanova@phys.asm.md

Интерес к сплавам тугоплавких металлов с металлами группы железа связан с их специфическими трибологическими, магнитными и электрическими свойствами, обуславливающими перспективу их применение для получения новых материалов и возможную альтернативу хромовым покрытиям. В последнее время для осаждения Co-W достаточно широко применяют глюконатные электролиты, покрытия из которых обладают высокой износо- и коррозионной стойкостью, сопоставимыми со свойствами хромовых покрытий [1]. Кроме того, такой электролит экологически безопасен по сравнению с электролитом для хромовых покрытий. Однако условия и режимы получения Co-W сплавов из таких электролитов, а также их свойства мало изучены. В настоящей работе исследовали влияние режимов осаждения на структуру, качество поверхности и механические характеристики получаемых сплавов при широком изменении параметров осаждения.

Использовали хорошо себя зарекомендовавший глюконатный электролит состава, М: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,053, натрий глюконат 0,5, H_3BO_3 – 0,65 , н $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ – 0,05, NaCl 0,5. pH электролита изменяли в интервале 5-8 добавлением раствора NaOH. Температуру поддерживали на уровне 80 ^{0}C. Определяли величину привеса и выход по току при широком изменении pH и режимов электролиза, шероховатость и микротвердость покрытия. Морфологию и состав покрытия изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA и системы элементного состава INGA Energy EDX. С помощью дифрактометра ДРОН 3 определяли структуру осадков.

Выход по току сплава достигал 80-85% при pH 6-7 и i = 1-2 А/дм^2. Была показана зависимость содержания W от плотности тока осаждения и pH электролита. Микротвердость полученных сплавов определяется содержанием вольфрама, однако в связи с изменением структуры осадка при pH = 6,5 микротвердость возрастала, достигая значения H_v > 900 кг/мм^2. Шероховатость покрытия незначительно превышала исходную практически при всех условиях осаждения в отличие от покрытий, получаемых из цитратных электролитов. Коэффициенты трения k полученных сплавов Co-W находятся в пределах 0,114-0,132 для всего диапазона pH = 5–7, что не превышает коэффициента трения (~0,134) хромового покрытия, испытанного в аналогичных условиях трения. Увеличение k наблюдается лишь при pH 8, когда в электролите происходят изменения в комплексообразовании.

Показано, что максимальные скорости осаждения, концентрации вольфрама в покрытии, микротвердости и низкие коэффициенты трения достигаются в диапазоне значений pH, равном 6–7. Наличие корреляции между pH глюконатного электролита, используемого для получения нанокристаллических Co-W покрытий, со скоростью осаждения, составом покрытий, их структурой, микротвердостью и трибологическими свойствами объясняется характеристиками высокомолекулярных комплексов образующихся в растворе, определяемых посредством гель-хроматографии [2].

Литература:

1. Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng M.K. Friction and sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt and cobalt-tungeten alloy coating for replacement of electrodeposited chromium. Wear 267. 2009. P. 934-943.

2. Shul'man A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2014. V. 50 (1). P. 9-17.

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ СТАЛИ НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С.

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

Борьба против коррозии металлов - это одна из глобальных и сложных проблем современности. В настоящее время предложено большое число ингибиторов коррозии, однако, из-за сложности коррозионного процесса разработка ингибиторов коррозии осуществляется с учетом конкретных условий эксплуатации металла.

Коррозионные процессы в основном исследуются гравиметрическим и электрохимическим методами. Данная работа посвящена изучению защитных свойств некоторых азотсодержащих органических композиций, являющихся промежуточными продуктами производства растительных масел (ЖАИК, ПЭПАРМ) весовым методом при коррозии стали марки Ст-3. Опыты проводились по унифицированной методике /1/. Коррозионной средой являлся 3% раствор хлорида натрия. Концентрация ингибирующих добавок составляла 0,001%, 0,01%, 0,04%, 0,1%, 0,4% для ПЭПАРМ и 0,001%, 0,01%, 0,1%, 1% для ЖАИК. По убыли массы образцов проводили расчет скорости коррозии, коэффициента торможения и защитного эффекта. При малых концентрациях (0,001% и 0,01%) не наблюдалось защитного действия исследованных смесей. При более высоких концентрациях от 004% до 1,0% для ПЭПАРМ и 1,0% для ЖАИК наблюдалось их ингибирующее действие. Надо отметить, что в случае с ПЭПАРМ для концентраций 0,4% и 1,0% происходит рост защитного действия (Z=87,0% и 96,0% соответственно). При ингибировании растворов ЖАИК (концентрация 1,0%) происходит увеличение массы образцов стали, свидетельствующее об образовании защитной пленки на поверхности металла.

Противокоррозионное действие исследуемых композиций объясняется, по-видимому, адсорбцией их компонентов на поверхности металла. В случае с ЖАИК (концентрация 1,0%) наблюдается химическая адсорбция, приводящая к образованию хемосорбционной пленки.

Таким образом, из результатов проведенных работ композиция ЖАИК может быть предложена в качестве эффективного ингибитора коррозии стали в хлоридсодержащих средах.

Литература:

1. ГОСТ 9.502-82. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ МЕЗОПОРИСТОГО СЛОЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

Буслаев С.С.*, *Парфенюк В.И.

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

Для анализа структуры и получения параметров пористых и барьерных слоев, формирующихся на образце в процессе электрохимического синтеза мезопористого оксида алюминия, был использован метод электрохимического импеданса. Для объяснения процессов, происходящих на электроде, была использована эквивалентная электрохимическая схема замещения (Рис. 1).

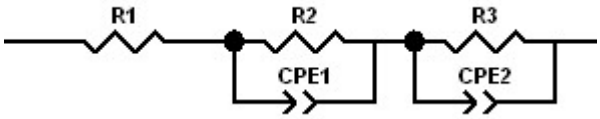


Рис. 1. Эквивалентная схема замещения для описания процессов образования пористого оксидного слоя на поверхности алюминиевого образца.

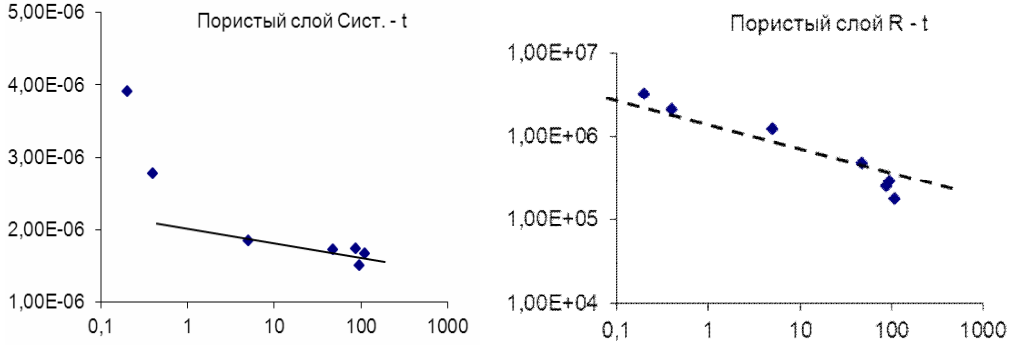


Рис.2. Зависимость емкости от времени (а) и сопротивления от времени (б) в пористом слое образца.

Путем моделирования по вышеуказанной схеме были рассчитаны и построены графики зависимостей значения истинных емкостей от времени и сопротивлений от времени, отнесенные к пористому слою образца, позволяющие оценить его параметры на основных этапах формирования мезопористого оксида алюминия.

МЕТОД ИНТЕНСИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МЕЗОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Буслаев С.С.*, *Парфенюк В.И.

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

В отличие от двухстадийного анодирования [1, 2] в данной методике предложено заменить одну из стадий электрохимического анодирования на стадию химического предструктурирования поверхности с целью получения наиболее геометрически правильных пор и увеличения степени их упорядочения. Для этого пластину металлического алюминия отжигали в муфельной печи при температуре 500°C в течение 5 ч и полировали алмазными пастами (ГОСТ 9206-80) с поэтапным уменьшением размера зерна абразива полирующей фракции. Затем проводилось ее поверхностное травление в растворе щелочи (КОН – 95 г/л, t = 40°C) с последующим осветлением поверхности в растворе азотной кислоты (HNO_3 – 340 г/л, t = 20°C).

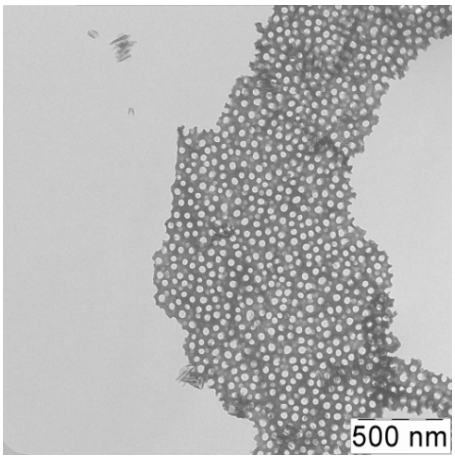


Рис.2.Микрофотография мезопористого оксид алюминия, полученного по одностадийной методике синтеза.

Также обнаружено, что возможно сократить период анодирования за счет контролируемого повышения температур среды, что является не типичным для методики проведения процесса электрохимического анодирования и использовалось впервые. При этом сокращение времени электрохимического синтеза следует связать с увеличением растравливающего действия электролита в момент уже сформированных ячеек пор, что является важным условием их дальнейшего упорядоченного роста. Для доказательства наличия сформированной в процессе электрохимического синтеза правильной ячеистой структуры на поверхности алюминиевой матрицы проведено полное растворение пористого оксидного слоя в водном растворе Cr_2O_3.

1. NapolskiyK.S., EliseevA.A., KnotkoA.V., LukahsinA.V., VertegelA.A., TretyakovY.D. // Mater. Sci. Eng. C. 2003.V. 23. P. 151.
2. Masuda H., Fukuda K. // Science. 1995. V. 268. P. 1466.

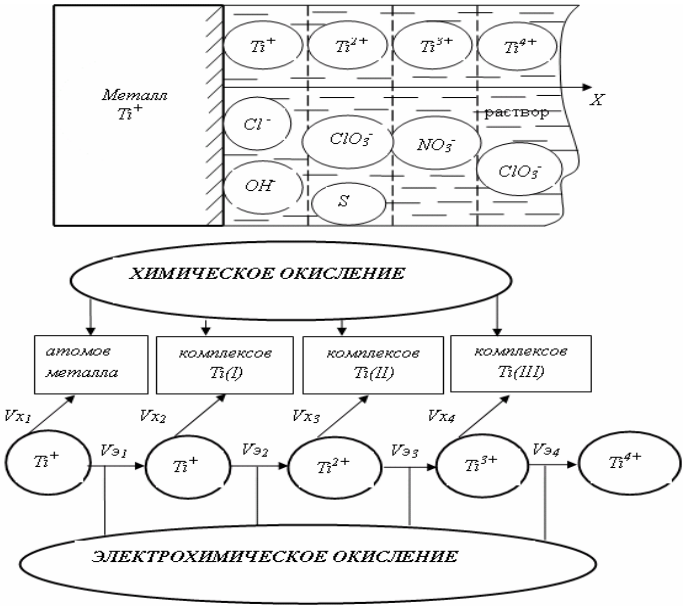
ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРИ АНОДНОЙ ОБРАБОТКЕ ДЕТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Винокурова И.М.

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

Широкое использование в промышленности титана в качестве конструкционных материалов представляет большой интерес для современных исследователей, а так как необходимое качество и точность обработки может достигаться только электрохимическим способом, то это в свою очередь создает ряд проблем. Создание необходимых технологических условий для процесса связано с особенностью электрохимической обработки металла. Соотношение скоростей электрохимического и химического механизма определяет высокоскоростное анодное растворение окисление титановых сплавов с промежуточными низковалентными частицами, а рабочая модель представляется следующим образом см. рисунок:

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



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

3) возможно химическое взаимодействие промежуточных низковалентных частиц с анионом раствора. Условия протекания подобных реакций зависят от следующих параметров: во-первых, время жизни промежуточных низковалентных частиц должно быть достаточным, для химического взаимодействия ее с окислительным реагентом, т. е. $\tau \geq 1/К$, где **К –** константа рассматриваемой химической реакции. А скорость электрохимического и химического окисления промежуточных низковалентных частиц должны быть достаточно близки. Во-вторых, анионы раствора должны обладать достаточной окислительной и реакционной способностью.

Рассмотренные представления о механизмах растворения металла, позволяют качественно объяснить механизмы растворения и моделировать режимы обработки, состав электролита, ток возможного сопряженного электрохимического процесса для получения истинных значений токов растворения сплава.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТА НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ СКЛОННЫХ К ПАССИВАЦИИ ПРИ ВЫСОКИХ ПЛОТНОСТЯХ ТОКА

Винокурова И.М., Шалимов Ю.Н., Небольсин В.А.

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

Решающее влияние на все показатели высокоскоростного анодного растворения и электрохимического формообразования титана, алюминия и их сплавов, оказывает анионный состав электролита. Однако нельзя оставлять без внимания влияние природы катионов в хлоридных растворах солей на потенциал и выход по току. Отбор катионов осуществляется независимо от типа обрабатываемого металла. Ионы щелочных металлов Na^+ и K^+ практически всегда удовлетворяют предъявляемым к катионам требованиям. Стандартные потенциалы $E^o(Na^+)$ = - 2,71 В, $E^0(K^+)$= - 2,92 В, что значительно ниже рабочего потенциала катода. При 40 °С растворимость ***NaOH*** равна 107 г/100 г, ***KOH*** - 95,3 г/100 г. Этого вполне достаточно для получения высокой проводимости в прикатодной области, где раствор насыщен ионами OH^-, а также для устранения осаждения титана на катоде при больших плотностях тока. Растворимость солей щелочных металлов обычно более 1 моль/л.

Стандартный потенциал анионов E^0 (А) должен превышать 0,81 В - значение равновесного потенциала реакции разложения воды $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$. Эта реакция протекает на границе «сплошной слой окисла — раствор». На поверхности «окисел — раствор» могут протекать три конкурирующие реакции: разложение воды, окисление анионов и реакция активации — вытеснения атомов кислорода из окислов с образованием растворимых соединений. РЭХО титана возможна, если стандартный потенциал третьей реакции оказывается меньшим, чем у первых двух (таблица). В нейтральных растворах, содержащих F^-, Cl^-, SO_4^{--}, окисление анионов маловероятно и более легко протекает реакция разложения воды. В растворах, где имеются Br^-, NO_3^-, CO_3^{--}, OH^-, вероятнее окисление анионов.

Стандартные потенциалы окисления некоторых анионов

Анион	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Br^-	NO_3^-	CO_3^{2-}	J^-	OH^-
E^0 (А), В	2,87	1,35	1,2	1,1	0,9	0,64	0,6	0,4

Титан обладает большим сродством к кислороду и характеризуется низким значением потенциала пассивации. Высокие напряжения, необходимые для обработки титана, свидетельствуют о наличии на аноде пассивирующего слоя. Поскольку напряжение обработки большое, в первом приближении можно считать, что в поверхностном слое окислов все атомы титана имеют наивысшую валентность, равную четырем. Так как для вытеснения одного атома кислорода из молекулы TiO_2 требуется меньше энергии, чем для вытеснения двух атомов, то суммарное уравнение реакции активации можно записать: $TiO_2 + A^- \rightarrow TiOA + O^{2-}$. На основании термодинамических расчетов можно сделать лишь ориентировочное сравнение активирующей способности ионов галогенов, если принять, что на аноде протекает суммарная реакция: $TiO_2 + 4Г^- \rightarrow TiГ_4 + 2O^{2-}$. В растворах, содержащих ионы NO_3^-, CO_3^{2-}, титан не растворяется, его поверхность покрывается окрашенными в интерференционные цвета оксидными пленками. Исследованные анионы могут быть расположены в условный ряд: $ClO_4^- > Br^- > J^- > F^- > Cl^-$. Концентрация окислителей в составе электролита должна соответствовать оптимуму, исключающему химический механизм растворения оксида титана по всей поверхности. Рассеивающая способность электролита, определяющая равномерность распределения тока по поверхности обрабатываемого металла, выбирается из условий максимально допустимого отклонения по удельной ёмкости.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ АНОДНОЙ ОБРАБОТКИ С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ ГИДРОДИНОМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Винокурова И.М.*, *Небольсин В.А.

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

Рассматривая аспекты анодной обработки титановых и алюминиевых сплавов, учитываются специфические особенности этого процесса. Так при достижении высоких плотностей тока в межэлектродной системе создаются предпосылки образования интенсивного газовыделения на аноде и катоде, поэтому учитываются следующие факторы: 1) влияние технологических параметров электрохимического процесса (скорость протока электролита, плотность тока, режимы подачи тока, температура и геометрические параметры электрода и др.); 2) влияние химического состава электролита; 3) факторы, оказывающие основное влияние на процессы связанные с изменением потенциала, тепломассопереноса с учетом конвекции и диффузии при наличии газвыделяющего электрода и миграционных процессов; 4) механизмы взаимодействия диффузионных, гидродинамических, тепловых, электрических, концентрационных полей.

Численную величину энергии гидратации электрона **(А)** и взаимодействие гидратированного электрона с ионом гидроксония **(Б)** используя соответствующие циклы представляются следующим образом:

$$\bar{e}_{q} \rightarrow \bar{e}_{aq} + \Delta G_1, \ \frac{ккал}{моль} \quad \textbf{(А)}$$

$$\bar{e}_{aq} + H_3O^{+}_{aq} \rightarrow \frac{1}{2}H_{2\,aq} \quad -63{,}9$$

$$\frac{1}{2}H_{2\,aq} \rightarrow \frac{1}{2}H_{2\,qas} \quad -2{,}1$$

$$\frac{1}{2}H_{2\,qas} \rightarrow H_{qas} \quad +48{,}5$$

$$H_{qas} \rightarrow \bar{e}_{qas} + H^{+}_{qas} \quad +314$$

$$H^{+}_{qas} \rightarrow H^{+}_{aq} \quad -260{,}5$$

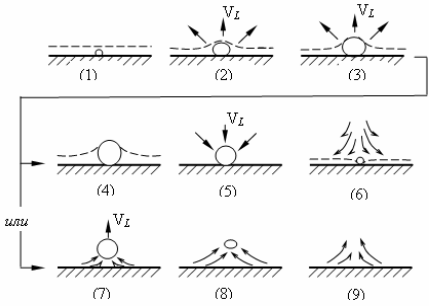
$$\bar{e}_{aq} + H_3O^{+} \rightarrow \frac{1}{2}H_{2_{qas}} + \Delta G_2, \ \frac{ккал}{моль} \quad \textbf{(Б)}$$

$$H_{qas} \rightarrow H_{aq} \quad -4{,}6$$

$$H_{qas} \rightarrow \frac{1}{2}H_{2\,qas} \quad -48{,}6$$

$$H_3O^{+} + OH^{-} \rightarrow H_2O \quad -19{,}1$$

$$\bar{e}_{aq} + H_2O \rightarrow H_{qas} + OH^{-} + 8{,}4$$



Суммарная величина свободной энергии гидратации по реакции **(А)** ΔG_1=-36,0 ккал/моль (-1,56 эВ) свидетельствует о самопроизвольности процесса гидратации электрона. Взаимодействие молекул воды практически со всеми металлами (в различной степени) приводит к выделению водорода. Сумма свободной энергий каждой из реакций для реакции **(Б)** дает величину ΔG_2=-63,9 ккал/моль (более уточненное значение -2,87 эВ).

На рисунке схематически показаны характерные этапы процесса роста и исчезновения пузырьков. Пунктирная линия представляет собой изотерму соответствующую нормальной температуре кипения. Скорость потока определяется теплопередачей от жидкости к поверхности каверны и отрывом с поверхности. Основным здесь является температура перегретого электролита и температура газа внутри пузырька. Усиление массообмена достигается за счет микроконвективного перемешивания жидкости, вызванного ростом и отрывом пузырей в непосредственной близости к поверхности при импульсном режиме обработке.

ПРИРОДА ЭФФЕКТОВ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Винокурова И.М.*, *Шалимов Ю.Н.

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

Создание необходимых технологических условий для процесса связано с особенностью электрохимической обработки металла. Для создания реальной физической модели процесса необходимо учесть тепловые эффекты осуществляемых на электродах и в приэлектродной зоне химических и электрохимических реакций, а также определить на основании кинетических кривых долю (весовой коэффициент) каждой стадии этих процессов. Например, в зависимости от характера среды (состава электролита) уравнения реакции на электродах имеют вид:

а) в кислых и нейтральных средах

анод: $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$

$4H^+ + 4H_2O \rightarrow 4H_3O^+$

катод: $4H_3O^+ - 4H_2O \rightarrow 4H^+$

$4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2$

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

б) в щелочных растворах

анод: $4OH^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$

катод: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

Общий тепловой баланс системы определяется выражением:

$$\sum Q = Q_{Дж} + Q_{мол.H_2} + Q_{гидр.H_2} + Q_{мол.O_2} + Q_{дегидр.H_3O^+} + Q_{обр.H_2O} . \qquad (1)$$

Весовые коэффициенты каждой из термохимических реакций будут определятся из анализа поляризационных кривых $i_a = f(E_a)$ и $i_к = f(E_к)$. Расчёт Джоулевых потерь определится из уравнения

$$Q_{Дж} = 0{,}24 \cdot J \cdot \left[U_{ист} - E_a - \left(-E_к\right)\right] \cdot t \text{, калл} \qquad (2)$$

Следует иметь ввиду, что щелочные и нейтральные растворы имеют достаточно высокое значение Джоулевых потерь, что подтверждается результатами наших экспериментов.

При рассмотрении предпосылок влияющих на электродные процессы следует учитывать следующие факторы:

1) влияние технологических параметров электрохимического процесса (скорость протока электролита, плотность тока, режимы подачи тока, температура и состав электролита, геометрические параметры обрабатываемого электрода и др.) на кинетику образования водорода и кислорода на электродах;

2) влияние химического состава электролита на процессы образования кислорода и водорода;

3) основные причины возникновения тепловых эффектов в электрохимических системах с оценкой их вклада в общий тепловой баланс;

4) факторы, оказывающие основное влияние на процессы связанные с изменением потенциала, тепломассопереноса с учетом конвекции и диффузии при наличии газвыделяющего электрода, а также влияние миграционных процессов;

5) механизмы взаимодействия диффузионных, гидродинамических, тепловых, электрических, концентрационных полей при электрохимической обработке титановых сплавов.

Реальные температуры в зоне электродной реакции могут быть рассчитаны на основании возникающих тепловых эффектов различной природы, их оценка производится на основании изменения кинетических параметров исследуемых электродных систем.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТА-СУСПЕНЗИИ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОФТОРОПЛАСТОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Вихарев А.Н.*, *Соболева Е.С.*, *Кошель С.Г.

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

Перспективным направлением в современной технологии является разработка и применение композиционных электрохимических покрытий, одними из которых являются композиционные гальванические металлофторопластовые покрытия.

Многофункциональные композиционные гальванические металлофторопластовые покрытия, сочетая в себе достоинства как металлов так и полимеров, имеют присущие только им специфические свойства. Никель является одним из металлов, служащих матрицей для композиционных электрохимических покрытий. Такие покрытия обладают рядом ценных физико-химических свойств, таких как: высокая твердость и прочность, коррозионная стойкость в слабокислых, щелочных растворах и амтосфере. Поэтому актуальным направлением настоящих исследований явилось получение композиционных электрохимических металлофторопластовых покрытий, второй фазой в которых является фторопластовый порошок марки Ф-2М.

Для получения качественных никельфторопластовых покрытий необходимо разработать агрегативно устойчивую в концентрированных электролитах никелирования фторопластовую дисперсную систему, состоящую из дисперсной фазы (фторопласт) и дисперсионной среды (вода) в присутствии поверхностно-активных веществ. В данной работе были приготовлены водные дисперсии фторопласта марки Ф-2М (модифицированный поливинилиденфторид), стабилизированных различным количеством (2,0 - 3,0%) олигомерных катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ).

Концентрация дисперсной фазы, присутствие ПАВ и технология приготовления отражаются на структуре дисперсии. Анализ этого изменения становится возможным при математическом описании кривых течения вязкости полимерных дисперсий. Для подбора оптимального количества ПАВ для стабилизации фторопластовой фазы в воде были изучены реологические свойства приготовленных дисперсий.

Экспериментально установлено, что дисперсия, стабилизированная 2,4% КПАВ, обладает самой высокой вязкостью в ряде аналогичных дисперсий. До достижения массовой доли КПАВ в дисперсии 2,4% его количество еще недостаточно для предотвращения образования коагуляционных структур за счет открытых гидрофобных участков поверхности частиц фторопласта. Падение вязкости после максимума связано с разрушением агрегатов и повышением агрегативной устойчивости.

В ходе работы были приготовлены электролиты суспензии на основе сернокислого никелевого электролита и фторопласта Ф-2М с содержанием КПАВ 2,4%.

Были получены образцы никельфторопластовых покрытий. Проводились коррозионные испытания в растворах серной и азотной кислот. На основании результатов коррозионных испытаний установлено, что коррозионная стойкость и защитная способность металлофторопластовых покрытий значительно возрастает за счет верхнего слоя, толщину которого можно варьировать, с обязательной термообработкой покрытия.

INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF HEPARIN IN COMPLEX WITH METHYLENE BLUE ON GLASS-CARBON ELECTRODE

Vishenkova D.A. [1,a]***., Korotkova E.I.*** [1,b]***., Dorozhko E.V.*** [1,c]

[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia
[a]vishenkova_darya@mail.ru, [b]eikor@mail.ru, [c]dorozhko@yandex.ru

Heparin is a polysaccharide of glycosaminoglycan class, which consists of repeating disaccharide units of iduronic/glucuronic acid and glucosamine residues with many biological functions. It is an anticoagulant and antithrombotic agent which has been in use for over 100 years in the treatment and prevention of venous thrombosis.

In this paper, the basis for the investigation of electrochemical properties of heparin by constant-current potential sweep voltammetry on the glass-carbon electrode was its complexing ability, which is realized by the interaction of the anionic groups of the polysaccharide with cationic groups of other compounds. As the compound which is capable to form a complex with heparin, the cationic nature dye - methylene blue was used.

Methylene blue belongs to the class of biologically active agents capable of binding with the molecules of biopolymers, in particular, with virus nucleic acids, is able to paint selectively in a cage certain species of microbes and viruses, i.e. to form complexes with their proteins.

All electrochemical studies were carried out on the voltammetric analyzer TA-2 ("Tomanalyt", Tomsk) with a three-electrode system including the indicator glass-carbon electrode, a silver chloride as reference electrode and a platinum auxiliary electrode. For the experimental error decrease, indicator glass-carbon electrode used in work was on preliminary polarization in the field of potentials from -2 V to 2 V by a method of cyclic voltammetry.

Heparin source for the study was a pharmacological solution of high heparin sodium in the form of the tetrasodium salt (Na_4Hep), for internal and subcutaneous administration, production "Moscow Endocrine Plant" - each milliliter of the solution contains 5000 units (1 unit = 0.0077 mg of heparin).

The methylene blue dye solution with the classification “pure for analysis” was prepared by dissolving 0.3198±0.0002 g of its sample in 100 ml of distilled water.

Electrochemical properties of a heparin, methylene blue and complex methylene blue-heparin were investigated depending on influence of various factors, such as the nature of background solution, pH, an electrode material, potentials and accumulation time on an electrode by the method of cyclic, cathodic and anodic voltammetry.

In the phosphate buffer solution of an equimolar mixture KH_2PO_4 and Na_2PO_4 with pH 6,86 MB had a well-defined peak of electrooxidation at E = -0.02 V. After the addition of heparin into the MB solution the oxidation peak current decreased greatly with the positive movement of the peak potential without appearance of new peaks in the scanning potential range. Optimum conditions for the electrochemical determination of heparin in dosage form with using MB were picked up. Under optimal conditions the decrease of oxidation peak currents of MB was proportional to heparin concentration in the range of $3{,}85 \cdot 10^{-4}$ mg/ml to $3{,}85 \cdot 10^{-3}$ mg/ml.

The interaction of heparin with methylene blue and the decrease of the peak current can be applied to the determination of micro amounts of heparin in pharmaceuticals with satisfactory results.

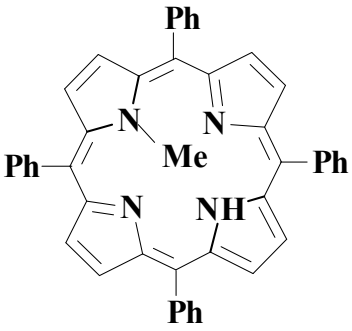
This work was financially supported by a grant of the President of Russian Federation MK-7366.2013.8.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ *N*-МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

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

НИИ Макрогетероциклов, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, E-mail: motlandenho_2012@mail.ru

N-замещенные порфирины составляют одну из многочисленных структурных групп близких аналогов порфиринов (H_2P) [1-2]. Основными их структурными особенностями, как макроциклических лигандов, являются, в отличие от H_2P, наличие координационного центра $N_3H(N\text{-}X)$ вместо N_4H_2, а также значительное экранирование этого центра N-заместителем. Перечисленные структурные изменения, а также неплоское строение координационного центра этих молекул влекут за собой существенные изменения физико-химических свойств этого класса соединений по сравнению с H_2P [3-5]. Представляло интерес проследить влияние *N*-метилзамещения в молекуле порфина на спектральные и электрохимические свойства этих соединений.



Методом циклической вольтамперометрии изучены окислительно-восстановительные свойства *N*-метилзамещенных *5,10,15,20*-тетрафенилпорфирина [H(N-Me)TPhP)] и их комплексов с *d*-металлами [M(N-Me)TPhP), где M = Co(II), Zn(II) и Mn(II)] в 0,1М водном растворе KOH. Обнаружены металл-локализованные редокс-переходы в комплексах Co(III↔II), Mn (III↔II), Mn (II↔I) и некоторые другие. Показано, что замещение в макрокольце порфирина оказывает существенное влияние на электрохимическое поведение изученных соединений, по сравнению с ближайшими структурными аналогами. Максимальную электрокаталитическую активность *N*-метилзамещенные тетрафенилпорфирины проявляют в виде комплексов с кобальтом(II).

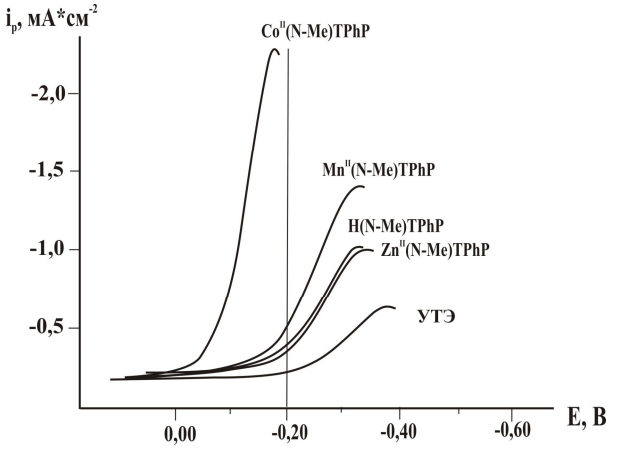


Рисунок. Фрагмент катодной части вольтамперной кривой для процесса электровосстановления молекулярного кислорода на электродах, содержащих металлокомплексы M(N-Me)TPhP. УТЭ-без катализатора. Предельное насыщение. Скорость сканирования – 0.02 В·с$^{-1}$.

Литература:

1. Lavallee D.K. The chemistry and biochemistry of N-substituted porphyrins. VHC Publishers: N.-Y., 1987. 313 p.

2. Березин Д.Б., Жарникова Н.В., Андрианов В.Г., Шатунов П.А., Семейкин А.С. // Координационная химия. 2002. Т. 28. № 5. С. 348.

3. Березин Д.Б., Семейкин А.С., Березин М.Б. // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1480-1486.

4. Березин Д.Б., Березин М.Б. // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 830-836.

5. Березин Д.Б. N-замещенные порфириноиды: строение, спектроскопия, реакционная способность. LAMBERT Academic Publishing: Saarbrücken, 2012. 56 с.

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИЯ

***Габов А.Л.*[1], *Хренова А.А.*[1], *Медведева Н.А.*[1], *Скрябина Н.Е.*[1], *Фрушар Д.*[2]**

[1]Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
[2]Институт Л. Нееля, НЦНИ, Гренобль, Франция
andrus-prm@mail.ru

Существуют два основных способа улучшения кинетики сорбции-десорбции водорода гидридообразующими сорбентами: легирующие добавки [1] и интенсивная пластическая деформация (ИПД) [2], за счет которой можно существенно измельчить структуру материала в диапазоне суб-, микро- и нано- размеров частиц.

В работе изучено влияние ИПД на каталитическую активность и сорбционную емкость магния по отношению к электролитическому водороду. Электрохимическое поведения магния исследовали с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Данные измерения проводили с помощью частотного анализатора Solartron 1280C (диапазон частот от 100 кГц до 0,01 Гц). Условия проведения электрохимических исследований изложены в работе [3].

Исследования осуществляли на образцах магния до и после приложения ИПД, которую осуществляли следующими способами: 1) прокатка с различным числом проходов (1, 10, 100); 2) ковка в камере-«наковальне» в инертной атмосфере (80 ºС); 3) равноканальное угловое прессование при разных температурах деформации (25, 170, 200 ºС).

Для интерпретации спектров импеданса была выбрана эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), предложенная [4].

Показано, что для исходных и деформированных образцов независимо от способа ИПД, спектры импеданса могут быть описаны единой ЭЭС. Существенное различие для каждого вида ИПД заключается в выборе параметров емкостей и сопротивлений схемы, что свидетельствует о различной степени деформации материалов.

Однако, для всех образцов магния значения сопротивления стадии разряда на два-три порядка меньше сопротивления стадии электрохимической десорбции, что позволяет говорить о том, что единой для всех образцов лимитирующей стадией является стадия электрохимической десорбции в области малой катодной поляризации. Из полученных результатов следует, что формирование неравновесной структуры способствует увеличению сорбционной способности материала.

Установлено, что наилучшими характеристиками обладает магний, полученный ковкой, что свидетельствует о перспективности данного способа интенсивной пластической деформации для подготовки структуры материалов, склонных к высокой обратимой сорбции водорода.

Литература:

1. Charbonnier J., de Rango P., Fruchart D., Miraglia S., Pontonnier L., Rivoirard S., Skryabina N., Vuilliet P. // J. of Alloys and Compounds. 2004. V. 383. P. 205-208
2. Huot J., Skryabina N., Fruchart D. // Metals, 2012, №2, 329-343
3. Головин П. В., Медведева Н. А., Скрябина Н. Е. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. №2. С. 99-105.
4. Васильев В.Ю., Чечеткин А.Ю. // Защита металлов. 1989. Т.25. № 4. С. 590 – 595.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Пермского края, проект № С-26/211.

ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ИЗДЕЛИЙ

Гайсин Ал.Ф., Гайсина А.И., Леушка М.А., Петряков С.Ю., Гасимова Л.Ш., Гайсин Ф.М.

Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия
gasimova.techph@kstu-kai.ru

Технология лазерной обработки, получившая свое рождение около трех десятилетий назад, в настоящее время переживает пик своего развития и популярности. Современные лазерные технологии стремительно внедряются в промышленное производство. Лазер для резки и маркировки, сварки и наплавки, как инструмент обработки материалов, работает быстро и не изнашивается, он экономичен, в высшей степени точен, а его воздействие легко поддается контролю и управлению [1].

Принцип лазерной обработки заключается в воздействии сфокусированного луча лазера на поверхность обрабатываемого изделия. Результатом этого воздействия является изменение структуры и цвета материала, его расплавление, испарение поверхностных слоев материала или покрытий [2].

Для сравнения качества традиционной механической и лазерной обработки деталей был проведен анализ с использованием сканирующего электронного микроскопа. В целях сравнения одну деталь (кольцо статора из электротехнической стали) обработали на шлифовальном станке, другую – с помощью твердотельного лазера Nd:YaG модели “Quantel Brilliant ω” с длиной волны 1064 нм. Другие параметры лазера: частота повторения: r = 20 Гц; размер пятна: D = 6 мм; постоянная мощность: P = 7,61 Вт; энергия импульса: EPulse = 312 мДж. Методика обработки: 10 перекрывающихся лазерных пятна, каждое пятно удалено с помощью одного лазерного импульса. На рис. 1 выделен обработанный лазером фрагмент.

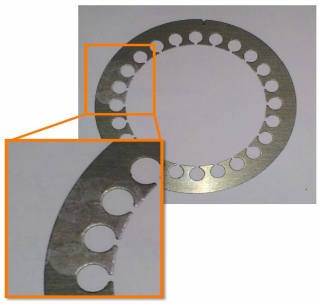


Рис. 1. Исследуемая деталь

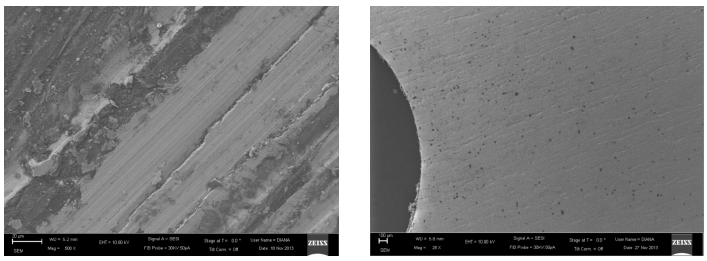


Рис. 2. Поверхность образца после механической (слева) и лазерной (справа) обработки

Исследования показали, что твердость образца после обработки повысилась до 200 HV. Сравнивая изображения СЭМ поверхности (рис. 2), можно сделать вывод, что лазерная обработка является эффективным методом в том случае. Когда нужно добиться требуемого микрорельефа (шероховатости) поверхности.

Литература:

1. Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюров А.И. Технологические процессы лазерной обработки: учеб. пособие для вузов / Под ред. А.Г. Григорьянца. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. 663 с.
2. Астапчик С.А., Голубев В.С., Маклаков А.Г. Лазерные технологии в машиностроении и металлообработке. Изд-во: Белорусская наука, 2008. 252 с.

ПЛАЗМЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ИЗДЕЛИЙ

Гайсин Ал.Ф., Гайсина А.И., Леушка М.А., Петряков С.Ю., Гасимова Л.Ш., Гайсин Ф.М.

Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия
gasimova.techph@kstu-kai.ru

Представлены результаты плазменной обработки материалов и изделий.

Важной задачей для экономии средств промышленных предприятий и повышения производительности материалов является качественная обработка поверхности металлов, повышающая трибологические свойства материалов, повышающая стойкость к износу и усталости. Плазменная модификация поверхности является быстрым и современным методом получения заданного профиля поверхности-удаления заусенцев, достижения требуемой шероховатости.

В ходе плазменного метода обработки мы использовали новый вид электрического разряда – многоканальный разряд в электролите [1-3]. В целях визуализации качества получаемой поверхности мы провели исследования детали до и после плазменной модификации при помощи сканирующего электронного микроскопа производства фирмы Carl Zeiss и 3D профилометра фирмы UBM. В качестве образца использовали кольцо статора из электротехнической стали. Результаты исследований приведены на снимках рис. 1.

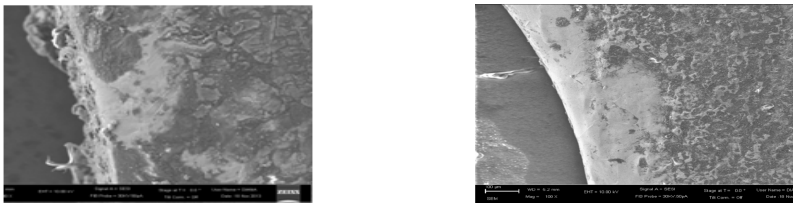


Рис. 1. Снимки СЭМ необработанной поверхности (слева) и поверхности после плазменной модификации (справа)

Рис. 2. Профиль поверхности до обработки (слева) и после плазменной модификации (справа)

Как показывают результаты исследований (рис. 2), после плазменной обработки исследуемой детали существенно повысилось качество поверхности – были удалены заусенцы, понизился уровень шероховатости – с R_a=1,13 мкм до R_a=0,66 мкм.

Литература:
1. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука, 2000. С. 241.
2. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. Электрофизические процессы в разрядах с твердыми и жидкими электродами. Свердловск. Изд-во Уральского университета. 1989. 432 с.
3. Гайсин Ф.М., Сон Э.Е. // Химия плазмы / Под ред. Смирнова. М.: 1990. Т. 16. С. 120-156.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Гайсин Ал.Ф., Гайсина А.И., Леушка М.А., Петряков С.Ю., Гасимова Л.Ш., Гайсин Ф.М.

Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева-КАИ, Казань, Россия
gasimova.techph@kstu-kai.ru

Представлены результаты электрохимической обработки поверхностей.

Электрохимическая обработка поверхности является эффективным и традиционно качественным методом обработки деталей [1]. Метод предназначен для придания обрабатываемой металлической детали определенной формы, заданных размеров или свойств поверхностного слоя. Как известно, электрохимическая обработка осуществляется в электролизерах (электролитических ваннах, электрохимических ячейках специальных станков, установок). При этом основной вид катодной электрохимической обработки металлов - гальваностегия.

Для выявления действия электрохимической обработки на поверхность было проведено исследование детали до и после обработки. В качестве образца мы использовали кольцо из электротехнической стали, в качестве компонентов электролита мы выбрали состав из воды, кислоты и спирта. Предположительно, электролит должен был удалить заусенцы и изменить шероховатость поверхности кольца. Для электрохимической обработки использовалось устройство марки “STRUERS” (рис. 1). Время обработки составило 7-10 минут.

Рис. 1. Аппарат для электрохимической обработки без образца и электролита (слева) и в момент полировки образца (справа)

После обработки детали поверхность была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа, 3D профилометра и твердомера Picodentor. Результаты исследований представлены на снимках рис. 2.

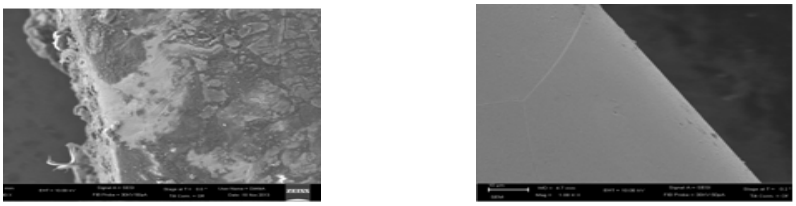


Рис. 2. Снимки СЭМ поверхности детали до обработки (слева) и после электрохимической обработки (справа)

Литература:

1. Дураджи В.Н., Гайсин Аз.Ф. Электрофизические явления между металлом и электролитом и их применение. Казань: Изд-во Каз.гос.техн.ун-та, 2011. 228 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИСАХАРИДОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Гашевская А.С., Дорожко Е.В., Короткова Е.И.

Томский политехнический университет, Томск, Россия,
anyutka.kz@mail.ru

Полисахариды, высокомолекулярные соединения класса углеводов; состоят из остатков моносахаридов, связанных гликозидными связями и образующих линейные или разветвленные цепи. Природные полисахариды обладают разными фармакологическими свойствами. Известно, что полисахариды растений обладают противовоспалительными, антибактериальными, антигипогликемическими и противоопухолевыми свойствами, способностью изменять продукцию различных цитокинов, экспрессию молекул адгезии. В литературных источниках отмечено, что для характеристики природных полисахаридов используют молекулярно-массовое распределение эксклюзионной хроматографией методом ВЭЖХ. Однако, в связи с тем, что в водных растворах полисахариды способны к разным конформационным превращениям, информация о молекулярных массах зачастую бывает ошибочной. Для устранения явления полиэлектролитного набухания полисахаридов необходимо подобрать ионную силу раствора элюента для метода ВЭЖХ.

Потенциометрический метод позволяет оценить количество карбоксильных групп, величину pKa полимера и степень ионизации α. Кроме того, параллельное измерение вязкости раствора полимера потенциометрическому титрованию позволяет оценить форму полимера и подобрать необходимый элюент.

Для исследования ионообменных свойств полисахаридов методом потенциометрического титрования использовались полисахариды, выделенные из растительного сырья (корневище аира болотного, стебель и листья люцерны посевной, листья липы, девясила, клевера лугового). Выделение полисахаридов проводили в Центре внедрения технологий СибГМУ. Выбор потенциометрического метода обусловлен простотой аппаратурного оформления, высокой чувствительностью, надежностью и точностью.

Навеску полисахарида 0,01 г, взятую на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, переносили в стакан для титрования емкостью 50 $см^3$ и растворяли в 10 $см^3$ воды. Для непрерывного перемешивания использовали магнитную мешалку. Электрохимическая ячейка состояла из стеклянного и хлоридсеребрянного электродов. В качестве титранта применялся 0,001 н. раствор гидроксида калия. Прибавление титранта осуществляли по 0,2 $см^3$. Точку эквивалентности определяли по методу Грана.

В ходе исследования были получены зависимости величины pH от вязкости раствора, α от объема титранта, pKa от величины α.

По результатам исследования при титровании щелочью полисахаридов происходит разрушение вторичной структуры макромолекулы вследствие взаимного отталкивания одноименных заряженных звеньев полимерной цепи. Кооперативный конформационный переход проявлялся в аномальном ходе кривых титрования по сравнению с аналоговой кривой галактуроновой кислоты, макромолекулы которой не обладают вторичной структурой в водном растворе. Кривая титрования полимеров полисахаридов в растворе хлорида натрия приближается к кривой титрования низкомолекулярного аналога (галактуроновой кислоты). Подобран элюент для характеристики молекулярной массы распределения полисахаридов методом ВЭЖХ – раствор хлорида натрия с концентрацией 0,05М.

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта президента Российской Федерации МК – 7366.2013.8

ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ МЕДИ В ГИДРОКАРБОНАТНОМ РАСТВОРЕ С ДОБАВКАМИ ГЛИЦИНА РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Глуховская С.Б., Калужина С.А.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
svetlana.kaluzhina@gmail.com

Знание закономерностей локальной активации (ЛА) меди и её сплавов в системах, где присутствуют аминокислоты (АК), является весьма актуальным, так как последние входят в состав исходных продуктов и сточных вод пищевых и фармацевтических производств. Специфика подобных систем состоит в неоднозначности действия АК, которые могут выступать как ингибиторы или стимуляторы питтингообразования (ПО) [1]. Это и определило постановку настоящего исследования, целью которого было определение концентрационных границ глицина (Gly), в пределах которых пассивная медь подвергается локальной активации в гидрокарбонатной среде.

Эксперименты осуществлялись на стационарном электроде (Cu 99,99%) в растворе $1\cdot10^{-1}$ М $NaHCO_3$ (pH 8,4), содержащем добавки глицина, концентрацию которых варьировали в диапазоне от $1\cdot10^{-5}$ до $1\cdot10^{-2}$ М. Получение достоверных результатов было достигнуто применением серии независимых физико-химических методов (вольтамперометрии, хроноамперометрии, оптической микроскопии (МИМ-7, х500)).

Опытные данные показали, что не при всех концентрациях глицина медь подвергается ЛА. Лишь при $C_{Gly} = 2\cdot10^{-3}\div1\cdot10^{-2}$ М на поверхности металла образуются питтинги, в то время как при концентрации АК $1\cdot10^{-5}\div1\cdot10^{-3}$М медь сохраняет пассивное состояние. Микроскопические исследования морфологии поверхности металла, подвергающегося ЛА, свидетельствуют об изменении формы и размера поражений с концентрацией глицина. Так, при $C_{Gly}=2\cdot10^{-3}$М глубина и диаметр питтингов оказывается меньше 3 мкм и 5 мкм соответственно, а в области $C_{Gly}=5\cdot10^{-3}\div1\cdot10^{-2}$М питтинги приобретают глубину, равную 3 мкм, и диаметр больше 5мкм.

Механизм ПО на меди в изученных средах был проанализирован на основе модели ЛА, представленной в работе [2]. В соответствии с последней было установлено, что в силу своих высоких комплексообразующих свойств глицин вызывает локальное поражение металла в диапазоне $C_{Gly}=2\cdot10^{-3}\div1\cdot10^{-2}$ М, развивающееся по модели нуклеофильного замещения диссоциативного типа.

Таким образом, на основе детального изучения анодного поведения меди в гидрокарбонатно-глицинатных средах с использованием комплекса независимых физико-химических методов были установлены концентрационные границы областей её пассивного состояния и локального разрушения. Полученные результаты интерпретированы на основе современных теорий комплексообразования, нуклеофильного замещения и могут быть использованы в практике противокоррозионной защиты меди от локальных поражений.

Литература:

1. Никитченко Е.В., Калужина С.А., Скрыпникова Е.А. // Коррозия: материалы, защита. 2006. №4. С. 15-18.
2. Кузнецов Ю.И. //Сб. докл. НИФХИ им Карпова Л.Я. 2000. Т.1. С.161-170.

ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ И ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕДИ

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

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

Цель настоящей работы – это определение степени влияния параметров Индуктивно-емкостного устройства (ИЕУ) на процесс осаждения меди при использовании импульсного источника питания.

Покрытия осаждались из сульфатного электролита (CuSO4-200 г/л, H2SO4-50 г/л, tэл=20^0C, i_k = 0,2-0,4 кА/м^2) при использовании однофазного выпрямителя с двухполупериодным выпрямлением и теристорным управлением (ТИП) мощностью 60 W. Индуктивность формировалась при помощи дросселей с L=5 Гн, а необходимая емкость обеспечивалась при параллельном и параллельном с разнополярным подключением соединениях электролитических конденсаторов. К индуктивности параллельно соединялась емкость, а ИЕУ устройство подключалось последовательно к гальваническую цепь. Кроме того, опыты проводились и при использовании только индуктивности или только емкости.

Поляризационные кривые снимались компенсационным методом в стационарной ячейке СЭ-2. Оценка спектра шумов производилась при помощи частотного анализатора СК4-56 и осциллографа GDS-1072A-U. Для изучения морфологии покрытий применялся сканирующий электронный микроскоп TESCAN.

Исследования показали, что на форму основного тока оказывает влияние значения параметров L, C индуктивно-емкостного устройства. Осциллограммы свидетельствуют, что при подключении только индуктивности происходит сглаживание исходных импульсов, а параллельное соединение к L емкости приводит к восстановлению первоначальных импульсов. При последовательном подключении только емкости значительно возрастает амплитуда исходных импульсов в результате эффекта резонанса и возрастает величина паузы. Как и в предыдущих опытах, при соединении только индуктивности (L=5,10 Гн) потенциал катода становится более отрицательным (на 40 mV), а ИЕУ (L=5,10 Гн, C = 35200 мкФ) более положительным (на 30 mV). В схемах, где были соединены только емкости (C=17600, 35200 мкФ) при той же плотности тока (1,0 кА/м^2) установлен сдвиг потенциала в положительную область на 100 mV.

Импульсная форма тока оказала значительное влияние на спектры переменных составляющих источника и гальванической цепи. Исследования переменных составляющих только ТИП показали, что их частота возрастала с 3-4 кГц у 3^xфазного ИП до 40-50 кГц (при токе 100 мА i_k =0,2 кА/дм^2). Подключение других элементов (L+C, C) способствует возрастанию как величины так и частот переменных составляющих тока. Морфология покрытий, осажденных только от источника питания с подключением индуктивности и ИЕУ отличалась незначительно. Соединение только емкости последовательно к ИП создает особые условия для получения покрытий с новыми свойствами. Их морфология зависит от значения емкости и соединения конденсаторов в схеме.

Таким образом, при применении импульсных источников питания с последовательным соединением только емкости, возникает возможность осаждения покрытий, структура которых может быть существенно изменена выбором значения ее составляющих и способа их соединения.

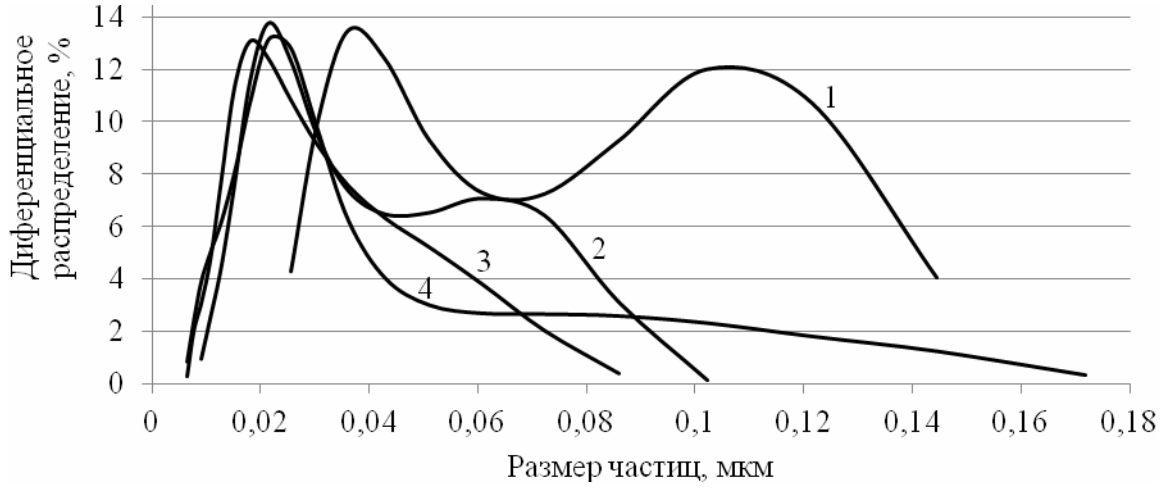
Исследования профинансированы по гранту Программы сотрудничества «БРФФИ-АНМ».

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ АЦЕТАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ПРИСУТСТВИИ ЗОЛЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Горелов С.М., Цупак Т.Е., Савельева В.А., Яровая О.В.

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

Получено композиционное покрытие никель – диоксид циркония, причем в качестве второй фазы использовали золь ZrO_2. Согласно данным электронной просвечивающей микроскопии частицы золя имеют сферическую форму, а их диаметр не превышает 6 нм. Золь агрегативно устойчив в интервале pH дисперсионной среды от 0,5 до 5,0 единиц. Частицы золя заряжены положительно. Данный золь чувствителен к сульфат – аниону, поэтому в ацетатном электролите никелирования он не коагулирует, и нет необходимости использовать стабилизаторы для его устойчивости.



Дифференциальное распределение частиц диоксида циркония в ацетатном электролите никелирования при различной концентрации (г/л): 1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 1,0.

Распределение частиц по размерам выполнено на приборе Nanotrac. Из него видно, что размер частиц в электролите не превышает 180 нм, а наибольшее количество частиц имеют размер менее 100 нм для электролитов с концентрацией диоксида циркония 0,2, 0,5 и 1,0 г/л.

Коррозионная стойкость никелевых покрытий возрастает при добавлении золя диоксида циркония в электролит. С помощью ускоренных коррозионных испытаний установлено, что с увеличением концентрации второй фазы в электролите, в растворе 1 Н HCl происходит резкое увеличение коррозионной стойкости более чем в 5 раз. Причем у покрытий, полученных при плотности тока 2 А/дм^2, коррозионная стойкость выше по сравнению с покрытиями, полученными при плотности тока 12 А/дм^2. Этот факт связан с тем, что при низкой плотности тока скорость осаждения металла ниже, и большее количество частиц второй фазы может включиться в покрытие.

Аналогичные испытания покрытий, полученных с порошком диоксида циркония, показывают, что резкого увеличения коррозионной стойкости не происходит. Частицы золя диоксида циркония в силу своих малых размеров, по сравнению с порошком, могут наиболее равномерно включаться в покрытие и обеспечивать более высокую коррозионную стойкость.

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ

Горшков А.Н., Ившин Я.В.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия, ivshin@kstu.ru, gorshkov_anatol@mail.ru

Изучена кинетика и механизм коррозии малоуглеродистой стали в растворе хлорида аммония методом импедансной спектроскопии.

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) является мощным методом для исследования электрических свойств веществ и границ раздела фаз у поверхности электродов [2]. Особенно важным для эффективности метода является также и наличие в настоящее время развитых средств анализа экспериментальных данных предназначенных для идентификации и построения адекватных рабочих моделей импеданса.

Электрохимический импеданс стальных электродов изучали в диапазоне частот 100 кГц – 10 мГц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ при $E_{кор}$. Обработку результатов измерений импеданса делали в программе ZMan, позволяющей проводить расчеты по любым эквивалентным схемам (ЭС).Для образца с помощью программного обеспечения подобрана эквивалентная схема.

Поскольку эквивалентная схема является моделью, которая более или менее точно отражает реальность, то для достижения конкретных утилитарных целей она не должна содержать слишком много элементов, поскольку ошибка из-за погрешностей соответствующих параметров станет слишком большой и рассматриваемая модель не будет соответствовать действительности. По этой причине нами было принято решение упростить эквивалентную схему до трёх элементной. При этом полученные значения составляли: Rs = 5,5 Ом, R = 78,5Ом, Q = 0,65 мкФ. Можно предположить, что здесь Rs - сопротивление раствора электролита, R – эквивалент поляризационного сопротивления, – Q – ёмкость двойного электрического слоя. Можно считать, что полученное таким методом значение поляризационного сопротивления электрода можно использовать для определения скорости коррозионного процесса, например величины тока коррозии, которая в нашем случае составляет величину около 1 $А/м^2$.

Метод импедансной спектроскопии и подбора эквивалентной схемы для исследуемого объекта малоуглеродистой стали в растворе хлорида аммония хорошо себя показал, и результаты, полученные в ходе экспериментов можно считать достоверными. Однако, существует и ряд проблем, связанных с этим методом. Главная из них то, что к исследуемому объекту подходит множество эквивалентных схем, так как одни и те же электрические процессы можно описать с высокой точностью совершенно разными математическими уравнениями. Поэтому при выборе эквивалентных схем следует идти по пути упрощения, так как огромное количество элементов в схеме может привести к большим погрешностям и, следовательно, к серьезным отклонениям от действительности.

Литература:

1. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Ёлкин В.В. Электрохимический импеданс. - Москва: Наука, 1991.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ЭХО ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОТВЕРСТИЙ В ДЕТАЛЯХ-ЗАГОТОВКАХ

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

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

Использование импульсных режимов обработки – один из методов влияния на характер анодного растворения металла. Данная работа посвящена исследованию зависимости размеров получаемых круглых отверстий в процессе нестационарной ЭХО пластин никеля от параметров электрических режимов при неизменной форме электрода-инструмента.

Экспериментальная установка и основы методики эксперимента, используемые в работе, подробно описаны в [1] и [2]. При моделировании процесса ЭХО в качестве рабочего электрода использовалась фольга из никеля толщиной 0,1 мм и размером 1,7 × 1 см, в качестве электролита водный раствор 1 М $NaNO_3$, в качестве электрода-инструмента трубчатую стальную иглу с внешним диаметром 2 мм и внутренним 1 мм, направленную перпендикулярно плоскости рабочего электрода на расстоянии 0.1 мм от него. В данной серии экспериментов электрод-инструмент оставался неподвижным, время обработки всех экспериментов одинаковое. Между электродами подавалось напряжение, полученное наложением постоянной составляющей 10 В и синусоидального напряжения частотой 10 кГц различной амплитуды (U_a). В качестве критерия формообразования использовали отношение диаметра полученного отверстия к диаметру электрода-инструмента k_d. В результате проведенных экспериментов обнаружена зависимость критерия формообразования k_d от значений U_a. Так как в процессе ЭХО электрод-инструмент не перемещался, диаметры некоторых отверстий получились меньше диаметра ЭИ.

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что использование нестационарного электролиза позволяет, не меняя электрода-инструмента формировать в заготовках отверстия различного диаметра, изменяя параметры электрического режима.

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. Demyantseva, N. G., Kuzmin S.M., Balmasov A.V. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2012. Vol. 48 № 3. P. 230.

ВОЗМОЖНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВА АЛЮМИНИЙ-НИКЕЛЬ

Дьяченко Д.И.[1], Фомичев В.Т.[2]

[1]Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия
[2]Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, Волгоград, Россия, disined@gmail.com

Формирование на поверхности материала нанокристаллического покрытия сплава алюминий-никель позволяет повысить надежность и срок службы изделий, работающих при высоких температурах в окисляемых средах. Однако существующие методы получения таких покрытий (самораспространяющийся высокотемпературный синтез, наплавка, напыление, механосинтез и др.) не только не дают требуемой защиты материала, но и являются сложными, энергоемкими и малоэффективными.

В настоящее время все большую актуальность приобретают электрохимические методы синтеза подобных структур, что связано с невысокой стоимостью и простотой аппаратного оформления, при этом за счет управления параметрами процесса появляется возможность получения материалов заданного состава и свойств. Однако получение алюминиевых сплавов данным способом связано с рядом трудностей, основными из которых являются невозможность выделения алюминия из водных растворов и его одновременного осаждения с другими металлами, высокая токсичность и дороговизна существующих электролитов.

Для решения подобных проблем в качестве электролитов в процессах электроосаждения перспективно использование ионных жидкостей на основе холин хлорида, которые обладают рядом важных свойств, таких как: достаточно высокая ионная проводимость, широкое электрохимическое «окно» стабильности, термическая устойчивость, низкое давление паров и низкая токсичность.

Для нанесения качественных нанокристаллических покрытий сплава алюминий-никель нами предложено использовать электролит на основе холин хлорида с мочевиной, которые образуют глубоко эвтектическую смесь с низкой температурой плавления, хорошей электропроводностью, возрастающей при повышении температуры, а также электрохимической инертностью в области потенциалов -1,8 .. 1,0 В. Приготовление данной ионной жидкости заключается в смешивании компонентов в определенном соотношении при незначительном нагреве. Источниками основных ионов являются безводные соли $AlCl_3$ и $NiCl_2$.

Использование импульсного режима осаждения обеспечивает лучший контроль микроструктуры осадка, позволяя регулировать скорость роста кристаллов. В свою очередь это приводит к более тонкой структуре зерна, снижению внутренних напряжений, высокой износостойкости, возрастает сопротивление коррозии, твердость, снижается пористость и количество примесей. Данный режим также позволяет использовать более высокую плотность тока, что помогает избежать концентрационных ограничений.

Стоит отметить необходимость дальнейших исследований, касающихся применения ионных жидкостей на основе холин хлорида иного состава для электроосаждения защитных покрытий сплава алюминий-никель. Являясь основным компонентом для «зеленых электролитов» данные ионные жидкости приобретают все большее значение для синтеза материалов с требуемыми свойствами.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ, ФОРМИРУЕМЫХ С ПОМОЩЬЮ ТРАНЗИСТОРНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

Егоркин В.С.*, *Вялый И.Е.*, *Синебрюхов С.Л.*, *Гнеденков С.В.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия, egorkin@ich.dvo.ru

В отсутствие галогенидов щелочных металлов алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью благодаря склонности к пассивированию. В зависимости от условий эксплуатации поверхность алюминия покрыта пленкой толщиной от 5 до 100 нм, состоящей из Al_2O_3 или $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Однако воздействие галоидных ионов приводит к её разрушению. Причем F^- и Cl^- оказывают более сильное воздействие чем ионы Br^- и J^- [1].

Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) позволяет формировать на поверхности изделий из алюминия и его сплавов гетерооксидные пленки, значительно увеличивая их прочностные и антикоррозионные характеристики, расширяя тем самым область их практического использования.

Для формирования покрытий использовали транзисторный высокочастотный источник, позволяющий генерировать импульсы поляризующего сигнала с длительностью 5 мкс [2]. Сокращение времени импульса способствует уменьшению времени воздействия микроразрядов на формирующийся оксидный слой, что приводит к уменьшению диаметра и количества пор и, как правило, улучшает антикоррозионные свойства ПЭО-покрытий.

Процесс ПЭО образцов из сплава алюминия АМг3 с размерами 20×30 (мм) и толщиной 1,5 (мм) проводили в тартратсодержащем электролите с pH 9,3-10,5. Покрытия формировали в гальваностатическом и потенциостатическом режимах.

Электрохимические измерения (см. рисунок) проводили на VersaSTAT MC (Princeton applied research, США). Морфология ПЭО-слоев была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 50 (Carl Zeiss Group, Германия).

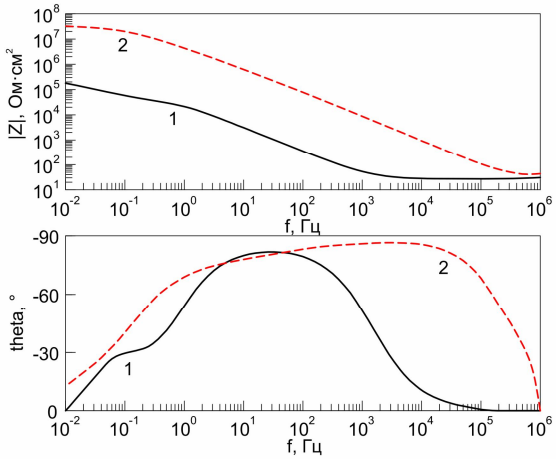


Рис. 1. Диаграмма Боде, снятая в 3 % NaCl для образцов из алюминиевого сплава АМг3 без покрытия (1) и с ПЭО-покрытием (2)

Литература

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М. // М. : Физматлит. 2002. С. 335.
2. Егоркин В.С., Вялый И.Е., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Гнеденков С.В. // Вестник ДВО РАН. 2014. № 2. С. 46.

ОКСИДНОТИТАНОВЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ АДГЕЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ПОД ЛКП

***Жиленко Д.Ю.*, Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.**

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, aabrashov@muctr.ru

В последние годы в ряде случаев в качестве альтернативы адгезионным фосфатным слоям под ЛКП находят применение наноразмерные оксиднотитановые нанопокрытия.

Преимуществом технологий нанесения указанных покрытий по сравнению с процессами фосфатирования является их меньшая энергоемкость, меньшая токсичность применяемых растворов и шламообразование. Кроме того, новые технологии проще в реализации и в применении.

Отечественных разработок в данной области не существует. Лидерами разработок в данном направлении являются немецкие компании Хенкель, Хеметаль, Атотех и др. которые производят и поставляют на рынок готовые композиции для реализации указанных технологий. Составы композиций являются интеллектуальной собственностью разработчиков и не раскрываются. Кроме того, из-за превышения спроса над предложением, цены зачастую не оправдано завышены. В связи с изложенным, разработка импортзамещающей технологии нанесения адгезионных оксиднотитановых покрытий под ЛКП является важной научно-прикладной задачей.

Разработан раствор на основе гексафтортитановой кислоты (H_2TiF_6) и специальной добавки, содержащей ионы тяжелого металла, и определены параметры процесса, позволяющие осаждать наноразмерные оксиднотитановые слои, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям.

Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 4,5-5,5 единиц.

Изучено влияние температуры раствора на защитную способность получаемых покрытий. На основании полученных результатов за рабочий диапазон был выбран интервал 18-25° С.

Установлено, что перемешивание рабочего раствора заметно влияет на защитные характеристики получаемых покрытий. Слои с наибольшей ЗСА (37 сек) формируются при механическом или ультразвуковом перемешивании.

Обзорные РФЭ спектры покрытий, свидетельствуют о наличии в покрытии титана, железа, молибдена и кислорода. Отдельные спектры элементов позволили установить, в виде каких соединений указанные элементы включаются в покрытие. Так, железо присутствует в покрытии в виде оксидов FeO-Fe_2O_3. Молибден присутствует в форме оксида MoO_3, либо в форме молибдата MoO_4^{2-}. Положение пика энергии для титана соответствует оксиду TiO_2.

Эллипсометрическим методом была определена толщина покрытий, которая составила 50-60 нм.

Циклические коррозионные испытания (ASTM B117) окрашенных порошковой полиэфирной краской стальных образцов с адгезионным оксиднотитановым покрытием показали, что данные покрытия, по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОКСИКОБАЛАМИНА

***Жирухин Д.А.*[1], *Новиков В.Т.*[1], *Саитова Н.Г.*[1], *Конарев А.А.*[2]**

[1]Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
[2]Государственный научный центр «НИОПИК», Москва, Россия
Zhir_Den_Alex@mail.ru, nvt46@mail.ru, nsaitova@mail.ru,

Как известно, одним из компонентов препаратов с терапевтическим противоопухолевым эффектом является препарат “оксикобаламин-лио” гидрохлорид (ОКА) [1]. Оксикобаламин (α-(5,6-диметилбензимидазол)оксикобамид) содержит координационно-связанную оксигруппу. Водный раствор оксикобаламина ведет себя как слабое основание, имеющее pH около 9 и в зависимости от pH переходит в аквакобаламин [2].Для его получения используются различные методы восстановления витамина B_{12} [3]. Представляет интерес его электрохимическое поведение. Исследование проведено на ртутном капающем электроде с использованием полярографа ПУ-1. Данные регистрировались ПК, оснащенным АЦП ЛА-70М. Фоном служил буферный раствор Бриттона-Робинсона (БР). Исходный раствор ОКА 10^{-3} М. Известно, что в диапазоне pH от 0 до 2,9 комплекс 5,6-диметил-бензимидазола разомкнут и молекула H_2O в α-положении в комплексе Co(III) отсутствует, а после pH 7,8 молекула воды в β-положении замещается на OH^- [4]. Поэтому для исследования был выбран раствор БР с pH=3.

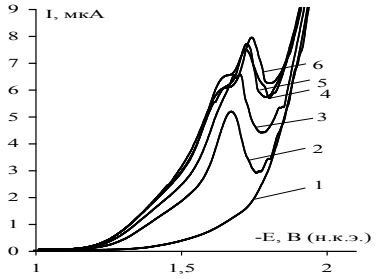


Рис. 1. Полярограммы ОКА: 1−фон БР с p =3; 2-6 – ОКА, моль/л×10^5: 2; 4; 6; 8; 10 соответственно.

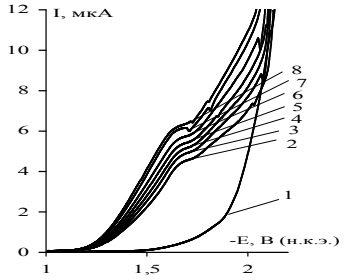


Рис. 2. Полярограммы ОКА с добавкой 0,02 % желатина: 1-фон БР с pH=3; 2-8 – *t*°C: 20, 25,30, 35,40,45, 50 соответственно.

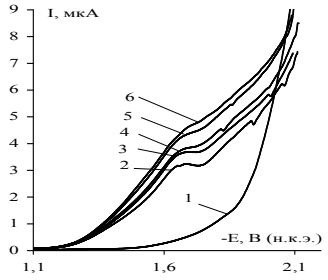


Рис. 3. Полярограммы ОКА с добавкой 0,02 % желатина: 1 – фон БР с pH=3; 2-6 – $t_{кап}$, с: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 соответственно

Линейная зависимость $I_{пр}$ от концентрации соблюдается до $6\cdot10^{-5}$ моль/л. С увеличением концентрации ОКА вторая волна разделяется на две со смещением потенциала пика в сторону отрицательных значений, вероятно из-за торможения реакции за счет адсорбции исходного ОКА. Наличие спада $I_{пр}$, по-видимому, связано с десорбцией нейтральной промежуточной частицы восстановления ОКА, так как с добавлением желатина спад тока исчезает. Предельный ток первой волны, носит диффузионный характер, что подтверждается значением температурного коэффициента (1,6 %/град) и линейной зависимостью ($I_{пр} - t^{1/6}$), проходящей через начало координат.

Литература:
1. Сыркин А.Б., Жукова О.С., Кикоть Б.С. и др.// Рос.хим.ж. 1998. Т. 42. Вып 5. С. 140.
2. Березовский В.М. Химия витаминов. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – 632 с.
3. Конарев А.А., Лукъянец Е.А., Калия О.Л. / Сборник трудов V конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» / ИХР им. Г.А. Крестова РАН – Иваново, 2013. с.131.
4. Lexa D., Saveant J.M. The electrochemistry of Vitamin B_{12} // Acc. Chem. Res., 1983. V. 16. P. 237.

СПЕКТРОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ 5-(4'-НИТРОФЕНИЛ)-10,15,20-ТРИФЕНИЛПОРФИНА В МЕТАНОЛЕ

***Зарубин А. А.*[1], *Шабунин С.А.*[2], *Шейнин В.Б.*[2] ,*Любимцев А.В.*[1], *Койфман О.И.*[1,2]**

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

Порфирины обладают способностью к pH-зависимой самоорганизации с образованием J-агрегатов, в которых вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия образуется единая квантовая система, экситонные состояния которой (и, как следствие, электронные и оптические свойства) зависят от строения, исходных тектонов [1]. Особый интерес представляют J-агрегаты на основе дипротонированной формы 5,10,15,20-тетрафенилпорфина, строение и механизм образования которых до сих пор не выяснены [2]. В докладе приведены результаты детального экспериментального и теоретического исследования равновесий дипротонирования порфириновой платформы $\mathbf{H_2P}$ в составе 5-(4'-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфина $\mathbf{H_2P}(Ph)_3(PhNO_2)$, в результате которых образуется тектон $\mathbf{H_4P}^{2+}(Ph)_3(PhNO_2)$.самосборки J-агрегатов

$$\mathbf{H_2P} + H^+ \underset{}{\overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons}} \mathbf{H_3P}^+ \qquad \mathbf{H_4P}^{2+} + CH_3OH \underset{}{\overset{K_{S1}}{\rightleftharpoons}} \mathbf{H_4P}^{2+}(CH_3OH)$$

$$\mathbf{H_3P}^+ + H^+ \underset{}{\overset{K_{b2}}{\rightleftharpoons}} \mathbf{H_4P}^{2+} \qquad \mathbf{H_4P}^{2+}(CH_3OH) + CH_3OH \underset{}{\overset{K_{S2}}{\rightleftharpoons}} \mathbf{H_4P}^{2+}(CH_3OH)_2$$

$\mathbf{H_4P}^{2+}$ является анион-молекулярным рецептором, который образует сольватокомплексы $\mathbf{H_4P}^{2+}(CH_3OH)$ и $\mathbf{H_4P}^{2+}(CH_3OH)_2$ с метанолом [3]. Показано, что благодаря большому избытку растворителя-реагента, равновесие второй ступени протонирования $\mathbf{H_2P}(Ph)_3(PhNO_2)$ практически полностью сдвинуто в сторону $\mathbf{H_4P}^{2+}(CH_3OH)_2$, а спектропотенциометрическая константа второй ступени равна произведению $K_{b2} \cdot K_{S1} \cdot K_{S2} \cdot C_S^2$ (C_S-концентрация растворителя в растворе). Нивелирующий эффект среды, равный произведению $K_{S1} \cdot K_{S2} \cdot C_S^2$, является причиной того, что спектропотенциометрическая кривая титрования $\mathbf{H_2P}(Ph)_3(PhNO_2)$ хлорной кислотой в метаноле утрачивает ступенчатый характер. Сольватокомплекс $\mathbf{[H_4P}^{2+}(Ph)_3(PhNO_2)\mathbf{]}(CH_3OH)_2$ является донором тектонов $\mathbf{H_4P}^{2+}(Ph)_3(PhNO_2)$ самосборки J-агрегатов, которые были получены и охарактеризованы электронными спектрами поглощения в водном растворе соляной кислоты и ее натриевой соли.

1. Satake A., Kobuke Y. // Org. Biomol. Chem. 2007. V. 5. P. 1679.
2. Udal'tsov A.V., Kazarin L.A., Sinsni V.A., Sweshnikov A.A. // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.2002.V. 151. P. 105.
3. Sheinin V.B., Shabunin S.A., Bobritskaya E.V., Ageeva T.A., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. №3. P. 252.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-03-90018 Бел_а "Самособирающиеся структуры на основе порфириновых нанотрубок и плазмонных систем: формирование, спектральные корреляции, функциональные свойства и возможные применения".

АСПЕКТЫ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Звягинцева А.В.*, *Шалимов Ю.Н.

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

При диффузии водорода под действием температуры становится вероятным процесс дезинтеграции отдельных атомов с образованием молекул с последующим слиянием их в агрегацию (пузырек водорода). Транспорт (диффузия) таких молекулярных структур сопряжен с рядом особенностей, а именно отдельные агрегации могут перемещаться в каналы закрытого типа с невозможностью их выхода за пределы образца. По-видимому, это является основной причиной несовпадения результатов эксперимента, проводимым методом вакуумной экстракции и вакуумного плавления. Основной особенностью электрохимических систем является наличие в структуре металла большого количества дефектов, распределение плотности которых в объеме носит случайный характер, поэтому определение концентрации дефектов по поверхности электрода не представляется возможным. В связи с этим, косвенные методы определения содержания водорода в исследуемых объектах (гальванопокрытиях) дают лишь интегральную картину содержания водорода в образце. Количество дефектных структур прямо пропорционально объему поглощаемого водорода. На основании этой взаимосвязи можно рассматривать гальванические покрытия как неупорядоченные структуры, склонные к взаимодействию с водородом по границам, имеющим высокие потенциальные энергии. Поскольку число центров кристаллизации в гальванических процессах зависит от плотности тока, то можно предположить, что неравномерность локальных значений i_k будет определять активные центры образования соединений металл-водород. Согласно уравнению классической электрохимии ток катода равен:

$$i_{\text{к}} = i_0 \left[e^{\frac{\alpha ZF}{RT} \cdot \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)ZF}{RT} \cdot \eta} \right]. \quad (1)$$

Из формулы (1) следует, что значение катодного тока зависит, прежде всего, от тока обмена (i_0) в системе металл-раствор электролита. В идеальном случае аморфной системой могла бы быть такая структура, при которой отсутствует кристалл, а между атомами существуют лишь электронные связи, то есть в условиях электрохимического образования число центров зародышеобразования стремиться к бесконечности. В реальных условиях число центров кристаллизации определяется по формуле:

$$N = N_0 \cdot e^{\frac{A_3}{kT}}. \quad (2)$$

Таким образом, исходя из формулы (2) число центров зародышеобразования будет увеличиваться с уменьшением работы по образованию одного зародыша. С другой стороны, плотность тока прямо пропорциональна количеству центров зародышеобразованию. Экспериментальные данные работы [1] показывают, что методом экстракции не происходит полного удаления водорода из образцов толщиной 15 мкм в связи с наличием ловушек, не имеющих открытого выхода к поверхности. Поэтому наибольшей достоверностью обладают результаты, полученные для тонких образцов (4 мкм), для которых плотность таких дефектов несколько ниже из-за ограниченной длины транспортного канала. Это подтверждает также результаты определения экстракции водорода методом плавления.

Литература

1. Zvyagintseva A.V Interaction peculiarities of hydrogen and Ni-B galvanic alloys. / Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. Springer. 2008. P. 437 – 442.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ХИТОЗАНОМ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ

Земскова Л.А.*, *Войт А.В.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия, zemskova@ich.dvo.ru

Модифицированные углеродные волокна (УВ), на поверхность которых нанесен биополимер хитозан, представляют интерес как сорбционные материалы или носители для создания разного рода сенсоров и катализаторов. В таких гибридных материалах за счет сочетания свойств компонентов появляются новые свойства композитов. Хитозан не обладает развитой пористостью и не имеет вследствие этого большой поверхности. При осаждении на высокоразвитую поверхность УВ его кинетические характеристики улучшаются. На поверхности волокна присутствуют аминогруппы от хитозана, при этом обеспечивается доступность реакционных групп хитозана, и реализуется его полная сорбционная емкость.

Получение композитов осуществляли путем адсорбции хитозана или электрохимического осаждения при катодной поляризации УВ в растворах хитозана в соляной кислоте на фоне 0.1 М NaCl при потенциале –900 мВ. Осаждение хитозана в наноразмерной форме проводили концентрированным раствором Na_2SO_4, а также в форме основания (О форме) раствором NaOH в присутствии сульфат иона на поверхность УВ в качестве подложки.

Влияние условий модификации УВ на состояние поверхности было оценено из данных циклической вольтамперометрии (ЦВА). Вольтамперограммы были записаны как в широком диапазоне потенциалов, так и в области заряжения двойного электрического слоя (ДЭС) в интервале ± 50 мВ от потенциала погружения модифицированного УВ со скоростью развертки потенциала от 0.04 до 2.0 мВ/с в 0.1 М растворе Na_2SO_4. По характеру зависимости емкости от скорости развертки потенциала можно сделать заключение об условиях заряжения полученных в результате модификации материалов.

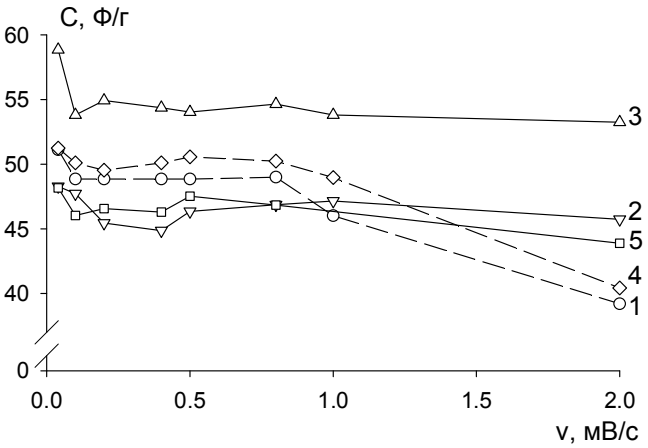


Рис. 1. Зависимость емкости двойного электрического слоя С от скорости развертки потенциала v для исходного и модифицированных УВ. 1 - УВ-исх.; 2 - ХУМ(-900); 3 – ХУМ(б/п); 4 – ХУМ(б/п,SO_4); 5 – ХУМ(б/п,О-форма).

Модификация УВ как путем адсорбции хитозана, так и электроосаждением его в О-форме приводит к улучшению условий заряжения полученных хитозан-углеродных материалов ХУМ(б/п), ХУМ(-900) и ХУМ(б/п, О-форма) по сравнению с исходным УВ, поскольку емкость не зависит от скорости развертки, рис. 1. В то же время ХУМ(б/п, SO_4) имеет такую же зависимость как и исходное волокно. Известно, что ион SO_4^{2-} участвует в сшивке молекул хитозана в пленке на поверхности УВ, что создает диффузионные затруднения для ионов, формирующих обкладку ДЭС, так же как и наличие микропор в исходном УВ. По данным ЦВА материалы, в которых хитозан осажден в основной форме разными способами, проявляют одинаковые свойства (рис. 1, *кривые 2, 5*).

Метод ЦВА может рассматриваться как эффективный способ оценки состояния поверхности модифицированных хитозаном УВ.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОЛИЗА И ИОННОГО ОБМЕНА В ОЧИСТКЕ ЖИДКИХ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Ивашкин Е.Г., Михаленко М.Г., Алексеев М.А., Плохов С.В.

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Нижний Новгород, Россия, plohov1209@yandex.ru

Объектами исследований в данной работе являлись растворы, моделирующие по составу промывные воды и отработанные электролиты химического никелирования, меднения и кобальтирования, в которых в качестве восстановителей использовали гипофосфит натрия, формальдегид и гидразингидрат, соответственно. В качестве лигандов в растворы никелирования вводили цитрат натрия и аммиак, в растворах меднения их роль выполняли калий-натрий виннокислый и трилон Б, а при кобальтировании использовали калий-натрий виннокислый. Кроме того, в растворе кобальтирования дополнительными лигандами являлись ионы гидроксида и гидразин.

Металлы в растворах присутствовали в виде смешанно-лигандных комплексных анионов. Их сложная пространственная структура не позволяет проводить прямое ионообменное извлечение из промывных вод анионитами. Из растворов удаляются более простые и подвижные анионы (Cl^-, SO_4^{2-}, HPO_2^- и другие). Однако химическая обработка промывных вод растворами кислот приводила к трансформации и разрушению комплексов металлов. Перевод pH в кислую область, вызывал превращение комплексов в монолигандные. При достижении pH 0,5-2,0 происходило их полное разрушение с образованием гидратированных катионов металлов, которые эффективно извлекались катионитами, например КУ-2-8, с высокими показателями.

На электрохимическое извлечение металлов из отработанных растворов влияние оказывали структура комплексов и природа восстановителя. Повышение хелатности комплексов кобальта при переходе от монолигандных к смешанно-лигандным соединениям, т.е. увеличение количества пятичленных циклов с участием металла в их структурах, вызывало рост поляризации электроосаждения. Уменьшение хелатности комплексов меди существенно снижало поляризацию. В растворах никелирования изменения хелатности и поляризации не наблюдалось. Специфическая адсорбция анионов гипофосфита и формиата оказывала дополнительное деполяризующее действие, состоявшее в увеличении отрицательного заряда электродной поверхности и облегчении распада комплексных анионов никеля и меди. Катионы гидразина ($N_2H_5^+$) оказывали обратное действие, которое заключалось в снижении отрицательного заряда поверхности, в дополнительных затруднениях для распада комплексов кобальта и росте поляризации. Суммарное деполяризующее влияние на электроосаждение никеля и меди составляло 0,3 и 0,5 В. Поляризация для выделения кобальта возрастала на 0,15 В. В результате, выхода по току никеля и меди при температуре 20±5ºС составляли 80-100%, а для кобальта лишь 5-10 %. Увеличение температуры электролиза до 60ºС вызывало еще и химическое восстановление ионов никеля и меди с суммарным выходом по току до 140-200%, а также прекращение выделения кобальта.

На основании полученных результатов рекомендуется при очистке растворов химической металлизации, содержащих восстановители анионного типа и лиганды, понижающие хелатность комплексов, подвергать электролизу с выделением металлов, химической обработке и ионообменной доочистке с электролизом элюатов. Отработанные растворы, в состав которых входят восстановители катионного типа и лиганды, повышающие хелатность, целесообразно совместно с промывными водами подвергать химической обработке и катионированию с электролизом элюатов.

СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ

Инасаридзе Л.Н.*, *Балмасов А.В.

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

Анодное оксидирование металлического титана является достаточно простым и недорогим методом получения наноструктурированной поверхности. При анодном оксидировании на поверхности титана образуется пористый слой оксида. Функциональные свойства пористого диоксида титана расширяют спектр его применения.

Формирование на поверхности титана оксидной пленки проводили при анодном оксидировании с использованием электролитов на основе органических растворителей – этиленгликоля (ЭГ) и диметилсульфоксида (ДМСО), также дополнительно в электролиты вводили фотосенсибилизирующую добавку – динатриевую соль дисульфокислоты фталоцианина кобальта ($CoPc(SO_3Na)_2$).

Электрохимическое поведение титанового электрода в исследуемых электролитах проводили путем снятия анодных поляризационных кривых. На полученных кривых титанового электрода в электролитах без добавки $CoPc(SO_3Na)_2$ присутствуют пики, свидетельствующие об образовании оксидов титана в различных степенях окисления. При введении добавки $CoPc(SO_3Na)_2$ не происходит смещения пиков и появления новых максимумов. Учитывая, что это может быть связано с наложением пиков формирования оксидной пленки и окисления добавки $CoPc(SO_3Na)_2$, нами были получены анодные поляризационные кривые в электролите анодирования с использованием вместо титанового электрода платинового. Полученные данные свидетельствуют о том, что окисления добавки $CoPc(SO_3Na)_2$ на платиновом электроде не происходит, добавка только адсорбируется на поверхности платины.

Для подтверждения адсорбции $CoPc(SO_3Na)_2$ на поверхности платины нами были получены импедансные спектры в исследуемых электролитах, установлено, что введение добавки $CoPc(SO_3Na)_2$ приводит к росту активного и реактивного сопротивлений, характерному для образования адсорбционного слоя.

Спектры импеданса титанового электрода с оксидным слоем, сформированным на поверхности титана в исследуемых электролитах с последующей термической обработкой показали, что формирование оксидных слоев в растворе с добавкой $CoPc(SO_3Na)_2$ приводит к образованию пленок с меньшим сопротивлением, обладающих при этом большей электрической емкостью, что подтверждает положительное влияние динатриевой соли дисульфокислоты фталоцианина кобальта на физико-химические характеристики оксидного слоя. Возможно, это происходит из-за того, что $CoPc(SO_3Na)_2$ адсорбируется на активных участках поверхности, вследствие чего анодное растворение локализуется на участках с меньшей площадью.

Исследование микроструктуры подтверждает результаты импедансных измерений. В процессе анодного оксидирования титана в исследуемых средах образуются пленки диоксида титана, имеющие пористую структуру с диаметром пор 30-50 нм.

ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗА С МОЛИБДЕНОМ И ВОЛЬФРАМОМ

Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Каракуркчи А.В.

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт",
Харьков, Украина
sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Развитие и модернизация техники в приборостроении, машиностроении и химической промышленности выдвигает повышенные требования к физико-механическим свойствам металлических материалов и поверхностей. Это интенсифицирует поиск подходов к разработке новых конструкционных материалов, которые характеризуются высокими показателями твердости, износо- и коррозионной стойкости при низкой себестоимости и экологической безопасности.

Электролитические покрытия железа с молибденом и вольфрамом ввиду хороших физико-механических и антикоррозионных свойств, могут рассматриваться как альтернативные покрытиям хромом в технологиях противокоррозионной защиты, упрочнения и восстановления поверхностей.

Электроосаждение сплавов железа с молибденом и вольфрамом проводили из комплексных электролитов на основе цитрата натрия и сульфата железа (III), молибдата и/или вольфрамата натрия, борной кислоты и сульфата натрия. Использование соли железа (III) позволяет повысить стабильность и производительность электролита и нивелировать побочный процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} кислородом воздуха и в анодном процессе.

Покрытия Fe-Mo и Fe-Mo-W формировали на образцах из стали марки 3 и серого чугуна СЧ 18 при температуре 20-25 ºС в гальваностатическом режиме при варьировании плотности тока от 3,0 до 6,5 А/дм^2 или униполярным импульсным током с амплитудой 3,0-7,5 А/дм^2 при длительности импульса $5\cdot10^{-3}$-$1\cdot10^{-2}$ с и паузы $1\cdot10^{-2}$-$2\cdot10^{-2}$ с. Были получены равномерные блестящие низкопористые покрытия Fe-Mo и Fe-Mo-W с содержанием Mo – 25,0-40,0 % и W – 6,0-9,0 %. Выход по току 65-85% превышает показатели известных электролитов и способов получения покрытий железа с молибденом и вольфрамом, а расчетная скорость осаждения покрытий для всех режимов составила 20-25 мкм/ч.

Исследование морфологии и топографии поверхности покрытий Fe-Mo и Fe-Mo-W методом электронной сканирующей микроскопии свидетельствует, что покрытия железо-молибден и железо-молибден-вольфрам, сформированные нестационарным электролизом, имеют более равномерную поверхность и меньшую пористость.

Физико-механические свойства оценивали металлографическим микроскопом NEOPHOT-21 (увеличение 100-500) и микротвердомером ПМТ-3 с нагрузкой 50 г. Результаты исследований показали, что все покрытия Fe-Mo и Fe-Mo-W имеют хорошее сцепление с подложкой, стойкое при механической обработке, подготовке поперечных срезов и шлифовании. Микротвердость покрытий железа с молибденом и вольфрамом в 2,0 – 2,5 раз выше, чем подложки (Ст. 3 и СЧ 18). Тестирование коррозионной стойкости покрытий Fe-Mo и Fe-Mo-W показало, что по значению глубинного показателя коррозии (k_h, мм/год), полученные сплавы железа относятся к категории "весьма стойкие".

БИПОЛЯРНЫЙ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ В УТИЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ АККУМУЛЯТОРНОГО ЛОМА

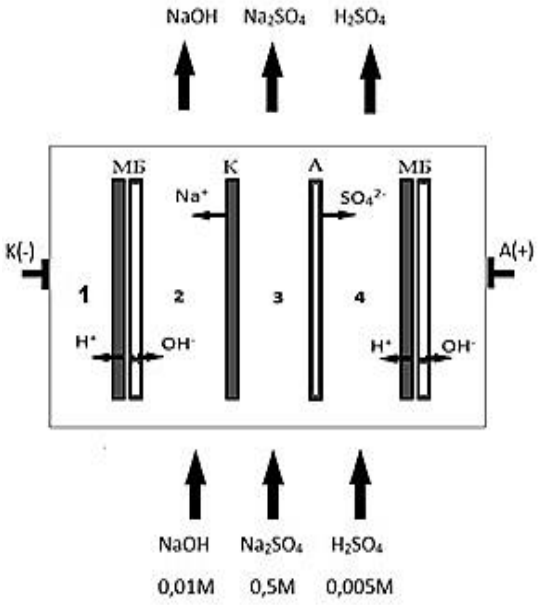
***Ким К.Б.*, Козадеров О.А., Нифталиев С.И., Дивотченко К.А.**

Воронежский государственный университет инженерных технологий,
Воронеж, Россия, kmkseniya@yandex.ru

Одним из конечных продуктов процесса переработки лома свинцовых аккумуляторов является высококонцентрированный раствор сульфата натрия. Перспективным способом дальнейшей переработки таких растворов может служить конверсия этой соли в кислоту и щелочь методом электродиализа с биполярными мембранами. Основной недостаток отечественных промышленных биполярных мембран - высокое рабочее напряжение на мембране, с целью улучшения электрохимических характеристик мембран их можно модифицировать гидроксидами d – металлов [1].

Цель работы - проведение процесса конверсии 0,5 М раствора сульфата натрия электродиализом с биполярными мембранами, модифицированными гидроксидом хрома, подбор оптимальных соотношений скорости подачи солевого раствора и растворов кислоты/щелочи, при котором выход целевого продукта максимален.

Эксперимент проводили в пятисекционной электродиализной ячейке (рис.) с применением мембран МК-40, МА-41, МБ-2И (ОАО «Щекиноазот»). Диапазон плотности тока выбирали таким образом, чтобы на мембране не достигалась предельная диффузная плотность тока. В нашем случае достижение предельного значения на мембранах в секции обессоливания приведет к диссоциации воды на границе мембрана – раствор, и образовавшиеся ионы H^+ и OH^- при перемещении в секцию концентрирования будут уменьшать концентрацию кислоты или щелочи.



Эксперимент показал, что модификация мембран не влияет на концентрацию получаемых кислоты и щелочи, но способствует уменьшению энергозатрат на производство целевого продукта. Максимальные значения концентрации кислоты и щелочи, полученные при электродиализе, составляют: C(NaOH)= 0,12 моль/л; $C(H_2SO_4)$ = 0,045 моль/л. Это достигается в том случае, когда скорость подачи солевого раствора в десять раз превышает скорость подачи растворов кислоты/щелочи в смежные секции. Увеличение скорости подачи соли позволяет работать при более высокой плотности тока, что приводит к более интенсивной диссоциации воды внутри биполярных мембран.

Литература:
1. Mel’nikov S.S., Shapovalova O.V., Shel’deshov, and Zabolotskii V.I. // Petroleum Chemistry. 2011. Vol. 51. № 7. P. 577.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ НА УДЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Климонт А.А.*, *Галимзянов Р.Р.*, *Астахов М.В.*, *Калашник А.Т.*, *Кречетов И.С.*, *Стаханова С.В.

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия, nklimont@gmail.com

Электрохимические суперконденсаторы (СК) являются устройствами для накопления зарядов, способными развивать высокую удельную мощность и сохранять свои характеристики при длительной эксплуатации. Накопление зарядов в СК происходит по двум механизмам: в одном из них протекает чисто физический процесс разделения зарядов на границе раздела электрод-электролит, в другом – заряды возникают в результате протекания обратимых фарадеевских реакций. В последнем случае заряд накапливается на поверхности электрода, создавая так называемую псевдоемкость. При наложении обоих механизмов существенно возрастает удельная емкость СК и улучшаются другие его характеристики.

В настоящей работе для создания композитных электродов для СК была использована промышленно выпускаемая ОАО «СветлогорскХимволокно» (республика Беларусь) углеродная ткань Бусофит Л-0.3-135с. Электрохимические характеристики исходной углеродной ткани (УТ) и ее характеристики после активации и модификации исследовали методом циклической вольтамперометрии на ячейке площадью 4,9 $см^2$ в 3 М растворе серной кислоты на потенциостате-гальваностате Elins P30S (ООО «Элинс», Россия). Измерение емкости осуществляли методом гальваностатического заряда-разряда.

Исходная углеродная ткань, полученная от производителя, имеет значение удельной емкости порядка 130 Ф/г (2,04 Ф/$см^2$). Для повышения энергоёмкости УТ как электродного материала, на её основе был изготовлен содержащий проводящий полимер полианилин (ПАНИ) композит. Однако попытка модифицировать исходную ткань ПАНИ привела к ухудшению ее удельных характеристик. Так, удельная емкость композита снизилась по сравнению с исходной тканью до значения 76 Ф/г (1,92 Ф/$см^2$). С целью развития поверхности УТ и повышения её ёмкостных характеристик, была проведена предварительная электрохимическая активация УТ электротравлением перед её модификацией ПАНИ. Это позволило увеличить удельную площадь поверхности ткани и привело к появлению на ее поверхности кислородсодержащих функциональных групп и, как следствие, к изменению ее сродства к ПАНИ. Так, электрохимически активированная ткань, модифицированная ПАНИ, продемонстрировала более чем двукратное увеличение удельной емкости как в расчете на единицу массы, так и площади поверхности: до 285 Ф/г и 6,78 Ф/$см^2$ соответственно.

ДИФФУЗИОННЫЙ МАССОПЕРЕНОС ПРИ АНОДНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ГОМОГЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Козадеров О.А.*, *Введенский А.В.

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

Анодное растворение гомогенных сплавов (твердых растворов и интерметаллидов), компоненты которых существенно различаются по величине стандартных электродных потенциалов, зачастую приобретает селективный характер. Если анодный потенциал сплава не превышает некоторое критическое значение, электрод остается морфологически стабильным, и на его поверхности протекает единственный процесс - растворение электроотрицательного компонента в твердофазном диффузионном режиме. Ионизация приводит к формированию неравновесного поверхностного слоя, концентрация вакансий в котором существенно превышает равновесное значение.

Цель работы – установить закономерности твердофазного диффузионного массопереноса при анодном селективном растворении гомогенных металлических сплавов с учетом ряда специфических эффектов процесса (шероховатость поверхности, релаксация дефектности, изменение состава сплава за счет твердофазной адсорбции, смещение границы раздела сплав/раствор, возможность реализации смешанно-кинетического режима).

Разработана теоретическая база нестационарных электрохимических методов изучения кинетики селективного растворения гомогенных микрошероховатых морфологически стабильных сплавов, учитывающая основные особенности процесса. Учтено, что формирование неравновесного поверхностного слоя в докритических условиях растворения может протекать через стадии ионизации и жидкофазной диффузии электроотрицательного металла, а также твердофазного массопереноса обоих компонентов по вакансионному механизму. Решение диффузионной задачи в форме модифицированных уравнений Коттреля, Санда и Рендлса-Шевчика найдено аналитически и численно в рамках поэтапного подхода, позволяющего оценить вклад того или иного эффекта в кинетику процесса в потенциостатическом, гальваностатическом и потенциодинамическом режимах электролиза. Выявлены линейные (твердофазно-адсорбционное изменение поверхностной концентрации сплава и смещение межфазной границы) и нелинейные (нефрактальная, фрактальная и статистическая шероховатость электрода, релаксация вакансионной подсистемы) эффекты селективного растворения, мультипликативность которых положена в основу новой методологии макрокинетического описания диффузионно-контролируемого анодного процесса. Экспериментально установлены диффузионно-кинетические закономерности анодной модификации поверхностного слоя при селективном растворении сплавов систем Ag-Au, Ag-Pd, Cu-Au, Cu-Pd, Zn-Cu и Zn-Ag. Показано, что формирование микрошероховатого, нанометрового, морфологически устойчивого и высокодефектного поверхностного слоя при докритическом селективном растворении сплавов исследуемых систем контролируется замедленным нестационарным твердофазным диффузионным массопереносом по вакансионному механизму в условиях эффективной релаксации дефектности поверхностного слоя.

Работа поддержана Минобрнауки в рамках Государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 гг. (проект № 675).

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Козадеров О.А.*, *Введенский А.В.

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

При закритическом селективном растворении (СР) гомогенного металлического A,B-сплава, когда анодный потенциал электрода и электрический заряд, пропущенный через систему, превышают определенные (критические) значения, наряду с ионизацией электроотрицательного компонента A, на поверхности сплава протекает перегруппировка атомов благородного металла B. Итогом такой перегруппировки является рекристаллизация B в собственную высокоразвитую фазу, пронизанную сетью каналов и трещин; при глубоком травлении формируется нанопористый электроположительный металл. Реализация процесса СР является оригинальным способом решения задач химического дизайна, связанных с получением наноструктур с заданными характеристиками и созданием функциональных наноматериалов на их основе. Действительно, нанопористые металлы, полученные селективным травлением гомогенных сплавов, проявляют высокую электрокаталитическую активность в различных реакциях.

Цель работы: установление закономерностей и механизма анодного формирования высокоразвитых каталитически активных электродных материалов на основе гомогенных металлических сплавов.

Экспериментально показано, что кинетика анодного избирательного растворения гомогенных сплавов металлических систем Ag-Au, Cu-Au, Ag-Pd и Cu-Pd в окрестности критического потенциала в значительной мере осложнена массопереносом в твердой фазе. Формирование морфологически развитой собственной фазы благородного компонента при закритических потенциалах подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии. Развита методология установления кинетики рекристаллизации электроположительного металла. Брутто-процесс с его участием рассматривали как последовательность процессов активации/деактивации ад-атомов, их гетерогенной нуклеации и роста новой фазы. Найдено, что парциальная скорость анодного процесса, наряду с диффузионной, включает нуклеационную составляющую – поток фазовой перегруппировки. Установлено, что необратимая рекристаллизация золота и палладия при закритическом селективном растворении их сплавов с серебром и медью характеризуется мгновенной активацией центров гетерогенной нуклеации и лимитируется поверхностной диффузией ад-атомов к растущему трехмерному зародышу новой фазы. Проанализирована роль модификации раствора электролита и сплавной системы в кинетике нуклеации. Вывод о поверхностно-диффузионной природе лимитирующей стадии процесса подтверждается и с учетом морфологического развития поверхностного слоя сплава. Определяющую роль процессов рекристаллизации в кинетике каталитических процессов на анодно-модифицированных палладий-содержащих сплавах с нанопористым поверхностным слоем подтвердили на примере реакции электроокисления муравьиной кислоты в водных сернокислых растворах.

Работа поддержана Минобрнауки в рамках Государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 гг. (проект № 675).

ЭКСПРЕСС-СКРИНИНГ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДОМ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Колесниченко И.И.[1], Кантаржи Е.П.[2]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия
[2]Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, Москва, Россия

Диагностика инфекционных и системных заболеваний, проводится путем микробиологических и химических исследований проб с целью установления биохимических маркеров заболевания и является трудоёмкой и длительной. Известно, что в результате роста микробов в биологических объектах в составе их газовой фазы, появляется смесь летучих соединений, природа которых зависит от вида микробной культуры и среды. Многие из летучих маркеров заболеваний определяются методами газовой хроматографии и газовой хроматографией с масс-спектрометрической детекцией. Однако применение этих методов в рутинных диагностических исследованиях занимают много времени, являются дорогими и требует специальной подготовки персонала. В последнее время в медицинской диагностике нашли применение более простые анализаторы, типа «Электронный нос» и «Электронный язык», они являются дешевыми и простыми в эксплуатации, что определяет их успешное использование в целях клинического диагностирования микробных инфекций посредством анализа газовой фазы объектов исследования. В основе работы мультисенсорных приборов «Электронный нос» всех типов лежит использование набора (матрицы) сенсоров с отличающимися друг от друга характеристиками. Принципиальным для устройств данного типа является то, что информация об анализируемом веществе выдаётся не в виде числа, как отклика на единичное измерение, а виде N-мерного образа. Способ заключается в формировании тест-системы, выполняющей роль электрохимического мультисенсора**,** снятии фоновой инверсионной вольтамперограммы в отсутствии пробы и инверсионной вольтамперограммы в присутствии пробы. Исходные вольтамперограммы, полученные в тест-системе, имеют характерный вид (спектр) и хорошо воспроизводимы. Введение в тест-систему анализируемых органических веществ приводит к изменению спектра вольтамперограмм. Эти изменения характерны для каждого органического вещества (или смеси веществ). Установление наличия и дискриминации вещества или смеси веществ в пробе проводят по разностной картине вольтамперограмм опытной и контрольной (фоновой), с последующим сравнением результата (мультисенсорного образа) с базой данных, в которую предварительно заносят результаты измерений с пробами веществ известного происхождения. В предложенном способе концентрирование летучих метаболитов газовой фазы осуществлялось путем их взаимодействия с ионами металлов тест-системы образуя с ними комплексные соединения, в результате чего метаболиты из газовой фазы концентрировались в растворе электролита более эффективно. На рис. 1 приведены спектры вольтамперограммы тест-систем после взаимодействия с летучими метаболитами здоровых (рис.1а) и больных глаукомой пациентов (рис.1б). Изменение токов растворения металлов тест-системы дает возможность оценить состояние сыворотки крови больного по летучим метаболитам.

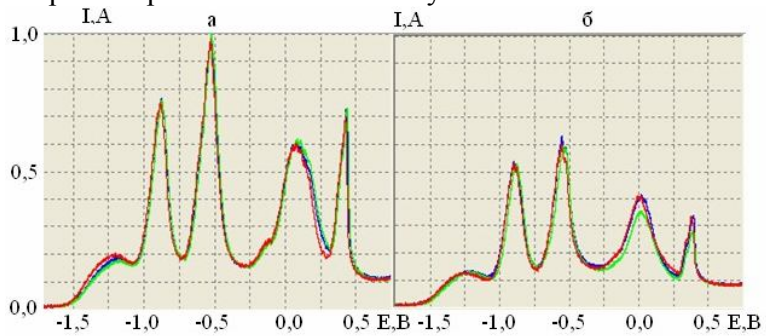


Рисунок 1. Вид вольтамперограмм: (а) тест-система, (б) влияние на тест-систему летучей фракции сыворотки крови пациентов с глаукомой.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОБРАБОТКИ НА ПАРАМЕТРЫ ТРЕНИЯ ТИТАНА ВТ20

Гладий Ю.П., Дьяков И.Г., Комиссарова М.Р.

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

Титан и его сплавы нашли широкое применение в технике, медицине, аэрокосмической промышленности ввиду своей высокой механической прочности, которая сохраняется при высоких температурах, коррозионной стойкости, жаропрочности, удельной прочности, малой плотности и прочих полезных свойств. В данной работе рассматривается влияние параметров обработки при анодном электролитном нагреве на характеристики трения.

Образцы титанового сплава марки ВТ20 диаметром 10 мм и высотой 15 мм подвергались цементации в течении 5 мин в электролитах: 10 % масс хлорида аммония и 10 % масс. сахарозы. температура обработки варьировалась от 700° С до 900° С с шагом 100º С. После обработки образцы охлаждались в растворе от температуры обработки и на воздухе. Рентгеноструктурный анализ выполнялся на установке ДРОН-1 на кобальтовом излучении. Изучение характеристик трения проводилось на установке УМТ-01 по схеме «палец по диску». В качестве контртела выступал диск из стали 45 закаленный до 58 – 60 HRC. В качестве смазки использовалось средство «ЛИТОЛ». Величина нормальной нагрузки на образцы составляла 210 Н. Угловая скорость вращения образцов 290 об/мин. Путь трения для всех образцов составлял 500 м. Массовый износ образцов определялся путем взвешивания образцов до и после трения. Перед взвешиванием образцы обезжиривались в ультразвуковой ванне в растворе ацетона. Коэффициент трения α определялся про формуле:

$$\alpha = \frac{F \cdot R}{N \cdot r}$$

где F – величина силы изгиба тензодатчика, R – радиус подвижного столика, N – величина нормальной нагрузки на образцы, r – средний радиус окружности пути траектории образцов. Полученные данные приведены в таблице.

Таблица 1.

Зависимость характеристик трения от параметров обработки.

Раствор	Охлаждение	T, °С	U, В	I, А	Δm, мг	α	d, нм
необработанные	-	-	-	-	37	0,7	-
хлорид аммонии + сахароза	электролит	700	170	7	3	0,20	35
		800	215	6	5,8	0,21	49,6
		900	260	6	1,6	0,15	57,6
хлорид аммонии + сахароза	воздух	700	160	4	0,25	0,11	35
		800	180	3	0,22	0,11	45,8
		900	225	3	0,73	0,14	54,1

Из полученных данных видно, что для сахарозы массовый износ и коэффициент трения снижаются при увеличении температуры обработки. Кроме того, при увеличении температуры обработки увеличивается размер кристаллита оксида титана от 35 до 54,1 и 56,7 нм для охлаждения в электролите и на воздухе соответственно. На рентгенограмме образца, обработанного при температуре 900° С и охлаждении на воздухе не выявлены пики титана из-за толстого оксидного слоя. Зависимость размеров кристаллитов титана от температуры обработки обнаружено не было. Зависимость потенциала разомкнутой цепи для образцов снималась в растворе Рингера. Для всех вариантов обработки обнаруживается смещение потенциала с течением времени в области +300 мВ.

ЗАВИСИМОСТЬ УСТОЙЧИВОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ МЕДИ (II) С ТРИГЛИЦИНОМ ОТ СОСТАВА ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Корышев Н.Е., Фам Тхи Лан, Тукумова Н.В., Шарнин В.А.

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

Аминокислоты и пептиды, являясь структурными элементами белков, находят широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве пищевых добавок, лекарственных средств, промежуточных компонентов органического синтеза.

В работе методом потенциометрического титрования при температуре 298.15 К и ионной силе 0,1, создаваемой перхлоратом натрия проведено исследование состава и устойчивости комплексов ионов меди (II) с триглицином в растворителе вода-ДМСО. Содержание ДМСО изменялось от 0 до 0,1 мол.д. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного и хлорсеребряного электродов. Изменение ЭДС регистрировали с помощью милливольтметра рН – 134. Экспериментальные данные обрабатывали по стандартной программе «PHMETR» [1]. Результаты расчета представлены в таблице.

Таблица.

Средневзвешенные значения логарифмов констант устойчивости комплексов меди (II) с триглицином в растворителе вода и вода-ДМСО.

Содержание ДМСО, мол.д	$lg\beta_{CuL}^{+}$	$lg\beta_{CuHL}^{2+}$	$lg\beta_{CuL}^{+}$ Литературные данные
0	5.26±0.05	2.23±0.06	5.12 [2] 5.04 [3]
0.10	5.59±0.08	2.66±0.13	

Данные об устойчивости комплексов ионов меди (II) с триглицином в растворителе вода-ДМСО получены нами впервые. Значение $lg\beta_{CuL}^{+}$ удовлетворительно согласуются с литературными данными, полученными при таких же условиях (таблица).

При переходе от воды к растворителю вода-ДМСО, происходит упрочнение комплексов меди (II) с триглицином. Такие же закономерности наблюдаются в работах [4,5], авторы которых исследовали процессы комплексообразования ионов никеля (II) с диглицином [4] и ионов серебра (I) с глицином [5].

Литература:

1. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Ж. неорг. химии. 1986. Т.36. №1. С. 10.
2. Koval. C., Margerum D. // Inorg. Chem. Acta. 1981. V.20. № 7. P. 2311.
3. Brunetti A., Lim M., G. Nancollas // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 206. №. 90. P. 5120.
4. Isaeva V.A., Naumov V.V., Sharnin V.A. // Russian Journal of Coordination Chemistry (0.466). 2009. V. 35. № 11. P. 868.
5. Исаева В.А., Наумов В.В., Гессе Ж.Ф., Шарнин В.А // Коорд. Химия. 2008. Т.34. Вып. 8. С.631.

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПЕРРЕНАТ – ИОНОВ В АЦЕТАТНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

***Кудреева Л.К.*, Курбатов А.П., Наурызбаев М.К., Кудайбергенова Н, Ерденбай А.Н.**

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

В настоящем сообщении представлены результаты изучения поведения перренат-ионов в кислых ацетатных растворах электролитов. Исследование проводили методом вольтамперометрии на полярографе (Вольтамперметр 797 VA Computrace**)** с применением пастового электрода, рабочая поверхность которого составляла 0,4 см^2, а также методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых на потенциостате «AUTOLAB PG101/101 M» (Швецария) с применением трехэлектродной ячейки (рабочий электрод – твердопастового графитового электрода, вспомогательный – платиновая пластинка, электрод сравнения - хлорсеребряный).

Вольтамперные кривые имеют характерную форму с четко выраженными двумя максимумами тока, величина которых растет пропорционально времени электроконцентрирования осадка, скорости изменения потенциала и концентрации перренат-ионов в растворе. Характерные вольтамперные кривые электроокисления электролитических осадков рения с поверхности твердопастового графитового электрода на фоне 1 M NaAc представлены на рис. 1: наблюдается два анодных пика: E_1 = + 0.1 В и E_2 = + 0.35 В.

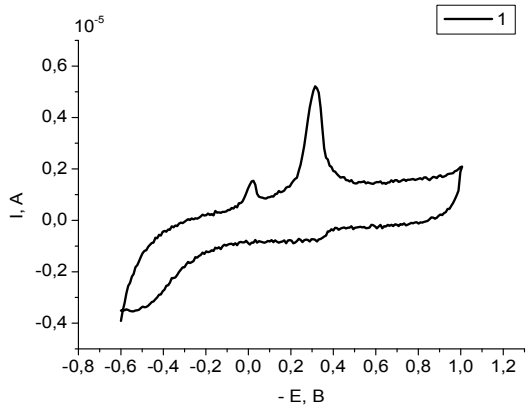


Рис.1 Вольт- амперная кривая в растворе перренат –ионов 1 M NaAc; NH_4ReO_4 - 0.01 M; W=50мВ/с; pH=3.6.

Зависимость тока анодного пика электроокисления осадка рения от потенциала электролиза имеет сложный характер. Первая часть кривой до + 0.1 В имеет обычный вид волны с предельным током, характерным для катодного процесса. Затем наблюдается резкое повышение тока и фиксируется кривая с максимумом.

При снятии потенциодинамических поляризационных кривых на потенциостате было замечено, что в кислых растворах остаток рения на электроде приобретал черный цвет, а иногда наблюдались оттенки красного цвета, что по – видимому, связано с наличием на поверхности электрода двуокиси или трехокиси рения.

Одним из важных условий электрохимического концентрирования рения на поверхность твердопастового графитового электрода является выбор оптимального потенциала электронакопления осадка. В результате проведенных исследований выбраны рабочие параметры определения перренат-ионов методом инверсионной вольтамперометрии: потенциал электронакопления перренат-ионов, равный –0,6 В, время электроконцентрирования 60 с, скорость изменения потенциала 20-100 мВ/с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Fe−Mo

Кузнецов В.В.*, *Ладыгина Ю.Ш.*, *Голянин К.Е.

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

Систематическое исследование сплавов железо-молибден, получаемых электроосаждением, вызывает как теоретический, так и практический интерес. Во-первых, электрохимическое получение таких систем представляет собой случай так называемого «индуцированного» осаждения, когда электроосаждение металла группы железа (металла-соосадителя) катализирует восстановление соединений молибдена до нулевой степени окисления, в то время как в растворах, не содержащих соединений металла-соосадителя, при катодном восстановлении образуются лишь оксиды, содержащие Mo в промежуточных степенях окисления. Механизм процессов, происходящих при «индуцированном» осаждении, до сих пор однозначно не установлен. Расширить круг наших представлений о нем может помочь систематическое исследование осадков, полученных электролизом. Другой причиной, стимулирующей проведение исследований в этой области, является то, что системы Fe−Mo представляют значительный интерес для каталитических и электрокаталитических приложений.

Для электроосаждения сплавов Fe–Mo были использованы цитратные электролиты следующего состава (моль/л): $Fe_2(SO_4)_3$ – 0.10 – 0.15; соединения Mo(VI) (Na_2MoO_4) – 0 – 0,04, лимонная кислота – 0.28, NH_4Cl – 0.20; pH католита поддерживали равным 3.0. Катодное и анодное пространства были разделены.

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) восстановление железа и молибдена при $E < -1.0$ В (с.в.э.) происходит до металлического состояния во всех исследованных растворах. В процессе электрокристаллизации практически не происходит включения водорода в состав катодного осадка; его содержание не превышает 0.2 ат. %. Полученные при помощи электролиза катодные осадки являются сильно наводороженными. Содержание водорода, определенное методом вакуумной экстракции, возрастает при увеличении количества молибдена в покрытии. Так, для осадков чистого железа оно составляет ~ 2 ат. %, а для сплавов Fe−Mo ~ 6 ат. %. Данные рентгенофазового анализа и мёссбауэровской спектроскопии ^{57}Fe свидетельствуют о том, что полученные электролизом системы представляют собой твердые растворы Mo в α-Fe.

Кинетика электрохимического выделения водорода на Fe−Mo-катодах, полученных электролизом, была изучена в щелочных растворах. По сравнению с осадками чистого железа, на сплавах Fe−Mo обнаружено уменьшение тафелевского угла наклона *b* для реакции выделения водорода. По-видимому, это связано со значительной степенью заполнения поверхности электрода адсорбированными атомами водорода (θ_H) при электрохимическом выделении H_2. К такому же выводу приводят результаты импедансных измерений.

В процессе длительного выделения водорода в 1.0 М растворе гидроксида натрия при 20–25 °C происходит частичное растворение молибдена с поверхности электрода, что приводит к увеличению истинной площади поверхности катода и возрастанию тока электрохимического выделения водорода.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОЛИТА

Кузнецова А.С.*, *Исляйкин М.К.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
kuznetsova.alex.91@gmail.com

Макрогетероциклические соединения (Мс) обладают рядом практически ценных свойств, наиболее интересным из которых представляется способность улавливать и рекомбинировать радикалы [1]. В частности, комплексы Мс с металлами переменной валентности обладают высокой стабилизирующей активностью по отношению к поликапрамиду. Так, медный комплекс ABBB-типа (А – бензол) применяется в промышленности в качестве термо- и светостабилизатора полимера и выпускается под названием «Стабилин-9» [2].

Результаты исследований, приведенные в работах [3, 4], показали, что металлокомплексы Мс являются полупроводниками. Совокупность этих свойств позволяет предположить, что добавка Мс и их металлокомплексов может повысить эффективность электролитических конденсаторов при работе в экстремальных условиях. Поэтому целью данной работы явилось изучение влияния Мс и их металлокомплексов на параметры рабочих электролитов.

Проведено исследование влияния добавок Мс и их комплексов с медью на параметры электролита на основе N,N-диметилформамида. Мс ABAB и ABBB-типа (А – бензол) и ABAB-типа (А – пиридин) и их комплексы с медью были получены и очищены по стандартным методикам [5].

Испытания проводились по следующим параметрам:

1. Напряжение искрения;
2. Формующая способность;
3. Значение остаточного тока;
4. Удельное сопротивление при комнатной температуре;
5. Удельное сопротивление при минусовых температурах.

По результатам проведенных исследований было показано, что некоторые Мс и их комплексы с медью соответствуют нормам технической документации. Соединения, показавшие наилучшие результаты, рекомендованы для углубленного изучения в качестве добавок к рабочим электролитам оксидно-электролитических алюминиевых конденсаторов.

Литература:

1. Смирнов Р. П., Смирнов Л. Н., Харитонов В. М. // Тр. ИХТИ. Иваново. 1972. Вып. 14. № 4. С. 111 – 116.
2. Химические добавки к полимерам (Справочник) // М.: Химия. 1981. 264с
3. Федоров Л.М., Смирнов Р.П., Колесников Н.А., Альянов М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. Т. 15. № 4. С. 537 – 540.
4. Fernandez-Lazaro F. Rodríguez-Morgade S., Torres T. // Synthetic Metals. 1994. V. 62. N. 3. P. 281 – 285.
5. Смирнов Р.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1967. № 10. С. 1169 – 1171.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАЗРЯДОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Козлов А.С., Кузьмичева Л.А.

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

Плазменно-растворные системы представляют интерес для модифицирования поверхности полимерных материалов для придания гидрофильных, адгезионных и других свойств. В данной работе проведен сравнительный анализ модифицирующего воздействия на поверхность полипропиленовых пленок тлеющего разряда атмосферного давления в воздухе, разряда с электролитным катодом и разряда, инициируемого в объеме раствора электролита. Эффективность воздействия оценивали по изменению краевых углов смачивания полимера водой и глицерином и по времени сохранения контактных свойств пленок. На основе краевых углов смачивания рассчитывали поверхностную энергию полипропилена, ее дисперсионную и полярную составляющие. Пример полученных данных представлен в таблице.

Таблица.

Изменение поверхностных характеристик полипропилена при воздействии разрядов различных видов.

Условия обработки	θ, град		γ, мДж/м^2			
	по воде	по глиц.	γ	γ^d	γ^p	γ^p/γ
Исходный образец	89,0	90,1	18,8	15,0	3,8	0,80
Разряд атмосферного давления в воздухе [1]	47,1	54,2	54,3	48,7	5,6	0,90
Тлеющий разряд [2] 0.01М HNO_3	79,5	77,3	24,2	13,9	10,3	0,57
Тлеющий разряд[2] 0.01 М NaOH	77,5	76,0	26,3	19,0	7,3	0,72
Торцевой разряд [3] 0.01 М HNO_3	78,3	77,7	29,1	24,6	4,5	0,85
Торцевой разряд [3] 0.01 М NaOH	77,5	76,0	27,1	19,7	7,4	0,73

[1] - ток 15 мА, скорость потока воздуха71м/с, расстояние до образца 5 мм
[2] - объем раствора 25 мл, ток 20мА, расстояние до образца 5 мм
3 -, объем раствора 500 мл, начальный ток 1А

Исследования стабильности эффектов модифицирования при хранении образцов на воздухе показали следующее. Увеличение краевого угла смачивания полимера, модифицированного под действием разряда атмосферного давления, составляет 9-13 град. за 7 суток хранения образца. Для пленок, обработанных в плазменно-растворных системах, изменение составляет 2° - 6°. При этом образцов, модифицированных под действием тлеющего разряда и разряда, инициируемого в объеме раствора электролита, увеличение краевого угла смачивания через 2 суток хранения выходит на стационарное значение. Для разряда атмосферного давления в воздухе наблюдается равномерный рост в течение всех 7 суток хранения образца.

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СУРЬМЫ

Куликова Д.И., ***Куликова Д.М.***

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия, dkulikova@mail.ru

Авторами проведены кинетические исследования анодного растворения сурьмы(III) при различных значениях pH. Для кинетических исследований использован аппаратный комплекс, состоящий из импульсного потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8, блока преобразования и связи с персональным компьютером типа IBM-PC. В работе использован платиновый вращающийся дисковый электрод, который покрывался электролитически сурьмой из цитратного электролита. Для приготовления исследуемых растворов использованы хлорид сурьмы(III), лимонная кислота при соотношении металл : лиганд 1:4. Концентрацию ионов сурьмы(Ш) определяли броматометрически. Ионную силу растворов (μ=1,5) поддерживали сульфатом натрия.

На анодных ветвях циклических вольтамперограмм, снятых в цитратных растворах различной кислотности, наблюдается ток электроокисления сурьмы с четко выраженным максимумом, потенциал которого сдвигается в область отрицательных значений с увеличением pH раствора. На анодной ветви вольтамперограммы снятой для раствора, содержащего цитратные комплексы сурьмы(III) при pH 1,5, наблюдается один максимум тока при скорости развертки потенциала 10^{-2} В/с. С увеличением скорости развертки потенциала происходит смещения потенциала максимума тока в область положительных значений, величина $\partial E/\partial \lg v$ = 0,11 В, что указывает на необратимый характер электродного процесса. Анодные поляризационные кривые электрорастворения сурьмы при pH 3,0 сохраняют не только свою форму, но и тенденцию к изменению потенциала максимального тока с увеличением скорости развертки потенциала и концентрации цитрат-ионов в растворе. При увеличении pH до 6,0 при тех же концентрациях цитрат-ионов форма поляризационных кривых анодного электрорастворения сурьмы изменяется - на кривых появляются два пика, потенциалы которых смещаются в область положительных значений потенциалов при увеличении скорости развертки потенциала и концентрации цитрат-ионов. Дальнейшее защелачивание растворов, содержащих цитратные комплексы сурьмы(III) до pH 7,5 и 9,0, приводит к изменению формы анодных поляризационных кривых. На них, наряду с двумя выраженными волнами, появляется предволна, которая охватывает в зависимости от pH значительную область потенциалов от -0,8 до -0,1В.

Такой ход поляризационных кривых позволяет сделать предположение об участии гидроксид-ионов в процессе электрорастворения сурьмы в слабокислой и слабощелочных растворах. С этой целью проанализирована зависимость в координатах Ep - pH. В области pH 1,5...3,0 потенциал максимума тока не зависит от концентрации ионов водорода. В интервале pH от 6,0 до 7,5 наблюдается смещение потенциала максимума в область отрицательных значений. Сделан вывод, что процесс ионизации сурьмы в цитратных растворах протекает стадийно, причем отщепление первого электрона является замедленной стадией. Показано, что в нейтральной и слабощелочной среде в ионизации сурьмы непосредственное участие принимает один гидроксид-ион. Наряду с гидроксид-ионами независимо от кислотности раствора в электроокислении сурьмы участвуют также цитрат-ионы.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ Ст3 В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Кусманов С.А.[1], Кудрякова Н.О.[2], Гришина Е.П.[2], Паркаева Ю.В.[1], Белкин П.Н.[1]

[1]Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
[2]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
sakusmanov@yandex.ru, epg@isc-ras.ru

Электролитно-плазменная обработка металлов и сплавов применяется с целью модификации поверхностного слоя, например, насыщения поверхности атомами азота и/или углерода и образования оксидного слоя. Образуемый оксидный слой может повысить коррозионную стойкость стали, а диффундирующие в поверхность азот и углерод улучшают механические свойства поверхности. Оксидный слой, в зависимости от условий обработки, будет иметь различные толщину, пористость, прочность сцепления с подложкой и т.п.

В данной работе рассмотрено влияние режимов анодной электролитно-плазменной обработки (АЭПО) на коррозионное поведение стали в жестких условиях – в естественно аэрированном 1 М (5.8 %) растворе хлорида натрия при 25±2°С.

АЭПО подвергались образцы из Ст 3 (пластины 50×8×4 мм) в водных электролитах на основе хлорида аммония (10–15 масс. %) с добавлением глицерина до 10 масс. % (цементация), карбамида до 10 масс. % (нитроцементация) или аммиака до 5 масс. % (азотирование) в течение 5 минут. Варьировались температура нагрева (750–1000° С) и скорость анодного растворения путем изменения напряжения и концентрации хлорида аммония соответственно. После насыщения поверхности углеродом и/или азотом образцы охлаждались в электролите (закалка) или на воздухе во избежание отслоения оксидного слоя.

В ходе коррозионных испытаний контролировали потенциал коррозии E_{cor} образцов, методом гравиметрии определяли потери их массы. Состояние поверхности образцов контролировали методом импедансометрии при помощи анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A (Solarton analytical, Великобритания) при напряжении на ячейке 10 мВ, частотный диапазон измерений – $10^{-2} \div 10^{6}$ Hz, программное обеспечение для обработки результатов измерений ZView и ZPlot. Общее время испытаний – 8 недель. Состояние поверхности образцов после обработки оценивали методом оптической микроскопии при помощи оптического микроскопа марки «Микромед» с видеоокуляром «DCM-130».

Согласно полученным результатам, при оптимальных условиях АЭПО и режимах охлаждения возможно получение визуально качественных (без макропор, эрозий и отслоений при ×40) покрытий из всех перечисленных электролитов. E_{cor} обработанных образцов, в основном, мало изменяется во времени при выдержке в коррозионной среде и находится в пределах от –0.50 В до –0.56 В, в то время как E_{cor} необработанного образца имеет более отрицательное начальное значение потенциала (–0.62 В), которое постепенно возрастает до –0.58 В. Для всех образцов установлена возрастающая во времени убыль массы, обусловленная, главным образом, отслаиванием несплошных покрытий и развитием питтингов. Наименьшая потеря массы на уровне $0.1 \cdot 10^{-3}$ г/см^2 в сутки установлена для образцов, обработанных при оптимальных режимах в электролите на основе карбамида. Для необработанного образца это показатель составляет $0.18 \cdot 10^{-3}$ г/см^2 в сутки. На основании данных импедансометрии было рассчитано поляризационное сопротивление R_p коррозирующих образцов стали. Установлено, что к окончанию коррозионных испытаний значение R_p обработанных образцов в 1.3-4.5 раз выше, чем у необработанного образца.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ (Ni–Co, Ni–Fe) ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАТОЗИЛАТ ТЕТРА(4-N-МЕТИЛПИРИДИЛ)ПОРФИРИНА

***Ларионов А.В.*, Шеханов Р.Ф., Балмасов А.В., Голубчиков О.А.**

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

Большое влияние на структуру электролитических осадков оказывает добавление к электролиту органических веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами. В зависимости от природы и концентрации этих веществ осадки на катоде получаются более или менее мелкозернистыми, плотными, гладкими и блестящими или, наоборот, губчатыми порошкообразными.

Данная работа посвящена исследованию влияния макрогетероциклического соединения на качество электролитических покрытий никелевых сплавов (Ni-Co, Ni-Fe). Для осаждения сплава Ni-Co использовали электролит на основе сульфатов никеля и кобальта, режимы электролиза t = 20 ºС, pH = 5,5, j_k = 0,5 – 3 А/дм^2, для осаждения сплава Ni-Fe – на основе сульфатов никеля и железа, t = 50 ºС, pH = 5,0, j_k = 1 – 3 А/дм^2. Концентрация добавки составляла 3 – 5 мг/л.

В ходе работы получены высококачественные осадки сплавов Ni-Co, Ni-Fe. Исследованы катодные процессы, показано, что в присутствии добавки осаждение сплавов протекает с повышенной поляризацией. Определены оптимальные интервалы рабочей плотности тока, отвечающей получению качественных покрытий с хорошей отражательной способностью. Для электролита покрытия сплавом Ni-Co интервал плотностей тока составляет 0,36 – 3,5 А/дм^2, при осаждении сплава Ni-Fe – 0,45 – 3,2 А/дм^2. Светоотражательная способность покрытия сплавом Ni-Co увеличивается с 35% до 80%, покрытия сплавом Ni-Fe – с 37% до 81%. Внутренние напряжения гальванических осадков уменьшаются при введении добавки тетратозилата тетра(4-N-метилпиридил)порфирина для покрытия сплава Ni-Co с 5126 МПа до 1098 МПа, для покрытия сплава Ni-Fe с 4263 МПа до 1098 МПа. Введение добавки МГЦ увеличивает микротвердость покрытия сплава Ni-Co с 5810 МПа до 7490 МПа, покрытия сплава Ni-Fe с 7780 МПа до 9100 МПа. Выявлено, что добавка снижает пористость сплавов в 5 раз.

Установлено, что шероховатость поверхности покрытий, полученных из электролитов с добавкой МГЦ, уменьшается для покрытия сплавом Ni-Co с R_a = 0,37 мкм, до R_a = 0,10 мкм, сплава Ni-Fe – с R_a = 0,40 мкм, до R_a = 0,08 мкм по сравнению с покрытием, полученным из стандартного электролита.

Методом атомно-силовой микроскопии исследована морфология поверхности осадков, методом атомно-абсорбционной спектроскопии было установлено процентное содержание компонентов в сплаве.

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют о перспективности применения тетратозилата тетра(4-N-метилпиридил)порфирина в качестве блескообразующей и выравнивающей добавки при осаждении сплавов никель-кобальт и никель железо.

ELECTROLYTIC DEPOSITION OF NICKEL FROM SMALL COMPONENT ELECTROLYTE OF NICKEL-PLATING

Legkaya D.A.*, *Solovyova N.D.

Saratov State Technical University after Gagarin Yu.A Engels Technological Institute (branch), Engels, Russia, tep@techn.sstu.ru

Nickel plating is one of the most important and widely used process of electro deposition of metals. Most of all nickel produced is used as coatings. Therefore, nickel is the constant object of improving technology, the study of the kinetics and mechanism of the process. Work carried out in the search for new electrolyte composition, change the mode of electrolysis. Nickel coatings have good corrosion resistance, good decorative properties, high hardness and wear resistance. There are many additional surfactant components in basic nickel electrolytes (brightening and leveling additives). It increases the cost of products due to plant losses on neutralizing reagents for organic impurities in waste water .

The purpose of this study was: 1) the development of low-concentration and few-component nickel electrolyte; 2) nickel plating process intensification using pulsed electrolysis mode.

Research is relevant since the solving of tasks reduces the consumption of expensive components and will provide coatings with specified characteristics: fine-grained, uniform rainfall which provide a protective function.

Application of unsteady electrolysis allows to obtain a uniform distribution of the metal on the surface to reduce or eliminate the surfactant in the electrolyte and intensify the process.

Electrodeposition of nickel carried on a steel substrate from acidic electrolytes deposition of Ni: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 140 g / l, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 70 g / L, H_3BO_3 25 g / l and the electrolyte composition of the additive with RADO 2ml / l. Temperature of electrolyte was 25^0, 30^0, 35^0C. Cathode current density ranged from 5 to 6 A/dm2 . Pause time was 0.08 seconds. The polarization was performed using a potentiostat P-8. The thickness of the applied coating was 15 micrometers.

It is possible to increase the uniformity of the coating and reduce the grain size of the metal matrix using unsteady deposition of the nickel electrolysis.

ВЗАИМОСВЯЗЬ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ МАЛОКОМПОНЕНТНОГО РАСТВОРА С ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Легкая Д.А.*, *Соловьева Н.Д.

Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский технический университет имени Гагарина Ю.А.», Энгельс, Россия
tep@techn.sstu.ru

Электрохимическое никелирование - один из наиболее распространенных процессов гальванотехники и является постоянным объектом совершенствования технологии, изучения кинетики и механизма процесса. Скорость электроосаждения металлов и свойства формируемых покрытий во многом обусловлены качественным и количественным составом электролита. Структура водных растворов, определяемая взаимным расположением молекул в жидкости, также зависит от природы, концентрации компонентов электролита и его температуры. Совокупность взаимодействий в электролитах отражается на кинетике электродных процессов. Выявление взаимосвязи скорости электрохимических реакций со структурными превращениями в растворе позволяет определить оптимальные параметры электрохимического процесса, в частности, электроосаждения никеля. Цель настоящей работы состояла в исследовании физико-химических свойств малокомпонентного электролита никелирования и кинетики электроосаждения никеля.

Использовался малокомпонентный электролит никелирования состава $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,5М+$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0,3М+H_3BO_3 Х М. Содержание борной кислоты варьировалось от 0,16М до 0,647М. В изучаемых электролитах измерялись электропроводность, вязкость и плотность в диапазоне температур 25 - 55^0С.

Анализ зависимости физико-химических свойств изучаемых растворов от содержания борной кислоты позволили предположить, что в электролите образуются комплексные соединения ионов никеля с борной кислотой. Использование потенциометрического метода показало, что координационное число комплекса зависит от концентрации H_3BO_3: для 0,16÷0,323М оно равно 1,5, а для 0,404÷0,647 М-3.

Присутствие в электролите комплексных соединений скажется на кинетике электроосаждения никеля и кинетики формирующегося покрытия. Использование потенцио- и гальваностатического методов позволило установить, что электроосаждение никеля на стальную основу контролируется смешанной кинетикой, сопровождается адсорбционными процессами (Γ_E) на границе раздела фаз: величина Γ_E составляет $\approx 2{,}7 \cdot 10^{-6}$ моль/см^2 при Е= -1,1 В относительно х.с.э.с., поляризационная емкость лежит в пределах от 0,122 Ф/ см^2 до 0,5 Ф/ см^2 при поляризации плотностями тока (i_k) $35 \cdot 10^{-3}$ А/дм^2 до $60 \cdot 10^{-3}$ А/дм^2. Перенапряжение процесса в данном диапазоне тока возрастает от 0,40 до 0, 61В. Анализ морфологии поверхности никелевого покрытия показал, что при i_k $50 \cdot 10^{-3}$ А/дм^2, t=25^0 из электролита указанного состава электроосаждаются равномерные покрытия с выходом по току 97%.

АМИНИРОВАНИЕ *ПАРА*- И *ОРТО*-АНИЗИДИНОВ

Лисицын Ю.А.*, *Сухов А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

Непрямое катодное аминирование анизола в водных растворах серной кислоты дает в качестве основных продуктов *пара*-, *орто*-анизидины и 4-метокси-1,3-фенилендиамин [1].

Учитывая состав аминосоединений и его зависимость от концентрации кислоты, с целью селективного синтеза 4-метокси-1,3-фенилендиамина мы провели электролизы системы Ti(IV) – NH_2OH – *пара*-анизидин в растворах 4-12 М H_2SO_4 и на основании полученных результатов выполнили контрольный эксперимент по аминированию *орто*-анизидина.

Электролизы проводили при 40°С в трехэлектродной стеклянной электрохимической ячейке с разделенными керамической диафрагмой катодным и анодным пространствами. Католит, водный раствор H_2SO_4 объемом 25 мл, содержал 0.1 М Ti(IV), 0.2 М NH_2OH и 0.2 М *пара*- или *орто*-анизидина. Плотность тока на ртутном катоде (11 $см^2$) составляла -2 $мА/см^2$. Количество электричества, пропускаемое через электролит, соответствовало величине, необходимой для полной теоретической выработки источника аминорадикалов в процессе с потреблением одного электрона на его молекулу (482.4 Кл).

Функционализация *пара*-анизидина в рассмотренной области концентраций кислоты приводит к образованию 4-метокси-1,3-фенилендиамина, а также незначительных количеств 4-метокси-1,2-фенилендиамина. Первый диамин является результатом взаимодействия аминокатион-радикалов со связанными и несвязанными в ионные пары ионами *пара*-анизидиния, второй, по-видимому, – с ассоциатами, включающими молекулу анизидина и гидросульфат-ион [2]. В католитах, содержащих 4-6 М H_2SO_4, выходы 4-метокси-1,3-фенилендиамина по току (ВТ) не превышают 10%, в данных средах на катоде конкурентно реакции восстановления Ti(IV) протекает процесс каталитического выделения водорода, обусловленный наличием катионов анизидина и/или дикатионов 4-метокси-1,3-фенилендиамина. Зависимость ВТ 4-метокси-1,3-фенилендиамина от концентрации кислоты, как и в случае аминирования анизола [1], достигает максимального значения в 10 М растворе, в этих условиях выходы диамина по току и *пара*-анизидину составляют соответственно 64.3 и 97.9% (аналогичные выходы 4-метокси-1,2-фенилендиамина – 0.46 и 0.70%).

Аминирование *орто*-анизидина в 10 М H_2SO_4 также дает 4-метокси-1,3-фенилендиамин, но продукт является единственным. Его выходы по току и анизидину составляют соответственно 58.8 и 99.6%. Отсутствие 2-метокси-1,3-изомера является следствием, вероятно, стерических ограничений, связанных со строением МеО-группы и её взаимодействия с положительно заряженными компонентами католита.

В 10-12 М H_2SO_4 ВТ анизидинов соответствуют выходам по гидроксиламину при его полной конверсии – по окончании электролизов католиты имеют устойчивую черно-фиолетовую окраску, характерную для растворов Ti(III) и исчезающую при добавлении к пробе католита сернокислого гидроксиламина.

Литература:
1. Лисицын Ю.А., Сухов А.В. // Ж. общ. химии. 2013. Т. 83. № 7. С. 1211.
2. Лисицын Ю.А., Сухов А.В., Кузнецов Ан. М. // Тез. докл. III Междунар. научно-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес. 2011. С. 107.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ ХЛОРБЕНЗОЛА

Лисицын Ю.А.*, *Сухов А.В.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

В работе [1] нами был изучен процесс электрохимического аминирования анизола в католитах, содержащих серную и уксусную кислоты. В настоящем исследовании для сопоставления влияния активирующего и дезактивирующего заместителей в ароматическом кольце на селективность и эффективность катион-радикального замещения мы провели электролизы системы Ti(IV) – NH_2OH – C_6H_5Cl.

Эксперименты выполняли при 40°C в растворах 6–16 М серной кислоты, содержащих близкие к максимально возможным концентрации CH_3COOH. Католит, включающий также 0.1 М Ti(IV), 0.2 М NH_2OH и незначительное количество воды, имел объем 25 мл, объем хлорбензола, добавляемого к электролиту, составлял 5 мл. Для предотвращения процесса электрохимического выделения водорода в уксуснокислых растворах 6-12 М H_2SO_4 в качестве катода использовали ртуть, в более кислых средах – платину. Электролизы проводили при плотности тока -2 мА/см^2 и потреблении 482.4 Кл количества электричества.

В рассмотренных средах обнаружены 12 продуктов замещения – 3 изомерных хлоранилина, 5 изомерных хлорфенилендиаминов, а также небольшие количества анилина (выход по току (ВТ) = 1.2-0.2%) и 3 изомерных фенилендиамина (до 0.8%); наличие дехлорированных продуктов указывает на протекание в данных условиях процессов *ипсо*-замещения атомов хлора в хлорбензоле и хлоранилинах.

В растворе 6 М H_2SO_4 и 11.1 М CH_3COOH основными продуктами аминирования хлорбензола являются *орто*- и *пара*-хлоранилины, их общий ВТ и массовая доля составляют соответственно 51.1 и 98.9% при полной конверсии NH_2OH.

Повышение концентрации серной кислоты в католите вплоть до 9 М (7.9 М CH_3COOH) способствует возрастанию общего выхода моно- и диаминосоединений (ВТ = 69.4%). В более кислых растворах наблюдается спад эффективности электрохимического процесса, обусловленный, по-видимому, снижением концентрации хлорбензола вследствие уменьшения содержания в электролите уксусной кислоты, а затем и проявления реакции сульфирования ароматического субстрата. Зависимости общих выходов хлоранилинов и хлорфенилендиаминов проходят через максимумы соответственно в растворах 8 М H_2SO_4 и 9 М CH_3COOH (63.2%) и 15 М H_2SO_4 и 1.5 М CH_3COOH (38.7%).

Учитывая состав хлорфенилендиаминов, в частности, наличие 4-Cl-1,2-фенилендиамина и отсутствие 5-хлор-1,3-изомера, а также определенную аналогию зависимостей выходов фенилендиаминов от концентрации серной кислоты, наблюдаемых при аминировании хлорбензола и анилина [2], результаты функционализации хлорбензола хорошо объясняются с позиций нахождения хлоранилинов в данных средах в виде ассоциатов хлоранилинов с гидросульфат-ионами [3] и катионов хлоранилиниев.

Литература:
1. Лисицын Ю.А., Сухов А.В. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 10. С. 1262.
2. Лисицын Ю.А., Макарова О.Н., Каргин Ю.М. // Ж. общ. химии. 1999. Т. 69. № 2. С. 286.
3. Лисицын Ю.А., Сухов А.В., Кузнецов Ан. М. // Тез. докл. III Междунар. научно-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес. 2011. С. 107.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОРАЗРЯДА В СИММЕТРИЧНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ С ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

***Лозовая О.В.*[1], *Рычагов А.Ю.*[2], *Кречетов И.С.*[3]**

[1]ООО «Товарищество энергетических и электромобильных проектов», Москва, Россия
[2]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[3]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
lozovaya.o@yandex.ru

Симметричные суперконденсаторы (СК) с сернокислым электролитом представляют интерес из-за их экологичности, высокого ресурса, низкой себестоимости и способности работать в большом интервале температур. Однако такие СК имеют ряд недостатков: низкие удельные энергетические характеристики и высокий саморазряд. При этом, несмотря на огромный интерес к СК такого типа, количество работ, посвященных исследованию процессов саморазряда в них, в настоящее время невелико.

Наиболее изученными причинами саморазряда в сернокислом электролите являются наличие ионов с переменной валентностью (например, частиц Fe^{2+}/Fe^{3+}) и перераспределение заряда в объёме электрода. Перераспределение заряда происходит в результате того, что в процессе заряда высокопористого электрода, на внешней стороне поры и в её глубине может реализоваться разный потенциал, который выравнивается по всей длине поры при выключении внешней нагрузки [1, 2].

Авторами этой работы исследован процесс саморазряда на примере активированной углеродной ткани CH-900-20 (Kuraray, Япония). Было показано, что явления перераспределения заряда и наличие загрязнений (к примеру, ионов с переменной валентностью) не являются единственными причинами саморазряда. По литературным данным и собственным исследованиям, длительное воздушное (или воздушно-термическое) окисление углеродного материала (УМ) повышает скорость саморазряда. Было показано, что предельные токи саморазряда зависят от каталитической активности УМ и скорости диффузии кислорода (увеличение толщины сепаратора, как правило, приводит к пропорциональному снижению скорости саморазряда).

По результатам работы были предложены возможные причины саморазряда:

- протекание обратимой реакции восстановления кислорода, который присутствует в растворе электролита или на УМ в адсорбированном состоянии;
- наличие поверхностных функциональных групп (ПФГ), способных обратимо присоединять протон H^+;
- допотенциальное (UPD) разложение электролита на положительном электроде с последующим восстановлением продукта разложения на отрицательном электроде.

Литература:

1. Conway B.E.// Scientific Fundamentals and Technological Applications. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers. 1999. P 698.
2. Alicia M. Oickle.// Submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. Dalhousie University. Halifax. Nova Scotia. 2013. P. 162.

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ МАГНИТОСТРИКЦИИ НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *Me* С ВОДОРОДОМ

Лутовац М.[1], Трофимец И.Н.[2], Шалимов Ю.Н.[2]

[1]Техникум-гимназия МЛАДОСТ ТИВАТ, Черногория
[2]Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

Магнитострикционный эффект – явление свойственное для материалов обладающих ферромагнетизмом. По данным автора [1] из выражения для термодинамического потенциала единица объема ферромагнетика $dG = -SdT + Vdp - P_m dH$ находим

$$(\partial V / \partial H)_{p,T} = -(\partial P_m / \partial p)_{T,H}.$$

Здесь $(\partial V / \partial H)_{p,T}$ – есть изменение объема магнетика, вызванное магнитным полем, и называется объемной магнитострикцией; величина $(\partial P_m / \partial p)_{T,H}$ определяет изменение намагничивания с изменением давления, называемое пьезомагнитным эффектом. Последнее соотношение связывает эти два магнитомеханических явления. Кроме объемной магнитострикции, имеет место и линейная (изменение размеров образца). Константой магнитострикции λ_S в этом случае называют относительное изменение размеров в направлении поля образца, намагниченного до насыщения. У монокристаллов значение λ_S зависит от направления поля относительно кристаллографических осей, т. е. от направляющих косинусов α_{ik}. Магнитострикция вызывает магнитострикционные удлинения $(\varepsilon_{ij})_m$, которые, подобно упругим деформациям ε_{ij}, могут быть приближенно представлены тензором второго ранга

$$(\varepsilon_{ij})_m = \sum_{k,t} \lambda_{ijkl} \alpha_k \alpha_l.$$

В нашем случае в качестве магнитострикционной системы могут выступать электролитические сплавы Ni-Co, Ni-B, Fe-Ni. При использовании этих систем в качестве аккумуляторов водорода явление магнитострикции может сыграть положительную роль, т. к. линейное изменение размеров создает предпосылки для увеличения вероятности проникновения протона водорода в структуру металла. Кроме того, магнитострикционное воздействие симметричным по знаку электромагнитным полем, по нашему мнению, создаст условия для нормализации структуры сплава по степени однородности. В частности, в работе [2] указывалось на миграцию бора в сплаве Ni-B в процессе «старения» этого сплава. В электрохимической реакции взаимодействия водорода с металлом с образованием гидридной формы роль магнитострикционного эффекта пока малоизучена. Однако исследования структуры магнитострикционных металлов, находящихся под действием ультразвукового поля, показала, что структура металла испытывает изменения адекватные механической усталости металла [3]. Таким образом, вопрос воздействия магнитного поля на материалы с магнитострикционным эффектом представляет несомненный интерес в области использования материалов для аккумулирования водорода.

Литература:

1. Постников В.С. Физика и химия твердого состояния. Учебник для ВУЗов. М.: Металлургия, 1978 – 544с.
2. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. М.: Госиздат,1956 – 827с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИАЛЛИЛЦИАНУРАТА НА ПЛАТИНОВОМ И ЖЕЛЕЗНОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Маргарян К.С.*, *Саргисян С.А.

Ереванский государственный медицинский университет им. М. Гераци,
Ереван, Армения
Государственный инженерный университет Армении,
Ереван, Армения artsar86@mail.ru

Свободно-радикальная полимеризация аллиловых мономеров обычно протекает при низких скоростях с образованием олигомерных продуктов. Причиной этого является деградативная передача цепи через мономер с отрывом α - водорода метиленовой группы аллильной системы.

С другой стороны установлено, что полимеризация мономеров закомплексованных по месту функциональных групп с галогенидами Zn, Mg, Al протекает с изменением ряда кинетических и молекулярных параметров. Вышесказанное влияние, относятся не только к виниловым мономерам, но и к аллильным мономерам.

Нами изучены возможности полимеризации и сополимеризации триаллилцианурата (ТАЦ) с винилимидазолом и винилацетамом. Реакционной средой служила водно-органическая среда, содержащего в качестве комплексообразователя $ZnCl_2$, а в качестве инициатора перекисного типа (4-трет-бутилперокси-4-оксобутановая кислота).

В процессе полимеризации при плотностях тока j=1-15 мА/см^2 на поверхности электрода образовалась плотная равномерная пленка толщиной 5-50 мкм.

Координация ТАЦ с хлористым цинком приводит к увеличению интенсивности полос поглощения $\nu_{C=N}$ триазинового кольца при 1570 см$^{-1}$, так $\nu_{C=C}$ аллильной группы при 1660 см$^{-1}$. Комплексообразование идет, как в массе, так и в растворе в неполярном растворителе, в бензоле.

Исследование влияние концентрации $ZnCl_2$ инициатора, концентрации и состав мономерной смеси, времени полимеризации, плотности тока на удельную массу пленки и некоторые свойства сополимерной пленки. Полимерные покрытия на основе только ТАЦ хрупкие и при сушке растрескиваются. На начальной стадии конверсии мономеров процесс сополимеризации идет с постоянной скоростью и определяется лишь протеканием электрохимической реакции, а потом плавно уменьшается.

Существенное влияние на процесс пленкообразования оказывает наличие в составе мономеров ТАЦ. Обнаружено замедление процесса полимеризации по мере увеличения концентрации ТАЦ в мономерной фазе, что связано, по-видимому, с изменением структуры образующейся полимерной пленки.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ В РАСТВОРЕ ФОСФАТИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Мардашова Я.А.*, *Абрашов А.А.*, *Григорян Н.С.*, *Ваграмян Т.А.*, *Папиров Р.В.*, *Стяжкина М.И.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, aabrashov@muctr.ru

Фосфатные покрытия широко используются в различных отраслях промышленности в качестве адгезионных слоев под ЛКП и как самостоятельные противокоррозионные Пк для защиты металлов от коррозии.

Многостадийный процесс фосфатирования включает в себя стадию активации, которая производится непосредственно перед стадией фосфатирования. Активации производится погружением фосфатируемых поверхностей в водную суспензию т.н. активаторов фосфатирования, представляющих собой мелкодисперсные нерастворимые фосфаты титана, марганца и др., размеры частиц которых не превышают 3-5 мкм. Частицы дисперсной фазы, налипая на поверхность металла, создают множество дополнительных центров кристаллизации. Это приводит к уменьшению размеров кристаллов формирующегося в следующей стадии фосфатного покрытия в 2-3 раза, уплотнению фосфатных слоев, повышению их сплошности и, как следствие, повышению их защитной способности. Кроме того, снижется масса фосфатного слоя, что актуально для адгезионных слоев под ЛКП, и сокращается время его формирования.

Благоприятно действуя на свойства фосфатных слоев, стадия активации, тем не менее, усложняет технологию фосфатирования.

Исключение стадии активации без ухудшения характеристик фосфатных слоев упростило бы технологический процесс нанесения фосфатных слоев, что и являлось целью настоящей работы.

Была исследована возможность введения дисперсной фазы непосредственно в раствор фосфатирования. В качестве объекта исследования был выбран широко используемый для осаждения адгезионных фосфатных слоев под ЛКП раствор КФ-14.

В качестве дисперсной фазы были исследованы такие нерастворимые в воде соединения, как SiO_2; ZrO_2, TiO_2, $TiPO_4$, SiC, Al_2O_3 и т.д.

Установлено, что время формирования слоя в присутствии в растворе дисперсных фаз SiO_2 и TiO_2 составляет 6 минут, в присутствии ZrO_2 и SiC увеличивается до 10 минут, а в присутствии Al_2O_3 фосфатный слой вовсе не формируется.

Слои с наибольшей защитной способностью формируются при содержании в присутствии SiO_2 или SiC. Защитная способность покрытий в этом случае составляет около 210 сек, что примерно в 5 раз превышает защитную способность покрытий, полученных по стандартной технологии, включающей предварительную стадию активации.

Выявлено, что оптимальным интервалом концентраций дисперсной фазы в растворе является диапазон 1-2 г/л независимо от природы фазы.

Установлено, что отсутствие перемешивания, а также ультразвуковое перемешивание отрицательно сказывается на защитной способности полученных покрытий, а также на массе фосфатного слоя и массе стравившегося металла. Слои с наибольшей ЗСА формируются при перемешивании кислородом воздуха.

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВАХ МАГНИЯ СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ZrO_2И SiO_2

Имшинецкий И.М., Машталяр Д.В., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
madiva@inbox.ru

Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) сравнительно молодой метод обработки поверхностей металлов и сплавов, который уже нашел применение в промышленности. Данный метод позволяет получать твердые, керамикоподобные покрытия, включающие в свой состав элементы как электролита так и обрабатываемой детали. Процесс не требует тщательной подготовки поверхности и практически не изменяет размеры и форму исходного материала. Одним из современных направлений модификации поверхности, развиваемых в последнее время, является внедрение наночастиц в покрытие в результате ПЭО. Такой подход позволяет расширить комплекс практически значимых физико-химических характеристик (антикоррозионных, износостойких, магнитных) формируемых ПЭО-слоёв [1-4].

Введение в состав покрытий нанопорошков ZrO_2 и SiO_2 позволяет снизить токи свободной коррозии в 2 – 3 раза, по сравнению с исходным ПЭО-слоем, полученным без использования нанопорошков (то есть в базовом электролите). Поляризационное сопротивление для покрытия, в состав которого входят наночастицы оксида циркония, практически в 2,5 раза выше по сравнению с исходным ПЭО-слоем.

Помимо улучшения электрохимических свойств наличие наночастиц приводит к улучшению механических параметров. Из анализа результатов испытаний динамической микротвердометрии, следует, что слои, содержащие наночастицы существенно тверже по сравнению с покрытиями, сформированными в базовом электролите (H_μ = 2,84 ГПа). Наилучшими значениями микротвердости обладают покрытия, содержащие наночастицы ZrO_2 – 4,70 ГПа. По сравнению с ПЭО-покрытиями, сформированными в базовом электролите, микротвердость покрытия с наночастицами ZrO_2 увеличивается в 1,6 раза, а износостойкость в 1,4 раза.

ПЭО-покрытия, в состав которых входят наночастицы, имеют значительное преимущество по сравнению с покрытиями, полученными без их использования. Подобное модифицирование способно существенным образом расширить границы эксплуатации деталей из вентильных металлов и сплавов в различных условиях.

Литература:

1. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. // Surf. & Coat. Technology. 2010. Vol. 204. P. 2316-2322.
2. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. // Composite Interfaces. 2009. Vol. 16. P. 387–405.
3. Imshinetskiy I.M., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V.,Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. // Solid State Phenomena. 2014. Vol. 213. P. 125-130/
4. Minaev A.N., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Sidorova M.V., Tsvetkov Yu. V., Samokhin A.V. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2011. Vol. 47. P. 840-849.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований Дальневосточного отделения РАН "Дальний Восток" (6.6) и Министерства науки и образования РФ (контракт № 02.G25.31.0035-225 от 12.02.2013).

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЕТАЛЕЙ И ИЗДЕЛИЙ, БЫВШИХ В ЭКСПЛУАТАЦИИ

Надарая К.В.[1,2], Машталяр Д.В.[1,2], Пузь А.В.[1], Минаев А.Н.[2], Синебрюхов С.Л.[1], Гнеденков С.В.[1,2]

[1]Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
referent@ich.dvo.ru

[2]Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
rectorat@dvfu.ru

Термическое оксидирование (ТО) деталей и изделий судостроения является одним из современных методов создания защитных покрытий на поверхности титановых сплавов. При помощи ТО можно получать защитные покрытия, обладающие антикоррозионными свойствами (для защиты от гальванической коррозии сплавов, контактирующих в морской воде с титаном) и износостойкостью. Тем не менее термическое оксидирование имеет ряд существенных недостатков: высокая энергоемкость, трудозатратность и длительность процесса, а также отсутствие возможности восстановления покрытия на деталях, уже бывших в эксплуатации. В силу указанных недостатков ТО, а также возрастающих требований к качеству поверхностного слоя разрабатываются принципиально новые технологические процессы, основанные на последних достижениях науки и техники. Одним из наиболее эффективных альтернативных методов нанесения защитных покрытий на поверхность изделий судовой арматуры и механизмов, выполненных из титановых сплавов, является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [1]. Основной задачей данного исследования является восстановление защитных свойств ТО покрытий на титановых сплавах методом ПЭО.

Качество защитных свойств поверхностных слоев, сформированных методом ПЭО на поверхности деталей, бывших в эксплуатации, оценивали по электрохимическим параметрам и трибологическим свойствам. Анализ полученных результатов позволил констатировать восстановление защитных свойств покрытий на деталях, обработанных методом ПЭО. При этом для восстановленных защитных слоев наблюдается облагораживание потенциала свободной коррозии $E_к$, увеличение коррозионного сопротивления $R_к$, уменьшение токов коррозии $I_к$ и снижение коэффициента трения μ по сравнению с термически сформированным покрытием

Таким образом, метод плазменного электролитического оксидирования подходит не только для формирования защитных слоев на поверхности чистых металлов и сплавов, но и для восстановления покрытий на изделиях, бывших в эксплуатации, что существенно снижает расходы по сравнению с изготовлением новых, подчас уникальных деталей.

Литература:

1. Гнеденков С.В. Синебрюхов С.Л. Сергиенко В.И. // Владивосток: Дальнаука, 2013. 460 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований Дальневосточного отделения РАН "Дальний Восток", Научного фонда ДВФУ (грант № 12-03-13001-07/13) и Министерства науки и образования РФ (контракт № 02.G25.31.0035-225 от 12.02.2013).

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Пузь А.В., Машталяр Д.В., Синебрюхов С.Л., Завидная А.Г., Хрисанфова О.А., Гнеденков С.В.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
Владивосток, Россия, smol_shaman@mail.ru

В работе рассматриваются возможности получения поверхностных кальций-фосфатных слоев на титане и его сплавах (включая наноструктурированный титан, никелид титана), а также на низколегированном сплаве магния МА8 с использованием перспективной технологии плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Представлены результаты исследования морфологии покрытий, их фазового, элементного состава, физико-химических и механических свойств, а также испытаний *in vitro* и *in vivo* на биоактивность [1]. На основании полученных данных сделаны выводы о возможности практического применения данных покрытий в имплантационной хирургии.

Разработаны подходы и способы формирования биологически инертных ПЭО-покрытий на поверхности никелида титана для нужд имплантационной хирургии. Такие поверхностные слои существенно уменьшают диффузию ионов никеля из материала имплантата [2]. Установлено, что биологически инертные покрытия не влияют на эффект памяти формы никелида титана, обеспечивающий уникальные возможности этого имплантационного материала.

На сплаве магния МА8 в биполярном режиме ПЭО получены защитные покрытия, содержащие гидроксиапатит с отношением Ca/P = 1,6, близким к показателю костной ткани (1,67) [3]. Данные покрытия обладают развитой пористой поверхностью и существенно снижают скорость коррозии магниевого сплава, что позволяет рассматривать их как перспективные для биорезорбируемых медицинских имплантатов.

Литература:

1. Gnedenkov S.V., Scharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Legostaeva E.V., Zavidnaya A.G., Puz’ A.V., Khlusov I.A. Formation and Properties of Bioactive Surface Layers on Titanium // Inorganic Materials: Applied Research. 2011. Vol. 2, №. 5. P. 474–481.
2. S.V. Gnedenkov, O.A. Khrisanfova, S.L. Sinebryukhov, A.V. Puz', and A.S. Gnedenkov. Composite Protective Coatings on Nitinol Surface // Materials and Manufacturing Processes. 2008. 23:8, P.879–883.
3. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Krisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Egorkin V.S., Puz A.V., Sergienko V.I. Formation of Bioactive Anticorrosion Coatings on Resorbable Implants by Plasma Electrolytic Oxidation // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. Vol. 49, №. 7. P. 873–878.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований Дальневосточного отделения РАН "Дальний Восток" (4.14, 6.30 и 6.63) и Министерства науки и образования РФ (контракт № 02.G25.31.0035-225 от 12.02.2013).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ ОЛОВА (II) И ИНДИЯ (III) В СЕРНОКИСЛОТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

Медведев Г.И., ***Макрушин Н.А., Дорогова Ю.Ю., Рыбин А.А.***

Российский химико–технологический университет им. Д.И. Менделеева Новомосковский институт (филиал), Новомосковск, Россия
nmakrushin@gmail.com

В работе с целью выяснения особенностей процесса совместного электровосстановления ионов олова (II) и индия (III) и механизма действия некоторых органических веществ на процесс их электроосаждения проведено квантовохимическое исследование ряда систем, состоящих из гидратированных ионов Sn (II) и In (III) и молекул некоторых органических соединений, присутствующих в сульфатном электролите в качестве блескообразующих добавок (2-бутин-1,4-диол, 2-бутен-1,4-диол, кумарин, формальдегид, синтанол и др.).

Исследования проводили при помощи квантовохимических расчетов как в рамках полуэмпирического метода PM3 так и неэмпирических расчетов в приближении Хартри-Фока в базисах от STO-3G до 6-31G**.

Использование ионов олова и индия в качестве объектов исследования объясняется помимо их широкого практического использования склонностью индия к образованию ковалентных связей в своих соединениях, существенным образом влияющее на его поведение в электрохимических реакциях.

Полученные результаты показывают, что ионы олова и индия ведут себя в аналогичных системах различным образом. Если для иона индия в гексааквакомплексах $[In(H_2O)_6]^{3+}$ характерно координационное число 6, то в аналогичных соединениях для олова оно преимущественно равно 4. Причем, квантовохимические расчеты в различных приближениях часто приводят к результатам, существенно отличающихся друг от друга. Особенно это наблюдается для систем с участием молекул органических соединений при переходе от полуэмпирических расчетов к неэмпирическим.

Для всех изученных систем рассчитаны энергетические и геометрические параметры молекул и их ассоциатов: энергии и состав молекулярных орбиталей, заряды на атомах, длины связей и валентные углы, порядки связей и др. Особенный интерес представляет изменение значений разности между энергией верхней занятой молекулярной орбитали и нижней свободной молекулярной орбитали. Данная величина оказывается довольно чувствительным параметром, как при исследовании различного молекулярного окружения в изучаемых системах, так и при изменении базисных наборов в процессе квантовохимического расчета.

Результаты работы могут быть использованы при анализе причин химического торможения процесса электроосаждения индия из электролита. Последнее может возникать в результате образования на поверхности катода пассивирующей пленки, которая значительно уменьшает активную поверхность электрода и тем самым способствует проявлению катодной поляризации.

С учетом полученных результатов можно оценить ряд электронных и стерических эффектов в процессе образования адсорбционного слоя на поверхности катода и в процессе восстановления металлов на его поверхности.

Полученные результаты положены в основу при разработке новых сульфатных электролитов для электроосаждения сплава олово-индий регулируемого состава.

О КИНЕТИКЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ИНДИЯ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Медведев Г.И., ***Рыбин А.А., Макрушин Н.А.***

Российский химико–технологический университет им. Д.И. Менделеева Новомосковский институт (филиал), (НИРХТУ), г. Новомосковск, Россия
andrewrybin2@gmail.com

В настоящей работе проведено исследование кинетики электроосаждения индия из сульфатных электролитов в зависимости от состава, величины pH, температуры и перемешивания электролита. Исследования проводились в электролите следующего состава, г/л: $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ – 30-90; Na_2SO_4 – 20. В качестве анода применяли пластину из металлического индия.

Установлено, что в интервале pH = 2–3 образуются матовые покрытия при $i_к$ = 1–3 А/дм^2. Выход по току индия увеличивается с ростом величины pH. Довольно низкий выход по току наблюдается при pH = 2. При pH>3 начинается образование гидроксида индия и электролит мутнеет, что приводит к ухудшению внешнего вида покрытий (осадки становятся шероховатыми). Выход по току индия зависит от концентрации соли индия в электролите. Следует отметить, что с увеличением концентрации соли индия от 30 до 90 г/л (pH = 2,7) выход по току увеличивается от 40 до 80%. Низкий выход по току индия связан с процессом выделения водорода и протеканием реакций неполного восстановления индия:

$$In^{3+} + e \rightarrow In^{2+};\ In^{3+} + 2e \rightarrow In^{+},$$

а также протеканием процесса

$$In^{+} + 2H^{+} \rightarrow In^{3+} + H_2$$

Установлено, что на поляризационных кривых наблюдается площадка предельного тока, которая увеличивается с перемешиванием электролита, а величина поляризации уменьшается. Показано, что повышение температуры электролита способствует заметному уменьшению катодной поляризации. На основании данных по влиянию температуры на величину поляризации температурно-кинетическим методом была рассчитана эффективная энергия активации катодного процесса и определена ее зависимость от величины катодной поляризации. Установлено, что эффективная энергия активации уменьшается с ростом катодной поляризации от 50 до 35 кДж/моль.

Сопоставление данных по зависимости плотности тока от скорости вращения дискового электрода при постоянной величине поляризации с результатами, полученными температурно-кинетическим методом, показывает, что в процессе электроосаждения индия из сульфатного электролита проявляется химическая и концентрационная поляризация. Однако анализ всех полученных результатов приводит, на наш взгляд, к выводу о решающей роли химического торможения процесса, которое возникает в результате образования в процессе электролиза на поверхности катода пассивирующей пленки, которая с ростом температуры разрушается, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости катодного процесса. Полученные нами результаты не дают возможности определить состав и структуру возникающей на катоде пленки. Однако на их основе можно предположить, что эта пленка образуется в результате взаимодействия металлического индия с серной кислотой, концентрация которой у поверхности катода повышается в процессе электролиза. Возможно, что в данном случае имеет место явление, аналогичное наблюдаемому в концентрированных растворах, когда растворимость сернокислого индия уменьшается с повышением концентрации серной кислоты и образуется соль $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕНЫ СЕРЫ НА СЕЛЕН В РАСПЛАВАХ СИСТЕМ Sb_2X_3-K_2X (где X – S, Se) НА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

***Мустяца О.Н.*[1], *Антишко А.Н.*[2], *Орел В.П.*[2]**

[1]Национальный транспортный университет,
Киев, Украина, oleg.mustyatsa@gmail.com
[2]Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины,
Киев, Украина, mbee@ukr.net

Расплавы Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 являются типичными полифункциональными проводниками (ПФП), в электропроводности (æ) которых на разных участках температур определяющую роль играет либо ионная, либо полупроводниковая компонента. Об этом свидетельствуют политермы æ, которые можно разделить на два участка: первый, где æ плавно растёт с увеличением температуры почти по линейному закону (для Sb_2S_3 от $T_{пл.}$ до 600 °С, а для Sb_2Se_3 от $T_{пл.}$ до 670 °С), и второй, где электропроводность резко возрастает с повышением температуры по экспоненциальному закону $æ = æ_0 \cdot e^{-\Delta E/2\kappa T}$. Первые участки свидетельствуют о существенной, если не преобладающей, доле ионного вклада в общей проводимости Sb_2S_3 и Sb_2Se_3, вторые – о полупроводниковой.

Подтверждением данных по электропроводности служат вольт-амперные характеристики, снятые при различных температурах для расплавов индивидуальных Sb_2S_3 и Sb_2Se_3. На поляризационных кривых чётко фиксируются изломы, соответствующие различным значениям напряжения разложения, уменьшающимся с повышением температуры. Они являются прямым доказательством наличия существенной доли ионной проводимости. Для расплава Sb_2S_3 изломы наблюдаются на всех кривых (660-800) °С, а для Sb_2Se_3 – для первых трёх (до 750 °С). Увеличение приподнятости участков остаточных токов над осью напряжений с ростом температуры свидетельствует об увеличении полупроводниковой составляющей за счёт резкого повышения концентрации и подвижности носителей полупроводниковой природы. Добавка к таким ПФП (Sb_2S_3, Sb_2Se_3) герерополярных соединений (ГД) (K_2S, K_2Se) ведёт к закономерному снижению æ. Чем выше температура, тем ощутимее влияние ионного соединения и тем ощутимее изменения æ. Это связывается с увеличением количества полупроводниковых носителей в расплавах Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 с ростом температуры, и введение добавок сказывается больше. Весьма полезные сведения в этом случае дают изотермы æ. Характерным признаком изотерм систем Sb_2S_3 – K_2S и Sb_2Se_3 – K_2Se являются минимумы æ, лежащие на пересечении секущих АВ с изотермами. Секущие являются тем геометрическим местом точек, где достигнуто максимально возможное, для данных условий, “подавление” полупроводниковой составляющей проводимости. Значение æ, соответствующее точке минимума на изотерме, названо критическим ($æ_{крит.}$). В сторону увеличения содержания добавок æ в системах плавно растёт, стремясь к собственной величине для K_2S и K_2Se. Значения $æ_{крит.}$ для обеих систем соответствуют эквимолекулярным составам, которые выбраны для поляризационных исследований. На I-V кривых чётко проявляются по два излома, свидетельствующие о разряде ионов Sb^{3+} и K^+. Наличие поляризации свидетельствует о возможности электролитического разложения исследуемых расплавов. Электролиз подтвердил вышесказанное. Сопоставление свойств систем Sb_2X_3 – K_2X (где X – S, Se) свидетельствует о том, что замена S на Se ослабляет гетерополярность связей в соединениях Sb_2S_3, Sb_2Se_3, K_2S, K_2Se и ведёт к усилению ковалентных связей и увеличению полупроводниковой составляющей проводимости. Это проявляется в значениях æ индивидуальных веществ и образцов систем, а также отражается на поляризационных свойствах их расплавов.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОННО-ЭЛЕКТРОННЫЕ (ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ) ПРОВОДНИКИ

***Мустяца О.Н.*[1], *Власенко Г.Г.*[2], *Антишко А.Н.*[2]**

[1]Национальный транспортный университет,
Киев, Украина, oleg.mustyatsa@gmail.com
[2]Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины
Киев, Украина, mbee@ukr.net

Помимо системного исследования электрофизических и электрохимических свойств расплавов сульфидных систем на основе сульфидов тяжёлых цветных металлов, являющихся типичными полифункциональными проводниками, изучены особенности катодных процессов при электролизе Sb_2S_3, PbS, Cu_2S, ZnS, CdS, Bi_2S_3 в сульфидно-хлоридных (NaCl – Na_2S) расплавах в гальваностатическом режиме поляризации (кривые включения-выключения). Вид кривых включения-выключения в общем случае определяется концентрацией сульфидов цветных металлов, плотностью поляризационного тока и температурой расплава. Результаты опытов показали, что металл выделяется без перенапряжения кристаллизации выше температуры плавления металла. При плотностях тока, превышающих предельный, на кривых включения-выключения появляются участки переходного времени. Значение переходного времени тем меньше, чем выше плотность поляризующего тока. Повышение температуры также способствует уменьшению переходного времени. В целом полученный результат указывает на концентрационный характер катодной поляризации в таких расплавах. Для получения дополнительной информации выполнены вектор-полярографические исследования сульфидов свинца, цинка, меди на фоне NaCl – KCl и NaCl – KCl – Na_2S и установлено, что первичным электрохимическим актом является прямое восстановление металлов на катоде. Сравнение абсолютных величин активной (R_S) и реактивной (X_S) составляющих импеданса позволило сделать вывод об обратимости процессов восстановления ионов металлов. Таким образом, прямой разряд ионов металлов – процесс обратимый и контролируется диффузионной доставкой деполяризатора к поверхности электрода. Особенностью изученных расплавов является значительное влияние деполяризационных явлений, обусловленных высокой растворимостью металлов в сульфидном электролите и электронной проводимостью, возрастающей в ряду хлоридный – хлоридно-сульфидный – сульфидный электролит. На базе этой информации представлялось интересным проследить на примере сурьму- и серусодержащих материалов изменение механизма процесса электролиза при переходе к электрохимическим системам, в которых ионно-электронный проводник (в расплавленном состоянии и твёрдом) помещается в электролитическое поле и в ионный расплав одновременно, и которые можно представить следующим образом:

$$\overset{-}{C}\,\big|\,NaCl\text{-}KCl\,\big|\,\overset{+}{Sb_2S_{3(Ж)}}\,\big|\,NaCl\text{-}KCl\,\big|\,\overset{-}{C}. \quad 2.\ \overset{+}{C}\,\big|\,NaCl\text{-}KCl\,\big|\,\overset{-}{NaSbS_{2(Ж)}}\,\big|\,NaCl\text{-}KCl\,\big|\,\overset{+}{C}.$$

Результаты исследования электролиза частных электрохимических систем от приведенных двух общих позволяют сделать предположение о том, что в случае Sb_2S_3 процесс протекает через «биполяр», т.е. процесс (общий) протекает с участием процессов на четырёх границах раздела. В случае же $\big|\,NaSbS_{2(Ж)}\,\big|\,NaCl - KCl\,\big|$ на границе раздела заряда нет, и она не выполняет функции «биполяра». Таким образом, в случае $NaSbS_2$ механизм упрощается и разложение обусловлено лишь процессами, идущими на графитовых электродах без промежуточных и дополнительных стадий.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЫШЬЯКА

***Мустяца О.Н.*[1], *Мельник Н.И.*[1], *Антишко А.Н.*[2], *Орел В.П.*[2]**

[1]Национальный транспортный университет, Киев, Украина,
oleg.mustyatsa@gmail.com
[2]МВЭЭ НАН Украины, Киев, mbee@ukr.net

Соединения мышьяка с серой, селеном и теллуром достаточно широко изучены в твёрдом состоянии, поскольку представляют большой интерес для полупроводниковой техники. В расплавах же системные физико-химические исследования халькогенидных систем на основе мышьяка практически отсутствуют.

Исследована электропроводность (æ) 5 расплавов, содержащих (52,7-70,0) ат. % S в интервале температур (450-700) ºС. Характерным для всех образцов является экспоненциальная зависимость lgæ – 1/T. Максимум на изотермах æ соответствует стехиометрическому составу (As_2S_3) и при температуре 700 ºС æ = $6{,}99\cdot10^{-3}$ См/см. На политермах в координатах lgæ – 1/T проявляются два прямолинейных участка, каждому их которых отвечает свое значение “эффективной” энергии активации (ΔE). Увеличение содержания серы ведёт к уменьшению ΔE от 2,83 эВ до 1,56 эВ. Вольт-амперные характеристики расплава As_2S_3 в интервале температур (560-650) ºС при межэлектродном расстоянии 0,8 см имеют линейную зависимость, исходящую из начала координат. С увеличением температуры растёт угол наклона прямых к оси напряжений. Результаты исследования подтверждают явный полупроводниковый характер проводимости сульфидных материалов мышьяка. Изучена лектропроводность 12 расплавов системы As – Se в интервале (32,5-82,0) ат. % Se при температурах (370-760) ºС. Замена серы на селен ведёт к увеличению значений электропроводности на порядки, и для As_2Se_3 она возрастает от $0{,}93\cdot10^{-3}$ См/см (при 418 ºС) до 1,51 (при 800 ºС); при этом её температурная зависимость подчиняется экспоненциальному уравнению. В то же время, на поляризационных кривых расплава As_2Se_3 фиксируются изломы, соответствующие определённым значениям напряжений разложения: (1,50-0,85) В в интервале (630-740) ºС, что свидетельствует о наличии у селенида мышьяка, наряду с полупроводниковой составляющей проводимости, также и ионной.

Исследовано 13 образцов системы As – Te с содержанием теллура от 9,4 ат. % до 100 ат. % в жидком и твёрдом состояниях. Электропроводность для всех расплавов увеличивается с повышением температуры, стремясь к насыщению. В целом температурную зависимость электропроводности для расплавов системы As – Te нельзя представить в виде экпоненциального уравнения с определённой энергией активации. Характерной особенностью веера изотерм æ является сужение его в сторону теллура при возрастании электропроводности. При этом на изотермах отчётливо проявляется относительный максимум, соответствующий 60 мол. % Te. Значения æ в халькогенидных расплавах на основе мышьяка при замене селена на теллур возрастают на 3-4 порядка.

Термо-ЭДС изученных теллуридных расплавов мышьяка характеризуется р-типом и возрастает с понижением температуры от единиц мкВ/град до 2,5 сотен мкВ/град, что свидетельствует о существенном влиянии при повышенных температурах металлической составляющей æ на природу проводимости мышьяк-теллуридных расплавов. Об этом же свидетельствуют и вольт-амперные характеристики расплава As_2Te_3. Они представляют собой прямые, исходящие из начала координат и высоко приподнятые над осью напряжений.

ЛОКАЛЬНОЕ ПОРАЖЕНИЕ ПОВРЕХНОСТИ ЖЕЛЕЗА ПЕРХЛОРАТ-ИОНАМИ В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Нафикова Н.Г., Калужина С.А., Петрова М.В.

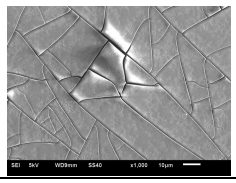
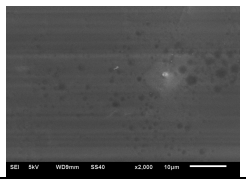
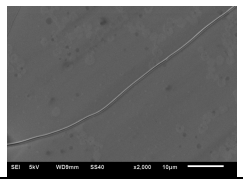
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия,
nng2110@mail.ru

Локальная активация (ЛА) пассивной поверхности металла, снижая эксплуатационные характеристики конструкционного материала, может предшествовать развитию более опасных видов коррозионного разрушения. В настоящей работе рассмотрено локальное поражение поверхности железа перхлорат-ионами в слабощелочных водных средах.

Эксперименты осуществлялись на стационарном электроде из железа (0,013% С) в классической трехэлектродной ячейке со свободным доступом воздуха и при температуре 20±2 °С в боратном буферном растворе (pH = 8,4) с использованием комплекса электрохимических методов и микроскопического контроля состояния поверхности (микроскоп МИМ-7, сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6510LV (СЭМ)). Качественный и полуколичественный химический анализ образца осуществлялся на энергодисперсионной приставке BRUKER к сканирующему электронному микроскопу (ЭДА). Концентрация активирующей добавки варьировала в диапазоне $C=(1,0-5,0)\times10^{-2}$ М.

Результаты исследования показали, что находящееся в пассивном состоянии в боратном буферном растворе железо [1] подвергается ЛА в изученном концентрационном диапазоне ClO_4^--ионов. Состав фазового пассивирующго слоя в фоновом электролите, включает оксигидроксиды и бораты железа [1,2] (Табл. 1), при толщине порядка 1 мкм. В боратно-перхлоратных растворах на окисленной поверхности металла обнаруживается присутствие хлора и увеличение содержания железа, что является доказательством активации поверхности (Табл. 1). Однако, как показали проведенные исследования, потенциал локальной активации, вероятно, имеет довольно высокие, более 1,000 В (н.в.э.), значения. При этом в области потенциалов от 0,300 до 1,000 В система довольно нестабильна, что может быть обусловлено процессами, связанными с трансформацией пассивирующего слоя и локальной активацией самого металла.

Таблица 1. Вид и элементный состав поверхности железа по данным СЭМ/ЭДА.

0,2 М H_3BO_3 + 0,05 М $Na_2B_4O_7$		0,2 М H_3BO_3 + 0,05 М $Na_2B_4O_7$ + 0,05 М $NaClO_4$			
		Состав при E = 0,500 В		Состав при E = 0,650 В	
Элемент/Весовой %		Элемент/Весовой %		Элемент/Весовой %	
B/18,42194	Na/9,426197	B/15,27262	Na/8,182349	B/15,99806	Na/12,0107
C/0,564071	Si/0,102139	C/0,697913	Si/0,093895	C/0,700922	Si/0,03348
O/64,68995		O/39,62832	Cl/2,562607	O/60,10697	Cl/3,798434
Fe/6,795702		Fe/33,56229		Fe/7,35144	
					

Литература:
1. Кузнецов Ю.И., Гарманов М.Е. // Электрохимия. Т. XXIII. № 3. С.381-387
2. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989. 390с.

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ТОЛСТОСЛОЙНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Нечаев А.В.*, *Тимина А.А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия,
a.v.nechaev@urfu.ru

Для повышения износостойкости изделий, работающих на истирание при высоких температурах используются различные виды покрытий. В частности, к таким изделиям относятся медные кристаллизаторы машин непрерывного литья металлов (МНЛМ) с нанесенным никелевым покрытием. Перспективно использовать вместо меди в качестве материала кристаллизатора алюминиевых сплавов, покрытых твердой оксидной пленкой. Использование в качестве защитного износостойкого покрытия стенок кристаллизатора оксида алюминия, плохо смачивающегося жидкой сталью, значительно снижает усилия вытягивания и количество поверхностных дефектов кристаллизующегося слитка по сравнению с медными кристаллизаторами.

В работе изучены условия получений путем анодирования пористых, толстослойных, износостойких оксидных пленок на алюминиевом сплаве АК-4 из сернокислых электролитов с добавкой щавелевой кислоты. Оценено влияние состава электролита, температуры и плотности тока на толщину, твердость получаемых оксидных пленок и их износостойкость при высоких температурах.

Задача нахождения оптимальных условий поучения твердых оксидных покрытий на сплаве АК-4, обладающих максимальной твердостью и износостойкостью абразивному износу, решалась с помощью метода математического планирования эксперимента. В качестве независимых параметров были приняты: плотность тока, температура и концентрация щавелевой кислоты. Параметром оптимизации была выбрана износостойкость оксидной пленки абразивному износу, которая оценивалась по убыли веса образца после истирания алмазным резцом, при удовлетворительной твердости толстослойной оксидной пленки (ограничивающий фактор).

Исследования проводились по плану полного факторного эксперимента. Полученные уравнения регрессии адекватно описывают опытные данные и позволяют оценить степень влияния состава электролита и условий анодирования сплава АК-4 на износостойкость оксидной пленки абразивному износу. На основании экспериментов были выбраны оптимальный состав и условия электролиза, обеспечивающие наибольшую износостойкость полученного покрытия.

Дополнительно защитные покрытия были испытаны на смачиваемость жидкой сталью и 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 специальные водоохлаждаемые медные и алюминиевые 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, 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, анодированный сплав АК-4 с износостойким покрытием оксидом алюминия – 0,096 мм. Применение в качестве защитных покрытий алюминиевых кристаллизаторов толстослойных пористых оксидных пленок, обладающих большой износостойкостью к абразивному износу, перспективно для работы в узлах сухого трения при высоких температурах (МНЛМ).

ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА КАК ОКИСЛИТЕЛИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

Нечаев А.В.*, *Хасанов А.Э.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия,
a.v.nechaev@urfu.ru

Для электрополирования нержавеющих сталей достаточно широко используются электролиты с добавкой в качестве окислителя токсичного оксида хрома (VI), загрязняющего окружающую среду. С целью снижения токсичности электролитов полирования исследована возможность замены оксида хрома (VI) на некоторые другие виды окислителей.

В работе изучено анодное поведение нержавеющей стали типа Х18Н9Т, в растворах серной и фосфорной кислот с добавками различных окислителей и в широком диапазоне концентраций и температур. Исследование влияния природы и концентрации электролита полирования, а также влияние окислителей на процесс электрополирования исследуемых сталей проводилось путем снятия потенциодинамическим методом анодных поляризационных кривых при скорости задания потенциала 2мВ/с в специальной термостатированной трехэлектродной ячейке. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода использовалась платина.

Для нержавеющих сталей установлено, что введение в состав электролита на основе серной и фосфорной кислот в качестве окислителей гетерополикислот молибдена и вольфрама приводит к снижению величины максимума тока на анодных поляризационных кривых и некоторому увеличению анодной поляризации. Увеличение анодной поляризации за счет введения в электролит полирования, гетерополикислот молибдена и вольфрама в свою очередь приводит к ингибированию процесса растворения нержавеющих сталей и способствует более быстрому переходу стали от состояния активного растворения к активно-пассивному состоянию, отвечающему процессу электрополирования. Это в свою очередь приводит к снижению электрохимической гетерогенности различных компонентов нержавеющих сталей, а также селективности их анодного растворения, что должно способствовать повышению качества полируемой поверхности.

Изучено влияние концентрации некоторых гетерополикислот на качество полируемой поверхности и величину съема металла. По результатам исследований для нержавеющих сталей выбран электролит на основе серной и фосфорной кислот с добавкой глицерина и фосфорномолибденовой кислоты. В данном растворе изучено влияние анодной плотности тока, температуры электролита и концентрации окислителя на чистоту поверхности и величину съема металла.

Эти исследования позволили установить оптимальный технологический режим электрополирования нержавеющих сталей. Присутствие в электролите фосфорномолибденовой кислоты расширяет диапазон рабочих плотностей тока, при которых обеспечивается эффективное сглаживание микрорельефа полируемой поверхности. Величина съема металла находится в линейной зависимости от анодной плотности тока, чистота полируемой поверхности по сравнению с исходной поверхностью значительно повышается. Отсутствие в составе электролита токсичного оксида хрома (VI) способствует значительному снижению загрязнения окружающей среды. В результате исследований выбраны: оптимальная плотность тока, рациональный состав и температура электролита, обеспечивающие получение наилучшего качества поверхности изделий из нержавеющих сталей.

ОРГАНИЗАЦИЯ КОНТРОЛЯ СКОРОСТИ РАВНОМЕРНОЙ КОРРОЗИИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ С НИЗКОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬЮ, ПРИМЕНИТЕЛЬНО К УСЛОВИЯМ АЭС С РБМК

Крицкий В.Г., Софьин М.В., Николаев Ф.В., Николаева Н.Р.

ОАО «Головной институт «ВНИПИЭТ», Санкт-Петербург, Россия

Одной из важнейших задач обеспечения безопасной эксплуатации энергоблоков АЭС является своевременное предупреждение нарушения целостности контура циркуляции теплоносителя. Опыт эксплуатации АЭС показывает, что до 60% неплановых простоев, отказов и повреждений оборудования связано с работой неядерных узлов. Структурный анализ надежности систем и оборудования АЭС показывает, что наиболее частой причиной снижения уровня мощности АЭС (до 0.8 номинальной) является повреждаемость элементов, связанная с поддержанием водно-химического режима (ВХР).

Одним из современных решений является применение специализированных систем контроля коррозионных процессов (СККП) на основе датчиков или комплексов высокотемпературного коррозионного мониторинга (КМ) работающих при температуре теплоносителя.

Одним из датчиков СККП выбран датчик поляризационного сопротивления (ПС). Общие принципы конструкции датчика ПС с двумя коаксиальными электродами, выполненными из изучаемого КМ, широко известны. Для организации контроля скорости равномерной коррозии в условиях АЭС с РБМК конструкция датчика и способ обработки результатов измерений должны быть адаптированы, применительно к условиям высокого омического сопротивления среды.

В работе определен вид основной эквивалентной схемы электрохимических процессов в ячейке первичного преобразователя при подаче поляризующего тока в установившихся коррозионных условиях со стабильной оксидной пленкой на поверхности материала.

Показано, что оптимальный размер коаксиальных электродов датчика контроля общей коррозии по методу поляризационного сопротивления составляет 10-15 см2. В соответствии с принятыми размерами коаксиальных электродов определен диапазон токов поляризатора датчика ПС – 0.5-2 мкА.

Показано, что значительное влияние на оценку скорости равномерной коррозии оказывают систематические составляющие погрешности измерения разности потенциалов, токов и промежутков времени контроля. Влияние их случайных составляющих, при условии их нормального распределения, снижается за счет проведения нелинейной аппроксимации временной зависимости переходного процесса.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕССЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

Новитович О.[1], Токарева И.А.[2], Шалимов Ю.Н.[2]

[1]Высшая техническая школа металлургов, Ивица, Сербия
[2]Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

Известно, что степень дефектности структуры металла определяет возможность взаимодействия металлической фазы с водородом [1].

Вработе [2] представлены результаты исследований Q^{-1}(T)хрома с чистотой 99,99 %, отожженного при 1000 ^{0}C в течение 1,5 часов. На рисунке 1 представлены измерения внутреннего трения (Q^{-1})и резонансной частоты образца ($f_{рез.}$), полученные в работе [3]. Как видно из графика, в области температур от -150 до +100 ^{0}C имеется широкий тройной пик. По мнению авторов, этот пик связан с появлением большого числа незакрепленных дислокаций при деформации, а его уменьшение после отжига, закреплением дислокаций атомами внедрения.

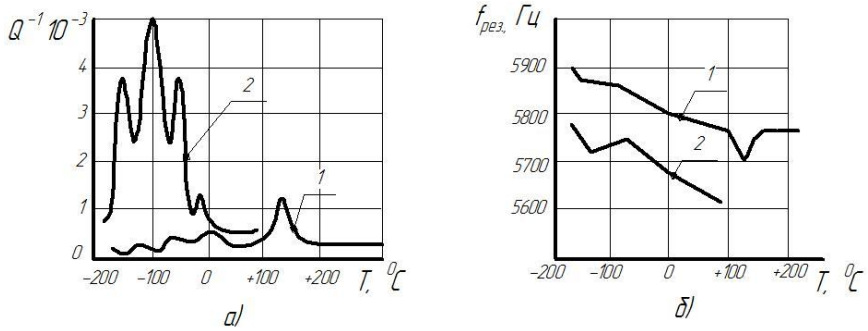


Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения (а) и резонансной частоты (б) отожженного (1) и деформированного хрома (2)

Кроме того, следует указать, что в результатечередования нагревов и охлаждений металлавозникает явление термической усталости, которое приводит к образованию трещин в материале.В отличие от механической усталости при термической - напряжения вызываются нереализованными термическими перемещениями наиболее нагретых или охлажденных элементарных объемов материала при однородном температурном поле детали[4].

При термической усталости деформации в наиболее нагретых зонах выходят за предел упругости и могут вызвать напряжения, превышающие предел текучести. Вследствие этого процесс термической усталости сопровождается накоплением остаточных деформаций. Во многих случаях, особенно при больших перепадах температуры ($\Delta T=0,5\text{-}0,6T_{пл}$), причиной разрушения при термической усталости оказывается исчерпание пластичности материала.

В заключение следует сделать основной вывод о том, что термическая устойчивость дефектов структуры является определяющим показателем стабильной работы водородных аккумуляторов.

Литература:

1. Гранкин Э.А. Влияние условий электролиза и термической обработки на внутреннее трение и коррозионную стойкость электролитического хрома. Дис. канд. технических наук. Воронеж: ВПИ, 1973. - 116 с.
2. Горбунова К.М., Попова О.С. ЖФХ // №30, 2. 1956.
3. FoersterF. Electrochemie. // Waseriger Jarunger.1922.
4. Постников В.С. Физика и химия твердого состояния. - М.: изд-во «Металлургия». 1978. 544 с.

К ЗАДАЧЕ ЭЙКЕНА С УЧЕТОМ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ИОНОВ

Носков А.В.

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

При протекании процессов ионного переноса в электрохимических системах важную роль играет миграционная составляющая тока. Количественная оценка роли миграции впервые была проведена Эйкеном (Eucken) в начале прошлого века [1]. Было получено аналитическое выражение для зависимости предельного тока разряжающихся катионов от концентрации фонового электролита.

Однако полученные результаты предполагали неизменность коэффициентов диффузии и не учитывали их возможную зависимость от концентрации ионов. Особенности такого рода могут возникать при электрохимическом окислении или восстановлении, когда состав раствора в приэлектродных слоях отличается от объемного. В частности, заметные изменения имеют место в случаях высокоскоростного анодного растворения и катодного осаждения металлов, которые контролируются массопереносом в растворе. В ходе анодного процесса концентрация продуктов в приэлектродном слое увеличивается и может достичь предела растворимости (эффект насыщения). В свою очередь, при электроосаждении прикатодный слой обедняется электроактивными катионами.

В настоящем сообщении рассматривается стационарный массоперенос в процессе восстановления однозарядных катионов в присутствии индифферентного электролита, содержащего однозарядные катионы и анионы. При этом предполагается, что коэффициент диффузии электроактивных катионов (D) линейно зависит от их концентрации (C_1):

$$D = D_0 + \alpha C_1 .$$

Теоретическое исследование, проведенное в рамках модели Нернста, показало, что величина предельного тока (J^l), обусловленного дефицитом электроактивных катионов в приэлектродном слое, определяется составом раствора и «скоростью» изменения коэффициента диффузии катионов с концентрацией:

$$J^l = \frac{J_d}{k}\left[2\left(1-\sqrt{1-k}\right)+\beta\left[1+\left(\frac{1}{k}-1\right)\ln\left(1-k\right)\right]\right],$$

где $J_d = \frac{eD_0C_1^0}{L}$ - предельный диффузионный ток катионов; $k = \frac{C_1^0}{C_3^0}$ - отношение концентрации разряжающихся катионов к полной концентрации катионов в объеме раствора; $\beta = \frac{\alpha C_1^0}{D_0}$ - безразмерный параметр, характеризующий «скорость» изменения коэффициента диффузии катионов с концентрацией. Как правило, $\beta \le 0$.

Отметим, что при β=0 зависимость $J^l(k)$ переходит в классическое соотношение, полученное Эйкеном [1].

Другие предельные ситуации определяются значением параметра k. Соответствующие формулы обобщают известные выражения для предельного тока разряжающихся катионов в случае бинарного электролита (k=1) и в случае избытка индифферентных ионов (k=0).

Литература:

1. Eucken A. // Z. Phys. Chem. 1907. V. 59. №1. P. 72-117.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЗОЛОТА И КОБАЛЬТА С АДСОРБИРОВАННЫМИ ТИОЛАМИ

Овчинникова С.Н., Медведев А.Ж.

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

В последние десятилетия большое внимание уделяется модификации поверхности металлов путем формирования наноразмерных высокоупорядоченных органических пленок за счет молекулярной самосборки (SAM - self-assembled monolayers). Так, высокая стабильность SAM на основе алкантиолов (АТ) на золоте привела к их использованию в наноразмерных устройствах и сенсорах в биохимии и нанотехнологиях [1]. Для расширения возможностей использования SAM необходимо изучать закономерности адсорбции АТ также на поверхности неблагородных металлов, например обладающих магнитными свойствами Fe, Co и Ni. Трудность работы с такими металлами заключается в образовании оксидов на их поверхности, которые препятствуют образованию SAM. Поэтому поиск условий и закономерностей формирования SAM алкантиолов на неокисленной поверхности неблагородных металлов является актуальной задачей.

В нашей работе при изучении адсорбции октантиола (ОТ) на золоте и кобальте использовали вольтамперометрию (ВА) на обновляемых путем среза тонкого слоя металла микроэлектродах [2] в поверхностно неактивных растворах перхлората натрия. Такой метод обновления дает возможность получения «свежей» поверхности металла без поверхностных оксидов и ее сохранения при контролировании электродного потенциала. Установлено, что в случае Au, метод ВА позволяет получить прямую информацию об области адсорбции (адсорбция при +0,3 В (н.к.э) - минимальная и усиливается при смещении потенциала в отрицательную сторону до -0,8 В) и восстановительной десорбции ОТ. Форма, величина тока десорбции и потенциал десорбции чувствительны к структуре и свойствам монослоя адсорбата. Для ОТ впервые зафиксирован двойной пик десорбции. С увеличением времени адсорбции ОТ происходит постепенный рост степени заполнения поверхности Au адсорбированными молекулами с образованием монослоя уже через 30 с. Получена новая информация о резком ускорении формирования SAM ОТ в спиртовом растворе, в котором ОТ хорошо растворим, и изменении формы десорбционного пика (один пик). При этом величина десорбционного сигнала не зависит от времени и потенциала накопления ОТ.

В отличие от Au, использование ВА при адсорбции ОТ на неокисленной поверхности Co не позволило зафиксировать десорбционный сигнал в области потенциалов до начала активного выделения водорода. О блокирующих свойствах адсорбированного слоя ОТ судили по скорости следующих реакций: восстановление кислорода, воды, H^+, растворение Co. Установлено, что адсорбция ОТ под катодной защитой сильно заторможена (Co -1000 с, Au - 30 с) и протекает как минимум в три этапа. Слой ОТ хорошо защищает поверхность Co от растворения и образования оксидов. На модифицированной поверхности Co/ОТ не происходит восстановления ионов водорода и кислорода, а потенциал начала восстановления воды смещается на ~200 мВ в отрицательную сторону.

Литература:
1. Galbiati M., Barraud C., Tatay S. Adv.Mater. 2012. 24.6429-6432.
2. Зелинский А.Г., Бек Р.Ю.// Электрохимия. 1985. Т.21. С.66.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ

***Охлобыстина А.В.**, Абдулаева В.Ф., Охлобыстин А.О., Берберова Н.Т.*

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
sanikohl@gmail.com

Перспективным направлением в электрохимии является использование в качестве фоновой среды ионных жидкостей. Ионные жидкости – это соли, состоящие из объемных органических катионов и неорганических и органических анионов, которые остаются в жидком агрегатном состоянии при температуре до 100 ^{0}C. Известно, что ионные жидкости являются хорошими проводниками, одной из важных характеристик которых является значение электрохимического «окна», характеризующего разность анодного и катодного потенциалов окислительно-восстановительных процессов ионных жидкостей. В работе исследованы 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат [1-Bu-3-MeIm]BF_4 и 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат [1-Bu-3-MeIm]PF_6, значения электрохимического «окна» которых составили 6 В и 6,5 В, соответственно. Так же было проведено сравнение свойств ионной жидкости на платиновом и стеклографитовом электродах. Установлено, что [1-Bu-3-MeIm]BF_4 и [1-Bu-3-MeIm]PF_6 в среде ионной жидкости на платиновом электроде начинают разряжаться раньше, чем на стеклографитовом электроде.

Для исследованных жидкостей были определены экстракционные свойства по отношению к меркаптанам. Степень экстракции C_4H_9SH в модельной смеси (C_4H_9SH+C_7H_{16}) составляет от 13% до 45% за один цикл экстракции.

Полученные результаты электрохимических и экстракционных исследований открывали перспективу создания теоретических основ для разработки технологии извлечения и переработки сернистых примесей с применением растворов ионных жидкостей. Так, проведен электролиз C_4H_9SH в среде [1-Bu-3-MeIm]BF_4 в присутствии медиатора окисления – тритолиламина. Для снижения вязкости реакционную смесь разбавляли двухкратным объемом CH_2Cl_2. В результате электролиза (Рис. 1) при потенциале медиатора (0,9 В) был получен продукт димеризации C_4H_9SH - дибутилдисульфид (1,4 В).

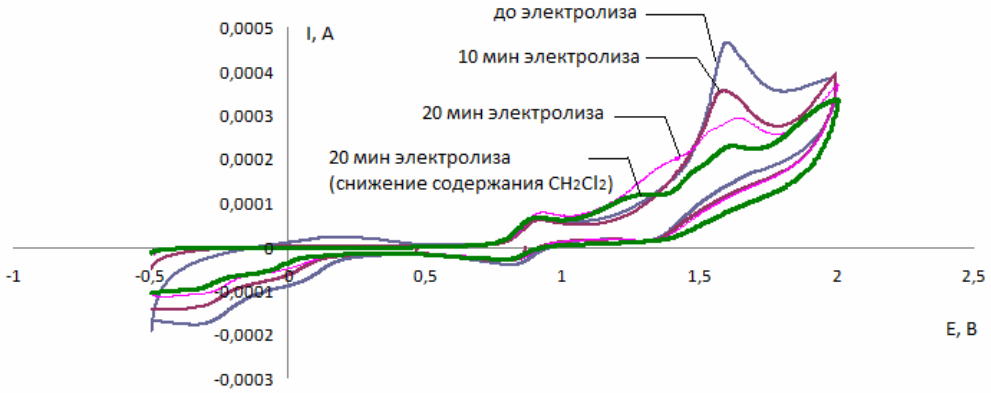


Рис. 1 Продукты электролиза C_4H_9SH в смеси [1-Bu-3-MeIm]BF_4 : CH_2Cl_2 в присутствии медиатора - тритолиламина.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№14-03-31930 мол_а).

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ РАСЧЕТ ДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА РАБОТЫ ТРАНСФОРМАТОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНЕЧНО-ЭЛЕМЕНТНОЙ МОДЕЛИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Пайков И.А.*, *Тихонов А.И.

Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина,
Иваново, Россия, ait@dsn.ru

При проектировании силовых трансформаторов в современных условиях используются уточненные модели динамических режимов на основе модели конечно-элементной магнитного поля. Такой расчет является весьма трудоемким и не может быть реализован в реальном времени. Предлагается модель расчета динамических режимов трансформатора, которая может быть реализована в реальном времени, аналогично расчетам на упрощенных цепных моделях. При этом точность расчета не уступает точности расчета полевых моделей.

Динамическая модель трансформатора, разработанная в ИГЭУ, представляет собой систему дифференциальных уравнений, которая имеет вид:

$$\frac{d\mathbf{i}}{dt} = \mathbf{L}^{-1}\mathbf{U}, \qquad (1)$$

где **i** – вектор токов; **L** – квадратная матрица индуктивностей; **U** – вектор правых частей. Элементы матрицы **L** рассчитываются на каждом шаге интегрирования:

$$L_{mk} = \frac{\partial \Psi_m(F_1, F_2, F_3)}{\partial F_k}, \qquad (2)$$

где $\Psi_m(F_1, F_2, F_3)$ – зависимость потокосцепления m-й обмотки от намагничивающие силы (НС) стержней трансформатора F_1, F_2 и F_3. Данная зависимость строится путем трехмерной сплайновой аппроксимации матриц потокосцеплений обмоток, полученных в ходе серии расчетов магнитного поля трансформатора методом конечных элементов с учетом особенностей его конструкции и нелинейности магнитных характеристик электротехнической стали при варьировании средней плотности тока в обмотках j_k в пределах от $-j_{max}$ до $+j_{max}$, где j_{max} – некоторая максимальная величина средней плотности тока. При этом принимаем, что первичная и вторичная обмотки, расположенные на k-м стержне, создают единую НС:

$$F_k = \frac{i_k W_k + i_{k+3} W_{k+3}}{S_k + S_{k+3}} \cdot (S_k + S_{k+3}) = j_k \cdot (S_k + S_{k+3}) \qquad (3)$$

где i_k, i_{k+3} – токи в первичной и вторичной обмотках k-го стержня; W_k, W_{k+3} – число витков первичной и вторичной обмоток k-го стержня; S_k, S_{k+3} – площади сечений первичной и вторичной обмоток k-го стержня.

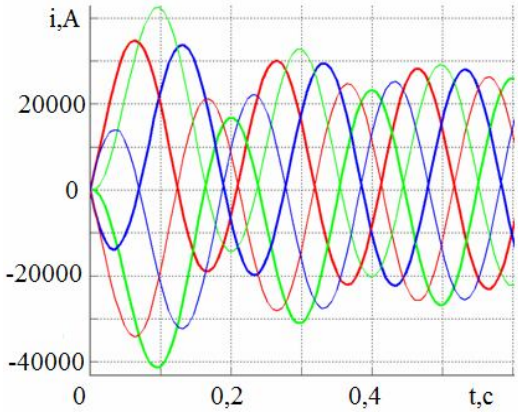


Рис. 1. Результаты расчета режима включения трансформатора на трехфазное короткое замыкания

На каждом шаге интегрирования системы уравнений (1) по (3) определяются НС стержней в данный момент времени, затем по (2) – частные производные потокосцеплений обмоток по НС стержней, то есть коэффициенты матрицы **L**.

Методика, приведенная выше, может быть модифицирована на любое количество токопроводящих контуров, что позволяет рассчитать режим виткового короткого замыкания. При этом короткозамкнутый виток является седьмым контуром трансформатора.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МОНОСИЛИЦИДА КОБАЛЬТА В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ФТОРИД НАТРИЯ

Пантелеева В.В.*, *Шеин А.Б.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
vikpant@mail.ru, ashein@psu.ru

Силициды переходных металлов имеют высокое химическое сопротивление в кислых бесфторидных средах вследствие образования на их поверхности барьерной пленки, преимущественно состоящей из SiO_2 [1]. Фтороводородная кислота растворяет диоксид кремния [2], поэтому можно ожидать, что введение в раствор фторидов будет оказывать сильное влияние на поляризационные, импедансные характеристики силицидов, на морфологию и состав их поверхности.

Предметом настоящего исследования является изучение концентрационного влияния фторида натрия на кинетику и механизм анодного окисления моносилицида кобальта в сернокислом электролите.

Анодные кривые CoSi-электрода в растворе 0,5 М H_2SO_4, содержащем (0,005 – 0,05) М NaF, характеризуются наличием двух максимумов тока. На первом участке активно-пассивного перехода пассивация силицида кобальта связана с окислением неметаллического компонента сплава, а при более высоких потенциалах пассивация происходит за счет окисления металла. Во всем исследованном диапазоне потенциалов плотность тока на CoSi с увеличением концентрации NaF в растворе повышается, при этом наибольший прирост плотности тока наблюдается при самой маленькой из используемых концентрации NaF – 0,005 М. Циклическая вольтамперограмма силицида кобальта в присутствии NaF характеризуется совпадением форм кривых прямого и обратного хода, что свидетельствует об удалении с поверхности CoSi-электрода в присутствии фтороводородной кислоты пассивирующих продуктов его анодного окисления. Для объяснения растворения пассивной пленки SiO_2 в присутствии NaF предложен механизм замещения фтороводородной кислотой поверхностных гидроксильных групп, входящих в состав ≡Si-OH.

Вид спектров импеданса силицида кобальта на различных участках поляризационных кривых указывает на протекание пассивационных процессов. Установлено, что пассивирующая пленка на поверхности CoSi имеет двухслойное строение: плотный внутренний слой и рыхлый, гидратированный внешний слой. Определяющую роль в пассивации силицида играет внутренний слой пленки.

Микроскопическое исследование показывает, что введение в раствор фторида натрия приводит к значительному растравливанию поверхности CoSi-электрода. Результаты измерения параметров микрошероховатости поверхности (среднее арифметическое отклонение от центральной линии R_a и среднее квадратичное отклонение *rms*) силицида полностью коррелируют с данными микроскопических исследований: для исходной поверхности электрода значения R_a/*rms* равны 26,9 (нм)/35,2 (нм), для поверхности CoSi после анодного травления – 738,9 (нм)/956,4 (нм).

Литература

1. Шеин А.Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь, Перм. гос. ун-т. 2009. 269 с.
2. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.1. М.: Мир. 1972. 824 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31016 мол_а.

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АНОДНОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Паркаева Ю.В., Фролов И.С., Кусманов С.А., Наумов А.Р.

Костромской государственный университет им. Н. А. Некрасова, Кострома, Россия
julia.parckaeva@yandex.ru

Рассматривается изменение состава водного электролита для анодной нитроцементации, содержащего хлорид аммония и карбамид, в процессе эксплуатации. Приводится оценка влияния изменения состава электролита на температуру обработки и структуру модифицированного слоя.

Нитроцементация малоуглеродистой стали проводилась нагревом детали-анода при 220 В до оптимальной температуры 850° С в водном растворе хлорида аммония (10 масс. %) и карбамида (15 масс. %). Структура поверхностного слоя в этом случае состояла из чередующихся диффузионных слоев: слоя поверхностных оксидов, наружного нитроцементованного и внутреннего диффузионного. Для изучения изменения состава электролита проводилась непрерывная нитроцементация образцов в течение 5 часов. Продолжительность обработки каждого образца составляла 10 мин.

В процессе нитроцементации установлена линейная динамика насыщения раствора ионами железа. Масса анода при этом снижалась равномерно со скоростью 0,024±0,001 г/(см^2·мин). Помимо насыщения раствора ионами железа и продуктами окисления и гидролиза установлено увеличение концентрации аммиака и ионов аммония от 1,87 до 2,48 моль/л, что связано с разложением карбамида в приграничной области электролита с парогазовой оболочкой (ПГО):

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

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

Протекание реакций (1) и (2) подтверждается обнаружением изоцианат-ионов в пробах электролита.

Процесс разложения карбамида протекает интенсивно – от 2,50 до 0,53 моль/л. Есть основания считать, что накопление продукта разложения карбамида (аммиака) в электролите идет быстрее, чем его испарение в ПГО. В данном случае достигается предельное давление паров аммиака в оболочке. Следствием накопления в растворе аммиака становится буферизация раствора электролита в процессе эксплуатации электролита, что проявляется в увеличении значения pH с 5,5 до 7,2 в первые 50 минут, и до 7,7 в последующие 250 минут.

Изменение состава электролита оказало влияние на характеристики анодной нитроцементации. Установлено, что в процессе выработки электролита температура нагрева при фиксированном напряжении увеличивается почти на 40°С. Известно, что температура нагрева может повышаться при неизменном напряжении и утонении ПГО. Причиной этого является снижение сопротивления оболочки и соответствующий рост силы тока, что и зафиксировано экспериментально. Возможной причиной уменьшения толщины ПГО может оказаться повышение поверхностного натяжения электролита на границе с оболочкой вследствие изменения его химического состава.

Металлографический анализ обнаружил снижение толщины наружного нитроцементованного слоя и повышение толщины внутреннего диффузионного слоя при эксплуатации электролита. Такое изменение толщин диффузионных слоев является следствием повышения температуры нагрева при постоянной скорости анодного растворения. В этом случае интенсивность диффузии азота будет уменьшаться, а углерода – увеличиваться. Характер распределения микротвердости в изученных пределах эксплуатации электролита сохраняется.

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ *бис(*ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИД - АНИОНОМ

Пименова А.М.*, *Гришина Е.П.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
pam@isc-ras.ru

Важным параметром любого электролита является его электропроводность и характер ее изменения в широком интервале температур. В последние годы особое внимание уделяется изучению ионных жидкостей (ИЖ), так как они являются перспективными электролитами для проведения различных электрохимических процессов. Среди ИЖ достаточно популярными являются ИЖ с *бис*(трифторметилсульфонил)имид- анионом. Длина цепи алкильного заместителя может существенно влиять на физико-химические свойства ИЖ.

В данной работе представлены результаты изучения температурного поведения удельной электропроводности ИЖ с *бис(*трифторметилсульфонил)имид-анионом и катионами:

1-бутил-3-метилимидазолий ([BMIm][$N(Tf)_2$], Мерк, с.о.в.≥99%, C_{H2O}=0.037 масс.%);

1-этил-3-метилимидазолий ([EtMIm][$N(Tf)_2$], ABCR, с.о.в. ≥98%, C_{H2O}=0.022 масс.%);

1-пропил-3-метилимидазолий ([PrMIm][$N(Tf)_2$], Aldrich, с.о.в.≥98%, C_{H2O}=0.202 масс.%);

1-метил-3-октиламмоний ([MOctAm][$N(Tf)_2$], ABCR, с.о.в. ≥99%, C_{H2O}=0.062 масс.%);

1-бутил-1-метилпирролидиний ([BMPyr][$N(Tf)_2$], Fluka, с.о.в.≥98%, C_{H2O}=0.126 масс.%).

Содержание примеси воды определяли по методу К. Фишера.

Ионные жидкости с исследуемым анионом являются гидрофобными, но и они способны поглощать атмосферную влагу. На основании кривых насыщения нами установлено, что равновесное содержание воды в ИЖ достигается уже в первые сутки (температура окружающей среды 22±1°C, относительная влажность воздуха 60 %) и составляет 0.349 масс.% для [BMIm][$N(Tf)_2$], 0.394 масс.% для [EtMIm][$N(Tf)_2$], 0.347 масс.% для [PrMIm][$N(Tf)_2$], 0.138 масс.% для [BMPyr][$N(Tf)_2$], 0.132 масс.% для [MOctAm][$N(Tf)_2$].

Кондуктометрические исследования проводили при помощи измерителя иммитанса Е7-20 в термостатируемой ячейке с гладкими платиновыми электродами в диапазоне температур 15-85°C, точность поддержания температуры ±0.1°C.

Установлено, что величина удельной электропроводности к уменьшается в ряду: [EtMIm][$N(Tf)_2$] > [PrMIm][$N(Tf)_2$] > [BMIm][$N(Tf)_2$] > [BMPyr][$N(Tf)_2$] > [MOctAm][$N(Tf)_2$]. В области положительных температур поведение удельной электропроводности подчиняется уравнению Аррениуса (зависимость 1/T-lgк линейна, коэффициент корреляции 0.99). Рассчитанные значения эффективной энергии активации удельной электропроводности ($E_к$) имеют характерные для ИЖ высокие значения 19.6-39.5 кДж/моль, возрастая в соответствии с представленной выше последовательностью.

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

THERMODYNAMIC METHOD FOR CALCULATING POTENTIAL - PH DIAGRAMS IN THE SYSTEM Cr – SURFACE WATERS

Povar I.G., Spinu O.O.

Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, Republic of Moldova,
ipovar@yahoo.ca

In this paper an original method for calculating the potential - *pH* (Pourbaix) diagrams, based on rigorous thermodynamic analysis of chemical equilibria in the system *Cr* – surface waters, has been applied. Initially, on the basis of the thermodynamic data, the area of thermodynamic stability of chemical species as a function of *pH* for each degree of oxidation is determined. Next, based on the $\Delta G_r = f(n)$ diagrams calculated for several values of *pH*, a narrow ΔpH value is determined, in which the dismutation of appropriate form takes place. Based on thermodynamic analysis, the exact pH_D value of the beginning of disproportionation (or comproportionation) is found. After that, the diagrams of heterogeneous chemical equilibria, developed by us earlier, as a function of *pH* and the total concentration of metal ion in solution, are built. Then, it is derived a system of electrochemical equations of electrode reactions between chemical species in different degrees of oxidation, the predominance areas of which are overlapped. Finally, the dependence ΔG_r or *E* on *pH* is calculated for different redox pairs.

The forms of occurrence of chromium are determined by the major chemical reactions in the soil and aquatic environments, such as hydrolysis, oxidation, reduction, and precipitation. Depending on *pH* and *pE*, the total concentration of inorganic ions and organic ligands, the *Cr* compounds may undergo various transformations to produce a whole range of chemical forms in soil and water. Mainly, these are soluble ionic species, complexes with inorganic ligands such as hydroxide, sulfate, and chloride, and chelates with organic ligands such as humic and fulvic acids. Poorly soluble compounds in the form of solids may occur together with the soluble forms adsorbed on the surface of suspended particulate or colloidal matter. The potential—*pH* diagrams of the *Cr-H_2O* system in the surface waters have been constructed at temperatures of 273, 298 and 323 K. According to our thermodynamic calculations, inorganic *Cr(III)* may exist in aqueous solution as hydroxo species, including Cr^{3+}, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3$, $Cr(OH)_4^-$, $Cr_2(OH)_4^{2-}$ and $Cr_3(OH)_5^{4+}$, along with a mixed ligand complexes, such as $Cr(OH)Cl^+$ and $Cr(SO_4)^+$, especially in the presence of high concentrations of Cl^- and SO_4^{2-}, respectively. Free aqua cations, hydroxo anions, polynuclear cationic species, and chloro and sulfato complexes were ignored because their contribution under typical *pH* conditions in surface waters is insignificant. At 298 K the $Cr(OH)_2^+$ species predominates at *pH* 5, whereas $Cr(OH)_3$ prevails at *pH* 8. *Cr(VI)* may be present in aqueous solutions mainly as chromate, dichromate, hydrogen chromate, chromic acid, and hydrogen dichromate. The last two species can exist only in strongly acidic solutions. In typical surface waters when concentration of chromium is less than 5 μg L^{-1}, only $HCrO_4^-$ and CrO_4^{2-} can be found. The chromate ion is predominant at *pH*>7, whereas hydrogen chromate is predominant at *pH*<6. The Cr/Cr^{2+} equilibrium is not much affected within the temperature range of 298−323 K. The ions Cr^{2+} and Cr^{3+} are stable at lower temperatures in acidic solutions. The stability regions for the $Cr(OH)_4^-$ and CrO_4^{2-} ions increase as *pH* grows. There is a considerable increase in the stability of $Cr(OH)_{3(S)}$ in low *pH* value area. However, in high *pH* value region, its stability decreases. The calculated potential—*pH* diagrams within our approach agree well with the previously reported experimental data.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАФТОРСТАННАТА СВИНЦА

***Подгорбунский А.Б.**, Опра Д.П., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В.*

[1]Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
pab@ich.dvo.ru

В настоящее время значительный интерес исследователей в области повышения энергоэффективности привлекает поиск новых функциональных материалов, используемых при разработке альтернативных источников энергии и с целью повышения эффективности существующих традиционных электрохимических устройств, преобразующих и сохраняющих энергию. Одним из перспективных направлений в данной области является использование суперионных анионпроводящих материалов, что связано с разработкой топливных элементов. Однако кислородпроводящие твердые электролиты обладают высокой проводимостью лишь при температуре выше 500–600 ºС, что является основным лимитирующем фактором на пути удешевления и широкого внедрения топливных элементов [1]. На этом фоне активно ведутся исследования фторидных анионных проводников: соединений на основе дифторидов свинца(II), олова(II), фтороантимонатов, трифторида висмута [1–3]. Благодаря присутствию катионов с высокой поляризующей способностью, элементов с неподеленной электронной парой (Sn^{2+}, Sb^{3+}), с высокой электроотрицательностью (F^{-}) возможно получение соединений с большой подвижностью анионов фтора, отличных по своей структуре [2–4]. Электрофизические характеристики указанных соединений позволяют говорить о перспективности их применения в качестве компонентов катода для химических источников тока различного типа, в составе твердотельного источника тока, а также химических сенсоров, реагирующих на изменение содержания элементов F, O в атмосфере [1, 4–5].

Среди фторидных соединений тетрафторстаннат свинца(II) обладает наибольшей электропроводностью. Проводимость $PbSnF_4$ достигает значения $3 \cdot 10^{-3}$ См/см уже при комнатной температуре. В настоящей работе были получены фторпроводящие твердые электролиты в системах $PbSnF_4$–Al_2O_3, $PbSnF_4$–MO (M = Sn, Pb), проведен термический и рентгенофазовый анализ с целью определения физико-химических свойств и фазового состава полученных образцов. С помощью метода импедансной спектроскопии в полученных твердых электролитах определен характер зависимости проводимости от температуры и концентрации внедряемого компонента, в т.ч. наноразмерного оксида алюминия. Предполагается, что внедрение оксидов в состав $PbSnF_4$ может привести к увеличению энергоемкости химического источника тока при использовании указанных систем в качестве катода.

Литература:

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела Т. 2. СПб. 2010. 1000 С.
2. Podgorbunsky A.B., Sinebrukhov S.L., Gnedenkov S.V. // SSP. 2014. Vol. 213. pp. 200-203.
3. Patro L.N., Hariharan K. // Solid State Ionics. 2013. Vol. 239. P. 41–49.
4. Podgorbunsky A.B., Sinebrukhov S.L., Gnedenkov S.V. // Phys. Procedia. 2012. Vol. 23. P. 94–97.
5. Reddy M.A., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. P. 17059–17062.

Работа выполнена при поддержке гранта президиума ДВО РАН № 14-III-B-04-017 и гранта РФФИ № 14-03-31945\14.

LIGNIN AS CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM BATTERY

Opra D.P.[1,]*, Gnedenkov S.V.[1], Kedrinskii I.A.[2], Sinebryukhov S.L.[1], Tsvetnikov A.K.[1], Podgorbunsky A.B.[1], Sergienko V.I.[1]

[1]Institute of Chemistry of FEB RAS, Vladivostok, Russia
[2]Siberian State Technological University, Krasnoyarsk, Russia
*ayacks@mail.ru

At present electrochemical energy sources have long been used as power supply for a large scale of applications. However conventional commercial lithium systems with inorganic electrode materials are characterized by significant limitations of the component base, due to natural resources exhaustibility and no renewability. Today the real start of operation on a large scale of electrochemical energy sources is limited by both the performance, and resource base. In addition the environmental safety of conventional batteries is low due to the significant emissions of carbon dioxide (70-100 kg per kWh of energy). So the energy efficiency of conventional energy sources is poor. In this point of view, the fundamental challenge of the 21st century for mankind is the transfer to the new non-toxic environmentally friendly electrode materials for high performance batteries. Today the attempts of many researchers and scientists are concentrated on searching of electroactive organic mono-and polymers synthesized from renewable natural resources through environmentally friendly methods (green chemistry concepts). Synthesis of organic electrode materials is characterized by minimal emissions of CO_2. Theoretical characteristics of electrochemical systems based on organic compounds at times exceed the parameters of the conventional systems. At the same time a number of problems of organic electrode materials are not solved, for example the repeatability of the synthesis, the high yield of the product and its cost.

In this work new environmental friendly organic electrode material for lithium batteries was developed. It was found that utilization of lignin (renewable nature material) make possible the designing of high performance, reliable, low cost, and safety batteries. The open circuit potential of the lithium/lignin battery equal to 3,4 V, the specific capacity after the deep discharge at current densities of 45 and 100 mA/cm^2 achieves up to 600 and 550 mA·h/g, respectively. Lithium/lignin battery discharge progresses mainly in the range from 2 to 0.7 V. The obtained results, in combination with an extremely low cost of the lignin (about 25 $ per 1 ton), enables one to make the conclusion about the high efficiency of lithium/lignin batteries application in power supply for various low-rate devices along with conventional Zn/MnO_2 systems, whose practical discharge capacity ranges from 35 to 130 mAh·g^{-1} (the values are calculated per cathode weight unit). It is should be mention also that the 1.5 V lithium systems with a higher capacity and power, for instance, Li/CuO (discharge capacity is up to 670 mAh·g^{-1} at current densities close to units of mA cm^{-2}), are characterized by a substantially higher cost (the CuO price is about 7-18 $ per 1 kg). Moreover, the lithium/lignin systems can compete with 3 V lithium batteries Li/I_2 at the respective rates (1-2 μA cm^{-2}) until the cut-off-voltage of 2 V.

РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ХРОМОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РАВНОМЕРНОСТЬ ХРОМОВОГО ОСАДКА

Петроченкова И.В., Помогаев В.М.

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия, inchik.1981@mail.ru

Существующие методы исследования равномерности, позволяющие оценивать равномерность покрытий, базируются на стандартных значениях рассеивающей способности (РС) и только в области их положительных значений. Отсутствие методики оценки равномерности в области отрицательных значений РС затрудняет направленный выбор электролитов хромирования и режимов электролиза для получения хромовых покрытий с заданными свойствами.

Целью настоящей работы является анализ связи между равномерностью покрытий и рассеивающей способностью электролитов как в области положительных, так и в области отрицательных значений рассеивающей способности и разработка метода оценки равномерности хромовых покрытий.

Были проведены расчеты, позволяющие найти связь равномерности распределения металла и рассеивающей способности электролитов хромирования в области отрицательных значений РС по металлу. Рассчитанные значения рассеивающей способности по металлу и распределения металла наносили на номограмму, которая отражает связь равномерности распределения тока и металла и рассеивающей способности электролитов по току и металлу во всем диапазоне рассеивающей способности электролитов. Полученная номограмма была рассчитана для щелевой ячейке Молера, но может быть использована и для ячеек, имеющих определяющие геометрические параметры близкие к стандартной.

Были проведены исследования о возможности прогнозирования равномерности распределения металла на реальных изделиях. Результаты измерения равномерности распределения металла и сопоставление их со значениями рассеивающей способности по металлу разбавленного (CrO_3 - 150 г/л; H_2SO_4 – 1,5 г/л) и универсального (CrO_3 - 250 г/л; H_2SO_4 – 2,5 г/л) электролитов показали, что рассчитанные и полученные на реальных деталях кривые имеют аналогичный характер и могут быть использованы для прогнозирования равномерности распределения хромового покрытия.

Для проверки правильности сделанных выводов были произвольно выбраны несколько точек на изделиях и произведен расчет и измерение распределения металла. Расчет проводили следующим образом. Экспериментально на изделиях было получено распределение металла в виде отношений $\delta_п/\delta_{ср}$ из хромовых электролитов при не менее чем двух значениях рассеивающей способности по металлу, измерена соответствующая рассеивающая способность по металлу соответственно $РСм_1$ и $РСм_2$. В узком диапазоне рассеивающей способности (до 20-30%) можно принять с достаточной точностью, что зависимость распределения металла или тока от рассеивающей способности имеет линейный характер и описывается уравнением вида $b=a_1+a_2 \cdot РС$. Измерения проведенные на нескольких деталях показали, что погрешность оценки равномерности не превышает 10%. Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о монотонной зависимости равномерности распределения металла от рассеивающей способности по металлу в области как положительных, так и отрицательных значений РС. Кроме того имеется возможность с достаточной точностью прогнозировать равномерность покрытия в широком диапазоне РС. Это позволяет находить электролит, имеющий значение РС по металлу, необходимое для обеспечения требуемого значения равномерности и, наоборот, зная рассеивающую способность электролита хромирования прогнозировать равномерность распределения покрытия.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ ЭТАПОВ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЯ ВИСМУТА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА (111)

Рогожников Н.А.

Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия
rogna@mail.ru

Изучение начальной стадии формирования чужеродных металлических слоев, наносимых на металлическую подложку, было выполнено посредством квантово-химического моделирования взаимодействия атомов Bi с кластером из 18 атомов Au, плоская часть которого из 12 атомов 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 металлов описывались с использованием базисного набора LANL2DZ и соответствующего псевдопотенциала [4].

Исследование взаимодействия единичного атома висмута с поверхностью золота при локализации Bi в точках поверхности hollow (fcc), hollow (hcp), bridge и on-top показало, что энергия адсорбции зависела от места их локализации на поверхности золота, уменьшаясь для этих мест в последовательности: -152, -142, -128 и -55 кДж/моль. Зависимость энергии адсорбции ΔG_{ads} от координационного числа атома Bi n_{Bi} аппроксимировалась примерным соотношением $\Delta G_{ads} \approx -55 \cdot n_{Bi}$. Эффективный атомный заряд висмута Q_{Bi} уменьшался при этом от 0.78 до 0.63, укладываясь также в примерно линейную зависимость $Q_{Bi} \approx 0.564 + 0.075 \cdot n_{Bi}$. Молекулярно-орбитальный анализ показал, что основную роль в связывании атома Bi с золотом играют p-орбитали таллия. Со стороны золота участвуют s-, p- и d-орбитали с некоторым преобладанием p-орбиталей.

Энергия присоединения одного атома Bi к кластеру Au_{18}-Bi_m при вариации m от 1 до 3 изменялась в последовательности: -182, -208, -148 кДж/моль. Эффективный средний атомный заряд висмута при этом понижался в ряду: 0.47, 0.31, 0.29. Два атома Bi образовывали на поверхности димер с длиной связи 294 нм, большей, чем в свободном димере Bi-Bi (264 нм), но близком к межатомному расстоянию Au-Au в золоте. Три атома Bi образовывали почти равносторонний треугольник со средней длиной связи 300 нм, чуть большей, чем в свободном триммере висмута. Четыре адсорбированных атома образовывали плоский правильный треугольный тетрамер с расстоянием между центром и вершинами 335 нм.

Литература:

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.

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ХВГ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ИМПУЛЬСАМИ МИКРОСЕКУНДОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

***Сабитов Т.Т.*[1], *Идрисов Т.Р.*[2], *Зайцев А.Н.*[1]**

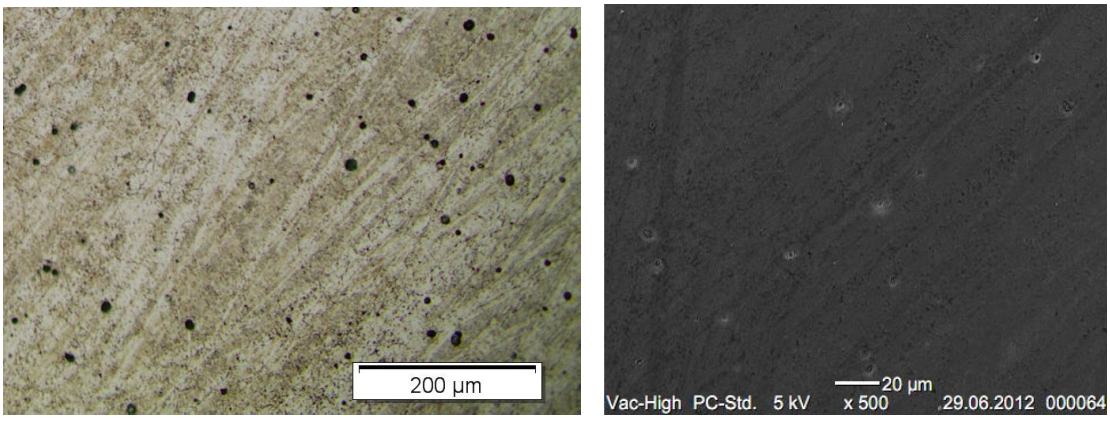
[1]Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия
[2]ООО «ЕСМ», Уфа, Россия

Использование импульсов микросекундного диапазона длительностей – одно из направлений повышения качества поверхности деталей изготавливаемых методом электрохимической обработки (ЭХО).

Рассмотрен случай ЭХО детали из стали ХВГ. Эксперименты проводились на электрохимическом копировально-прошивочном станке ЕТ500 с осцилляцией электрода-инструмента в нитратном электролите. Контроль качества поверхности проводились методами профилометрии, электронной микроскопии.

Производилась обработка торцевой поверхности формообразующей полости образца для формирования таблеток. Для этого использовали электрод-инструмент (ЭИ) из материала Л63.

Показано, что при снижении и длительности импульсов и увеличения плотности тока шероховатость поверхности снижается. При этом удается избавиться от такого дефекта как «струйность». При использовании групп микросекундных импульсов биполярного тока шероховатость снижается до Ra 0,02 мкм.



а **б**

Рис. 1. Вид поверхности образца после ЭХО: а) оптический микроскоп, б) электронный микроскоп.

Наименьшая шероховатость (Ra=0,020) достигается при использовании импульсов тока микросекундной длительности с включением дополнительных импульсов обратной полярности.

На поверхности образцов образуются микроуглубления (глубина 2…5 мкм), которые носят питтинговый характер (рис. 1). Данный дефект предположительно связан с качеством материала заготовки, так как количество и геометрические размеры практически не зависят от режима обработки.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ РЕНИЯ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Салахова Э.А., Калантарова П.Э., Ибрагимова К.Ф.

Институт химических проблем НАН, Баку, Азербайджан,
elza_salahova@mail.ru

Полупроводниковые покрытия, содержащие халькогениды, применяются в многочисленных оптоэлектронных устройствах от солнечных батарей до ксерографических систем. В зависимости от их химического состава и стехнометрии, эти материалы демонстрируют интересные оптоэлектронные свойства включая фотопроводимость, а также особенности полупроводников как n^-, так и p-типа.

Процессы совместного электроосаждени двух, трех и более металов из водных растворов с целью получения соединений заданного состава представляют большой интерес для полупроводниковой техники.

Для получения тонких полупроводниковых покрытий сплава рений – селен- медь из сульфатного электролита и для нахождения условия для совместного осаждения было изучено влияние различных факторов: плотности тока, суммарной концентрации компонентов, температуры, кислотности растворов и др. Как и следовало ожидать большое влияние на состав и качество сплавов Re–Se-Cu оказывает температура.

Установлено, что, с повышением температуры содержание рения в сплаве увеличивается. С повышением температуры увеличивается величина предельного тока, что вероятно связано с диффузионными изменениями в прикатодном слое. Качественные осадки в виде тонких пленок получаются при температуре 75–80^{0}C, а при температуре 25–45^{0}C на катоде получается сплав Re-Se-Cu с избытком аморфного селена. А при температуре выше 80^{0}C качество осадков ухудшается. Поэтому все опыты проводили при температуре 75–80^{0}C.

Суммарная концентрация компонентов также влияет на состав и качество сплавов. С увеличением суммарной концентрации компонентов содержание рения в сплаве увеличивается. Влияние плотности тока на состав и качество осадка изучалось при температуре 75^{0}C на платиновом и медном катоде. Установлено, с увеличением плотности тока, содержание рения в сплаве увеличивается от 25 до 80%. На платиновом катоде компактные, блестящие осадки покрытия рений-селен-медь толщиной до 15 мкм получаются при плотности тока 5,0 мА/см^2.

Увеличение плотности тока выше 10 мА/см^2 приводит к ухудшению качества осадков. Возможно, с повышением плотности тока на катоде образуется элементарный селен, который ухудшает качество сплава. Цвет и качество осадков также с изменением содержания рения в сплаве изменяется от темно-серого до черного. Увеличение содержания рения в сплаве можно объяснить тем, что с повышением плотности тока восстановление рения ускоряется по сравнению восстановлением селена.

Было изучено влияние кислотности электролита на состав и качество сплавов Re-Se-Cu. Так как, осаждение сплава Re–Se-Cu производится из кислого электролита, то влияние концентрации кислоты на состав и качество сплавов имеет свое значение.

Изучено влияние различных твердых электродов на процесс электроосаждения сплава из сульфатного электролита. Как показали результаты наших исследований, при катодной поляризации на платиновом электроде селенит-ион восстанавливается до элементарного селена. При использовании медного электрода происходит химическое взаимодействие селенит-иона с материалом электрода с образованием в качестве промежуточных продуктов-селенидов металлов, которые при наложении катодного потенциала разлагаются. Таким образом, для электроосаждения сплава из сульфатного электролита самым прочным электродом считается платиновый.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА NI-P ИЗ СУЛЬФАТНО-ГЛИЦИНАТНО-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Салихянова А.В., Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е.

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

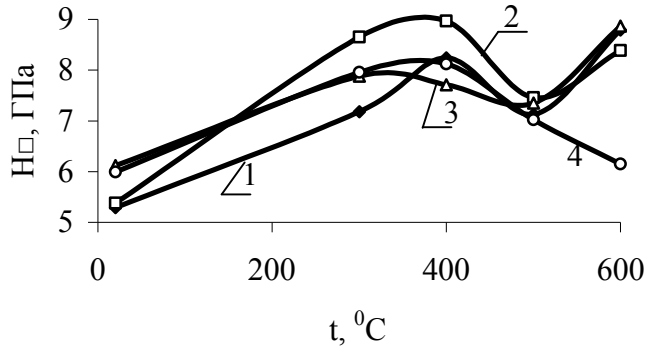
Термическая обработка осадков сплава Ni-P приводит к качественным изменениям их свойств, вызывает изменение фазового состава, влияя на его микроструктуру, улучшая физико-механические свойства. Отжиг покрытий приводит к выделению фосфидов никеля, преимущественно фазы Ni_3P. Варьируя температурно-временными параметрами отжига можно в широком диапазоне изменять структуру, и тем самым, регулировать физико-механические свойства.

Отжиг образцов с покрытием сплавом никель-фосфор проводили при различных температурах термообработки: 300, 400, 500, 600^0 С. Образцы загружали в печь при комнатной температуре и устанавливали шаг нагрева 5^0 С/мин, после термообработки печь остывала до комнатной температуры, только потом вынимали образцы. Измерения микротвердости проводили до и после термообработки. Осаждали сплав из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита на сталь марки Ст08кпОМ.

Значения микротвердости образцов сплава Ni-P после термообработки при 300, 400, 500^0С в воздушной атмосфере проходят через максимум, соответствующий катодной плотности тока электроосаждения i_k= 5 А/дм^2 (w_P 2,6 масс. %), а при 600^0 С проходят через максимум, соответствующий катодной плотности тока электроосаждения i_k= 7 А/дм^2 (w_P 2,1 масс. %). С увеличением температуры термообработки в воздушной атмосфере микротвердость сплава проходит через максимум при t термообоработки 400º С, что согласуется с литературными данными.

Также было проведено влияние способа погружения образцов в печь. Для сравнения образцы погружали в уже разогретую до 400° С печь, а через час сразу извлекали из печи. Показано, что при плавном нагреве образцов микротвердость покрытий Ni-P, осажденных при i_k 2 и 5 А/дм^2 возрастает на 0,5-0,8ГПа, а для более высоких плотностей тока, наоборот уменьшается.

Исследования элементного состава покрытий проводили методом РФЛА на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV в ЦКП РХТУ им. Менделеева. Показано, что на поверхности образца фосфор содержится в значительно большем количестве (w_P 13-17 масс. %), чем в общем объеме покрытия, то есть распределение фосфора по толщине неравномерно. Не наблюдается общей закономерности понижения содержания фосфора на поверхности образцов с повышением катодной плотности тока.



Зависимость микротвердости покрытия сплавом Ni-P на стали от температуры отжига в воздушной атмосфере в течение 1ч при скорости нагрева 5^0 С. Плотность тока электроосаждения сплава, А/дм^2: кр.1 – 2; кр.2 – 5; кр.3 – 7; кр.4 – 10

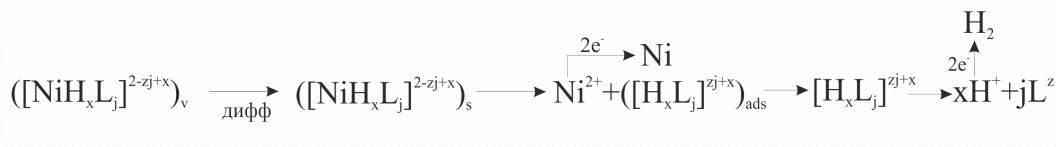
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

***Сапронова Л.В.*, Соцкая Н.В., Кравцова Ю.Г.**

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
lynatikk@gmail.com

Целью работы являлось исследование закономерностей электроосаждения никеля из комплексных электролитов, содержащих $NiCl_2$ и одну из органических кислот (глицин (HGly), янтарную (H_2Succ) и аспарагиновую кислоты (H_2Asp)). Выбранные органические кислоты отличаются длиной углеродной цепи, а так же природой и количеством функциональных групп, что значительно влияет на состав и прочность образуемых ими комплексов с ионами никеля.

В результате анализа диагностических критериев метода линейной вольтамперометрии предложен возможный механизм процесса восстановления ионов никеля из растворов с исследуемыми органическими кислотами, согласно которому процесс является необратимым и протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме с преобладающим контролем стадии переноса заряда. Он осложнен стадиями адсорбции, предшествующей химической реакции с участием всех комплексов, присутствующих в растворе. В целом, схема процесса может быть представлена следующим образом:



где x = 0..1; j = 0 .. 3; z = -1..-2 в зависимости от органической кислоты и ее концентрации в электролите никелирования. Параллельно с процессом электроосаждения никеля протекает реакция выделения водорода. Вклад выделения водорода в скорость процесса электроосаждения наиболее сильно проявляется в растворах с аспарагиновой и янтарной кислотами и составляет от 10 до 70 % в зависимости от концентрации органических кислот в растворе, плотности катодного тока, величины потенциала, скорости развертки и т.д. Согласно термодинамическому анализу ионных равновесий в исследуемых системах, выделение водорода может осуществляться из протонированных форм органических кислот ($HSucc^-$, $HAsp^-$), а так же из комплексов состава $[NiHSucc]^+$ для сукцинатного электролита. Кроме того для последнего характерно некоторое критическое значение плотности тока, при превышении которого выход металла по току резко падает (до 10 % и ниже), а затем меняется довольно слабо (Рис. 1). Это может быть связано с низкой прочностью комплексов, присутствующих в растворе.

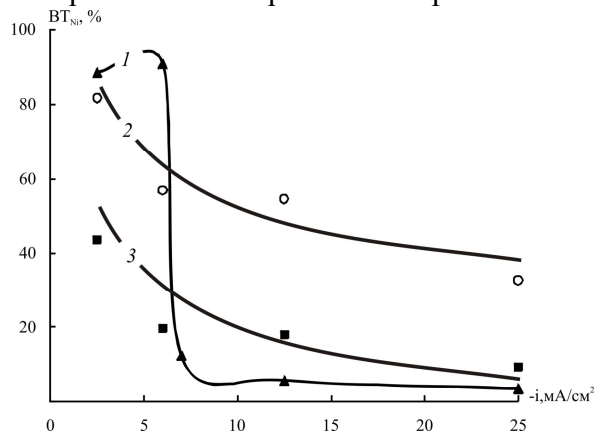


Рис. 1. Зависимости выходов никеля по току от плотности катодного тока при гальваностатическом режиме осаждения для электролитов никелирования с: *1)* HGly (○); *2)* H_2Asp (■); *3)* H_2Succ (▲).

Исследование выполнено при поддержке Министерства Образования и Науки РФ (проект 675).

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Cu – Al_2O_3

***Сахненко Н.Д.*, Ведь М.В., Овчаренко О.А.**

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт",
Харьков, Украина
neshly@mail.ru

Одной из тенденций современных технологий является широкое использование материалов с улучшенными функциональными свойствами, позволяющими обеспечить заданные характеристики широкого спектра изделий во многих отраслях промышленности. По мере развития гальванотехники все большее распространение получают композиционные покрытия, структура которых характеризуется включением наноразмерных частиц другой природы. Создание таких гетерогенных систем позволяет в значительной степени повысить физико-механические свойства в сравнении с их монометаллическими аналогами.

В связи с тем, что медь является важным элементом многих технических систем, представляло интерес получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) с матрицей на основе меди, армированных наноразмерным оксидом алюминия. Для установления физико-механических свойств были получены фольги Cu – Al_2O_3.

Электролитическое формирование фольг на основе меди, армированных наноразмерным оксидом алюминия, проводили на подложки из полированной нержавеющей стали Х18Н10Т (AISI 304), а КЭП аналогичного состава осаждали на сталь марки 20. Электросинтез проводили из пирофосфатных электролитов меднения состава, г/дм^3: пирофосфат калия 330 – 380, сульфат меди 70 – 90, цитрат натрия 15 – 25 с варьируемым содержанием дисперсной фазы.

Композиционные покрытия формировали при плотности тока 2 – 3 А/дм^2, температуре 20 – 25 °С в течении 40 – 60 мин. Получение фольг Cu – Al_2O_3 необходимой толщины – 20 – 50 мкм проводили в аналогичном режиме на протяжении 60 – 120 мин. Для армирования фольг и покрытий к базовому электролиту добавляли 0,2 – 0,8 объема золя оксида алюминия, содержащего 4,0 – 4,6 г/дм^3 дисперсной фазы, варьируя, таким образом, содержание Al_2O_3 в растворе электролита от 1,0 до 2,5 г/дм^3. Диспергирование оксида алюминия проводили путем химического растворения высокотемпературной формы γ-Al_2O_3 в водном растворе гидроксида натрия при pH $\geq$ 13 с последующим декантированием коллоидного раствора.

Физико-механические испытания образцов проводилось при комнатной температуре на машине для механических испытаний TIRAtest-2300. Скорость скканирования при этом составляла 0,36 мм / мин. Определялись следующие характеристики – микротвердость, предел текучести, предел прочности.

Результаты испытаний полученных КЭП и фольг показали, что при увеличении содержания наноструктурного оксида алюминия в электролите значение микротвердости, предела текучести и прочности увеличиваются при незначительном снижении пластичности. Включение частиц Al_2O_3 в матрицу основного металла приводит к увеличению удельной площади поверхности кристаллитов при одновременном уменьшении средних размеров зерен, которые выполняют роль надежных препятствий движению дислокаций.

Установлено, что введение незначительного количества дисперсной фазы в состав электролита приводит к существенному увеличению прочностных характеристик электролитических покрытий и фольг, но при этом структура кристаллической решетки меди остается неизменной.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ТИОПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОАЛКАНОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО СЕРОВОДОРОДА

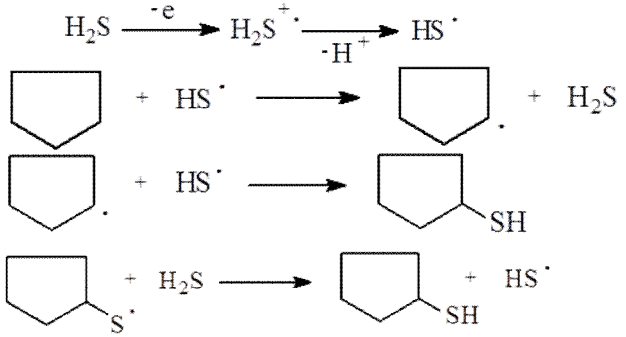
Седики Д.Б., ***Швецова А.В., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.***

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
d_hansen@bk.ru

Среди новых подходов к химии углеводородов, успешно развиваемых в последние два десятилетия, следует назвать редокс-активацию различных «малых» неорганических молекул, позволяющую осуществлять функционализацию достаточно инертных органических соединений. Известны исследования [1,2], посвященные изучению активации молекул SO_2, SO_4 ,NO_2, NO, NH_3, O_2 и др. в реакциях с алканами, алкенами, ароматическими углеводородами в относительно мягких условиях.

Работа [3] посвящена низкотемпературной функционализации циклоалканов под действием комплексов ацилгалогенидов с галогенидами алюминия, которые обладают «суперкислотными» свойствами и могут способствовать расщеплению связи С-С. В определённых условиях процессы фрагментации циклических субстратов возможно подавить и провести их селективное одностадийное ацетилирование.

В рамках настоящих исследований проведены реакции незамещённых циклоалканов C_5, C_7-C_8 (□2,2В) с H_2S без использования металлокомплексов. Предлагаемый в работе способ тиолирования циклоалканов основан на активации H_2S (1,7В) на платиновом аноде в CH_2Cl_2. В условиях электролиза смеси (H_2S + циклоалкан) происходит расщепление связи С-Н в молекуле субстрата аналогично исследуемым ранее реакциям ароматическими углеводородами [4]. Реакции тиолирования циклопентана, циклогептана и циклооктана, протекают по цепному механизму S_R с образованием соответствующих циклоалкантиолов:



На первой стадии взаимодействия H_2S с циклоалканами C_5, C_7-C_8 происходит электрохимическое одноэлектронное окисление сероводорода, что подтверждали по продуктам фрагментации его катион-радикала (протон и тиильный радикал) и путём расчёта числа переносимых электронов по уравнению Нернста на основании зависимости электродного потенциала от концентрации H_2S в растворе. Одностадийное тиолирование насыщенных углеводородов с участием активированного H_2S протекает при комнатной температуре. В случае циклоалканов C_7-C_8 электросинтез тиопроизводных циклических субстратов может сопровождаться разрывом связи С-С в исходных углеводородах.

Литература:

1. Ахрем И.С., Орлинков А.В., Вольпин М.Е. // Успехи химии. 1996. Т.65. Вып.10. С. 920.
2. Koshechko V.G., Titov V.E., Lopushanskaya V.A. // Electr. Comm. 2002. V.4. N 8. P. 655.
3. Кошечко В.Г., Походенко В.Д. и др. // Теор. и эксп. химия. 1996. Т. 32. № 1. С. 28.
4. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В. // Известия РАН. Серия химическая. 2000. № 7. С.1182.

КОМПОЗИТЫ С НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ В ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИИ ФЕНОЛА

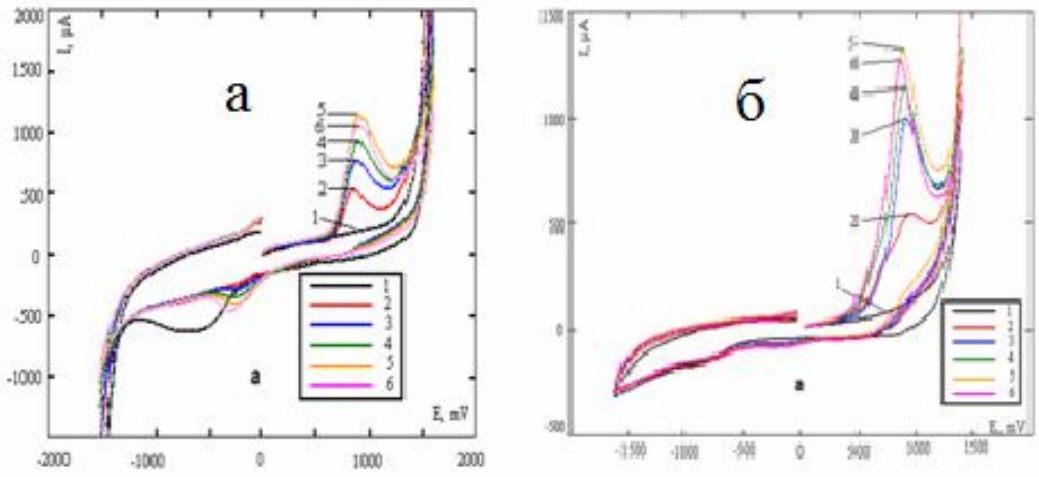
Серикбаев Б.А.*, *Камысбаев Д.Х.*, *Кудреева Л.К.*, *Мадимарова Г.*, *Бегдаиров С.С.

Казахский национальный университет им. аль – Фараби, Алматы, Республика Казахстан, serikbayev_46@mail.ru

В работе приводятся результаты электрохимических исследований, полученные на композитном электроде из Коксуйского шунгита, модифицированного никелем.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) шунгитового композиционного электрода, модифицированного ионами никеля (II), сняты на фоне 0,5М Na_2SO_4, при значениях pH=3; 5,6; 7,0; 9,0 и 0,2 М NaOH. Сравнение полученных ЦВА на чистом фоне (кривая 1) с кривыми (2,3,4,5,6), соответствующими различным концентрациям фенола от $C_ф=5\cdot10^{-3}$М до $2,5\cdot10^{-2}$М показали наличие четкой волны в области анодных потенциалов (Е = 1000 мВ). Электродом сравнения являлся хлорид – серерянный, относительно которого приведены все значения потенциалов.

Во всех исследованных средах наблюдаются анодные волны, идентифицированные, как электрокаталитические волны окисления фенола на рассматриваемой каталитической системе из шунгита. Причем, аналитические сигналы характеризуются четкостью пиков и ростом значений токов от концентрации органического вещества в растворе. Полученные зависимости указывают на высокую электрокаталитическую активность модифицированного никелем шунгитового электрода в реакций электроокисления фенола в анодной области и необтратимость электрохимического отклика. На рисунках 1а и 1б приведены ЦВА, полученные при pH = 9, на фоне 0,5М Na_2SO_4 (рис 1а) и на 0,2 М NaOH (рис. 1б). 1 - Фон; 2 - Фон + $5\cdot10^{-3}$М Ф; 3 - Фон +10^{-2}М Ф; 4 - Фон + $1,5\cdot10^{-2}$ М Ф; 5 - Фон + $2\cdot10^{-2}$М Ф; 6 - Фон +$2,5\cdot10^{-2}$М Ф; V=600mV/m.



Сравнительный анализ не выявил существенной разницы в полученных при 2-х разных условиях кривых. Можно предположить хорошую стабильность поверхности композиционной системы в среде 0,2 М NaOH.

Установлена электрокаталитическая активность фенола на модифицированном никелем шунгитовом электроде из Коксуйского месторождения Казахстана. Высокая электрокаталитическая активность новых электрокаталититческих систем сохраняется в широкой области изменения pH раствора, что свидетельствует о их стабильности.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛИБДАТА НА КОМПОЗИЦИОННОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Серикбаев Б.А., Камысбаев Д.Х., Мадимарова Г., Бегдаиров С.С.

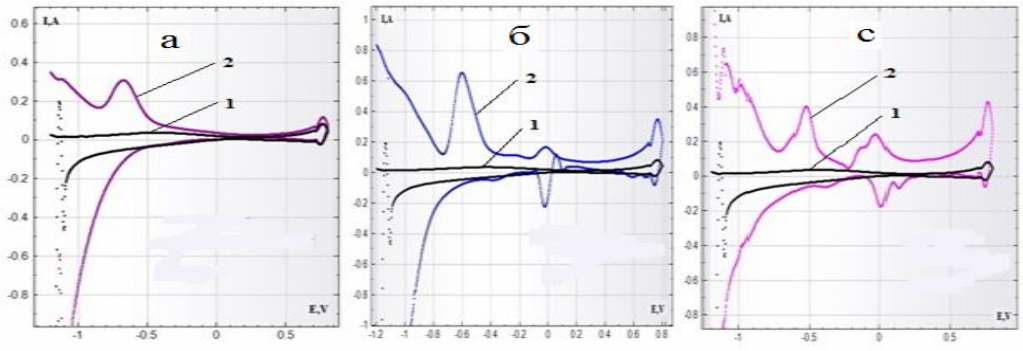
Казахский национальный университет им. аль–Фараби, Алматы, Республика Казахстан,
serikbayev_46@mail.ru

Оксиды молибдена очень интересны разнообразием полезных свойств. Апробирована возможность их применения в качестве ион – селективных электродов, хемихромных индикаторов, катодов химических источников тока, датчиков оксидов углерода. Каталитические материалы на основе MoO_3 стабильны, обладают селективностью в процессах окисления метанола, изомеризации и гидрирования олефинов, могут быть использованы в качестве электрокатализаторов выделения и окисления водорода, а также процессов анодного выделения и катодного восстановления кислорода.

Сложность электрохимических процессов с участием соединений молибдена проявляется в существовании большого количества промежуточных степеней окисления, а также значительной адсорбируемостью соединений молибдена на электродах. Кроме того, соединения молибдена способны к образованию изо- и гетерополисоединений, что также осложняет изучение кинетики с их участием.

Адсорбция молибдат-ионов, происходящая в области достаточно отрицательных потенциалов, может быть осложнена процессом восстановления молибдат-ионов. Процесс восстановления молибдат-ионов, безусловно, должен зависеть от pH раствора и потенциала электрода. В ходе этого процесса в зависимости от потенциала электрода, природы электродного материала и состава раствора могут образовываться как композитные материалы, содержащие в своем составе оксиды молибдена в промежуточных степенях окисления и обладающие определенными каталитическими свойствами, так и сплавы, содержащие в своем составе металлический молибден. Природа этих сложных процессов до сих пор не выявлена и служит объектом многочисленных исследований.

В работе приводятся результаты вольтамперометрических исследований, полученные на электроде из рисовой шелухи, который имеет специфические адсорбционные свойства. Благодаря этому были получены четкие катодные и анодные волны окисления и восстановления молибдат ионов. Установлены зависимости аналитических сигналов от pH раствора. На рисунках 1а (pH=6,4), 1б (pH=5,8) и 1с (pH=3,8) приведены дифференциальные вольтамперограммы, на композите из рисовой шелухи.



Получены композиционные материалы с наноразмерными частицами молибдена на основе рисовой шелухи. Изучено влияние отдельных параметров, таких как pH – среды, концентрация, природа электрода и скорость развертки потенциала на электрохимическое восстановление и окисление MoO_4^{2-} ионов.

ЗВУКОВЫЕ ВОЛНЫ 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 роль звуковых волн, возникающих при горении электрических разрядов, совмещенных с жидкостью, в протекании физико-химических процессов мало изучена. Вместе с тем, генерация звуковых и, тем более, ударных волн может существенно повлиять на ход химических реакций, приводя к появлению новых активных окислительных частиц [1], а также участвовать в физических процессах, таких как разрушение электрода. Нами было изучено влияние звуковой волны, возникающей при горении подводного торцевого разряда в 0,001М растворе сульфата натрия, при токах разряда 45-100мА, на разрушение графитового электрода. Изучение влияния звуковой волны на диспергирование электрода проводилось в два этапа. На первом этапе получали спектры звуковых колебаний при горении торцевого разряда в активном режиме, соответствующий токам разряда 45-100 мА. На втором этапе изучалось состояние поверхности графитового электрода до и после воздействия на него звуковых колебаний с частотами и мощностями, определенными на первом этапе без зажигания разряда. Состояние поверхности электрода-мишени изучали по методике, описанной в [2].

Мощность звуковых колебаний при различных условиях горения разряда не превышает 20мВт, а скорость разрушения графита 10^{-5} мг/мин. Сопоставление скорости разрушения графитового электрода под действием звуковых колебаний с другими каналами его разрушения (на четыре порядка ниже ионной бомбардировки и на два порядка ниже эрозии под действием активных окислителей) показало, что действие звуковой волны крайне незначительно и им можно пренебречь по сравнению с другими каналами разрушения электрода.

Вид разрушения графитового электрода	Скорость разрушения графитового электрода при токе разряда 100 мА, мг/мин	
	Тихий режим	Активный режим
Анодное диспергирование	0,02 [3]	0,6 [3]
Катодная эрозия	-	<0.001 [2]
Эрозия электрода при возбуждении разряда на переменном токе	-	< 0.0015 [2]
Влияние звуковой волны		$\approx 10^{-5}$

Варьирование расстояния от торца электрода до среза сопла в изученных пределах (0,5-2,0 см) принципиально не влияет на характер воздействия звуковой волны на поверхность электрода.

Литература:

1. Маргулис М. А. Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. - М.: Высшая школа, 1984. 272 с.
2. Силкин С. В., Максимов А. И. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. 2013. Т. 56. № 3. С. 99.
3. Силкин С. В. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. 2013. Т. 56. № 1. С. 59.

ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ 34ХН1М

Скаков М.К., Ерыгина Л.А.

«Институт атомной энергии» Национального Ядерного Центра Республики Казахстан, Курчатов, Республика Казахстан
skakovmk@mail.ru, lyuda.mila@mail.ru

Одним из перспективных способов модифицирования поверхностного слоя стальных ответственных деталей с целью улучшения эксплуатационных характеристик является электролитно-плазменная обработка [1].

Сущность электролитно-плазменной обработки в том, что в ванну с водным раствором электролита погружаются электроды, один из которых – обрабатываемое изделие. К изделию прикладывается отрицательное электрическое напряжение. Второй электрод изготовлен из нержавеющей стали с площадью, превышающей площадь изделия в ~5 раз. При увеличении напряжения свыше критического у поверхности изделия образовывается парогазовая оболочка [2]. Происходит процесс взаимодействия атомов изделия с ионами и другими атомами газа с высокой температурой. Поверхность стальной детали модифицируется.

В предлагаемой технологии электролитно-плазменной обработки использовалась установка, описанная в [3]. Проводили два типа обработки деталей – нитроцементацию и азотирование.

Азотирование проводили в водном растворе карбамида ($(NH_2)_2CO$) и карбоната натрия (Na_2CO_3) в течение 3-7 мин при напряжении 170 В, плотности тока 2,2 А/см^2, при температуре 650 – 750 °С.

Нитроцементацию проводили в водном растворе карбамида ($(NH_2)_2CO$), глицерина ($C_3H_8O_3$) и карбоната натрия (Na_2CO_3) в течение 3-7 мин при напряжении 180 В, плотности тока 2,2 А/см^2, при температуре 750 – 850° С.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в исходном состоянии фазовый состав представлен α-фазой железа. После электролитно-плазменного азотирования в модифицированном поверхностном слое стали 34ХН1М появляются частицы упрочняющих фаз – нитриды железа. После электролитно-плазменной нитроцементации – карбиды и нитриды железа.

Исходная микротвердость имеет значение 2622 МПа. После электролитно-плазменного азотирования микротвердость повышается до 6103 МПа, после нитроцементации – до 6899 МПа.

В результате проведенных исследований со сталью 34ХН1М был получен модифицированный слой с повышенной микротвердостью.

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. Патент №878 на полезную модель «Установка электролитно-плазменной обработки» / Скаков М.К., Парунин С.В., Веригин А.А., Фурсов А.В., Сапатаев Е.Е., Курбанбеков Ш.Р. заявл. 31.01.2012, опубл. 15.11.2012, бюл. №11.

3. Скаков М.К., Журерова Л.Г., Ерыгина Л.А. Моделирование формирования парогазовой оболочки в процессах катодного нагрева конструкционных сталей // Вестник ВКГТУ им.Д.Серикбаева.- Вычислительные технологии, часть 3.- Усть-Каменогорск, сентябрь 2013.- С.169-176.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

Смирнова А.Ю., ***Штефан В.В.***

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина
smirnova_aleksan@inbox.ru

В работе получены анодные слои на титане, сформированные методом оксидирования в сульфатном электролите, который позволяет синтезировать на поверхности металлов покрытия, которые характеризуются значительной твердостью, износоустойчивостью, высокими тепло- и электроизоляционными свойствами.

Установлено, что при оксидировании титана в кислом растворе формируются оксидные пленки значительной толщины белого цвета. Полученные оксидные пленки имеют развитую поверхность и пористую структуру.

Также отмечено значительное влияние режима электролиза, в частности, перемешивание, температуры и плотности тока на процесс формирования толстослойных оксидных пленок на титане. Так, при повышенной температуре и при плотности тока в пределах от 2 до 3 А/дм^2 было получено наиболее качественное покрытие с высокой степенью сцепления с основой.

Фазовый состав является одним из факторов, определяющих свойства получаемых оксидных покрытий. В результате рентгенофазового анализа было установлено, что полученные покрытия состоят из рентгеноаморфной фазы и диоксида титана в модификациях анатаз и рутил (рис.).

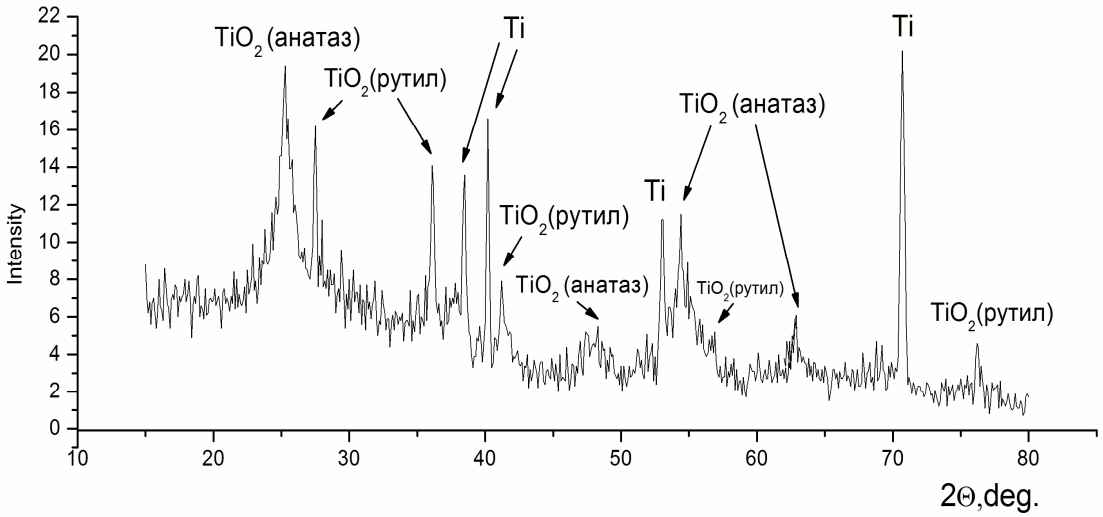


Рис. Рентгенограмма оксидного покрытия на титане, полученного из сульфатного электролита.

В покрытиях, сформированных в модифицированном сульфатном электролите помимо TiO_2 в модификациях анатаз и рутил, обнаружены фазы, в которых содержится цирконий в виде ZrO_2, ZrS_3, $Zr_5Ti_7O_{24}$, Zr_2S.

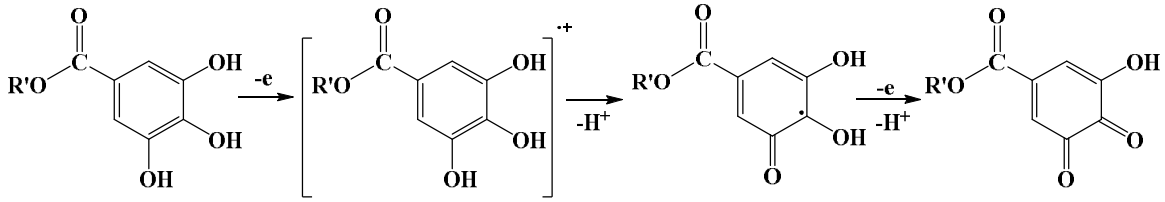
Установлено, что управлять составом и толщиной оксидных покрытий на сплавах титана в зависимости от их природы можно путем выбора компонентов электролита и режимов электролиза.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭФИРОВ ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТЫ

***Смолянинов И.В.*, Корчагина Е.О., Смолянинова С.А., Берберова Н.Т.**

ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия, ivsmolyaninov@gmail.com

Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучены электрохимические превращения 3,4,5-тригидроксибензойной (галловой) кислоты (RC(O)OH (1)) и ее сложных эфиров (RC(O)R', где R' = -CH_3(2); -C_8H_{17} (3); -$C_{12}H_{25}$ (4)) в ацетонитриле на стеклоуглеродном электроде. Электрохимическое окисление исследуемых соединений протекает в две последовательные необратимые стадии: в результате первого редокс-перехода образуется нестабильный катион-радикал, депротонирование которого приводит к феноксильному радикалу, далее следует второй анодный процесс, приводящий к *о*-хиноновой структуре. Наблюдаемая электрохимическая картина предполагает реализацию ECEC механизма окисления галловой кислоты и ее эфиров:



Стоит отметить, что природа углеводородной группы практически не оказывает влияние на значения редокс-потенциалов.

Известно, что пространственно-затрудненные фенолы, катехолы, полифенолы проявляют выраженные антиоксидантные свойства. Нами исследована антирадикальная активность соединений 2-4 в реакции со стабильным дифенилпикрилгидразильным радикалом (ДФПГ) в дихлорметане, а также проведена оценка влияния рассматриваемых объектов на аутоокисление олеиновой кислоты при 60°С, как модельной реакции пероксидного окисления липидов.

Соединение	EC_{50}, мкмоль	ЭИ, %
2	10.1±0.8	70.7
3	13.2±0.6	75.4
4	15.7±1.1	82.5

Полученные показатели EC_{50} (ДФПГ-тест) и ЭИ (эффективность ингибирования аутоокисления олеиновой кислоты) указывают на высокую антирадикальную активность исследуемых соединений. В неферментативной реакции окисления олеиновой кислоты повышение антирадикальной активности при переходе от соединения 2 к 4 обусловлено увеличением числа атомов углерода (R'=- CH_3(2); R'= -C_8H_{17}(3); R'= -$C_{12}H_{25}$(4)) в гидрофобной углеводородной группе. Поведение соединения 2 аналогично пространственно-затрудненным фенолам, выступающим в качестве эффективных ингибиторов процессов окисления ненасыщенных субстратов. Эфиры галловой кислоты 3 и 4 проявляют не только выраженное ингибирующее влияние на процесс аутоокисления олеиновой кислоты, но и являются эффективными деструкторами гидропероксидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-445.2014.3).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

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

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

Ионные жидкости и проводящие полимеры являются двумя из наиболее интересных направлений исследований в последнее десятилетие. Проводящие полимеры являются органическими материалы, которые могут отображать электронные и оптические свойства. Они обладают потенциалом применения для проектирования и изготовления огромного количества устройств, в том числе электрохромных стекол. Полианилин представляет собой проводящий полимерный материал, который может быть синтезирован химически или электрохимически. Электрохимические методы синтеза имеют ряд преимуществ в отношении химического синтеза, включая скорость, простоту, осаждение полимера непосредственно присоединенного к поверхности электрода в легированном или нелегированном состоянии. Ионные жидкости являются перспективными средами для электросинтеза полианилина, в связи с их высокой проводимостью и большим «электрохимическим окном». Ионные жидкости на основе холин хлорида могут легко эксплуатироваться в условиях окружающей среды.

Целью работы являлось получение полианилина электрохимическим методом с использованием ионных жидкостей в качестве электролита и исследование влияния состава и различных параметров синтеза на характеристики получаемого полианилина.

С точки зрения проведения исследований интересны ионные жидкости на основе холин хлорида. 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. 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.

Был исследован электрохимический синтез полианилина из ионных жидкостей. Механизм процесса полимеризации изучался с помощью циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии. Окислительный потенциал анилина в значительной степени зависит от состава ионной жидкости, и он смещается при осаждении полимера на рабочем электроде. По сравнению с синтезом полианилина из водных растворов H_2SO_4, было замечено, что структура полимера изменяется. Исследование влияния концентрации анилина на электрохимическое осаждение пленок полианилина, полученных из ионных жидкостей, показало, что лучшей электрохимической активностью обладают пленки синтезированные из разбавленных по анилину растворов. Полученные данные свидетельствуют о значительно медленной скорости полимиризации полианилина по сравнению с водными растворами. Окислительно-восстановительные пики полианилина выражены незначительно. Было определено значение потенциала при котором полианилин обладает большей активностью.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Токарева И.А., Шалимов Ю.Н.

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

В литературных источниках, посвященных вопросам тепломассопереноса в электрохимических системах этому вопросу уделяется достаточно много внимания [1, 2]. Однако, как правило, авторы не указывают на первопричины, определяющие условие массопереноса основных компонентов в электролитах.

Известное уравнение массопереноса связывает основные его составляющие, но в последнем члене правой части уравнения химическая составляющая представлена в обобщенной форме.

$$\frac{di}{d\tau} = \frac{\lambda}{\rho(T)} \cdot \left(\frac{\partial^2 T(i,\tau)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(i,\tau)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T(i,\tau)}{\partial z^2} \right) - \omega_z \frac{\partial i}{\partial z} - \frac{1}{\rho(T)} div \sum \vec{j}_i \cdot i_i$$

В общем случае плотность потока массы за счет молекулярного и конвективного переноса будет определяться уравнением: $\vec{j}_i = \vec{j}_{МД_i} + \vec{j}_{КД_i}$.

Так как температура смеси переменна вследствие градиента температурного поля, то возникает термодиффузия (эффект Соре). Согласно кинетической теории газов [158] следует, что при разных массах молекул двух компонентов за счет термодиффузии более тяжелые молекулы стремятся перейти в наиболее холодные области (вглубь электролита), при равенстве масс молекул в более холодные области стремятся перейти пространственно более крупные молекулы. Значение температуры при определенных (заданных) параметрах технологического процесса может быть определено для каждого момента времени аналитически. Вместе с массой вещества переносится и энтальпия: $\Delta H = j_i \cdot i_i$, где i_i - удельная энтальпия i^{го} компонента.

Рассматривая основные положения теории расчёта температурных полей для электрохимического преобразователя видно, что суммарный тепловой поток для электрода - пластины может быть определён как: $Q = Q_K - Q_A$

Мощность теплового потока, идущего на нагрев электролита, определится выражением:

$$Q_T = Q - (Q_{KK} + Q_{KA}),$$

где Q_{KK} - тепловой конвективный поток вдоль поверхности катодной пластины; Q_{KA} - тепловой конвективный поток вдоль анодной пластины.

Величины конвективных тепловых потоков определятся соответственно по формулам:

$$Q_{KK} = m_{H_2} \cdot c_{H_2} \cdot K_{H_2} \cdot (t - t_0),$$

$$Q_{KA} = m_{O_2} \cdot c_{O_2} \cdot K_{O_2} \cdot (t - t_0),$$

где m_{H_2} и m_{O_2} - массы газов на катоде и аноде, выделяющиеся в процессе электролиза; t - температура газа; t_0 - температура электролита; K - коэффициент дисперсности, учитывающий размеры агрегаций газа-теплоно-сителя; c - удельная теплоёмкость газа.

В уравнении отсутствует слагаемое, учитывающее массоперенос движения электролита, а за счет этого фактора кинетические параметры суммарного электрохимического процесса могут также изменяться. Таким образом, гидродинамика электрохимической системы должна быть учтена.

В работе [3] нами предложен метод векторного взаимодействия различных факторов возмущения, определяющих перемещение частицы в межэлектродном пространстве.

Литература:

1. Ньюмен Дж. Электрохимические системы // М.: Мир, 1977. 464 с.
2. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах // Кишинев: Штиница, 1989. 218 с
3. Шалимов Ю.Н., Мандрыкина И.М., Литвинов Ю.В. Оптимизация электро-химического процесса обработки алюминиевой фольги в производстве конденсаторов. // Воронеж: Изд-во ВГТУ, 2000. 343 с.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ РАБОТЫ СИСТЕМ РЕГУЛИРОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ЭНЕРГОИСТОЧНИКОВ

Трофимец И.Н., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

Идеализированная технологическая схема производства тепловой и электрической энергии представлена на рис.1. В этой схеме отсутствует система очистки газов, которая представляется весьма энергозатратной и пока малоэффективной системой, не обеспечивающей достаточно высокую экологию производства.

Рис.1 Схема производства тепловой и электрической энергии

1 – исходное топливо; 2 – тепловой генератор; 3 – регулятор турбогенератора; 4 – турбогенератор; 5 – электрогенератор; 6 – потребитель энергии.

В приведенной на рис.1 схеме отсутствуют системы, обеспечивающие оптимизацию процесса выработки тепловой энергии при изменении потребляемой мощности от электрогенератора. Работа этой системы не может быть устойчивой, так как резкое изменение электрической нагрузки приведет к дестабилизации выходных параметров теплового преобразователя энергии. Поэтому исходя из классических представлений о работе таких систем, необходимо создать схемы, позволяющие автоматически управлять нагрузкой электрических генераторов в условиях постоянства нагрузки тепловых генераторов.

Хранение водорода в гидридной форме позволит решить вопросы его безопасного хранения. В этом направлении должны быть развернуты работы специалистов и научных коллективов в области альтернативной энергетики. Экономическая и экологическая целесообразность предлагаемой схемы не вызывает сомнений. Общий вид предлагаемой системы представлен на рис. 2.

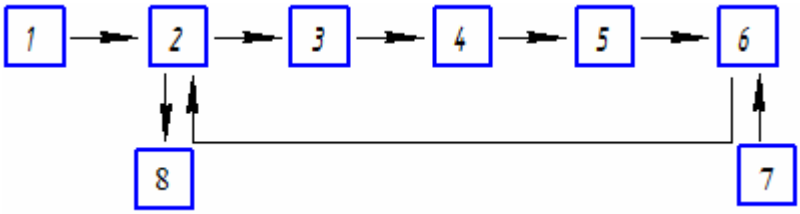


Рис. 2 Функциональная схема аккумулирования избыточной энергии альтернативного источника

1 – топливо; 2 – тепловой генератор; 3 – регулятор турбогенератора; 4 – турбогенератор; 5 – электрогенератор; 6 – система управления работой электрогенератора; 7 – потребитель электрической энергии; 8 – потребитель тепловой энергии.

Приведенная на рис. 2 схема не является универсальной и может быть изменена в зависимости от соотношения параметров: выработка энергии – время – нагрузка потребителя. Например, в качестве позиции 5 может быть использован топливный элемент или парогазовая установка. Вариант с ПГУ предпочтительнее при использовании мощных альтернативных источников стационарного типа. В этом случае значительно повышается КПД системы.

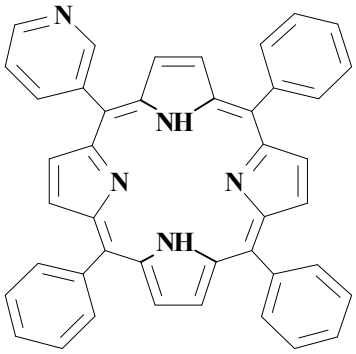
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ 5-(3'-ПИРИДИЛ)-10,15,20-ТРИФЕНИЛПОРФИНА

Туманова Н.Н., Тихонова Ю.И., До Нгок Минь, Березина Н.М., Семейкин А.С., Глазунов А.В., Базанов М.И.

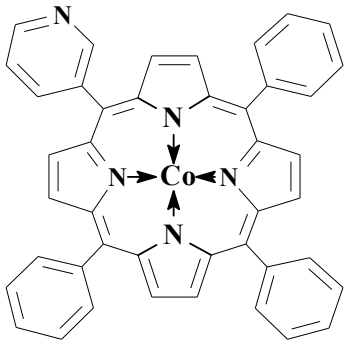
НИИ Макрогетероциклов, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, sky_berezina@rambler.ru

В настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные на поиск порфириновых соединений, активных в реакциях электровосстановления молекулярного кислорода. Пиридилпорфирины являются перспективными соединениями, благодаря наличию координирующих атомов азота как в макрокольце, так и на периферии молекулы. Представляло интерес изучить влияние *мезо*-замещения в молекуле порфина на физико-химические свойства ряда пиридилпорфинов, а также влияние на электрохимические свойства таких факторов, как дополнительная координация лигандов по атому металла, которая для этих соединений ранее не изучалась.

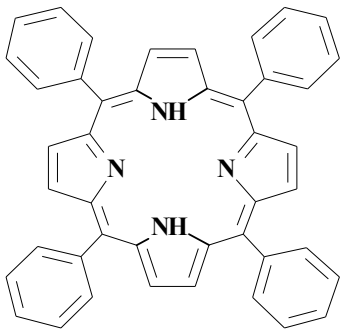
В качестве объектов исследования были выбраны 5-(3'-пиридил)-10,15,20-трифенилпорфин (H_2Py[3]triPhP) и его Co^{II}-комплексы (Co^{II}Py[3]triPhP и (Py)*Co^{II}Py[3]triPhP). Методом циклической вольтамперометрии проведено сравнительное исследование электрохимического и электрокаталитического поведения порфирин-лиганда H_2Py[3]triPhP и металлокомплексов с кобальтом(II) в 0,1М растворе КОН.



H_2Py[3]triPhP



Co^{II}Py[3]triPhP



H_2TPhP

В результате настоящего исследования рассчитаны значения редокс-потенциалов, связанных с процессом превращения иона кобальта(II) и порфирин-лиганда, оценена электрокаталитическая активность соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода, изучена экстракоординация молекулярнго лиганда (L = Py) на ионах Co^{II} в составе металлокомплекса [(L)*Co^{II}Py[3]triPhP].

Установлено, что для экстракоординация не оказывает существенного влияния на электрокаталитическую активность металлокомплексов с кобальтом(II). Показано, она в ряду исследованных соединений H_2Py[3]triPhP по сравнению с соединениями ближайшего структурного аналога – тетрафенилпорфина (H_2TPhP), возрастает.

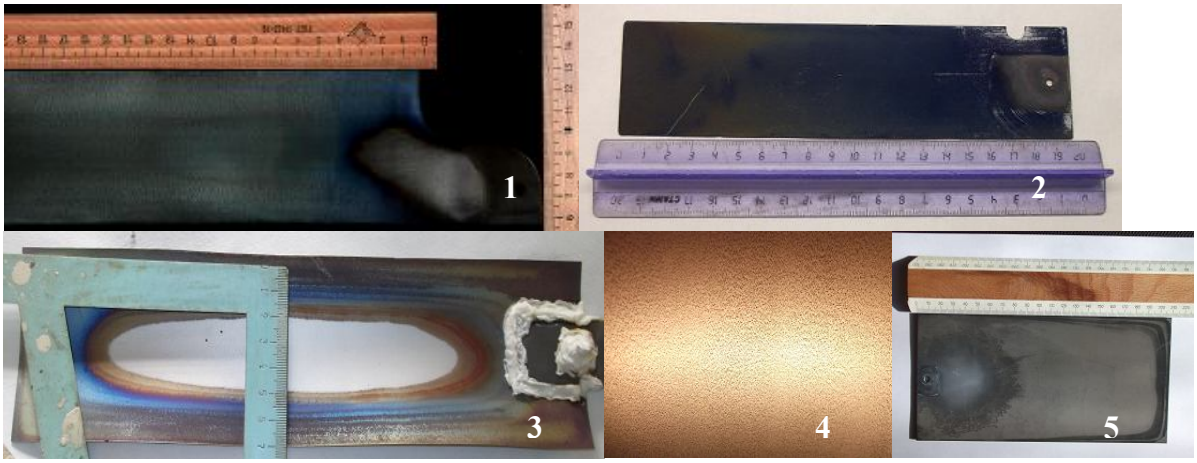
Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания.

ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕРАСТВОРИМЫХ АНОДОВ PbO_2-Ti ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

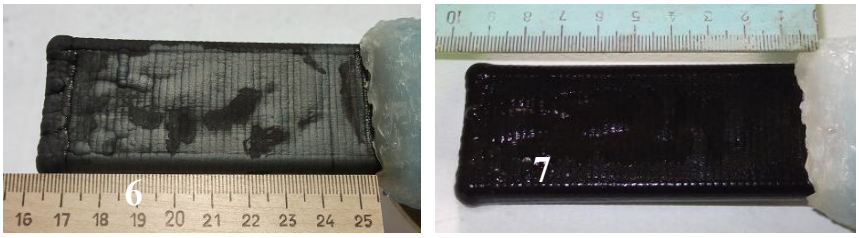
Тураев Д.Ю.

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

При электрохимической обработки растворов гальванического производства с целью их регенерации, рекуперации или обезвреживания возникает необходимость использования электрохимически стойких нерастворимых анодных материалов, к которым часто относят нерастворимые аноды из Pt/Ti и Pt/Nb. Эксплуатация этих материалов в течение 0,5-1 года в производственных условиях выявила их низкую электрохимическую стойкость связанную с потерей рабочего электропроводного платинового слоя в следующих растворах: растворе осветления цинка и кадмия на основе хромовой, азотной и серной кислоты после ванны хлористо-аммонийного цинкования (на фото 1 - анод из Pt/Nb), в промывной воде ванны улавливания для цианистого цинкования (фото 2 – Pt/Ti) и кадмирования (фото 3 – Pt/Nb), растворе травления меди и алюминиевых сплавов в крепком растворе азотной кислоты (фото 4 – Pt/Nb - при сильном освещении поверхности платинового слоя обнаружены множественные точечные потемнения), в сернокислом анолите в ванне улавливания для ванны никелирования (фото 5 – Pt/Ti).



Для эксплуатации в этих растворах рекомендуется использовать нерастворимый анодный материал PbO_2-Ti изготовленный согласно [1]. Данный анодный материал обладает хорошей электрохимической стойкостью в указанных растворах, так, например, после года эксплуатации в ванне улавливания после ванны цианистого цинкования поверхность анода не претерпела каких-либо заметных изменений (фото 6 – через 2 месяца, фото 7 - через год работы).



Литература:
1. Тураев Д.Ю. Способ изготовления электрода из диоксида свинца. Патент RU 2318080 C1 Россия. Заявлено 12.05.06. Опубликовано 27.02.08 Бюл. №6. .
2. Тураев Д.Ю. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. Т. 22. №1. С. 59-65.

ВОЗМОЖНОСТИ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРОВОДНИКОВ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

***Тураев Д.Ю.*[1], *Гвоздев В.А.*[2], *Валеев А.С.*[3], *Кругликов С.С.*[4]**

[1,4]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
membr_electr@mail.ru, skruglikov@mail.ru
[2,3]ОАО "НИИМЭ", Москва, Россия.

Импульсный электролиз, в отличие от электролиза при постоянном значении плотности тока или потенциала, обладает некоторыми свойствами, которые можно использовать в течение всего времени электролиза: 1) плотность тока выше предельной диффузионной, 2) большее значение поляризации или перенапряжения электрода, 3) реверс тока и потенциала, 4) использование пауз (прерываний тока), 5) большое разнообразие режимов электролиза, включающих в себя различные последовательности сочетания катодных, анодных импульсов и пауз; величину тока и значение потенциала; длительность импульсов тока и пауз; форму импульсов – прямоугольная, синусоидальная, пилообразная и т.п.

Наноразмерные Cu проводники получали осаждением Cu на плоские образцы из Si, содержащие тонкий слой Co, находящегося на дне узких щелевых отверстий выполненных в слое изолятора. Осаждение вели из разработанного электролита меднения состава: 0,2М $CuSO_4x5H_2O$ + 0,4М ЭДТУ + этиловый спирт 20 мл/л + лаурилсульфат аммония 1,0 г/л + раствор аммиака до pH=10 [1, 2]. Поскольку Co слой очень тонкий – 50 нм и его повреждение или уменьшение толщины нежелательно, то в режим импульсного электролиза решили на данном этапе исследований не включать анодную составляющую. Электроосаждение Cu провели при следующих режимах: $i_к$=0,2 А/дм^2, время одного катодного импульса 1 с, число катодных импульсов 60, время одной паузы 1 с, число пауз 60. Полученный образец исследовали под электронным микроскопом при увеличении в 100000 раз, рис. 1. Использование импульсного электролиза позволило получить медные проводники шириной 650 нм и толщиной 134 нм необходимого качества. Получение тончайших медных проводников подтверждает возможность использования импульсного электролиза при изготовлении все более миниатюрных микросхем.

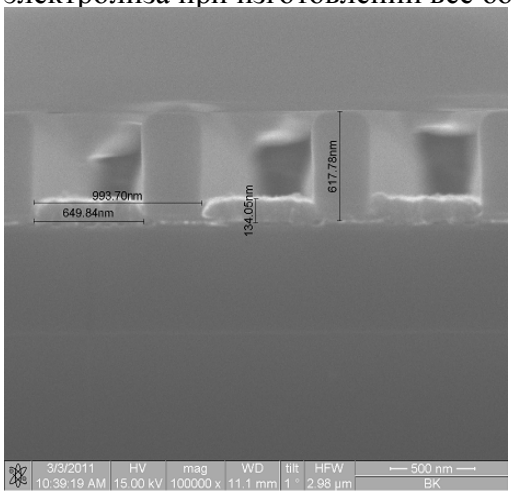


Рис. 1. Наноразмерные медные микропроводники, разделенные перегородкой изолятора, полученные электроосаждением меди на подслой кобальта. Показан поперечный срез.

Литература:
1. Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Бундина В.А., Валеев А.С., Кругликов С.С. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 21. №3. С. 50-54.
2. Кругликов С.С., Валеев А.С., Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А. Электролит и способ осаждения меди на тонкий проводящий подслой на поверхности кремниевых пластин. / Патент № 2510631, заявлено 25.12.2012, опубликовано 10.04.14, бюлл. №10.

Авторы выражают благодарность работникам ОАО "НИИМЭ", ОАО "Микрон" и ФТИАН, предоставившим исходные образцы и фотографии под электронным микроскопом.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ МЕДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПРОВОДНИКОВ ПОКРЫТЫХ СВЕРХУ ТОНКИМ СЛОЕМ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕГО СПЛАВА, БАРЬЕРНОГО И ПРОТИВОДИФФУЗИОННОГО ПО ОТНОШЕНИЮ К АТОМАМ МЕДИ

***Тураев Д.Ю.*[1], *Гвоздев В.А.*[2], *Валеев А.С.*[3], *Кругликов С.С.*[4]**

[1,4]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, membr_electr@mail.ru, skruglikov@mail.ru
[2,3]ОАО "НИИМЭ", Москва, Россия

При уменьшении линейных размеров двух параллельно расположенных медных проводников разделенных изолирующим материалом до десятков-сотен нм диффузия атомов меди в изолятор становится заметной при значительных удельных токовых нагрузках, что может привести к преждевременному обрыву медных проводников или к их короткому замыканию. Сплавы на основе Co нашли применение в микроэлектронике в качестве барьерных и противодиффузионных слоев по отношению к атомам меди. Для осаждения электрохимическим методом на наноразмерные медные проводники тонких пленок кобальтового сплава, содержащего P и W, использовали аммиачно-цитратный электролит, например, состава: $Co(CH_3COO)_2x4H_2O$ 0,25M, $NaH_2PO_2xH_2O$ 0,25M, $Na_2WO_4x2H_2O$ 0,125M, $Na_3C_6H_5O_7x5,5H_2O$ 0,25M, C_2H_5OH 20 мл/л, лаурилсульфат натрия 1,0 г/л, t=20-25°C, $i_к$=1,0 А/дм^2. Медные проводники получали из разработанного электролита состава: 0,2M $CuSO_4x5H_2O$ + 0,4M ЭДТУ + этиловый спирт 20 мл/л + лаурилсульфат аммония 1,0 г/л + раствор аммиака до pH=10, t=20°C и $i_к$=0,6 А/дм^2 [1, 2]. Результаты электроосаждения исследовали под электронным микроскопом, рис. 1.

Согласно рис. 1. были получены медные проводники поперечного сечения 358 нм на 226 нм покрытые сверху слоем сплава CoWP толщиной 78 нм.

Кристаллическая структура медных проводников и осажденный сплав CoWP удовлетворяет предъявляемым требованиям.

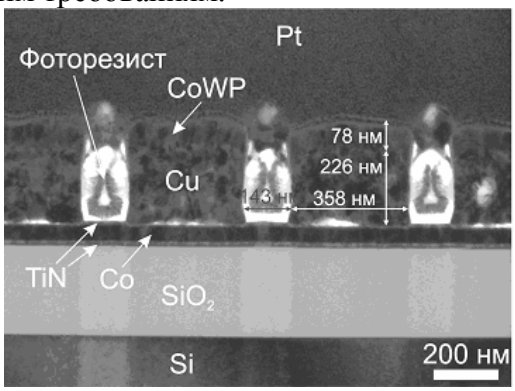


Рис. 1. Наноразмерные медные микропроводники, разделенные перегородкой изолятора, и покрытые сверху слоем сплава Co-W-P. Слой Pt нанесен для контраста. Показан поперечный срез.

Литература:

1. Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Бундина В.А., Валеев А.С., Кругликов С.С. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 21. №3. С. 50-54.
2. Кругликов С.С., Валеев А.С., Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А. Электролит и способ осаждения меди на тонкий проводящий подслой на поверхности кремниевых пластин. / Патент № 2510631, заявлено 25.12.2012, опубликовано 10.04.14, бюлл. №10.

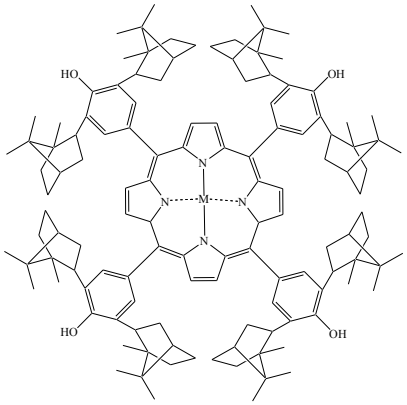
Авторы выражают благодарность работникам ОАО "НИИМЭ", ОАО "Микрон" и ФТИАН, предоставившим исходные образцы и фотографии под электронным микроскопом.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ТЕТРА(3,5-ДИИЗОБОРНИЛ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИРИНА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

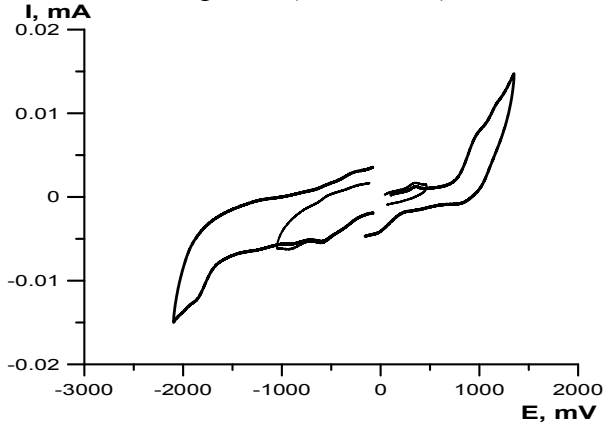
***Тюрин В.Ю.*[1], *Белых Д.В.*[2], *Моисеева А.А.*[1], *Рочева Т.К.*[2], *Буравлев Е.В.*[2], *Чукичева И.Ю.*[2], *Кучин А.В.*[2], *Милаева Е.Р.*[1]**

[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
[2]Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия
tyurin@org.chem.msu.ru, olivecc@mail.ru

Ранее нами было показано, что тетра(3,5-диизоборнил-4-гидроксифенил)порфирин **1,** сочетающий в одной молекуле порфириновый и терпенофенольные фрагменты, проявляет выраженную антиоксидантную активность [1]. В данной работе на его основе синтезирован ряд комплексов с катионами переходных металлов (Zn^{2+}, Mn^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}) и изучено их электрохимическое поведение в ДМФА методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода (ВДЭ) на различных электродах (СУ, Au, Pt).



M= HH(1), Co(2), Mn(3), Fe(4), Cu(5), Zn(6)



ЦВА комплекса **4** на на Au-электроде в ДМФА (скорость развертки 200 мВ/с, C= 10^{-3} M, $0.5*10^{-3}$, n-Bu_4NClO_4, отн. Ag|AgCl|KCl(нас.)).

Антиоксидантную активность комплексов **2-6** изучали по реакции переноса атома водорода на стабильный радикал 2,2′-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ), мониторинг которой осуществлялся с использованием метода ВДЭ. Показано, что эффективность действия соединений **2-5** сравнима с ее величиной для свободного основания **1.** В то же время активность комплекс Zn(II) существенно выше, что свидетельствует о влиянии иона металла. По результатам электрохимического ДФПГ-теста все изученные соединения являются эффективными антиоксидантами.

1. Tyurin V. Yu., Zhang Jingwei, Moiseeva A. A., Milaeva E. R., Belykh D. V., Buravlev E. V., Rocheva T. K., Chukicheva I. Yu., Kuchin A. V. // Doklady Chemistry. 2013. 450. P. 152.

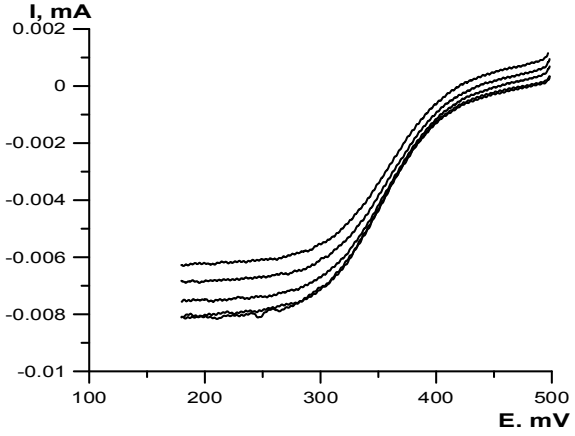
Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (конкурс научных проектов молодых ученых и аспирантов УрО РАН, проект 14-3-НП-3) и РФФИ (проект 12-03-00937а).

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ 2,6-ДИ-*ТРЕТ*-БУТИЛ-4-МЕРКАПТОФЕНОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ДФПГ-ТЕСТОВ

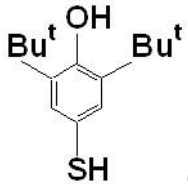
***Тюрин В.Ю.*[1], *Моисеева А.А.*[1], *Дмитриенко А.В.*[2], *Милаева Е.Р.*[1]**

[1]Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
[2]Московский городской педагогический университет, Москва, Россия
tyurin@org.chem.msu.ru, olivecc@mail.ru

Превышение уровня содержания радикалов по сравнению с нормальным приводит к развитию окислительного стресса, что становится причиной возникновения различных патологий и старения организма в целом. В связи с этим поиск новых соединений-антиоксидантов и эффективных методов оценки антиоксидантной активности является актуальной задачей [1]. Нами был недавно предложен новый электрохимический подход, основанный на реакции переноса атома на стабильный радикал 2,2′-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ), мониторинг которой осуществляется с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода (ВДЭ) [2]. С целью верификации метода изучена активность 2,6-ди *трет*-бутил-4-меркаптофенола (**1**) с использованием электрохимического и спектрофотометрического ДФПГ-тестов.



Падение предельного диффузионного тока I_d поляризационной кривой восстановления ДФПГ в присутствии 2,6-ди *трет*-бутил-4-меркаптофенола (метод ВДЭ), CH_3CN,C = 10^{-3} M, $0.5*10^{-3}$, n-Bu_4NBF_4, отн. Ag|AgCl|KCl(нас.)).



(1)

2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенол реагирует с ДФПГ с высокой скоростью, при этом стехиометрия реакции равна двум, так что его можно отнести к классу эффективных антиоксидантов. Предложена возможная схема реакции. Показано, что наличие в молекуле антиоксиданта легко окисляемой группы SH приводит ускорению реакции соединения **1** по сравнению с его аналогом, широко известным антиоксидантом *ионол* (2,6-ди *трет*-бутил-4-меркаптофенол)**.** Полученные электрохимическим и спектрофотометрическим методами данные коррелируют между собой, что свидетельствует о надежности предложенного электрохимического подхода.

1. Zai-Qun Liu // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 5675.
2. V. Yu. Tyurin, N. N. Meleshonkova, A. V. Dolganov, A. P. Glukhova, Milaeva E. R. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2011. V. 60. P. 647.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (грант РФФИ №12-03-00937а).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ПРИ ЭХО ЖЕЛЕЗОНИКЕЛЬХРОМОВОГО СПЛАВА ХН35ВТЮ

Амирханова Н.А., Устюжанина С.В.

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

Успешное внедрение электрохимически обработанных деталей из никельхромовых возможно при решении экологических проблем. При высокоскоростном растворении сплавов, содержащих хром, особенно при использовании нитратов в качестве электролитов хром ионизируется в транспассивной области и переходит в растворенном виде в виде хроматов. ПДК по хрому Cr^{+6} =0.5 мг/дм^3, Cr^{+3}=0,05 мг/дм^3 (СанПин РФ). Поэтому при длительной эксплуатации отработанные электролиты необходимо обезвреживать, удаляя Cr^{+6} с помощью восстановления типа сульфита натрия в кислой среде или связывая хромат в нерастворимые соединения (хроматы бария). Кроме того, большую опасность представляет собой хромовый ангидрид, который в виде аэрозолей при раскрытии электрохимической камеры вдыхается оператором, что весьма опасно, так как ПДК хромата в аэрозолях на порядок ниже, чем ПДК хроматов в растворе. Поэтому необходимо исследовать влияние состава электролита, режима электрохимической обработки на накопление хроматов в электролите при увеличении количества пропущенного электричества, а также количество хромового ангидрида в аэрозолях при работе с электрохимическими станками при раскрытии камеры.

Проводились исследования по накоплению Cr^{+6} и Cr^{+3} после электрохимической обработки железохромоникелевого сплава ХН35ВТЮ как в однокомпонентных электролитах (15%NaCl, 8%, 10%, 15%$NaNO_3$), так и в двухкомпонентных, где основу составляет 8%$NaNO_3$ с добавкой 1%,2%,3%, 5% NaCl. Изучалась прорабатываемость сплава ХН35ВТЮ в рекомендуемом нами ранее электролите [1] 8%$NaNO_3$+3%NaCl в зависимости от количества пропущенного электричества.

Исследование экологических проблем при ЭХО показало, что при использовании растворов хлоридов хром ионизируется преимущественно в 3 валентной форме, а при использовании электролитов на основе нитрата натрия хром ионизируется преимущественно в шестивалентной форме. В двухкомпонентных электролитах по мере повышения концентрации добавки хлорида натрия увеличивается содержание хрома, как в шестивалентной, так и в трехвалентной форме, при этом наблюдается преобладание хрома шестивалентного. При добавке 1%NaCl в раствор 8%$NaNO_3$ содержание хрома шестивалентного составляет 0,02 мг/мл, а при добавке 5%NaCl концентрация хрома за счет большей электропроводности увеличивается до 0,022 мг/мл.

По мере прорабатываемости электролита большинство компонентов сплава переходит в виде гидратов и основных солей, которые при очистке электролита с помощью центрифугирования удаляются из него. В то же время проведенные исследования показали, что по мере увеличения количества пропущенного электричества с 0,19 А·ч до 1,39 А·ч увеличивается количество хроматов в 3 раза, что сказывается на выходных параметрах процесса. Линейная скорость постепенно снижается, выход по току остается в тех же пределах, но превышает 120 % за счет дезинтеграции сплава вследствие выпадения интерметаллидов. В значительной мере вследствие накопления хроматов происходит пассивация, что способствует увеличению локализационной способности от 0,8 до 1,4. Качество поверхности ухудшается в незначительной мере, высота микронеровностей при 0,19 А·ч составляет 0,450 мкм, а при 1,39 А·ч 0,6 мкм.

Литература:

1. Амирханова Н.А., Галиев В.Э., Устюжанина С.В. // Вестник УГАТУ, 2012 Т. 16, № 5 (50). С. 132–136

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Амирханова Н.А., Хасанов А.Р., Полякова В.В, Гатина С.А.

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

Весьма перспективным материалом в качестве импланта является сплав Ti-15Mo в разных модификациях. Для использования данного импланта необходимо определить коррозионную стойкость в растворе Рингера, который имитирует плазму крови человека (состав электролита приведен в таблице 1).

Проводились электрохимические исследования путем снятия поляризационных кривых для исходного сплава Ti-15Mo(α+β) и сплава после термообработки Ti-15Mo(β). Установлено, что сплав после термообработки является более устойчивым в растворе Рингера, чем исходный сплав.

Исследовались также влияние коррозионного поведения образцов после предварительной активации с использованием концентрированной плавиковой кислоты HF. Установлено, что активация сплава при предварительной обработки концентрированной HF способствует нарушению сплошной пассивирующей пленки с ионной проводимостью.

Проводились также коррозионные испытания сплава Ti-15Mo крупнозернистом (КЗ) и ультрамелкозернистом (УМЗ) состояниях в растворе Рингера и в растворе, имитирующий желудочный сок (Таблица 1).

Таблица 1.

Состав коррозионных сред	
Раствор Рингера	NaCl(0,900%), KCl(0,042%), $CaCl_2$(0,024%), $NaHCO_3$(0,015%)
Искусственный желудочный сок	$H_2O_{дист.}$ - 1000 мл, Ацидин-пепсин - 7 г, NaCl - 9,0 г, $HCl_{конц.}$- 10 мл

Установлено, что в растворе Рингера и в искусственном желудочном соке сплав в УМЗ состоянии является более коррозионно-активным, в отличие от крупнозернистого его аналога, это обусловлено тем, что сплав в УМЗ состоянии имеет наибольшее количество дефектов и отличается большей протяженностью границ зерен.

В таблице 2 представлены скорости коррозии сплава с УМЗ и КЗ структурами в разных электролитах.

Таблица 2.

Электролит	Скорость коррозии Ti-15Mo(β) с разными структурами в, мм/год	
	КЗ	УМЗ
р-р Рингера	$0{,}0973\times10^{-3}$	$0{,}1027\times10^{-3}$
Желудочный $сок_{(иск.)}$	$0{,}1188\times10^{-3}$	$0{,}1212\times10^{-3}$

В таблице 3 представлены данные по коррозионному и удельному сопротивлению в растворах для сплава Ti-15Mo(β) в КЗ и УМЗ состоянии.

Таблица №3.

Электролит	Плотность токов коррозии Ti-15Mo(β) с разными структурами, $i\times10^{-3}$ А/см^2	
	КЗ	УМЗ
р-р Рингера	463,559	449,162
Желудочный $сок_{(иск.)}$	476,59	470,261

Таким образом, из проведенных исследований можно сделать следующие выводы: использование сплава Ti-15Mo в качестве ортопедических имплантатов, а так же для применения имплантов в стоматологии является перспективным и обоснованным. Проведенные исследования показали, что сплав после термообработки является наиболее коррозионно-стойким в агрессивных растворах, как например электролит – искусственный желудочный сок.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ И ПОЛИМЕР – ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ

Беспалова Ж.И., Храменкова А.В.

Южно – Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
anna.vl7@yandex.ru

Синтез композиционных и полимер-иммобилизованных материалов на основе оксидов переходных металлов (Mo, Co, Ni, Fe), обладающих высокими каталитическими свойствами, в виде компактных осадков на твердом носителе является одним из приоритетных направлений современной науки.

В данной работе представлены результаты исследований каталитических свойств композиционных и полимер – иммобилизованных оксидных покрытий, полученных на поверхности стали марки Ст 3 методом нестационарного электролиза.

Формирование покрытий (Пк) осуществляли из водных растворов электролита, содержащих сульфаты железа (II), кобальта, никеля, гептамолибдат аммония, борную и лимонную кислоты, при коэффициенте асимметрии, равном 1,5; температуре 65 - 70°С, pH 4 и времени нанесения 60 мин. При формировании полимер – иммобилизованных Пк в состав электролита дополнительно вводили желатин в виде водного раствора. Электролизером служила стеклянная термостатированная ячейка, к которую помещали рабочий электрод, противоэлектрод – кобальт и магнитную мешалку. Рентгенофазовый анализ композиционных Пк в виде термообработанных дисперсных порошков показал, что основными фазами вещества Пк являются оксиды молибдена (MoO_2, MoO_3, $Mo_{18}O_{52}$), шпинели (Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$) и молибдаты кобальта, никеля и железа ($CoMoO_4$, $NiMoO_4$, $FeMoO_4$).

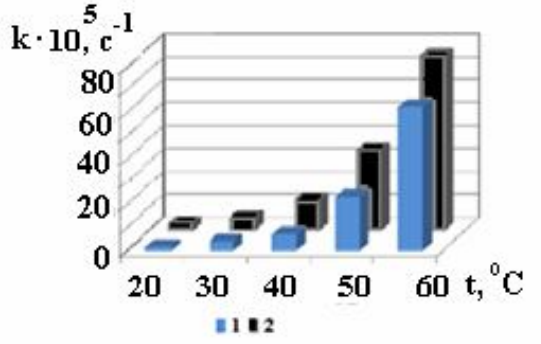


Рис. 1. Гистограмма величин константы скорости разложения пероксида водорода при различных температурах.: композиционные (1) и полимер - иммобилизованные оксидные (2) покрытия

Все оксидные фазы характеризуются разупорядоченностью и представляют собой сложные гетерогенные катализаторы. Каталитическую активность полученных на поверхности стали оксидных Пк исследовали газометрическим методом в процессе каталитического разложения пероксида водорода (H_2O_2) в интервале температур 20 - 60°С. Так как электровосстановление кислорода сопровождается промежуточным образованием H_2O_2 , то критерием выбора электрокатализатора должна быть его каталитическая активность в реакции разложения H_2O_2. Полученные результаты (рис. 1) свидетельствуют о каталитической активности разработанного композиционного материала. Иммобилизация оксидных фаз в полимерную матрицу желатина во всем интервале исследуемых температур повышает их каталитическую активность в 1,5 – 2 раза. В реакции разложения H_2O_2 каталитическая активность Пк проявляется через пероксомолибденовые соединения, которые образуются при взаимодействии оксидных фаз вещества Пк с H_2O_2.Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что оксидные композиционные покрытия, полученные на поверхности стали методом нестационарного электролиза, обладают каталитическими свойствами.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ ТРИГЛИЦИНА В РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Хренова Т.М.*, *Фам Тхи Лан, Усачева Т.Р., Шарнин В.А.

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

Актуальность исследования кислотно-основных равновесий в растворах пептидов определяется большим значением этих процессов в биологических системах. Пептиды являются упрощенным фрагментом белков и широко применяются в различных отраслях фармацевтической промышленности.

В настоящей работе методом потенциометрического титрования определены константы кислотной диссоциации низкомолекулярного пептида триглицина (глицил-глицил-глицин, 3Gly) в водно-диметилсульфоксидном растворителе переменного состава при ионной силе 0.1, создаваемой перхлоратом натрия, и температуре 298.15 ± 0.1К:

$H_2L^+ = HL^{\pm} + H^+$ (pK^0_1); $HL^{\pm} = H^+ + L^-$ (pK^0_2).

Измерение ЭДС цепи, состоящей из стеклянного и хлорсеребряного электродов, проводили с помощью потенциометра Р-363-3. В качестве нуль-инструмента использовали pH-метр pH-121. Математическая обработка экспериментальных данных выполнена по универсальной программе «PHMETR», предназначенной для расчета равновесий с произвольным числом реакций в растворе [1]. Результаты расчета представлены в таблице.

Таблица 1.

Логарифмы констант кислотной диссоциации триглицина (3Gly) в растворителе H_2O – ДМСО.

Содержание ДМСО, мольная доля	pK^0_1	pK^0_2
0.0	3.15±0.03	7.99±0.14
0.1	3.52±0.03	7.38±0.09
0.3	4.42±0.03	7.05±0.09

С увеличением содержания диметилсульфоксида в растворителе происходит возрастание pK^0_1 и уменьшение pK^0_2, что характерно для процессов кислотной диссоциации диглицина(2Gly) [2] и глицина(Gly) [3] в водно-диметилсульфоксидных смесях.

Влияние растворителя на смещение кислотно-основных равновесий 3Gly, 2Gly и Gly обсуждено на основе сольватационно-термодинамического подхода [4].

Литература:

1. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Ж. неорг. химии. 1986. Т.36. № 1.С. 10.
2. Наумов В.В., Исаева В.А., Шарнин В.А. // Ж. физ. химии. 2011. Т.85. № 10. С. 1881
3. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Ж. физ. химии. 1993. Т.67. № 11. С. 2202.
4. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. - Л.: Химия, 1984. 272 с.

ВЛИЯНИЕ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР

Цаплина Н.Л., 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-химичекие свойства покрытий никелем и сплавом никель-фосфор, полученных из сульфатно-сукцинатно-хлоридного и сульфатно-малонатно-хлоридного электролитов. Концентрации таких компонентов, как $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и HCl были одинаковые для всех электролитов и составляли 0,5М и 0,1М, соответственно. Концентрация янтарной или малоновой кислот в соответствующих электролитах составляла 0,2М. В электролиты для осаждения сплава никель-фосфор вводили $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ в количестве 0,1М, а также органические добавки (лаурилсульфат натрия и сахарин). pH ≈ 2,0, t = 50°C. Катодная плотность тока изменялась от 2 до 10 А/дм^2. Покрытия никель-фосфор осаждали на медь марки М-1 (толщина покрытий 10 мкм), а также на сталь марки кп 08 ОМ (толщина 24 мкм).

Из всех электролитов никелирования при $i_к$ = 2 – 10 А/дм^2 получаются матовые покрытия, а из электролитов для осаждения сплава никель-фосфор – блестящие.

В электролитах никелирования выход по току приблизительно одинаковый и изменяется от 42,2 до 69,0% с увеличением катодной плотности тока. В электролитах для осаждения сплава никель-фосфор природа дикарбоновой кислоты значительно влияет на выход по току. Так, в электролитах с янтарной кислотой выход по току увеличивается от 49,7 до 83,1%, а в случае малоновой кислоты – возрастает от 5,4 до 44,8% с увеличением катодной плотности тока. Это связано с тем, что у малоновой кислоты в интервале pH = 2,0 – 3,0 достигаются максимальные буферные свойства, которые препятствуют подщелачиванию электролита, поддерживая кислотность на уровне pH = 2,0. Для янтарной кислоты интервал pH, которому соответствует максимальная буферная емкость, равен 3,0 – 4,5.

Содержание фосфора в сплавах, осажденных из исследованных электролитов, составляет от 2,8 до 7,7 мас.%. Содержание фосфора в сплаве, полученном из электролита с малоновой кислотой больше, чем в электролите с янтарной кислотой. С увеличением катодной плотности тока для обоих электролитов содержание фосфора уменьшается.

Добавление в электролиты никелирования гипофосфита натрия вызывает деполяризацию катодного процесса во всех исследованных электролитах. Суммарная катодная поляризационная кривая электролита с малоновой кислотой смещена в менее электроотрицательную область потенциалов по сравнению с суммарной катодной поляризационной кривой электролита с янтарной кислотой. Наибольшее значение показателя рассеивающей способности по току соответствует электролиту для осаждения сплава, содержащему малоновую кислоту (R_i = 0,161 см). Электролит никелирования с янтарной кислотой имеет самый низкий показатель рассеивающей способности по току (R_i = 0,073 см).

Микротвердость никелевых покрытий практически одинаковая и изменяется от 2,1 до 2,7 ГПа. Микротвердость осадков сплава никель-фосфор, полученных из электролита с янтарной кислотой, изменяется от 5,1 до 6,0 ГПа до термообработки и от 8,5 до 9,8 ГПа в зависимости от катодной плотности тока. Покрытия, полученные из электролита с малоновой кислотой, имеют микротвердость от 4,7 до 4,9 ГПа до термообработки и от 8,5 до 8,8 ГПа после термообработки.

ЦИКЛИРУЕМОСТЬ ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В СИСТЕМЕ $LiAsF_6$ - МЕТИЛАЦЕТАТ

Чекунова М.Д. [1], ***Тюнина Е.Ю.*** [2]

[1]Ивановский государственный политехнический университет,
Иваново, Россия, marchekunova@mail.ru
[2]Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук,
Иваново, Россия

Поиск новых электролитных систем, исследование их электрохимических свойств и понимание происходящих в них процессов определяют прогресс в развитии литиевых аккумуляторов. В предыдущей работе было выявлено, что система гексафторарсенат лития – метилацетат (МА) обладает значительной электропроводностью по сравнению с растворами $LiAsF_6$ в пропиленкарбонате (ПК), γ-бутиролактоне (γ-БЛ) и тетрагидрофуране (ТГФ) [1]. Задачей данного исследования является оценка другой эксплуатационной характеристики, а именно эффективности циклирования лития в растворах $LiAsF_6$ в метилацетате.

Исследование циклируемости лития проводили по методике, описанной в [2]. Рабочий электрод - никелевая сетка (S = 0.2 $см^2$), на которую осаждалось избыточное количество лития при заданной плотности тока циклирования $i_ц$ = ($i_{разр}$= $i_{зар)}$, помещали в термостатируемую (298.15 К) герметичную стеклянную ячейку объемом 10 $см^3$. Потенциал рабочего электрода измеряли на потенциостате ПИ-50-1 относительно двух вспомогательных литиевых электродов общей площадью 2 $см^2$, поверхностный слой которых срезался скальпелем непосредственно перед экспериментом. Подготовка электродов, заполнение ячейки электролитом и циклирование осуществляли в боксе, осушенном с помощью P_2O_5. Каждое измерение повторяли не менее трех раз. Средняя воспроизводимость количества циклов составляла 85 - 90 %. Очистку и осушку $LiAsF_6$ и МА проводили по методикам, представленным в [1,3]. Содержание воды в соли не превышало 0.07%, а пероксидов в эфире – 0.005%.

Результаты циклирования лития, осажденного на никелевой сетке с 10-ти кратным избытком емкости по сравнению с емкостью цикла в растворе, содержащем 1.5 моль $LiAsF_6$ на 1 кг метилацетата, при плотности тока 1 $мА/см^2$ показывают, что исследуемые растворы позволяют получить до 25 циклов, что в несколько раз меньше, чем в растворах $LiAsF_6$ в ПК и ТГФ [2]. Так, средняя эффективность циклирования литиевого электрода в растворе $LiAsF_6$ в ТГФ составляет 38 %. Скорость потерь емкости при циклировании лития в 1.5 m растворе $LiAsF_6$ в МА равна 0.6 $мА/см^2$. Показано, что увеличение перенапряжения литиевого электрода с возрастанием числа циклов и резкое возрастание потенциала в последних разрядных циклах, приводящее к снижению циклируемости лития, связано, прежде всего, с инкапсулированием литиевого электрода [4].

Литература:
1. Tyunina E. Yu., Chekunova M. D. // Journal of Molecular Liquids. 2013. V. 187. P. 332.
2. Зятькова Л. А., Афанасьев В. Н., Чекунова М. Д. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 6. С. 21.
3. Афанасьев В. Н., Зятькова Л. А., Тюнина Е. Ю., Чекунова М. Д. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 1. С. 56.
4. Скундин А. М. // Электрохимическая энергетика. 2001. Т. 1. С. 1.

ЭЛЕКТРОЭКСТРАКЦИЯ КОБАЛЬТА ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Чернышев А.А., Останин Н.И.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург, Россия
a.a.chernyshev@urfu.ru

Электролитическая экстракция используется для производства кобальта марки К0 и К1, который невозможно получить пирометаллургическим путем. Извлечение кобальта проводят из сульфатного или хлоридного электролита. Преимущества сульфатной технологии заключаются в применении более дешевого оборудования и отсутствии необходимости собирать выделяющийся хлор.

В работе изучено влияние материалов катода и анода, состава электролитов и параметров режима электролиза на качество катодного осадка и катодный выход по току кобальта.

При выборе материалов электродов электролиз осуществляли в растворе с концентрацией кобальта 80 г/л, pH 2,2 и температуре электролита 60 ^{o}C. В качестве материала катода были использованы титан марки ВТ1-0, нержавеющая сталь марки Х18Н10Т и алюминиевый сплав марки АмЦМ. Материалы анода - аноды ОКТА, полученные при нагревании нитрата кобальта на поверхности титанового образца в печи или при помощи промышленного фена, аноды ОРТА, сплав свинец-сурьма. При электроосаждении кобальта на катоды из анодированного титана или нержавеющей стали происходило отслаивание катодного осадка от матрицы. Кроме того, на поверхности катода наблюдали значительное количество питтингов. Ровные, мелкокристалические осадки были получены при электроосаждении кобальта на подложку из алюминиевого сплава.

Определение параметров электролиза, обеспечивающих получение осадка кобальта с высоким выходом по току выполнено с помощью метода планирования эксперимента. Переменными параметрами являлись концентрация ионов кобальта, pH и температура электролита. Опыты проводили при катодной плотности тока 250 А/м^2 в течение 1 часа. Во время эксперимента непрерывно измеряли pH раствора и напряжение на ванне. Катодный выход по току кобальта определяли с помощью медного кулонометра. Визуально оценивали качество поверхности катодного осадка. Во всех опытах получены ровные осадки с небольшим количеством питтингов.

Экспериментальные данные по влиянию состава электролита и параметров электролиза на катодный выход по току при электроэкстракции кобальта из сульфатного электролита были обработаны с помощью регрессионного анализа и получены статистические оценки коэффициентов уравнения регрессии. Анализ уравнения регрессии показывает, что значимое влияние на выход по току оказывают не только отдельные факторы, но и эффекты их взаимодействия. При этом величины коэффициентов перед эффектами взаимодействия сопоставимы с коэффициентами перед отдельными факторами. Это обстоятельство нужно учитывать при выборе параметров электролиза для электроэкстракции кобальта.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ РЕНИЯ С НИКЕЛЕМ И ВОЛЬФРАМОМ

Чернышова О.В., Третьякова Е.А., Дробот Д.В.

Московский университет тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия
oxcher@mitht.ru

Совершенствование методов «мягкой химии» в создании воспроизводимых и контролируемых (процессов получения функциональных материалов нового поколения на основе d-элементов V - VII групп предполагает решение многопараметрической задачи, состоящей в выявлении влияния условий синтеза алкоксида, природы спирта, электронного строения металла (металлов) на состав и строение комплексов (предшественников) и, в конечном счете, на состав и свойства целевого материала.

В работе представлены результаты систематических исследований по электрохимическому растворению сплавов рения с никелем и вольфрамом в обезвоженных спиртах.

В качестве растворимого анода использовались сплавы Ni-Re(10%масс.) (I), Ni-Re(20% масс.) (II), W-Re(2% масс.) (III) и W-Re(25% масс.) (IV). Катодом являлась платиновая пластинка, площадью 3 $см^2$. Средой служили абсолютированные метиловый и этиловый спирты, марки Merck KGaA. Для электрохимического растворения сплавов использовали программированный источник тока TDK Lamda GEN600-1,3. Электрохимическая ячейка - без разделения катодного и анодного пространств.

Впервые показано, что скорости растворения компонентов сплавов I, II в спиртах существенно различны: в течение первых 4 часов (для обоих спиртов) скорости растворения Re и Ni невелики и сопоставимы по абсолютным величинам. Затем скорость растворения Ni растет по экспоненте, а скорость Re невелика и близка к линейной, что позволяет регулировать отношение металлов в продуктах кристаллизации и может иметь перспективу практического использования при получении сплавов и лигатур Ni-Re заданного состава.

При кристаллизации из электролита растворения сплава (I) в метиловом спирте при плотности тока 0,06 $А/см^2$, получен метоксокомплекс с общей формулой $Ni_xRe_yO_m(OCH_3)_z$ (V) и отношением Ni:Re = 1:2. Снижение плотности тока до 0,03 $А/см^2$ ведет к кристаллизации продукта с отношением металлов 1:2,2. При увеличении содержания рения в сплаве в два раза (II) происходит равномерное нарастание скорости растворения никеля, тенденция растворения рения остается неизменной.

При кристаллизации из электролита растворения сплава (I) в этиловом спирте при плотности тока 0,06 $А/см^2$, получен этоксокомплекс с общей формулой $Ni_xRe_yO_m(OC_2H_5)_z$ (VI) и отношением компонентов Ni:Re = 1:4,1 Снижение плотности тока до 0,03 $А/см^2$ ведет к кристаллизации продукта с отношением Ni:Re = 1:4,2.

Изменение состава электролита – увеличение углеродной цепочки в составе спирта - ведет к увеличению скорости растворения никеля и его содержания в комплексах (VI). Во всех случаях растворы и твердые фазы охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и DTG. Термическое разложение (V) и (VI) на воздухе завершается при 245 и 255^0 С соответственно и ведет к образованию перрената никеля.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ НА ГРАНИЦЕ ОБНОВЛЯЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ФАЗОВЫМИ ДИАГРАММАМИ И РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Чоба М.А., ***Сафонов В.А.***

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
machoba@mail.ru

Поверхностный состав сплавов обычно существенно отличается от объемного. «Движущие силы» и механизм процесса самопроизвольного избирательного концентрирования отдельных компонентов сплавов в поверхностном слое (поверхностная сегрегация) представляют очевидный интерес для теории и практики. С появлением современных методов исследования поверхности сплавов на границе с вакуумом, прежде всего, таких как РФЭС и ОЖЕ, это явление подробно исследуется во многих лабораториях мира. Существенно более сложными для экспериментальных и теоретических исследований механизма процесса поверхностной сегрегации являются границы раздела сплавов с растворами электролитов. При этом следует отметить, что именно эффекты поверхностной сегрегации на границе сплавов с электролитами определяют особенности их электрокаталитического и коррозионного поведения, а также являются ответственными за протекающие во времени процессы модификации структуры, электрических, оптических и других свойств поверхности металлов и т.д.

В представленном докладе дан краткий обзор результатов, демонстрирующих возможности электрохимического подхода к исследованию механизма и кинетики процессов поверхностной сегрегации, реализующихся на границе *in situ* обновляемой поверхности электродов из бинарных сплавов с растворами электролитов. Использованы методы импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии и индуцированного лазерным разогревом температурного скачка потенциала.

В качестве объектов исследования выбраны сплавы различного фазового состава: двухфазные сплавы эвтектического типа (Sn-Pb, Ag-Bi); сплавы, в которых реализуется образование интерметаллических соединений (Ag-Sn); (Ag-Sn); твердые растворы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов (Au-Ag). Важно отметить, что в указанных сплавах, основной по составу компонент характеризуется существенно большей величиной удельной поверхностной энергии, чем другой, присутствующий в сплаве в виде малой добавки. В данных системах после механического среза тонкого (~10 мкм) слоя металла, контактирующего с электролитом, т.е., уравнивания объемного и поверхностного составов, при комнатных температурах имеют место "аномально" быстрые для твердых металлов процессы (с временами релаксации порядка десятков минут) обогащения поверхности электродов атомами поверхностно-активных компонентов сплавов. Показано, что скорость процессов сегрегации существенно зависит от электрохимических параметров исследуемых систем. Результаты проведенных исследований эффектов сегрегации на границе сплав-электролит сопоставлены с данными Оже-спектроскопии и РФЭС для границы тех же сплавов с вакуумом. Предложена и обоснована модельная интерпретация механизмов экспериментально наблюдаемых эффектов для перечисленных выше типов сплавов.

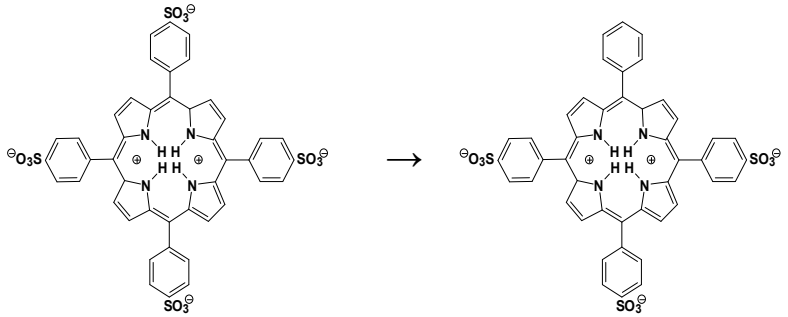
Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (грант № 12-03-01027а).

СПЕКТРОПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ 5-ФЕНИЛ-10,15,20-ТРИС(4'-СУЛЬФОНАТОФЕНИЛ)ПОРФИНА В ВОДЕ

***Шабунин С.А.*[1], *Шейнин В.Б.*[1], *Бобрицкая Е.В.*[1,2], *Койфман О.И.*[1,2]**

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

Цвиттерионы $\mathbf{H_4P}^{2+}(PhSO_3^-)_4$ являются тектонами pH-зависимой ионной самосборки J-агрегатов, организованных по принципу «голова» ($\mathbf{H_4P}^{2+}$) к хвосту ($-PhSO_3^-$). Самосборка происходит по линии бис-фенилсульфонатных групп. В водном растворе эти J-агрегаты $H_4P^{2+}(-PhSO_3^-)_4$ существуют в виде порфириновых нанотрубок (ПНТ), внутренняя и внешняя поверхности которых устланы гидрофильными сульфонатными группами. Переход к несимметричным тектонам $\mathbf{H_4P}^{2+}(Ph)(PhSO_3^-)_3$ позволяет получить ПНТ с гидрофильной и гидрофобной поверхностями.



$\mathbf{H_4P}^{2+}(PhSO_3^-)_4$ $\mathbf{H_4P}^{2+}(Ph)(PhSO_3^-)_3$

В докладе приводятся результаты спектропотенциометрического и теоретического (методами квантовой химии) исследования ступенчатых равновесий дипротонирования $\mathbf{H_2P}(Ph)(PhSO_3^-)_3$ в водном растворе хлорной кислоты, в результате которых образуется аквакомплекс $[\mathbf{H_4P}^{2+}(Ph)(PhSO_3^-)_3](H_2O)_2$, выступающий в качестве донора тектонов $\mathbf{H_4P}^{2+}(Ph)(PhSO_3^-)_3$.

$$\mathbf{H_2P} + H^+ \underset{}{\overset{K_{b1}}{\rightleftharpoons}} \mathbf{H_3P}^+ \qquad \mathbf{H_4P}^{2+} + H_2O \overset{K_{S1}}{\rightleftharpoons} \mathbf{H_4P}^{2+}(H_2O)$$

$$\mathbf{H_3P}^+ + H^+ \overset{K_{b2}}{\rightleftharpoons} \mathbf{H_4P}^{2+} \qquad \mathbf{H_4P}^{2+}(H_2O) + H_2O \overset{K_{S2}}{\rightleftharpoons} \mathbf{H_4P}^{2+}(H_2O)_2$$

Установлено, что в водном растворе хлорной кислоты наблюдается синхронное дипротонирование $\mathbf{H_2P}(Ph)(PhSO_3^-)_3$ обусловленное полным сдвигом ступенчатых равновесий второй ступени протонирования в сторону аквакомплекса $[\mathbf{H_4P}^{2+}(Ph)(PhSO_3^-)_3](H_2O)_2$, также как и в случае $\mathbf{H_2P}(PhSO_3^-)_4$ [1,2].

1. Sheinin V.B., Shabunin S.A., Bobritskaya E.V., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2011. V. 4. P. 80.
2. Sheinin V.B., Shabunin S.A., Bobritskaya E.V., Ageeva T.A., Koifman O.I. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. P. 252.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-5844.2013.3 и Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Химия и физико-химия супрамолекулярных систем и атомных кластеров».

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ВОДОРОДА ПО ТОЛЩИНЕ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ

Шалимов Д.Л.[1], Шитов В.В.[2], Токарева И.А.[3], Шалимов Ю.Н.[3]

[1]ОАО НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
[2]Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия
[3]Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru

Распределение водорода по объему электролитических металлов и сплавов описывается уравнением общего вида

$$\frac{C_{H_2}}{V_n} = C_{0(H_2)} \cdot exp^{k(t_n - t_1)},$$

где $\frac{C_{H_2}}{V_n}$ – концентрация водорода в единице объема;

$C_{O(H2)}$ – концентрация водорода в исходном слое;

k – технологический коэффициент, зависящий от соотношения выхода;

t_1 – время электрокристаллизации первого слоя;

t_n - полное время получения образца;

В зависимости от условий формирования осадка изменяются и условия взаимодействия металла с водородом. При слоистой структуре покрытия, когда кристаллизация каждого последующего слоя начинается только после завершения предыдущего концентрация водорода по слоям практически остается постоянной.

Однако, такие системы встречаются крайне редко. Вероятность взаимодействия атома водорода со свободным атомом металла в обычных условиях может быть определена из уравнения Гиббса. Однако, при определении экспериментальных значений термодинамических параметров возникают технические трудности. Например, определить истинную температуру в зоне реакции – задача довольно сложная. Таким образом, на количественное значение содержания водорода по толщине осадка основное значение оказывают два фактора, а именно:

1) вероятность образования в структуре осадка дефекта;

2) достаточная концентрация разряжающихся ионов водорода в зоне реакции.

Проведенные нами исследования по поглощению водорода электролитическим хромом приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Стандартный электролит							
n	5	10	15	20	25	40	50
V_{H_2}	8	17	25	34	45	70	90
Сульфатный электролит							
n	7	15	20	25	28		
V_{H_2}	12	30	50	75	100		

*n – толщина слоя, мкм

V_{H_2} – объем экстрагируемого водорода.

Анализируя данные таблицы 1 можно сделать обобщенный вывод о том, что увеличение толщины слоя электролитического хрома приводит к увеличению объема поглощаемого водорода. Причем, образцы, полученные из низковалентных электролитов хромирования имеют тенденцию к большему водородопоглощению.

Таким образом, еще раз подтвержден вывод о том, что наиболее вероятно взаимодействие металла с водородом по дефектам структуры.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СИЛИЦИДАХ КОБАЛЬТА В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Шеин А.Б., Кичигин В.И.

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия
ashein@psu.ru

Силициды переходных металлов – перспективные материалы для электрокатализа реакции выделения водорода (РВВ), особенно в щелочных средах [1]. В то же время закономерности РВВ на силицидах переходных металлов являются малоизученными. В данной работе исследованы кинетика и механизм РВВ на силицидах кобальта Co_2Si и $CoSi_2$ в растворах x М H_2SO_4 + (0,5-x) М Na_2SO_4 (x = 0,05 – 0,5) и y М КОН (y = 0,2 – 2) методами поляризационных измерений и импедансной спектроскопии.

В растворе серной кислоты скорость РВВ на Co_2Si больше, а на $CoSi_2$ меньше, чем на Co-электроде. Скорость РВВ в 1 М КОН на обоих силицидах кобальта значительно выше, чем на кобальте; различие в скорости РВВ на Co_2Si- и Co-электродах приближается к порядку величины. Силициды кобальта характеризуются также более низкими тафелевскими наклонами b катодных поляризационных кривых по сравнению с кобальтом.

Было установлено, что дополнительного увеличения каталитической активности силицидов в РВВ можно достичь химическим травлением в горячем щелочном растворе (25% КОН, 80°C). В большей степени этот эффект выражен в случае $CoSi_2$. При травлении в течение 30 мин на $CoSi_2$ было получено ускорение РВВ в 15 раз по сравнению с необработанным силицидом. Измерения дифференциальной емкости показывают, что увеличение истинной поверхности при этом играет значительную роль.

При анализе импедансных данных использовалась эквивалентная схема, которая в кодах описания цепей имеет вид $R_s(Q[R_1(R_2C_2)])$, где R_s – сопротивление раствора, Q – элемент постоянной фазы (CPE), R_1, R_2 и C_2 – элементы фарадеевского импеданса. Эта эквивалентная схема отвечает двухстадийному процессу с адсорбцией промежуточного вещества (типа РВВ) при отсутствии диффузионных ограничений. Экспериментальные спектры импеданса Co_2Si- и $CoSi_2$-электродов в кислых и щелочных растворах удовлетворительно описываются с помощью данной эквивалентной схемы. На основании значений частных производных $\partial \lg R_1/\partial E$, $\partial \lg R_2/\partial E$, $\partial \lg C_2/\partial E$ (при постоянной концентрации раствора), где E – потенциал электрода, и $\partial \lg R_1/\partial \lg c$, $\partial \lg R_2/\partial \lg c$, $\partial \lg C_2/\partial \lg c$ (при E = const), где c – концентрация ионов H^+ или OH^-, сделаны следующие выводы. Адсорбция атомарного водорода на поверхности электродов описывается уравнением изотермы Ленгмюра. В сернокислых растворах выделение водорода на Co_2Si протекает по механизму разряд – электрохимическая десорбция, в случае $CoSi_2$ заметный вклад дает рекомбинационный путь удаления водорода. В щелочных растворах для обоих силицидов экспериментальные значения производных $\partial \lg R_1/\partial E$, $\partial \lg R_2/\partial E$, $\partial \lg C_2/\partial E$ близки к теоретическим величинам для механизма разряд – электрохимическая десорбция.

Литература:

1. Tilak B.V., Ramamurthy A.C., Conway B.E. // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 1986. V.97. № 3-4. P.359

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК-НИКЕЛЬ

***Шеханов Р.Ф.**, Гридчин С.Н., Балмасов А.В.*
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
ruslanfelix@yandex.ru

Вследствие высокой катодной поляризации и незначительного перенапряжения водорода процессы электролитического осаждения никеля (как и других металлов подгруппы железа) весьма чувствительны даже к небольшим изменениям кислотности. Чтобы предупредить резкие колебания концентрации ионов водорода, в соответствующие электролиты обычно вводят соединения, образующие буферные системы (ацетат натрия, борную кислоту и т.п.). Низкая растворимость гидроксидов металлов подгруппы железа существенно ограничивает область допустимых значений pH электроосаждения и вынуждает использовать кислые электролиты, обладающие низкой рассеивающей способностью и выходом по току. Перспективным способом увеличения рабочего интервала pH может служить введение в электролит соединений, способных образовывать с ионами d-металлов устойчивые комплексы, препятствующие выпадению соответствующих гидроксидов.

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения никеля, цинка и их сплавов из оксалатных, пирофосфатных и хлористых электролитов.

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения выполнено моделирование ионных равновесий в системах Ni^{2+}–Zn^{2+}–$C_2O_4^{2-}$–CH_3COO^-–NH_3–Cl^-–SO_4^{2-}, Ni^{2+}–Zn^{2+}–$P_2O_7^{4-}$–NH_3–Cl^-–SO_4^{2-} и Ni^{2+}–Zn^{2+}–NH_3–Cl^-. Результаты расчётов позволили выбрать такие соотношения исходных компонентов, при которых поведение исследуемых систем определяется, главным образом, процессами комплексообразования ионов Ni^{2+} и Zn^{2+}с ионами $C_2O_4^{2-}$, $P_2O_7^{4-}$, Cl^-, NH_3, и при этом доминирующими металлосодержащими частицами являются водорастворимые оксалатные, пирофосфатные, хлоридные и аммиачные комплексы никеля и цинка. Соответствующие концентрационные условия обеспечивают стабильность рабочих электролитов в широких областях значений pH.

При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения сплавов цинк–никель начальная концентрация $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ варьировалась от 0 до 55 г/л, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 120 г/л, ZnO – от 0 до 20 г/л, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ – от 0 до 280 г/л, $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ – от 0 до 25 г/л, Na_2SO_4 – от 0 до 20 г/л, $B(OH)_3$ – от 0 до 20 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $ZnCl_2$ – от 0 до 60 г/л, NH_4Cl – от 0 до 200 г/л, NaCl – от 0 до 30 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 25°C. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом режиме. Результаты выполненных исследований показывают, что введение в электролиты комплексообразующих соединений обеспечивает получение равномерных мелкокристаллических покрытий сплавами Zn–Ni имеющих хорошее сцепление с основой и характеризующихся высокой микротвёрдостью и коррозионной стойкостью. Ряд исследованных электролитов можно рекомендовать для практического использования.

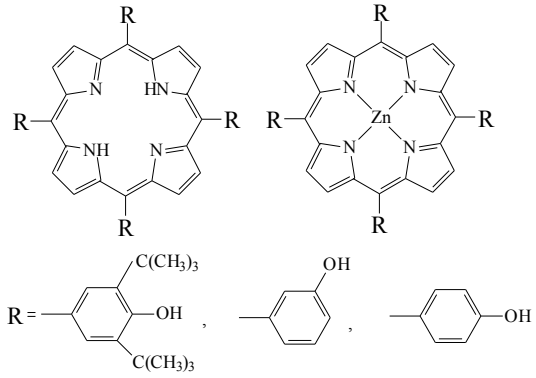
Работа выполнена в рамках НИИ ТиК ИГХТУ.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЦВА ДЛЯ ОЦЕНКИ АТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА, ИМЕЮЩИХ ФЕНОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Тесакова М.В.[1], Шилов А.Н.[2], Буслаев С.С.[1], Семейкин А.С.[3], Парфенюк В.И.[1]

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

Методом циклической вольтамперометрии определены редокс свойства порфиринов, имеющих фенольные заместители, и изучена реакция взаимодействия между порфиринами и свободным радикалом 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (DPPH). Редокс-потенциалы являются прямой мерой антиоксидантной активности. Чем легче происходит окисление исследуемого соединения, тем эффективнее его антиоксидантные свойства. Изменение во времени ЦВА DPPH, на которой имеются две обратимые волны, при добавлении порфирина свидетельствует об уменьшении концентрации DPPH и может служить для оценки антиоксидантной активности вступающего в реакцию вещества [1].



В настоящей работе показано, что все исследованные соединения проявляют антиоксидантную активность в реакции с DPPH, мониторинг которой осуществлялся электрохимическим методом, при этом наибольшей активностью обладает 5,10,15,20-тетракис(4'-гидроксифенил)порфин. Измене-ние структуры молекулы H_2T(*4*-OHPh)P за счет формирования пространственно затрудненного фенольного фрагмента путем введения двух трет-бутильных заместителей незначительно уменьшает антиоксидантную активность исследованных порфиринов.

Антиоксидантная активность всех изученных порфиринов связана с их способностью «гасить» свободные радикалы путем отдачи им водорода, который отрывается по связи O-H фенильного кольца, и затем взаимодействует с радикалами с образованием 2,2-дифенил-1-пикрилгидразина. Изменения в электронных спектрах поглощения порфиринов до и после реакции с DPPH не происходят, за исключением H_2T(*4*-OH-*3,5-di-t*-BuPh)P. Вероятно спектральные изменения в случае H_2T(*4*-OH-*3,5-di-t*-BuPh)P могут быть связаны с перестройкой порфиринового хромофора после отрыва водорода и рекомбинацией бирадикалов с образованием дипирриновых структур [2].

Значения окислительных потенциалов порфиринов, определенные из ЦВА, согласуются с результатами оценки антиоксидантных свойств в реакции со свободным радикалом DPPH, что подтверждает тот факт, что редокс-потенциалы являются прямой мерой антиоксидантной способности химических соединений. Из трех исследованных соединений 5,10,15,20-тетракис(4'-гидроксифенил)порфин имеет наименьший анодный потенциал окисления.

Литература:

1. Тюрин В. Ю., Чжан Ц., Моисеева А. А., Милаева Е. Р., Белых Д. В., Буравлев Е. В., Рочева Т. К., Чукичева И. Ю., Кучин А. В. // Доклады академии наук. 2013. Т. 450. №5. С. 543.
2. Milgrom L. R., Mofidi N., Jones C. C., Harriman A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1989. P. 301.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №13-03-00087).

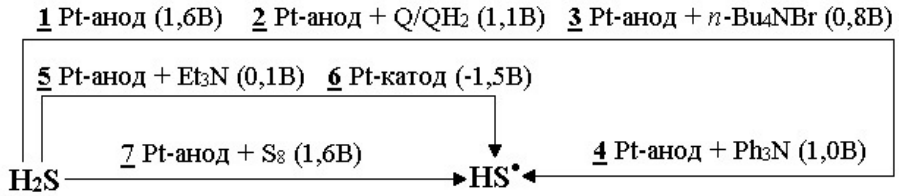
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ АКТИВАЦИИ СЕРОВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ С ЦИКЛОАЛКЕНАМИ

Арефьев Я.Б., Кудрявцев Д.А., Пащенко К.П., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

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

В работе исследованы реакции тиолирования циклопентена и циклогексена в условиях прямой и косвенной электрохимической активации сероводорода, протекающие через стадию образования сероцентрированных ион-радикалов. Изучены способы активации H_2S в органической среде, позволяющие генерировать тиильный радикал при комнатной температуре (схема, способы 1-7). Ранее в работе [1] расчётом по методу Бордвелла на основании электрохимических данных было продемонстрировано значительное уменьшение показателя кислотности (ΔpK_a) при переводе H_2S в катион-радикальную форму. Нами был проведен расчёт ΔpK_a с использованием формулы $pK_a = 42{,}11 - 147{,}18q_{max}^{H+}$ [2], где q_{max}^{H+} – заряд на атоме водорода, вычисленный путём квантово-химических расчётов. Значения ΔpK_a составили от 17,8 до 19,9 (для различных расчётных базисов), что подтверждает высокие кислотные свойства $H_2S^{\cdot+}$ в сравнении с H_2S. Таким образом, представляется очевидной фрагментация $H_2S^{\cdot+}$ с отщеплением протона и образованием радикала $HS^{\cdot}$, что обуславливает радикальный механизм тиолирования циклоалкенов.

Изученные способы активации H_2S основаны на использовании платиновых электродов или комбинированных систем, включающих дополнительно химический агент (окислитель, медиатор или основание Льюиса). Для косвенного электрохимического окисления была использована редокс-пара 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (Q) / 3,5-ди-*трет*-бутилбензол-1,2-диол (QH_2). В роли электромедиаторов применяли *n*-Bu_4NBr и Ph_3N, в качестве основания Льюиса – триэтиламин. На нижеприведенной схеме генерирования радикала $HS^{\cdot}$ указаны значения потенциала проведения электросинтеза циклоалкантиолов с участием H_2S.



Применение комбинированных систем позволило снизить энергозатраты при получении циклоалкантиолов в отличие от прямого электросинтеза. Выход циклоалкантиолов зависит от способа активации H_2S. Наиболее эффективным как с точки зрения выхода целевых продуктов, так и эффективности процесса оказался способ **5** (платиновый анод + триэтиламин). Выявлена большая реакционная способность циклогексена по сравнению с циклопентеном: выход циклогексантиола составил от 13,0% (способ **4**) до 77,3% (способ **5**), выход циклопентантиола варьировался от 9,5% (способ **4**) до 39,0% (способ **5**).

Литература:
1. Берберова Н.Т., Охлобыстин О.Ю. и др. // ЖОХ. 1996. Т. 66. № 11. С. 1785.
2. Babkin V.A., Fedunov R.G. and others // Oxidation Communication. 2002. V. 25. № 1. P. 21.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00513), РНФ (грант № 14-13-00967).

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ

Шишкин М. В.*, *Дьяков И.Г.

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

При анодной электролитно-плазменной обработке стальных или титановых сплавов в качестве одного из результатов формируется на поверхности оксидный слой, содержащий в равной смеси оксиды железа (II) и (III). Обнаружено, что оксидный слой тормозит диффузию углерода при анодной цементации. Целью данной работы является определение влияния оксидного слоя на трибологические и электрохимические свойства сталей, подвергнутых скоростной цементации методом анодного электролитного нагрева.

Образцы из стали 20 подвергались цементации в водном растворе с массовым содержанием глицерина и хлорида аммония по 10%. Температура нагрева была постоянной и составляла 900 °С. Для оценки влияния оксидного и цементованного слоев с части образцов оксидный слой удалялся различными способами: 1) поверхность образца удалялась мелкозернистой шкуркой до её осветления; 2) после обработки шкуркой образцы полировались на полировальном круге с пастой ГОИ; 3) оксидный слой стравливался электрохимически в 0,1 н. растворе KCl при плотности тока 1 А/дм^2 в течении 20 мин (за это время растворилось 15 мкм). В дальнейшем у каждой партии образцов определялся потенциал разомкнутой цепи, плотность тока коррозии, массовый износ и средний коэффициент трения. Параметры трения определялись на машине трения МТУ-01 по схеме палец по диску. Контртелом служил диск из закаленной до 58-60 HRC стали 45. В качестве смазки вступало промышленное средство «ЛИТОЛ». Электрохимическое поведение изучалось в 0,1 н сульфате натрия.

Согласно полученным данным у всех образцов динамика потенциала разомкнутой цепи после 30 мин одинаковая. Однако наибольшее значение – 230 мВ наблюдается у образца, подвергнутого только цементации. Образцы, у которых оксидный слой был удален шкуркой, а так же дополнительно полированный показали близкие по значению итоговые величины потенциала, около – 270 мВ. Самое низкое значение – 320 мВ показали образцы с удаленным электрохимически слоем. Для плотности тока коррозии, рассчитанного по методике, изложенной в [1], наблюдается обратная зависимость. Обработка шкуркой снижает плотность тока коррозии от 8,8 мА/см^2 до 5,7 мА/см^2, а дополнительная полировка вплоть до 4,7 мА/см^2. Однако, химическое травление поверхностного слоя увеличивает ток коррозии до 45 мА/см^2. Такое поведение может быть следствием 2-х факторов. Во-первых, удаление оксидного слоя приводит к росту потенциала разомкнутой цепи. Снижение тока коррозии при шлифовке с полировкой может быть следствием механического удаления достаточно развитой поверхности оксидного слоя, то есть следствием уменьшения неоднородности поверхности.

Аналогичным образом влияет постобработка на коэффициент трения: шлифование образца с его последующей полировкой и без нее снижает коэффициент трения от 0,23 до 0,185. Коэффициент трения образцов, подвергнутых травлению, возрастает до 0,27. Таким образом, химические травление в течение 20 мин полностью удаляет оксидный слой, приводя к росту как тока коррозии, так и коэффициента трения.

Литература:

1. Allen P.L., Hickling A. // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. №8. P. 1626.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ РАСЧЕТ ТОКООГРАНИЧИВАЮЩЕГО РЕАКТОРА ИЗ АЛЮМИНИЕВОЙ ЛЕНТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЙ МАГНИТНОГО ПОЛЯ КРУГОВОГО ТОКА

Шмелев А.С., Тихонов А.И.

Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина,
Иваново, Россия, ait@dsn.ru

Для снижения токов короткого замыкания в энергосистемах используются токоограничивающие реакторы. В настоящее время перспективными считаются реакторы из алюминиевой ленты (рис. 1). Основная проблема, возникающая при расчете этих реакторов, состоит в сложности учета эффекта вытеснения тока. Для этого в [1, 2] предлагается методика, основанная на расчете магнитного поля методом конечных элементов. При этом каждая катушка реактора условно дробится на кольцевые контуры, затем осуществляется серия предварительных расчетов магнитного поля, создаваемого каждым контуром, после чего рассчитывается матрица индуктивностей $[L]$ системы магнитосвязанных контуров, строится электрическая схема замещения, которая рассчитывается по методу контурных токов. Система уравнений имеет вид:

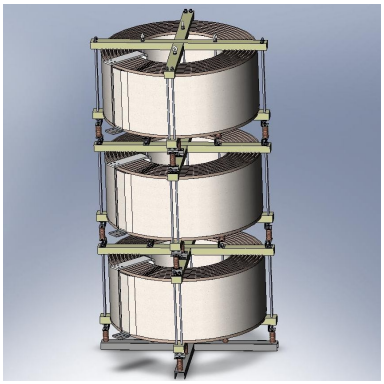


Рис. 1. 3-D модель реактора из алюминиевой ленты

$$\left[\dot{I}\right]=\left[Z\right]^{-1}\cdot\left[\dot{U}\right], \quad (1)$$

где $[Z]$ – квадратная матрица полных сопротивлений, рассчитанная по $[L]$; $\left[\dot{I}\right]$ – вектор контурных токов; $\left[\dot{U}\right]$ – вектор напряжений. Индуктивность катушки рассчитывается как $L=\dfrac{Im(\dot{U}/\dot{I})}{2\pi f}$

Предлагается существенно упростить данную методику, исключив из нее трудоемкий этап серии расчетов магнитного поля методом конечных элементов. Взаимные индуктивности i-го и i-го контуров с током предлагается рассчитывать по формуле:

$$L_{jk}=\frac{\partial\Psi_j}{\partial i_k}=\frac{\Psi_j}{i_k}, \quad (2)$$

где Ψ_j – потокосцепление j-го контура с током i-го контура. При этом

$$\Psi_j=2\pi\int_0^{R_k}B(r,z)rdr=\mu_0 i_0\int_0^{R_k}\frac{r}{\sqrt{\left(R_j+r\right)^2+z^2}}\left(K(k)+\frac{R_j^{\,2}-r^2-z^2}{\left(R_j-r\right)^2+z^2}E(k)\right)dr, \quad (3)$$

$$k=\sqrt{\frac{4R_k r}{\left(R_k+r\right)^2+z^2}},\ K(k)=\int_0^{\pi/2}\frac{d\psi}{\sqrt{1-k^2\sin^2\psi}},\ E(k)=\int_0^{\pi/2}\left(\sqrt{1-k^2\sin^2\psi}\right)d\psi, \quad (4)$$

где k – модуль эллиптического интеграла; $K(k)$ – полный нормальный эллиптический интеграл Лежандра 1-го рода; $E(k)$ – полный нормальный эллиптический интеграл Лежандра 2-го рода; R_j, R_k – радиусы j-го и k-го контуров; z – расстояние между j-м и k-м контурами.

1. Тихонов А.И., Иванов А.В. // Вестник ИГЭУ. 2009. Вып. 3. С. 25-28.
2. Тихонов А.И., Попов Г.В., Иванов А.В. // Вестник ИГЭУ. 2010. Вып. 4. С. 55-58.

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ СПИРТОВ

Щербаков В.В.*, *Артемкина Ю.М.*, *Короткова Е.Н.*, *Иваненко Е.С.

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

В дипольной релаксационной области зависимость высокочастотной (ВЧ) электропроводности (ЭП) κ полярного растворителя от круговой частоты ω и времени дипольной диэлектрической релаксации τ описывается выражением [1]:

$$\kappa = \frac{\kappa_\infty}{1+(\omega\tau)^2}\cdot(\omega\tau)^2 , \quad (1)$$

в котором κ_∞ – предельная ВЧ ЭП полярного растворителя. Предельная ВЧ ЭП определяется отношением статической диэлектрической проницаемости (ДП) ε_s к времени диэлектрической релаксации τ [1]:

$$\kappa_\infty = \frac{\varepsilon_s\varepsilon_o}{\tau} . \quad (2)$$

Для установления оптимальных условий поглощения водно-спиртовыми растворами энергии высокочастотного (ВЧ) излучения при температурах 10, 25 и 40 ^oC с использованием уравнений (1) и (2) рассчитана предельная ВЧ ЭП κ_∞, а также ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц κ водных растворов метанола, этанола и пропанола.

При добавлении к воде спирта наблюдается снижение предельной ВЧ ЭП κ_∞ всех водно-органических смесей. Отмеченное уменьшение κ_∞ согласно выражению (2) обусловлено увеличением с ростом концентрации спирта времени дипольной диэлектрической релаксации τ и понижением статической диэлектрической проницаемости ε_s [2]. Следовательно, с увеличение количества спирта в растворе должно уменьшаться и поглощение микроволновой энергии на частотах, удовлетворяющих условию $\omega\tau>>1$. Поскольку для всех исследуемых водно-спиртовых растворов предельная ВЧ ЭП повышается с ростом температуры, то наиболее эффективным окажется воздействие ВЧ облучения на водно-спиртовые смеси при условии $\omega\tau>>1$ в области повышенных температур.

Рассчитанная на частоте 2455 МГц ВЧ ЭП κ проходит через максимум при увеличении содержания спирта. Этот максимум наблюдается в растворах при концентрации метанола ~60 – 70, этанола ~ 40 – 50 и пропанола ~ 30 – 40 объемн. %. Поскольку максимальная скорость ВЧ нагревания наблюдается в растворах с наибольшей ВЧ проводимостью, при этих концентрациях спирта должно происходить максимальное поглощение микроволновой энергии. Повышение температуры приводит к снижению ВЧ ЭП κ во всех рассматриваемых водно-органических смесях при содержании спирта менее 80 объемных %. Поэтому воздействие СВЧ поля на процессы, протекающие в рассматриваемых водно-спиртовых растворах при повышенных температурах, на частоте 2455 МГц будет менее эффективным.

Литература:

1. Щербаков В. В., Артёмкина Ю. М. //Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1058 – 1061.

2. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. – М.: Наука, 1977. 400 с.

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЗАКАЛКИ СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

***Смирнов А.А.*, Миронова О.А., Барашков В.Н., Кусманов С.А., Белкин П.Н.**

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
sciencealexsm@gmail.com

Цель работы – изучение влияния состава электролита, температуры и продолжительности обработки на характер насыщения стали 45 азотом и получаемые после нитрозакалки поверхностные свойства.

В качестве электролита использовался водный раствор хлорида аммония с концентрацией от 5 до 15% и аммиака с концентрацией от 2,5 до 10%. Температура обработки варьировалась от 650 до 850°С, продолжительности – от 2 до 5 минут.

Согласно рентгеновскому анализу, после нитрозакалки в поверхностном слое были обнаружены нитриды Fe_4N и $Fe_{2-3}N$, оксиды FeO и Fe_3O_4, а также мартенсит, остаточный аустенит и феррит исходной структуры. Показано, что по мере увеличения температуры нитрозакалки от 650 до 750°С интенсивности пиков Fe_4N увеличиваются. $Fe_{2-3}N$ был обнаружен только при 750°С. Таким образом, при увеличении температуры от 650 до 750°С усиливается диффузия азота в стали.

По данным электронно-микроскопических исследований поверхностный слой стали 45 после нитрозакалки состоит из чередующихся диффузионных слоев: поверхностного оксидного слоя, наружного нитридного слоя, содержащего дисперсные нитриды Fe_4N и $Fe_{2-3}N$ (только после 750°С), внутреннего нитридного слоя, содержащего только дисперсные нитриды Fe_4N, твердый раствор азота в стали и исходную ферритно-перлитную структуру.

По результатам EDX-анализа максимальная концентрация азота достигается непосредственно под оксидным слоем и далее снижается в глубину образца. Наибольшее содержание азота в модифицированном слое было обнаружено после обработки при 750° С. Увеличение продолжительности насыщения с 5 до 10 минут приводит к повышению концентрации азота. Содержание углерода у поверхности снижается, что связано с его вытеснением вглубь образца диффундирующим азотом, причем динамика вытеснения углерода соответствует интенсивности диффузии азота при разных условиях обработки.

Установлено, что при варьировании концентраций компонентов электролита толщина упрочненного слоя после нитрозакалки увеличивается с повышением содержания хлорида аммония и понижением содержания аммиака. Наблюдаемая динамика изменения толщины упрочненного слоя полностью коррелирует со скоростью анодного растворения и, как следствие, толщиной оксидного слоя, тормозящего диффузию азота. Зависимость толщины упрочненного слоя от температуры имеет максимум при 750° С. При увеличении продолжительности обработки толщины всех диффузионных слоев тривиально возрастают.

Распределение микротвердости по профилю поверхности коррелирует с фазовым составом модифицированных слоев. Максимальное значение микротвердости, как и наибольшая ширина упрочненной зоны, наблюдается после нитрозакалки при 750° С и достигает до 1200 HV после 10 минут насыщения.

Установлено, что шероховатость поверхности после нитрозакалки в течение 5 минут при различных температурах процесса и концентрациях компонентов электролита увеличивается по сравнению с необработанной поверхностью, что связано с низкой скоростью анодного растворения. Снижение шероховатости наблюдается только после обработки в течение 10 минут.

ХЛОРИДНО-СУЛЬФАТНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ТЕЛЛУРА

Салахова Э.А., Калантарова П.Э., Ханкишиева Н.Н., Гейбатова А.Ф.

Институт химических проблем НАН, Баку, Азербайджан
elza_salahova@mail.ru

В последние годы с развитием полупроводниковой техники, потребность к теллуровым покрытиям резко увеличивается. В связи с этим исследования, направленные на изучение электроосаждения теллура представляют определенный научный и практический интерес. Настоящая работа проводилась с целью выяснения возможности получения тонких покрытий Te при электролизе из хлоридно-сульфатного электролита Исследования проводились в растворах состава (моль/л): 0,01 – 0,08 TeO_2 + 1,5H_2SO_4 + 1,5HCl + 0,01 – 0,08 $(NH_4)_2SO_4$ + желатин

Установлено, что прямой и обратный ход поляризационных кривых существенно отличаются. Наблюдаемый гистерезис на ПК легко может быть объяснен, если предположить, что существующие на поверхности окисные соединения теллура восстанавливаются при катодной поляризации и поверхность теллурового электрода находится в активном состоянии. Причиной появления гистерезиса на поляризационных кривых в данном случае может являться полупроводниковая природа самого теллура. Были проведены предварительные опыты по изучению влияния различных комплексообразователей и добавок ПАВ на скорость катодного процесса и на качество полученных осадков из различных концентраций кислоты. Наиболее качественные осадки получались из электролита, содержащего сульфат аммонии и желатин. Поэтому большинство опытов проводилось с $(NH_4)_2SO_4$, что обеспечивало стабильность электролита и давало возможность создавать в электролите повышенную концентрацию комплексообразователя. С повышением концентрации HCl в электролите от 0,5 моль/л до 4 моль/л катодное осаждение теллура облегчается, поляризационные кривые смешаются в положительную строну. Однако, в более кислых растворах (< 4 моль/л HCl) с повышением концентрации соляной кислоты поляризационные кривые смещаются в отрицательную сторону. Это, вероятно, связано изменением природы комплексных ионов теллура с хлором. Отсюда можно сделать вывод, что состав раствора оказывает существенное влияние на кинетику осаждения теллура, которая определяется, в основном, состоянием теллур содержащих ионов в растворе.

В дальнейшем, для выявления причин, затрудняющих электродный процесс осаждения теллура в исследуемых электролитах, было изучено влияние скорости развертки потенциала и скорости вращения электрода на катодный процесс. При скорости развертки потенциала (V) выше 2 мВ/сек, скорость процесса осаждения увеличивается, а при скоростях развертки ниже 2 мВ/сек наблюдается незначительный рост тока. При высоких скоростях развертки потенциала процесс лимитируется диффузионной поляризацией. Таким образом, опыты, проведенные в растворах, содержащих хлоридно- сульфатные ионы, показывают, что в начальных стадиях катодного процесса основную роль играют затруднения химического характера, а при отрицательных потенциалах процесса лимитируются диффузионной поляризацией.

Определяя причину наблюдаемой химической поляризации, можно полагать, что торможение электродного процесса обуславливалось либо кинетическими ограничениями, вызванными протеканием химической реакции диссоциации комплексного аниона на разряжающиеся ионы, либо химическим взаимодействием поверхности с продуктами электролиза и образованием на поверхности электрода пассивирующей пленки.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Povar I.G. 154
Spinu O.O. 154
А
Абдулаева В.Ф. 149
Абрашов А.А. 104, 133
Агафонов А.В. 47
Алдобаев Д.В. 13
Алексеев М.А. 109
Алексеева О.В. 47
Алёшина Н.А. 27, 70
Алферьева Т.И. 71
Амирханова Н.А. 57, 180, 181
Ананьева Е.А. 58
Антишко А.Н. 139, 140, 141
Антонова С.Г. 14
Аргимбаева А.М. 72, 73, 82
Арефьев Я.Б. 194
Артемкина Ю.М. 74, 197
Астахов М.В. 113
Атаманова Н.А. 75
Афанасьева А.А. 76
Б
Базанов М.И. 15, 18, 26, 79, 91, 174
Балмасов А.В. 13, 40, 43, 101, 110, 125, 192
Барашков В.Н. 198
Барбин Н.М. 77
Бегдаиров С.С. 165, 166
Бейсенова Г.С. 73
Белкин В.С. 16
Белкин П.Н. 17, 39, 62, 124, 198
Белобаба А.Г. 78
Белых Д.В. 178
Берберова Н.Т. 149, 164, 170, 194
Березин Д.Б. 91
Березин М.Б. 18
Березина Н.М. 18, 26, 79, 91, 174
Беспалова Ж.И. 80, 182
Бирюков А.И. 65
Бобанова Ж.И. 81, 98
Бобрицкая Е.В. 189
Большаков Л.А. 19, 20
Большакова О.В. 19, 20
Большенко А.В. 80
Борзова Е.В. 24, 52
Буравлев Е.В. 178
Буркитбаева Б.Д. 72, 73, 82
Буслаев С.С. 83, 84, 193
В
Ваграмян Т.А. 104, 133
Валеев А.С. 176, 177
Валиотти А.Б. 60
Введенский А.В. 114, 115
Ведь М.В. 111, 163
Винокуров Е.Г. 53
Винокурова И.М. 85, 86, 87, 88
Вискова Е.Г. 77
Висковатый И.С. 21
Вихарев А.Н. 89
Вишенкова Д.А. 22, 90
Власенко Г.Г. 140
Войт А.В. 108
Володина Г.Ф. 81
Ву Тхи Тхао 91
Вялый И.Е. 29, 103
Г
Габов А.Л. 23, 92
Гайсин А.Ф. 93, 94, 95
Гайсин Ф.М. 93, 94, 95
Гайсина А.И. 93, 94, 95
Галанин С.И. 21, 41
Галимзянов Р.Р. 113
Галин Р.Г. 65
Гасимова Л.Ш. 93, 94, 95
Гатина С.А. 181
Гашевская А.С. 96
Гвоздев В.А. 176, 177
Гейбатова А.Ф. 199
Гладий Ю.П. 117
Глазунов А.В. 26, 174
Глатцель П. 67
Глуховская С.Б. 97
Гнеденков С.В. 29, 42, 103, 134, 135, 136, 155, 156
Головин П.В. 23
Гологан В.Ф. 98
Голубчиков О.А. 40, 125
Голянин К.Е. 120
Горелов С.М. 99
Горшков А.Н. 100
Гоффман В.Г. 54
Григорян Н.С. 104, 133
Гридчин С.Н. 192

Гришина Е.П. 24, 37, 52, 55, 124, 153
Грызлов Д.Ю. 25
Гусев А.А. 78
Гусева Е.К. 30
Д
Давыдов А.Д. 8
Демьянцева Н.Г. 101
Дивотченко К.А. 112
Дикусар А.И. 81
Дмитриенко А.В. 179
До Нгок Минь 18, 26, 174
Долинина Е.С. 27, 70
Долов М.С. 67
Дорогова Ю.Ю. 137
Дорожко Е.В. 22, 90, 96
Доронин С.В. 28
Дробот Д.В. 187
Дьяков И.Г. 16, 62, 117, 195
Дьяченко Д.И. 102
Е
Евсеев Е.П. 9
Егоркин В.С. 29, 103
Ерденбай А.Н. 119
Ермаков А.И. 34
Ерыгина Л.А. 168
Ж
Жиленко Д.Ю. 104
Жиров А.В. 17, 71
Жирухин Д.А. 105
Жускеев А.Р. 30
З
Завидная А.Г. 136
Заичко А.В. 14
Зайцев А.Н. 159
Зарубин А.А. 106
Захарова Э.А. 14
Захарьевич Д.А. 65
Звягинцева А.В. 31, 32, 33, 107
Земляков Ю.Д. 8
Земскова Л.А. 108
И
Ибрагимова К.Ф. 160
Иваненко Е.С. 197
Иванов Д.А. 51
Иванова О.В. 8, 34
Ивашкин Е.Г. 109
Ивашку С.Х. 98
Ившин Я.В. 35, 76, 100
Идрисов Т.Р. 159
Имшинецкий И.М. 42, 134
Инасаридзе Л.Н. 43, 110
Исляйкин М.К. 121
К
Кабанова Т.Б. 34
Қайдар А.А. 73
Калантарова П.Э. 160, 199
Калашник А.Т. 113
Калиновский И.А. 46
Калужина С.А. 97, 142
Камысбаев Д.Х. 165, 166
Кантаржи Е.П. 116
Каракуркчи А.В. 111
Кедринский И.А. 156
Кизим Н.Ф. 34
Ким К.Б. 112
Кичигин В.И. 191
Климонт А.А. 113
Клюева М.Е. 79
Коваленко Л.В. 74
Козадеров О.А. 112, 114, 115
Козлов А.С. 122
Койфман О.И. 106, 189
Колесниченко И.И. 116
Колпакова Н.А. 14
Комарова Н.С. 36
Комиссарова М.Р. 117
Конарев А.А. 105
Короткова Е.И. 22, 90, 96
Короткова Е.Н. 74, 197
Корчагина Е.О. 170
Корышев Н.Е. 118
Котов В.Л. 4
Кошель С.Г. 59, 89, 171
Кравцова Ю.Г. 162
Краев А.С. 47
Кречетов И.С. 113, 130
Кривенко А.Г. 6
Кривцов А.К. 4
Крицкий В.Г. 75, 145
Кроитору Д.М. 81
Кругликов С.С. 176, 177
Кудайбергенова Н. 119
Кудреева Л.К. 119, 165
Кудрявцев Д.А. 194
Кудрякова Н.О. 24, 37, 52, 124
Кузнецов В.В. 120
Кузнецова А.С. 121
Кузьмин С.М. 38, 101
Кузьмина И.С. 20
Кузьмичева Л.А. 122
Кукушкина Т.С. 67
Куликова Д.И. 123

Куликова Д.М. 123
Кулова Т.Л. 25
Курбатов А.П. 72, 73, 119
Кусманов С.А. 16, 39, 49, 62, 124, 152, 198
Кучин А.В. 178
Л
Ладыгина Ю.Ш. 120
Ларионов А.В. 40, 125
Легкая Д.А. 126, 127
Леушка М.А. 93, 94, 95
Лисицын Ю.А. 128, 129
Литвинов Ю.В. 9
Лозовая О.В. 130
Лутовац М. 131
Любимцев А.В. 106
М
Магзелёва А.А. 41
Мадимарова Г. 165, 166
Макрушин Н.А. 137, 138
Манжос Р.А. 28
Маргарян К.С. 132
Мардашова Я.А. 133
Марьева Е.А. 54
Маслий А.И. 78
Машталяр Д.В. 42, 134, 135, 136
Медведев А.Ж. 148
Медведев Г.И. 137, 138
Медведева Н.А. 23, 92
Мельник Н.И. 141
Мехряков А.Я. 43
Милаева Е.Р. 178, 179
Минаев А.Н. 135
Мироненко А.А. 25
Миронова О.А. 198
Михаленко М.Г. 109
Моисеева А.А. 178, 179
Мустяца О.Н. 139, 140, 141
Н
Надараиа К.В. 42, 135
Насыбуллина Г.Р. 44
Наумов А.Р. 39, 49, 62, 152
Наурызбаев М.К. 72, 119
Нафикова Н.Г. 142
Небольсин В.А. 86, 87
Немов В.А. 45, 46
Нечаев А.В. 143, 144
Николаев Ф.В. 75, 145
Николаева Н.Р. 145
Нифталиев С.И. 112
Новиков В.Т. 105
Новитович О. 146
Носков А.В. 47, 147
Носкова Г.Н. 14
О
Овчаренко О.А. 163
Овчинникова С.Н. 148
Опра Д.П. 155, 156
Орел В.П. 139, 141
Орлова А.А. 184
Останин Н.И. 186
Останина Т.Н. 50
Охлобыстин А.О. 149
Охлобыстина А.В. 149
П
Пайков И.А. 150
Паненко И.Н. 80
Панов И.В. 48
Пантелеева В.В. 151
Папиров Р.В. 133
Паркаева Ю.В. 49, 124, 152
Парфенюк В.И. 38, 63, 83, 84, 167, 193
Парфенюк Е.В. 27, 70
Патрушев А.В. 50
Пащенко К.П. 194
Пащенко О.В. 77
Пендин А.А. 60
Петренко В.И. 81
Петров Н.Х. 51
Петрова М.В. 142
Петроченкова И.В. 157
Петрушова О.Ю. 161
Петряков С.Ю. 93, 94, 95
Пименова А.М. 24, 37, 52, 153
Плохов С.В. 109
Подгорбунский А.Б. 155, 156
Поливанова А.Г. 74
Полякова В.В. 181
Помогаев В.М. 53, 157
Попова О.В. 54
Попова С.С. 30
Пузь А.В. 135, 136
Р
Разяпова А.Ф. 57
Раменская Л.М. 37
Рахымбай Г.С. 72, 82
Рогожников Н.А. 158
Рочева Т.К. 178
Рудаков А.М. 7, 58
Рудой В.М. 50, 64
Рыбин А.А. 137, 138
Рыбин С.В. 55

Рычагов А.Ю. 56, 130
С
Сабитов Т.Т. 159
Савельева В.А. 99
Саитова Н.Г. 105
Салахова Э.А. 160, 199
Салимжанова Е.В. 19, 20
Салихянова А.В. 161
Сапронова Л.В. 162
Саргисян С.А. 132
Сафонов В.А. 67, 188
Сафонова О.В. 67
Сахненко Н.Д. 111, 163
Саяпова В.В. 57
Свиридова Л.Н. 61
Седики Д.Б. 164
Семейкин А.С. 26, 63, 174, 193
Сергиевский В.В. 7, 58
Сергиенко В.И. 156
Серикбаев Б.А. 165, 166
Силкин С.В. 167
Синебрюхов С.Л. 29, 42, 103, 134, 135, 136, 155, 156
Скаков М.К. 168
Скрябина Н.Е. 23, 92
Скундин А.М. 25
Смирнов А.А. 198
Смирнова А.Ю. 169
Смолянинов И.В. 170
Смолянинова С.А. 170
Соболева Е.С. 59, 89, 171
Соловьева Н.Д. 126, 127
Солодов А.С. 59, 171
Солодов М.С. 59, 171
Софьин М.В. 145
Соцкая Н.В. 162
Станиславчик К.В. 13
Старикова А.А. 60
Стаханова С.В. 113
Стенина Е.В. 61
Стяжкин П.С. 75
Стяжкина М.И. 133
Сухов А.В. 128, 129
Т
Тамбовский И.В. 62
Тесакова М.В. 63, 193
Тимина А.А. 143
Тихонов А.И. 150, 196
Тихонова Ю.И. 174
Ткаченко Т.А. 45
Токарева И.А. 146, 172, 190
Третьякова Е.А. 187
Трофимец И.Н. 131, 173
Трофимов А.А. 64
Тукумова Н.В. 68, 118
Туманова Н.Н. 174
Тураев Д.Ю. 175, 176, 177
Тюнина Е.Ю. 185
Тюрин А.Г. 65, 66
Тюрин В.Ю. 178, 179
У
Усачева Т.Р. 68, 183
Устюжанина С.В. 180
Ф
Фазлеева Р.Р. 44
Фам Тхи Лан 118, 183
Фишгойт Л.А. 67
Фомичев В.Т. 102
Фофанов С.А. 43
Фролов И.С. 152
Фрушар Д. 23, 92
Х
Ханкишиева Н.Н. 199
Хасанов А.Р. 57, 181
Хасанов А.Э. 144
Хоришко Б.А. 8, 13, 34
Хоришко С.А. 34
Храменкова А.В. 182
Хренова А.А. 92
Хренова Т.М. 183
Хрисанфова О.А. 136
Ц
Цаплина Н.Л. 184
Цветкова Ю.И. 17
Цветников А.К. 156
Цупак Т.Е. 99, 161, 184
Ч
Чан Тхи Зьеу Тхуан 68
Чекунова М.Д. 185
Чернышев А.А. 186
Чернышова О.В. 187
Чоба М.А. 188
Чукичева И.Ю. 178
Чуловская С.А. 38
Ш
Шабунин С.А. 106, 189
Шавкунов С.П. 48
Шадрин С.Ю. 17
Шалимов Д.Л. 190
Шалимов Ю.Н. 9, 86, 88, 107, 131, 146, 172, 173, 190

Шарнин В.А. 68, 118, 183
Швецова А.В. 164
Шеин А.Б. 151, 191
Шейнин В.Б. 106, 189
Шеханов Р.Ф. 11, 125, 192
Шилов А.Н. 193
Шинкарь Е.В. 164, 194
Шитов В.В. 190
Шишкин М.В. 195
Шмелев А.С. 196
Шора О.И. 8, 13
Шорохов С.А. 41
Штефан В.В. 169
Шульга Е.В. 69
Щ
Щербаков В.В. 74, 197
Ю
Юдина Т.Ф. 13
Юрьев А.И. 69
Я
Янилкин В.В. 12, 44
Яровая О.В. 99