ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ ИМ. Г.А. КРЕСТОВА РАН
КОСТРОМСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н. А. НЕКРАСОВА
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
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

VII Международная научная конференция

«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ»

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

21 - 25 сентября 2015 г.

ПЛЕС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

УДК 001.8 : 544.6 (043.2)

Материалы VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (21-25 сентября 2015 г.) / Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН - Иваново, 2015. - 221 с. **ISBN** 978-5-905364-05-1

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

Тезисы докладов публикуются в авторской редакции.

VII Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №15-03-20328_г).

Спонсоры конференции:
фирма Bio-Logic SAS (Франция)
ЧП "ИлПа Тех" 220089 РБ, г. Минск, ул. Уманская, 54
тел. +375 17 328 18 02

ISBN 978-5-905364-05-1

© «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН», 2015

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

Председатель:
проф. Парфенюк В. И. (ИХР РАН, Иваново)
Сопредседатель:
проф. Белкин П. Н. (КГУ, Кострома)
Заместитель председателя:
проф. Балмасов А. В. (ИГХТУ, Иваново)

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

Члены оргкомитета:
проф. Андреев В. Н. (ИФХЭ РАН, Москва)
чл.-корр. РАН Антипов Е. В. (МГУ, Москва)
проф. Базанов М. И. (ИГХТУ, Иваново)
проф. Давыдов А. Д. (ИФХЭ РАН, Москва)
чл.-корр. АН РМ Дикусар А. И. (ИПФ АНМ, Кишинев)
проф. Захаров А. Г. (ИХР РАН, Иваново)
проф. Ившин Я. В. (КНИТУ, Казань)
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)
Кусманов С.А. (КГУ, Кострома)
Рябова В. В. (ИХР РАН, Иваново)
Чуловская С. А. (ИХР РАН, Иваново)
Шеханов Р. Ф. (ИГХТУ, Иваново)

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ ГЕРМЕТИЧНОГО СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

***Бурашникова М.М.**, Храмкова Т.С., Сапишева А.А., Казаринов И.А.*
Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
e-mail: burashnikova_mm@mail.ru

Свинцово-кислотные аккумуляторы (СКА) занимают 70-80% рынка химических источников тока и являются бесспорными лидерами в области автомобильных, стационарных и тяговых аккумуляторов. По комплексному показателю основных характеристик аккумуляторов свинцово-кислотная система остается перспективной электрохимической системой, на базе которой целесообразно проектировать новые аккумуляторы. Однако свинцово-кислотные аккумуляторы могут стать конкурентно способными только в случае значительного повышения их потребительских свойств. Основными требованиями, предъявляемыми к СКА, следует считать: повышение срока службы; герметичное исполнение аккумулятора; снижение объема работ по обслуживанию аккумуляторов.

Герметизированный свинцовый аккумулятор является аккумулятором нового поколения, проектирование которого требует разработки собственной, принципиально новой научно-технической базы.

Принцип герметизации свинцового аккумулятора основан на следующих теоретических положениях: во-первых, необходимо, чтобы весь выделяющейся на положительном электроде кислород восстанавливался на отрицательном, во-вторых, чтобы выделение водорода было минимально. Однако практическая реализация этих требований крайне сложна. Решение данной проблемы прежде всего включает разработку сплавов для токоотводов, не содержащих легирующих добавок с низким перенапряжение водорода и кислорода, и сепарационных материалов, способных стабильно удерживать необходимое количество электролита и имеющих оптимальное соотношение газовых и жидкостных пор.

В докладе будут представлены результаты по изучению электрохимического и коррозионного поведения многокомпонентных свинцово-кальциевых сплавов, структурных характеристик сепарационных материалов и их влияния на эффективность газовых циклов в макете свинцово-кислотного аккумулятора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности (Задание № 2014/203, код проекта 1255).

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Дикусар А.И.
Институт прикладной физики АН Молдовы, г. Кишинев, Республика Молдова,
dikusar@phys.asm.md

В настоящее время электрохимические методы получения наноматериалов являются одними из наиболее востребованных. Существенной особенностью наноматериалов является наличие размерных эффектов (свойства материала определяются его размерами). Очевидно, что подобная особенность таких материалов должна проявляться и при их получении. Обзору размерных эффектов в электрохимии посвящена, например, работа [1]. Поскольку речь идет о наноматериалах, то размерные эффекты проявляются в нанометровом диапазане линейных размеров. Однако, в [2] было показано, что при электрохимическом получении нанокристаллических Co-W покрытий из глюконатных и цитратных растворов возможно существовование макроскопического размерного эффекта микротвердости получаемых сплавов.

В докладе представлены результаты, свидетельствующие о том, что микротвердость таких покрытий при фиксированных плотности тока (поверхностной), составе электролита, гидродинамических условиях определяется объемной плотностью тока. Это означает, что при указанных фиксированных условиях электроосаждения получаемая микротвердость будет различной в зависимости от площади поверхности электроосаждения или объема электролита, из которого производится осаждение. Снижение объемной плотности тока приводит во всех случаях к повышению микротвердости до определенного предела. Однако, при высоких объемных плотностях тока возможно создание таких условий, при которых наряду с объемной плотностью тока будет наблюдаться влияние всех вышеперечисленных факторов (поверхностной плотности тока, состава электролита, гидродинамических условий).

Показано, что наблюдаемый эффект не наблюдается в классических условиях электроосаждения (на примере никелирования и хромирования из стандартных электролитов). Предложена гипотеза, объясняющая наблюдаемые явления, основанная на медленности установления равновесия в системе различных макромолекулярных комплексов, входящих в состав электролита (см. также [3]). Показано, что наблюдаемый эффект проявляется в целом ряде процессов, т.н. «индуцированного соосаждения» металлов группы железа с тугоплавкими металлами.

Рассмотрены размерные эффекты скорости электроосаждения в условиях получения ансамбля нанопроводов при импульсном электрохимическом темплатном синтезе. Показано, что они связаны с размерным эффектом скорости коррозии с кислородной деполяризацией. Приводятся экспериментальные доказательства наличия такого эффекта, являющегося следствием влияния размеров поверхности на скорость восстановления растворенного кислорода при диффузионном контроле скорости процесса на примере процессов электроосаждения – растворения меди в пирофосфатном растворе.

1. Петрий О.А., Цирлина Г.А. // Успехи химии. 2001. Т. 70. №4. С. 285.
2. Silkin S. A., Gotelyak A.V., Tsyntsaru N. I., Dikusar A. I. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2015. V. 51. №3. P. 228.
3. Shulman A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikusar A.I. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2014. V. 50. №1. P. 9.

Работа проведена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (проект № 15.817.02.05A), ПГУ им. Т.Г. Шевченко, а также европейского проекта Oil@Sugar, GA292285

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Иванищев А.В., Ушаков А.В., Гридина Н.А., Гамаюнова И.М., Чуриков А.В.
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия
churikovav@inbox.ru

Модификация существующих и создание новых электродных материалов – один из наиболее важных трендов нынешнего развития технологии литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1, 2]. Традиционная электрохимическая система $LiC_6/LiCoO_2$, давно доминирующая в индустрии малогабаритных ЛИА, не отвечает требованиям безопасности, особенно в современных сферах использования крупногабаритных батарей – электротранспорте, системах резервного энергообеспечения. В настоящее время существует ряд материалов, которые, имея значительно более высокий уровень рабочей безопасности и не уступая заметно в энергоемкости, даже превосходят традиционные материалы по удельной мощности и рабочему ресурсу. Из таких материалов может быть составлена система $Li_4Ti_5O_{12}/Li_3V_2(PO_4)_3$ (пентатитанат лития/фосфат ванадия-лития). Теоретический уровень характеристик: 175 мАч/г при 1.5 В отн. Li/Li^+ ($Li_4Ti_5O_{12}$) и 197 мАч/г в диапазоне 3.5 – 4.5 В отн. Li/Li^+ ($Li_3V_2(PO_4)_3$). Однако реализация возможностей этих литий-аккумулирующих соединений сегодня существенно ограничивается их низкой электронной проводимостью, хотя решение этой проблемы известно и лежит в области надлежащей структурной и морфологической организации материалов, создания высокопроводящих композитов на их основе. Нами были разработаны подходы к синтезу таких композитов, приемы воздействия на их структуру, морфологию и проводимость путем варьирования механической, химической и термической предобработки. Были созданы материалы с высоким рабочим ресурсом (существенно более тысячи циклов заряда-разряда; Рис. 1а), способные к циклированию в экстремально высоких мощностных режимах (токи заряда-разряда более 300С). Указанные характеристики были реализованы в полуячейках, в настоящее время проводится тестирование электрохимической совместимости материалов и материальное балансирование полного аккумулятора (рис. 1 б).

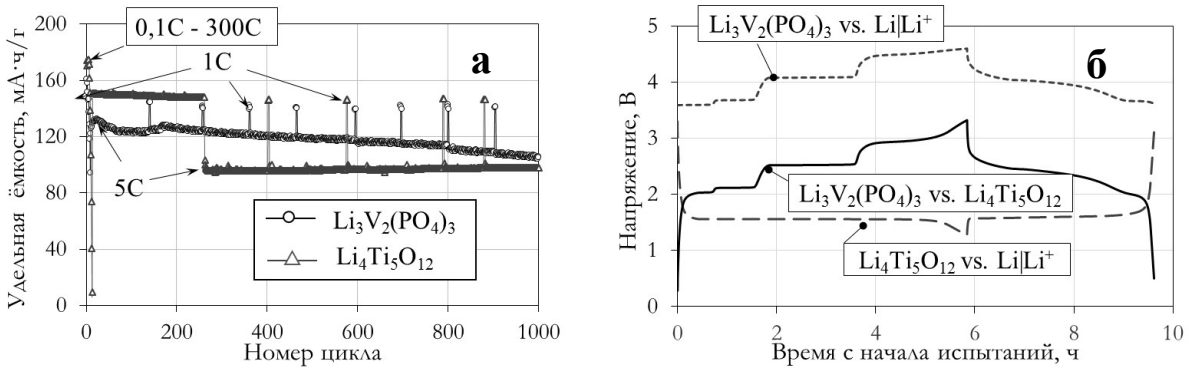


Рис. 1. Характеристики циклирования $Li_4Ti_5O_{12}$-электродов и $Li_3V_2(PO_4)_3$-электродов: *а* – индивидуально в полуячейках; *б* – совместно в полной ячейке.

1. Ivanishchev A.V., Churikov A.V., Ushakov A.V. // Electrochim. Acta. 2014. V.122. P. 187.
2. Churikov A.V., Ivanishchev A.V., Ushakov A.V., Romanova V.O. // J. Solid State Electrochemistry. 2014. V.18. №5. P.1425.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 15-13-10006) и РФФИ (проекты №13-03-00492 и №14-29-04005).

КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ФТОРФОСФАТА ВАНАДИЯ-ЛИТИЯ $LiVPO_4F$

Иванищев А.В., Чуриков А.В., Гамаюнова И.М., Акмаев А.С., Ушаков А.В., Гридина Н.А.
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия
gamay-irina@yandex.ru

Сложные фосфаты лития и переходных металлов (Fe, Mn, Co, V и др.) давно привлекают внимание разработчиков литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) как перспективные материалы катода. Обладая сопоставимой с традиционными оксидными материалами удельной емкостью и энергией, они значительно более устойчивы химически, потому безопасны в контакте с горючими компонентами ЛИА. Эти соединения имеют перспективу дальнейшего наращивания удельных характеристик за счет модифицирования кристаллической структуры и создания проводящих наноструктурированных композитов. Одним из способов такого модифицирования является встраивание в анионную подрешетку более электроотрицательных ионов, что способствует сдвигу в «плюс» потенциала токообразующего процесса. Наиболее интересный случай – замещение кислорода на фтор в структуре фосфата ванадия лития. Вместо $Li_3V_2(PO_4)_3$ со структурой НАСИКОН образуется соединение $LiVPO_4F$ со структурой таворит при большом содержании фтора в смеси прекурсоров синтеза [1,2]. Для $LiVPO_4F$ характерна зарядно-разрядная характеристика с одиночным горизонтальным плато при более высоком положительном потенциале (Рис. 1*а*). Однако $LiVPO_4F$ недостаточно устойчив при высокой температуре и склонен к преобразованию в более стабильный продукт $Li_3V_2(PO_4)_3$, а содержание продуктов в смеси зависит от режима термообработки (Рис. 1*б*). За счет дальнейшей оптимизации процедуры синтеза планируется получение ряда катионзамещенных продуктов $LiM_xV_{1-x}PO_4F$ (M=Al, Mn, Mg).

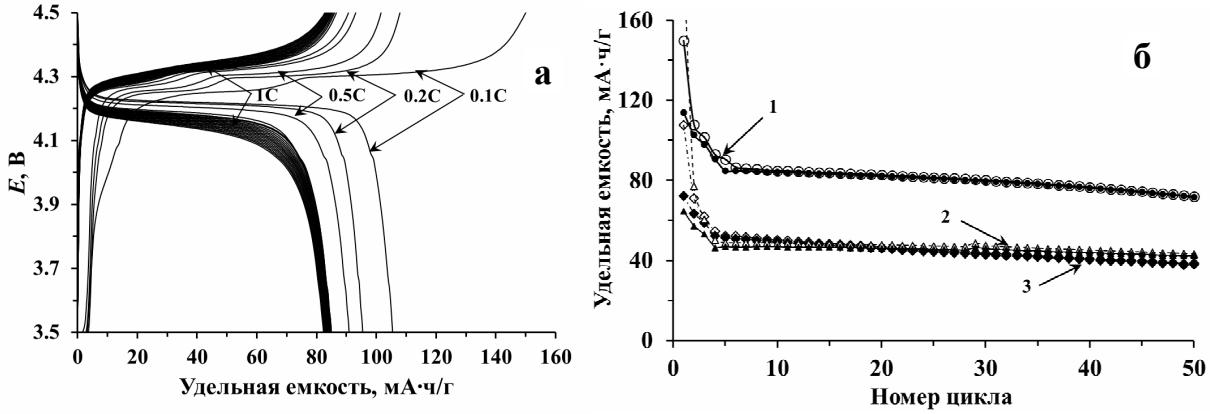


Рис. 1. Характеристики $LiVPO_4F$-электродов, измеренные серией токов: (*а*) – зарядно-разрядные кривые; (*б*) – зависимости циклируемой емкости от номера цикла. Образцы изготовлены при различной длительности синтеза при конечной температуре: 1 – без выдержки, 2 – 1 час, 3 – 2 часа. 1 – 3 циклы: токи 0.1C, 0.2C, 0.5C, все последующие циклы – ток 1C.

1. J. Barker, M.Y. Saidi et al. // J. Power Sources. 2005. V. 146. P. 516.
2. L.S. Plashnitsa, E. Kobayashi et al. // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 1344.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 15-13-10006) и РФФИ (проект №14-29-04005).

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С ВКЛЮЧЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Колзунова Л.Г., Щитовская Е.В.
Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток. Россия,
kolzunova@ich.dvo.ru
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток. Россия,
evlad59@mail.ru

Исследована возможность одностадийного формирования композита полиметилолакриламид/Pt методом электрополимеризации. Определены оптимальные параметры процесса. Установлено, что введение платинохлористоводородной кислоты ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) в мономерную композицию приводит к частичному ингибированию электрополимеризации и резкому снижению скорости формирования полимерной пленки на катоде (нержавеющая сталь) в режиме потенциостатического электролиза.

Обнаружено, что добавление в электролит хитозана интенсифицирует включение Pt в полимерную матрицу. Однако, как показали исследования, особенностью этого процесса является необходимость предварительного выдерживания смеси платинохлористоводородной кислоты и хитозана. Методом ЯМР спектроскопии установлено, что такое поведение электролита является следствием образования комплекса между $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ и хитозаном. Время образования комплекса не превышает 30-60 мин. Более длительное выдерживание смеси практически не сказывается на качестве пленок и количестве включенных в полимер наночастиц платины. Спектры ЯМР ^{195}Pt записывали на спектрометре Bruker Avance AV-300 в поле 7.05 Тл. В качестве эталона использовали 2%-ный водный раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. Спектры содержат единственный сигнал, смещенный на 19 м.д. в слабое поле относительно сигнала в H_2PtCl_6, что указывает на взаимодействие платины или иона $PtCl_6^{2-}$ с хитозаном. Наблюдаемое изменение химического сдвига сигнала ЯМР можно отнести к электростатическому взаимодействию хлорплатинатного иона с хитозаном.

Восстановление комплекса приводит к одновременному формированию полимера и выделению наночастиц платины, которые включаются в образующуюся нерастворимую фазу хитозана и стабилизируются в ней. Увеличение концентрации $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в электролите приводит к росту содержания платины в композите от 3 ат.% до 25 ат.%. Фиксируемое при этом более высокое значение плотности тока в конце электрополимеризации свидетельствует о значительном возрастании электропроводности полимера, обусловленном включением частиц платины в пленку

Исследование особенностей распространения полимерного осадка по поверхности металла, морфологии, размера частиц и элементного состава композитов проведено с помощью импедансной спектроскопии, рентгенофазового анализа и сканирующей автоэмиссионной электронной микроскопии.

Проведены вольтамперные исследования электродов, модифицированных полимерными пленками. Установлено, что все пленки, как с включением частиц платины, так и без нее, электрохимически устойчивы в интервале потенциалов от +1 В до -1 В. Пленки проницаемы для деполяризаторов, однако модификация электрода пленкой лимитирует диффузионную проницаемость вещества к поверхности металла.

Работа выполнена при поддержке гранта №15-I-3-028 программы фундаментальных исследований «Дальний Восток».

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАНОФОРМ УГЛЕРОДА

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

Общепринято, что одной из главных причин, сдерживающих практическое использование наноформ углерода (однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) и малослойных графеновых структур (ГС)), является их склонность к агрегации вследствие Ван-дер-Ваальсового взаимодействия и крайне низкая способность к солюбилизации. Анализ литературы показывает, что наибольшее число публикаций посвящено попыткам использованию указанных наноформ углерода в качестве модификаторов композиционных материалов. Надо иметь в виду, что собственно графен — одинарный слой углеродных атомов, образующих правильную гексагональную решетку — может существовать, как правило, на твердой подложке и вряд ли доступен для реального модифицирования полимеров. В то же время если равномерно распределить ~ 10 г ОСУНТ длиной 1 мкм или 50 г 5-слойных ГС с латеральными размерами 0.4x1.0 мкм в тонне композита (весовое отношение ~ 10^{-3}–10^{-2} %), то в 10 кубических мкм будет находиться около 100 нанотрубок или одна графеновая структура, что должно кардинальным способом изменить физико-механические свойства полимера. Однако задача гомогенного диспергирования наноформ углерода по объёму полимера до сих пор фактически не решена. Необходимым условием получения их растворов (суспензий) наряду с ультразвуковым воздействием считается предварительная модификация ковалентным либо нековалентным способом. В последнем случае в качестве диспергирующих реагентов, как правило, используются высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ), содержащие в своей структуре ароматические фрагменты. В итоге в жидкости образуется взвесь агломератов, состоящих из связок нанотрубок или слипшихся графеновых структур, окруженных молекулами ПАВ с широким распределением наноформ по их числу в агломерате (от ~10 до ~10000). При обработке этого раствора на ультрацентрифуге возможно выделение фракции со средним числом наноформ ~ 10, но при этом 90–95% агломератов выпадает в осадок, что резко уменьшает практическую ценность данного способа. При ковалентной модификации к поверхности наноформ химически присоединяют различные функциональные группы. К сожалению, при этом подходе неизбежно создаются дефекты структуры, которые понижают электро- и тепло- проводность ОСУНТ и ГС наряду с существенным ухудшением их механических свойств.

В последнее время быстро растёт число работ, посвящённых модификации полимеров окисленными наноформами графена (ОГ), которые получают путём деструктивного воздействия на графит различными химическими и механическими методами. Преимуществом нанопластинок ОГ, кроме относительной дешевизны и простоты производства, является способность к солюбилизации в органических и неорганических растворителях, обусловленная наличием на их поверхности кислородсодержащих функциональных групп. Одним из наиболее перспективных способов получения ОГ путём расщепления графита на малослойные ГС и последующего их окисления является электрохимический подход, несомненное преимущество которого заключается в наличии электродного потенциала, позволяющего не только изменять в широких пределах скорость электродных реакций, но и регулировать процессы адсорбции-десорбции поверхностно-активных веществ на электроде. Кроме этого, данный метод является экологически более приемлемым, т.к. не требует использование растворов концентрированных кислот.

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

ПОЛИПОРФИРИНОВЫЕ ПЛЕНКИ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Кузьмин С.М.*, *Чуловская С.А*, *Тесакова М.В.*, *Парфенюк В.И.
Институт химии растворов им. Г.А Крестова РАН, Иваново, Россия
smk@isc-ras.ru

Разнообразие работ, посвященных получению и использованию пленочных материалов на основе макрогетероциклических соединений, обусловлено, с одной стороны, широчайшей областью их использования (создание сенсоров, катализаторов, органических электронных устройств, преобразователей световой энергии, электрохромных устройств и т.д.), с другой – обширным набором различных способов и физико-химические принципов применяемых при создании пленок. Одним из привлекательнейших способов формирования пленок на проводящих подложках различной природы является электрохимическое осаждение. Формирование *поли*-порфириновой пленки происходит при ковалентном связывании молекул через боковую функциональную группу, которая активируется в результате электрохимического окисления или восстановления.

В докладе рассмотрены наиболее перспективные электрохимически активные функциональные группы, приводящие к формированию пленочных материалов на базе порфиринов. Определены факторы, существенно влияющие на структуру и свойства электрохимически осаждаемых пленок.

На примере тетракис(*пара*- амино)фенилпорфирина показано влияние природы растворителя на морфологию и фотоэлектрический отклик *поли*-порфириновой пленки. Пленки получены на Pt или ITO электродах с использованием диметилсульфоксида, этанола или дихлорметана в качестве рабочей среды. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что пленки, полученные из этанола, имеют нитевидую морфологию. Для пленок, сформированных из диметилсульфоксида или дихлорметана характерна глобулярная морфология с различным размером шероховатости.

Методом спектроскопии электродного импеданса изучен процесс образования поли-порфириновой в дихлорметане на Pt электроде. Показано, что при увеличении потенциала от 0.0 до +1.0 В наблюдаются области с различным механизмом формирования пленки. Изучена кинетика формирования пленки при потенциалах +0.40, +0.60 и +0.80 В, оценена удельная проводимость пленок и коэффициент диффузии носителей зарядов в ней. Показано, что при увеличении потенциала осаждения от +0.40 до +0.80 В проводимость поли-порфириновой пленки возрастает более, чем на порядок.

Продемонстрировано влияние растворенного кислорода на скорость осаждения пленки в растворах ДМСО. На основании анализа колебательных спектров определен характер связывания мономерных фрагментов в *поли*-порфириновую структуру и предложен механизм формирования пленки, стимулированного супероксид анион-радикалом. При взаимодействии тетракис(*пара*-аминофенил)порфина с супероксид анион-радикалом происходит перенос атома водорода от фенильного заместителя к супероксид анион-радикалу, что приводит к образованию радикалов порфирина. Далее происходит рекомбинация радикалов порфирина с образованием *поли*-порфириновой пленки.

Обсуждены функциональные возможности полипорфириновых пленок, опирающиеся на использование: макрогетероциклического реакционного центра, хромофорных свойств сопряженной π-электронной системы макрогетероцикла, надмолекулярного поведения ансамблей макрогетероциклов и их коллективных электронных свойств**.**

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-43-03006 р_центр_а.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛИГНИНОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМОЛИЗА

Попова О.В.*, *Сербиновский М.Ю.

Инженерно-технологическая академия Южного федерального университета,
Таганрог, Россия, ovpopova@sfedu.ru

Проблема поиска путей утилизации гидролизного лигнина — крупнотоннажного отхода гидролизной промышленности — актуальна.

Модифицирование лигнинов за счет направленного увеличения содержания активных групп и уменьшения молекулярной массы макромолекул значительно повышает их функциональность. Так, окисленные лигнины используются в качестве адсорбентов, функциональных ингредиентов композиционных материалов; доказана их перспективность в качестве экоантипиренов. Окисление лигнинов, как и другие виды модифицирования, осуществляют различными методами: химическими, термическими, но особое место здесь занимают электрохимические методы.

Окисление лигнинов, как правило, проводят в щелочных электролитах, в которых лигнины растворяются, и для их выделения из растворов требуется процесс нейтрализации. Окисление происходит также и в кислых электролитах, но является сопутствующим процессом в результате анодных процессов при галоидировании, сульфировании, нитровании лигнинов. Наши исследования направлены на разработку ресурсосберегающей технологии окисления лигнина в условиях многократного использования электролита. Нами установлено, что для окисления гидролизного лигнина пригоден раствор плавиковой кислоты. При этом содержание карбоксильных групп достигает 35%, а внедрение фтора практически не происходит и составляет не более 1,5% (максимальное содержание в лигнине хлопковой шелухи, минимальное — в лигнинах лиственных пород древесины). Раствор плавиковой кислоты в качестве электролита можно использовать многократно в режиме его корректирования.

Нами впервые предложен метод термического модифицирования гидролизного лигнина, включающий пиролиз и последующую графитацию. Показано, что такой метод позволяет получать мелкодисперсный графит без операции механического диспергирования. Графит из гидролизного лигнина имеет степень графитации не менее 94% и более чем на 80% состоит из частиц с размером менее 45 мкм.

Графит из гидролизного лигнина отличается высокой чистотой и пригоден в качестве матрицы при синтезе соединений внедрения графита. Электрохимическим методом из такого графита синтезирован бисульфат графита, получен терморасширенный графит. Плотность терморасширенного графита при свободном расширении составляет 2,4…4,0 г/дм^3, что соответствует I и I + II ступени степени окисления графита. Показано, что полученный терморасширенный графит перспективен как компонент электродов ХИТ. В качестве матрицы для интеркалирования лития он превосходит другие графитовые материалы и может быть использован для получения графитового электрода с высокой удельной емкостью (720 Вт ч/кг) для литий-ионного аккумулятора. Разработаны и исследованы серные электроды с графитом и терморасширенным графитом из лигнина для литиевых источников тока, которые отличаются высокими удельными характеристиками.

Показана эффективность терморасширенного графита из лигнина как компонента электродов с развитой удельной поверхностью и высокой удельной электрической емкостью. Такие электроды были использованы для электрохимического синтеза органических соединений и макетов суперконденсаторов.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ГИДРАТНЫХ ТЕОРИЙ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Сергиевский В.В.*, *Рудаков А.М.*, *Ананьева Е.А.
Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва, Россия
vserg@mail333.com

Одними из ключевых понятий теоретической электрохимии являются представления об активности компонентов растворов электролитов. Большое число экспериментальных работ посвящено определению осмотических коэффициентов (φ) и средних ионных коэффициентов активности ($\gamma_{\pm}$) главным образом изопиестическим методом. В теории растворов значительное внимание уделяется разработке моделей, уравнения которых предназначены для описания зависимостей φ и $\gamma_{\pm}$ от концентрации электролитов и обычно тестируются с использованием базы данных, содержащейся в монографии [1]. Подгоночные параметры уравнений многих моделей не имеют определенного физического смысла.

Уравнение Робинсона-Стокса учитывает вклад в отклонения от идеальности электростатических взаимодействий между ионами уравнением второго приближения Дебая-Хюккеля, а вклад сольватации - числом гидратации h. Это уравнение описывает только начальный участок концентрационных зависимостей φ и $\gamma_{\pm}$, что объясняют допущением о независимости h от концентрации. В работе авторов [2] обоснована кластерная модель гидратации электролитов предполагающая образование стехиометрических гидратов ионов и естественную зависимость средних чисел гидратации от состава растворов. Эмпирическими параметрами уравнений модели являются средние числа гидратации ионов и их дисперсии. Установлено, что эти уравнения описывают зависимости $\varphi = f(m)$ и $\gamma_{\pm} = f(m)$ для большого числа систем при изменении моляльной концентрации электролитов (m) от разбавленных до насыщенных растворов. При этом полученные значения погрешностей описания данных по φ и $\gamma_{\pm}$ существенно ниже, чем при использовании уравнений моделей различных авторов, включая уравнения Питцера.

Кластерная модель позволила установить, что числа гидратации гидрофильных ионов относительно мало зависят от концентрации электролита, тогда как рост концентрации приводит к резкому уменьшению чисел гидратации гидрофобных ионов. Учет различий зависимостей чисел гидрофобной и гидрофильной гидратации от концентрации позволил впервые описать аномальные зависимости осмотических коэффициентов растворов и коэффициентов активности от m, содержащих несколько экстремумов. Такие зависимости наблюдаются, например, для растворов карбоксилатов натрия. Ранее их объясняли образованием мицеллярных растворов.

Уравнения модели позволяют проводить оценку коэффициентов активности отдельных ионов по вычисленным значениям чисел их гидратации. Проведены оценки коэффициентов активности ионов в водных растворах KF по значениям осмотических коэффициентов растворов и экспериментальным данным о потенциалах калий и фторид селективных электродов в водных растворах фторида калия различных концентраций (от 0,1 до 10 моль/л). Установлена согласованность полученных значений.

Литература:

1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ. 1963.
2. Sergievskii V.V., Rudakov A.M., Ananyeva E.A., Glagoleva M.A. // Physics Procedia. 2015 (in press).

МАГНЕТИТОВЫЕ АНОДЫ: КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ИННОВАЦИИ

***Хоришко Б.А.*[1], *Давыдов А.Д.*[2], *Земляков Ю.Д.*[1], *Шора О.И.*[3], *Станиславчик К.В.*[4], *Травин А.Л.*[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

[4]ОАО «НефтьГазАвтоматика», Москва, Россия

Электроды из магнетита (Fe_3O_4) отличаются высокой электрической проводимостью и коррозионной стойкостью в природных и промышленных средах. Они нашли применение в электрохимических технологиях в России и за рубежом. Объектами инноваций в производстве магнетитовых электродов являются: технология материала, устройство и технология конструкций и отдельных узлов, их сопряжение и др.

Как следует из авторских работ, оптимальный состав электродного магнетита соответствует стехиометрическому. Такая композиция может быть синтезирована из обогащённой руды плавлением, спеканием и плазменным напылением. Во время синтеза парциальное давление кислорода над кристаллизующимся и остывающим магнетитом должно соответствовать равновесному давлению O_2 над стехиометрическим оксидом. Указанный режим должен соблюдаться до температур, при которых диффузионный перенос в оксиде достигнет границы значимости (~ 800°C). В предложенной технологии /Пат. RU 2280712/ воспроизводимость близкого к стехиометрическому состава магнетитового литья обеспечивается кристаллизацией и быстрым охлаждением оксида в атмосфере углекислого газа. Применение центробежного литья /Пат. RU 2132737/ способствует понижению электрического сопротивления стенки анода и повышает адгезию металлического покрытия в полости отливки. Химико-термическая обработка магнетитовых анодов при температуре 1100 – 1300°C в атмосфере $CO+CO_2$, контролируемой по давлению кислорода, позволяет увеличить их коррозионную стойкость /Пат. RU 2287607/.

Электроды с активной поверхностью из плавленого оксида известны в двух конструкциях: литые и составные. Особенностью литых магнетитовых анодов является устройство токоподводящего узла. Он располагается в полости отливки и состоит из токораспределительного покрытия (Cu, Ni, PbO_2) и прижимной пружины (БрБ), соединённой с электрическим кабелем. Объектом инноваций является оптимизация свойств контакта «магнетит - токоподводящий узел». Разработанная электрохимическая технология подготовки поверхности оксида перед нанесением металлического покрытия /Пат. RU 2280108/ увеличивает прочность соединения материалов до одного порядка. Замена пружинного контакта на распорный (сплавы на основе висмута) /Пат. RU 46011/ направлена на понижение электрического сопротивления соединения и повышение надёжности работы анода.

Составные электроды состоят из токоподводящей металлической основы (Ti, графит, Х18Н10 и др.) и многослойного магнетитового покрытия, нанесённого плазменным напылением оксидного порошка или послойной кристаллизацией расплава магнетита. Задачами оптимизации в технологии таких электродов являются: состав оксидного покрытия, прочность его сцепления с основой, предотвращение окисления материала основы. Решение перечисленных задач представлено в авторских разработках /Пат. RU: 56398; 56400; 62608/. Конструкция составного анода с рабочим слоем из спечённого магнетита предлагается полезной моделью /Пат. RU 62608/.

Разработаны специальные конструкции электродов для экспериментальных исследований электродных материалов /Пат. RU: 56399; 62607/.

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Шалимов Ю.Н.[1,2]***, Макаров П.Н.***[3]
[1]АО НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия; shalimov_yn@mail.ru
[2]Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия
[3]ОАО НПП «Луч», Воронеж, Россия

Сформировавшиеся тенденции развития альтернативной энергетики в России и за рубежом базируются на основе двух взаимопротивоположных позициях, а именно: страны, обеспеченные собственными запасами энергоресурсов, вносят наименьший вклад в развитие альтернативной энергетики, а у стран, испытывающих недостаток в энергоресурсах на развитие альтернативной энергетики, не хватает экономического потенциала. Таким образом создаётся парадоксальное положение: «нефтегазовая игла» служит тормозом в развитии экономического потенциала для стран, имеющих избыточные запасы углеводородов. И пора перейти от слов и обещаний к практическим вложениям в развитие альтернативной энергетики. Мы провели анализ стоимостных показателей от внедрения наших разработок только на предприятиях сельскохозяйственного профиля и пришли к выводу, что средний срок окупаемости проекта составляет 1,5-2 года, что вполне приемлемо при существующих в настоящее время темпах развития экономики.

С другой стороны, стоимость одного киловатт часа установленной мощности составляет от 1,8 тыс. до 5 тыс. рублей в зависимости от типа источника вырабатываемой энергии (ветрогенератор, солнечный преобразователь, атомная энергетика и т.д.). Как показали наши исследования, практические затраты на 1 кВт установленной мощности в условиях мелкосерийного производства в России лежат в пределах 1,5-4 тысячи рублей за 1 кВт. При этом, будет наблюдаться тенденция к снижению стоимости при условии комплексного использования энергоустановки, то есть при одновременном отборе тепловой и электрической мощности. Необходимо кроме этого строго учитывать транспортные расходы и логистику нахождения источников энергии и источников топлива. Нами были исследованы возможности использования в качестве топлива отходов деревообрабатывающей промышленности и продуктов очистки стоков мясоперерабатывающих комбинатов, было установлено, что теплотворная способность топлива может быть увеличена за счёт комбинации древесных отходов и продуктов переработки водоочистных сооружений. Средняя теплотворная способность топлива в зависимости от состава топливного брикета приближается к показателям топочных мазутов.

Большой проблемой в создании альтернативных установок комбинированного типа (тепловой – электрогенератор) является система обратной связи теплового и электрического генератора. Нами предлагается уникальная схема, использующая в качестве звена обратной связи электрохимический преобразователь.

При работе электрохимического преобразователя (ЭХП) в звене обратной связи недостаток или избыток электрической энергии компенсируется включением различного числа ячеек электрохимического преобразователя. При этом при избытке электрической энергии на электродах ЭХП накапливается топливо (водород), которое может быть использовано в дальнейшем как дополнительный источник энергии. В целом система обеспечивает стабильную работу электрогенератора при колебаниях тепловой мощности на 25-30%.

Таким образом, предлагаемая система исключает возможность веерного отключения потребителей при колебаниях нагрузки генератора.

МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ОБЪЕМЕ РАСТВОРА

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

В последние годы наночастицы металлов являются одними из самых широко исследуемых нанообъектов. Повышенный интерес к ним обусловлен широким разнообразием их потенциального приложения в области катализа, биомедицины, оптики, электроники и др. Методы получения наночастиц металлов довольно разнообразны, их условно можно подразделить на физические, химические, биохимические и электрохимические. В настоящее время наиболее успешным способом является химическое восстановления ионов (комплексов) металлов в растворе с использованием разнообразных восстановителей.

Электрохимический метод широко используется для получения наночастиц металлов, иммобилизованных на проводящей подложке (электроде), разнообразные варианты реализации которого обобщены в фундаментальном обзоре О.А. Петрия, опубликованном в журнале «Успехи химии, 2015 г.». Однако значительно менее разработаны электрохимические методы получения более востребованных наночастиц металлов в иных состояниях (в растворе, на непроводящих твердых носителях, в матрицах, в нанокапсулах и т.д.). Наночастицы металлов в растворе получают восстановлением ионов (комплексов) металлов методом импульсной соноэлектрохимии, по методу Reetz. Мы для этих целей развиваем метод медиаторного электросинтеза. Этот способ выгодно отличается от предыдущих двух тем, что переводит процесс восстановления ионов металла с поверхности электрода в объем раствора и тем самым предоставляет принципиально новую возможность получения наночастиц металлов в том случае, когда восстановление иона металла непосредственно на электроде затруднено или невозможно, например вследствие нерастворимости или малой растворимости их солей, при их инкапсулировании в мицеллах, полимерных глобулах или иных матрицах, иммобилизации на непроводящем твердом носителе. В данном сообщении будут рассмотрены все три подхода, достоинства и недостатки каждого из них, с большим акцентом на полученные нами результаты по медиаторному электросинтезу наночастиц металлов, в частности наночастиц Ag, Pd, Au, Co.

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

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И УГЛЕРОДНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Абаляева В.В., Ефимов О.Н.
Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия
avva@icp.ac.ru

Создание композитных материалов (**КМ**) на основе проводящих полимеров и многостенных углеродных нанотрубок (**МНТ**) и восстановленных нанолистов оксида графена (**ВНЛОГ**) в последние годы является активно изучаемой областью. Объединение в новом материале достоинств обоих компонентов позволяет увеличить проводимость и снизить механические напряжения за счет углеродных материалов (**УМ**) а также добиться высокой электрохимической емкости и технологической гибкости за счет проводящего полимера. Среди целого ряда проводящих полимеров полианилин (**ПАни**) занимает особое положение, благодаря простому синтезу, высокой устойчивости, а также собственной ионной и электронной проводимости. В настоящей работе получены КМ на основе ПАни с различным содержанием УМ от 5 до 65 вес. %, исследованы их электрохимические характеристики, и прежде всего, выяснено влияния количественного содержания УМ в композите на величину удельной емкости композита и ПАни. Для всех исследованных образцов был проведен расчет значений удельной емкости согласно уравнению: $C=it/s(m)\Delta V$, где i – значение тока разряда (А), t – время разряда(с), ΔV – интервал потенциалов заряда-разрядного процесса(В), s– площадь электрода (см ^{2}), m-масса электрода(г). Согласно литературным данным емкость, например, МНТ составляет 20 Ф/г, а запасенный в ПАни при анодной развертке заряд будет значительно больше заряда двойного слоя. Заряд ПАни состоит из двойнослойного заряда и Фарадеевского заряда. Интервал изменения потенциала для гальваностатического разряда электродов был выбран от +0,7 В до -0,1 В. Известно, что в этом интервале наблюдается обратимое окисление-восстановление ПАни. За пределами этих значений в анодной и катодной области происходит соответственно либо начало деградации ПАни, либо переход его в изолятор. Увеличение емкости КМ и самого ПАни в составе композита происходит в пределах от 5 до 30 вес. %. УМ в составе КМ. Эти количества УМ в составе композита являются оптимальными при создании нового КМ на основе УМ и ПАни. В пределах этих соотношений наилучшим образом сочетаются увеличение емкости и улучшение проводимости. Кривая изменения проводимости практически воспроизводит кривую изменения емкости (рис.).

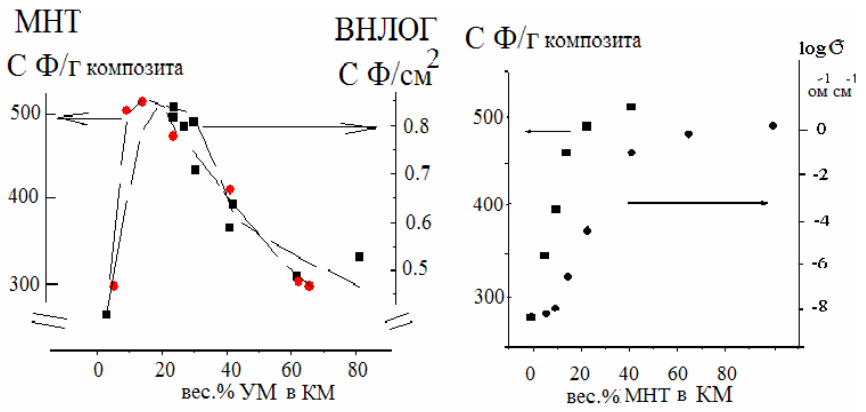


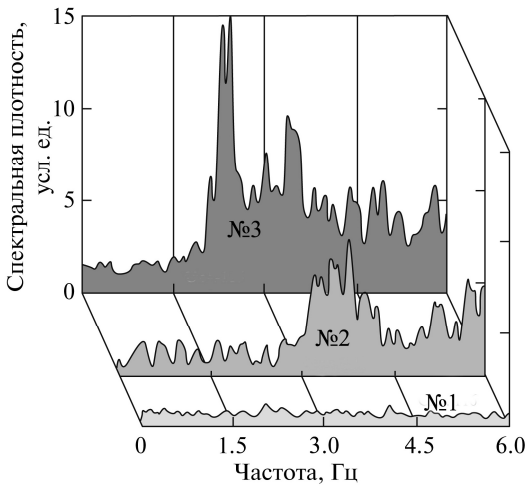
Рис. Зависимость удельной емкости и проводимости композита от вес. содержания УМ.

АКУСТИЧЕСКИЙ НИЗКОЧАСТОТНЫЙ МЕТОД РАЗВЕДКИ НЕФТИ И ГАЗА ОСНОВАННЫЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ ПРИ ЭМИССИИ МИКРОСЕЙСМОВ

***Абатуров М.А.*[1], *Кременецкий А.Е.*[2], *Сиротинский Ю.В.*[1], *Цивадзе А.Ю.*[1]**
[1]Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[2]Общество с ограниченной ответственностью
«Научно-технологический комплекс АНЧАР», Москва, Россия
abatur@yandex.ru

Известно природное явление микросейсмической эмиссии, характерное для углеводородных залежей [1]. Научное обоснование этого явления дает капельно-пузырьковая модель [2]. В модели рассматривается многокомпонентная система залежи, в гетерогенной среде которой возникают процессы локальных множественных фазовых переходов. Процессы также сопровождаются образованием электрически заряженных поверхностей.. Эти процессы в залежи непрерывно стимулируются всевозможными случайными внешними микровоздействиями и, таким образом, залежь формирует специфическое шумовое поле. Указанная модель позволила выработать инновационную методологию поиска нефти и газа, основанную на детектировании шумового поля, на его статистическом, спектральном анализе и последующей идентификации образа.

Эффективность метода наглядно демонстрируется на полученных нами спектрограммах для различных участков одной из залежей в Орнбуржье (см.рис.). Вблизи участка №1 спектр микросейсмов не проявляет специфических свойств, что указывает на отсутствие каких-либо углеводородов. Вблизи участка №2 спектр имеет характерный колокообразный подъем в районе 3.7 Гц, что свойственно газовым залежам. Вблизи участка №3 спектр имеет существенный подъем как вблизи 2.2 Гц, так и вблизи 3.7 Гц, что характерно для нефтегазовой залежи. Эти прогнозы были полностью подтверждены последующим разведочным бурением.



Методика отличается высокой достоверность прогноза (80%), исключительной оперативностью и возможностью применения в труднодоступных местах, экологична и экономически малозатратна, соответствует современной ресурсно-инновационной концепции развития экономики и науки.

Литература:

1. Арутюнов С.Л., Давыдов В.Ф., Кузнецов О.Л. и др., 1999. Явление генерации инфразвуковых волн нефтегазовой залежью: Научное открытие № 109.
2. Сунцов А.Е., Графов Б.М., // Технология сейсморазведки. 2010. № 1. С. 9.

БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Абрашов А.А.*, *Григорян Н.С.*, *Ваграмян Т.А.*, *Желудкова Е.А.
ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
Москва, Россия, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

В настоящее время в России для хроматирования цинковых покрытий применяются преимущественно растворы на основе соединений шестивалентного хрома. Растворы хроматирования обладают рядом ценных свойств: они достаточно универсальны и применяются для пассивации цинковых, кадмиевых и алюминиевых поверхностей.

В то же время известно, что соединения шестивалентного хрома весьма токсичны и являются канцерогенами. Кроме того, существенным технологическим недостатком хроматных пленок является их термическая неустойчивость – при нагреве выше 100° С (т.н. термошок) защитная способность покрытий резко снижается, что негативно сказывается на деталях, работающих в таких условиях, например, например, в подкапотном пространстве и других горячих точках автомобиля).

Альтернативой хроматированию являются процессы бесхроматной пассивации цинка в церий-содержащих растворах.

Был разработан раствор, содержащий пероксид водорода и ионы церия, которые вводились в раствор в виде азотнокислой соли Ce(NO3)2·5H2O.

Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций компонентов раствора, в которой удается получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью.

Исследования показали, что оптитмальные значения pH растворов находятся в интервале 2,5 – 3,5 единиц, а температур в интервале 40-60° С. При более высоких температурах раствора формируются несплошные покрытия с низкой защитной способностью.

Выявлено, что введение в раствор добавки ТМ-1, представляющей собой смесь органических соединений, в количестве не менее 2 г/л заметно повышает защитную способность покрытий с 15 до 20 с.

Были проведены циклические коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана. Установлено, что время до появления первых очагов белой коррозии на церий-содержащих покрытиях составляет 61 час без предварительного термического шока и 72 часа после термошока, что коррелирует с 72 часами, регламентируемыми стандартом ИСО 9227 для радужных хроматных покрытий, и гораздо выше регламентируемого времени (24 часа) до появления белой коррозии для бесцветных хроматных покрытий.

С целью определения способности церий-содержащих покрытий к саморегенерации, на образцы с данными покрытиями наносилась сетка поперечных надрезов и образцы помещались во влажную атмосферу. С помощью оптического микроскопа было выявлено, что сеть царапин через 6 часов полностью зарастает образующимся покрытием. Таким образом было показано, что церий-содержащие покрытия обладают способностью к самозалечиванию.

Разработана технология нанесения церий-содержащих покрытий, которые по свойствам сопоставимы с хроматными покрытиями и могут являться альтернативой последним.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Булюкина В.А.*, *Ушаков А.В.*, *Чуриков А.В.*, *Иванищев А.В.*, *Гамаюнова И.М.*, *Гридина Н.А.*, *Акмаев А.С.
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия
arsenivushakov@ya.ru

Среди большого перечня как коммерчески реализованных, так и новых интенсивно разрабатываемых литий-ионных электродных материалов для аккумулирующих электрохимических систем выделяются соединения, отличающиеся умеренным рабочим потенциалом: $LiFePO_4$ со структурой оливина (рабочий потенциал 3.5 В vs. $Li|Li^+$), $LiTi_2(PO_4)_3$ со структурой NASICON (2.5 В vs. $Li|Li^+$), $Li_3V_2(PO_4)_3$ со структурой NASICON (3.5 – 4.2 В vs. $Li|Li^+$), некоторые другие. Примечательно, что указанные материалы, в соответствии с их рабочими электродными потенциалами, вполне могут использоваться не только в системах с традиционными «литиевыми» электролитами на основе органических апротонных диполярных растворителей, но и в водных системах. Замена органического электролита на любой водный способна была бы принципиально решить проблему пожаробезопасности литий-ионных аккумуляторов [1].

В данной работе рассматриваются особенности электрохимического поведения электродных материалов $LiFePO_4$, $LiTi_2(PO_4)_3$, $Li_3V_2(PO_4)_3$ в водном растворе соли лития (такой как $LiNO_3$ или Li_2SO_4), а также зависимость наблюдаемых электрохимических характеристик от состава модифицированных материалов, состава электролита, ширины диапазона рабочих потенциалов. На рис. 1 и 2 представлены некоторые результаты, полученные нами для электродов $LiFePO_4$ и $Li_3V_2(PO_4)_3$ в системе с водным электролитом.

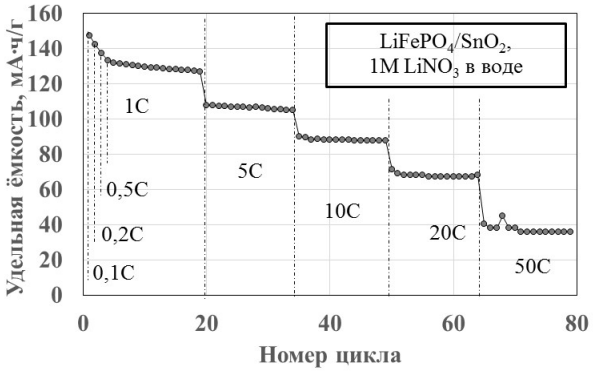


Рис. 1 Зависимость циклируемой ёмкости электрода на основе материала $LiFePO_4/SnO_2$ от номера цикла и плотности тока (1C соответствует 170 мА/г) при испытании в 1M водном растворе $LiNO_3$. Диапазон потенциалов: от -0.5 до 0.8 В отн. $Ag|AgCl$, $KCl_{нас.}$, температура 25° С

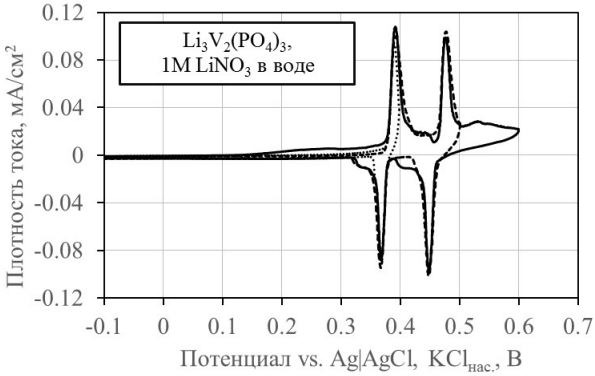


Рис. 2 Циклические вольтамперограммы $Li_3V_2(PO_4)_3$ электрода в 1 М водном растворе $LiNO_3$ при 25° С. Скорость сканирования потенциала 0.1 мВ/с, диапазоны потенциалов различны.

Литература:

1. Булюкина В.А., Ушаков А.В., Романова В.О., Чуриков А.В. // Матер. 10-й Межд. конф. «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики». Черноголовка. 2014. С. 129.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №13-03-00492).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА АНОДИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ НАНОУГЛЕРОРДНЫХ ДОБАВОК

Буркат Г.К., Александрова Г.С., Сафронова И.В., Долматов В.Ю.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Анодирование алюминия в растворе серной кислоты является наиболее универсальным и распространенным процессом, широко используемым на современных предприятиях. Основным назначением оксидных покрытий является защита металлических изделий от коррозии, упрочнение поверхности, улучшение диэлектрических свойств, а так же, создание подслоя для лаков и красок [1].

В представленном исследовании сделана попытка уплотнения покрытия в процессе анодирования. При этом в качестве электролита используется так же серная кислота с наноуглеродными добавками. В качестве наноуглеродных добавок использовались детонационные наноалмазы (ДНА и ДНА-11Б) и алмазная шихта (АШ). Электронно-микроскопические исследования образцов анодированного алюминия, полученных в присутствии добавок и без них показали, что наноуглеродные добавки (НУ) находятся на поверхности полученных образцов. Образцы исследовали методом атомно-силовой микроскопии в режиме 3D топографии поверхности. Исследования показали, что на поверхности покрытий, полученных из электролитов с ДНА и АШ возникают структуры в виде выступов, размеры которых увеличиваются при увеличении концентрации добавки. Эти выступы прочно сцеплены с поверхностью покрытия, что дает основание предположить, что НУ входят в поры покрытия. Взаимодействие добавок ДНА И АШ с растущим окисным слоем подтверждается проведенными электрохимическими исследованиями.

Исследования влияния добавок ДНА и АШ на выход по току показало, что действие АШ проявляется максимально, при плотности тока 2 А/дм^2 . Все кривые имеют максимум при концентрации 2 г/л. По сравнению с чистым электролитом выход по току возрастает на 15%. Увеличение напряжения на ванне так же максимально возрастает при этой плотности тока и той же концентрации. Для ДНА зависимости напряжения и выхода по тока не имеют экстремума. Выход по току и напряжение на ванне возрастают при концентрации 5-7 г/л ДНА на 6% и на 4 В. Эти данные дают возможность предположить, что возрастание этих параметров можно связать с воздействием НУ добавок на рост окисной пленки алюминия. Проведенные ИК-спекроскопические исследования образцов с ДНА и АШ показали, что наблюдается сильное поглощение в области 1600 и 1730 см$^{-1}$, отличающиеся от поглощения образца, полученного из чистого электролита. Это обусловлено наличием на поверхности карбанатно- карбоксильных групп, которые могли появится только из присутствующих НУ добавок. Из проведенных исследований становится ясно, что добавки ДНА и АШ внедряются в поры растущего оксида.

Литература:

1. Аверьянов Е.Е. // Справочник по анодированию. - М. Машиностроение, 1988. 224с.
2. Хенли В.Ф. // Анодное оксидирование алюминия и его сплавов. - М.Металлургия, 1986.

Работа выполнена в рамках договора №14.579.21.0001 от 05.06.2014 между ФГУП «СКТБ «Технолог» и Минобрнауки РФ.

ДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ХРОМИРОВАНИЯ

Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Гмызин Е.В.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет) Санкт-Петербург, Россия
irinaglv@yandex.ru

Хромирование является одним из наиболее распространенных гальванических процессов в современном производстве. Хромовые покрытия широко используются для придания декоративных и антифрикционных свойств изделиям; для покрытия деталей, работающих на износ, пресс-форм, которые должны иметь большую твердость, а так же для восстановления изношенных частей деталей. Во многих из перечисленных случаев толщина хромывых покрытий колеблется от 80 до 500 мкм. Нанесение таких толщин хрома является дорогим процессом. Известно, что композиционные электрохимические покрытия, содержащие в своей структуре инородные микроскопические частицы дают возможность существенно влиять на механически свойства покрытий. В 2005-2007 гг. авторы провели исследования влияние наноуглеродных добавок ДНА-ТАН и алмазной шихты АШ на процесс хромирования в стандартном электролите.

Ход зависимостей микротвердости для покрытий, полученных с новой добавкой повторяют предыдущие исследования [1]. Кривые имеют два максимума, которые можно объяснить действием мелко-дисперсных частиц ДНА-9Б, как поверхностно-активных веществ в двойном слое при малом их содержании. С увеличением содержания происходит укрупнение частиц и десорбция их, а дальнейшее увеличение приводит к механическому захвату этих частиц растущими осадками хрома с образованием композиционного покрытия. Следует отметить, что максимумы с новой добавкой с частицами бора смещаются в сторону меньших концентраций, что экономически более выгодно. Сравнение величин микротвердости, полученных при обычной добавке и модифицированной показало преимущество модифицированной добавки. При оптимальной концентрации 5 г/л микротвердость покрытия, полученного с новой добавкой увеличивается на 25-30% достигая значения 13500 МПа.

Испытания, проведенные на износостойкость [2] покрытия, остаются на уровне покрытий добавок ДНА-ТАН И АШ в 3-4 раза увеличивая износостойкость по сравнению с покрытиями хрома, полученного без добавок. Полученные результаты показали, что величина зерна покрытия с добавкой в 3 раза меньше, чем чистого хрома, покрытие получается более плотное без сквозных трещин.

Литература:

1. Орлова Е.А. Электроосаждение хрома в присутствии наноуглеродных материалов: Дис. К.х.н.. - СПб., 2007. 139 с.
2. Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Фуджимура Т., Орлова Е.А., Веретенникова М.В. // Порошковая металлургия. 2003. №42. С. 587.

Работа выполнена в рамках договора №14.579.21.0001 от 05.06.2014 между ФГУП «СКТБ «Технолог» и Минобрнауки РФ.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ЛИНИЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВНУТРЕННИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТЕЛ ВРАЩЕНИЯ ИЗ ЛИТЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

***Бурков В.М.*[1], *Котов В.Л.*[1], *Донцов М.Г.*[1], *Вишталюк А.А.*[2]**
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Иваново, Россия,
Машиностроительный завод, г. Гаврилов-Ям, Россия

Композиционные материалы применяются для создания на поверхностях трущихся деталей покрытий, обладающих повышенной износостойкостью и твердостью, придания им антифрикционных свойств и способностью к удерживанию смазки. Одним из способов создания таких покрытий стал гальванический, при котором одновременно с нанесением на покрываемую поверхность металла, в него внедряются мелкодисперсные частицы неорганического происхождения, обладающие вышеуказанными свойствами. Содержание их в гальваническом покрытии, зависит от концентрации в электролите и может достигать 30%. В качестве основы покрытия применен никель.

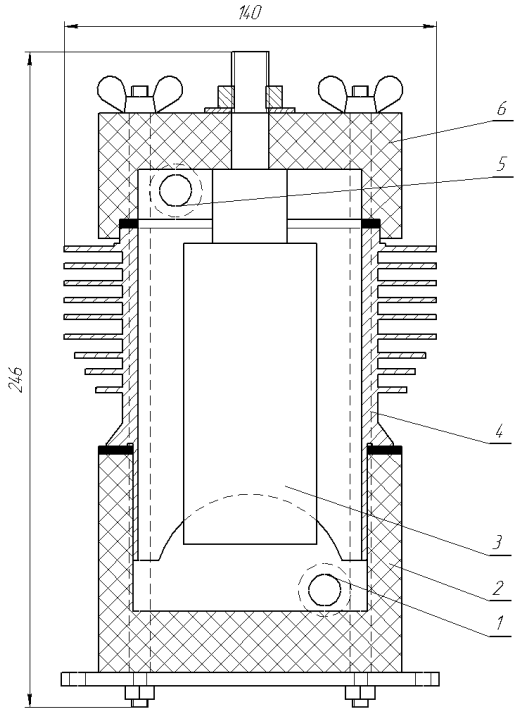


Рис. 1. Рабочая ячейка; 1 и 5 – отверстия для входа и выхода рабочего раствора, 2 – основание ячейки, 3- никелевый катод, 4 – покрываемый цилиндр, 6 – крышка ячейки.

Осаждение производилось в специальной ячейке с принудительным протоком электролита, частью которой был сам покрываемый цилиндр (рис. 1). Ячейка с насосом установлены на устройстве, которое обеспечивает их опускание в ванну с рабочим раствором и подъем с последующим перемещением к следующей ванне. Всего в техпроцессе задействовано 9 ванн, в каждой из которых обработка производится строго определенное время – от десятков секунд до 1,5 часов. Весь процесс обработки состоит из 15 этапов, т.е. некоторые ванны ячейка посещает не по одному разу. С учетом веса ячейки с насосом около 15 кг было принято решение проектировать и изготавливать автоматизированную линию, где оператору требуется только установить заготовку в рабочее положение и нажать кнопку пуск. Далее процесс проводится в автоматическом режиме.

Автоматическое управление процессом построено на базе программируемого реле ПР110, в которое записана программа управления. Входные сигналы поступают с конечных выключателей расположенных на каждой ванне (9 штук), плюс кнопки «Пуск» и «Стоп». ПР110 управляет передвижением тележки от ванны к ванне вперед и назад, перемещением каретки в ванну (вниз), выдержка заданного времени обработки в данной ванне, подъем каретки и перемещение к следующей ванне. Так же подключает источник технологического тока, когда ячейка находится в ванне «Никелирование».

Электрическая схема управления гальванической линией обеспечивает также стабилизацию заданной температуры в ваннах «Обезжиривание», «Травление», «Никелирование» и уровня воды в ваннах промывки. Последнее позволило отбирать воду из водопровода только на время промывки ячейки.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО И ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Винокуров Е.Г., Скопинцев В.Д.
Российский химико-технологический университет им. Д,И.Менделеева, Москва, Россия
vin-62@mail.ru

Автокаталитический процесс осаждения никель-фосфорных покрытий с помощью восстановителя - гипофосфита натрия, известный под названием химического никелирования, широко используется в различных отраслях промышленности. Осаждаемые покрытия могут использоваться в качестве защитно-декоративных и износостойких, причем по своим антикоррозионным свойствам они превосходят гальванический никель, а по своей твердости и износостойкости соизмеримы с гальваническим хромом. Главным достоинством таких покрытий является уникальная равномерность слоя на деталях самой сложной конфигурации, которой невозможно добиться при использовании электрохимического осаждения. Химические покрытия могут наноситься как на металлическую подложку, так и на неэлектропроводные материалы. Растворы для химического никелирования допускают очень высокую удельную загрузку, благодаря чему могут использоваться для металлизации порошковых, волокнистых и тканевых материалов с высокоразвитой поверхностью. Немаловажным аспектом является и более низкая концентрация основных компонентов растворов химического никелирования по сравнению с электролитами, применяемыми в гальванотехнике, что удешевляет очистку промывных и сточных вод после нанесения покрытия [1].

Комплекс высоких технологических и эксплуатационных характеристик, присущий химическому никелированию, позволяет решать разнообразные технические задачи, что приводит к постепенной замене гальванических процессов на химические на многих предприятиях. Вместе с тем в технологии химического никелирования остается немало проблемных вопросов, над решением которых работают различные исследователи: необходимость более частой, чем в гальванотехнике, корректировки состава раствора по расходуемым компонентам, без чего невозможно длительное его использование, недостаточная устойчивость растворов химического никелирования, относительно невысокая скорость осаждения по сравнению с гальваническим никелированием, необходимость поддержания высокой температуры процесса.

В настоящей работе представлены результаты исследования глицинатного раствора химического никелирования, использование которого позволяет решить указанные проблемы. Разработанный раствор устойчив в условиях длительной эксплуатации, позволяя с каждого литра получить до 5-6 мкм·м^2 никель-фосфорного покрытия; процесс по скорости близок к гальваническому никелированию, но ввиду возможности высокой удельной загрузки ванны превосходит его по производительности, т.е. произведению толщины осажденного слоя на площадь покрываемой поверхности, отнесенному к единице времени и объему раствора (эта величина достигает 1 мкм·м^2/л·час). Разработан также энергосберегающий процесс химического никелирования, который проводится при умеренной температуре (60 - 70°С).

Разработка новых технологий химического никелирования позволяет расширить возможности процесса и облегчить замену гальванического никелирования.

Литература:

1. Моргунов А.В., Скопинцев В.Д.: Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. т.16. №3. с.30-34.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части гос. задания.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В ИПУЛЬСНЫХ РЕЖИМАХ

Винокурова И.М., Шалимов Ю.Н.
[1]Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
E-mail: vinokurovai@bk, shalimov_yn@mail.ru

Изучение анодного поведения титановых сплавов показало, что скорость роста оксида и скорость растворения металла контролируется стадией переноса ионов через пленку. По мере приближения потенциала титана к равновесному кислородному, количество адсорбированного кислорода (в виде ионов OH^- или O^-) возрастает, что приводит к уменьшению дефектности пленок и соответственно снижает ток растворения титана.

Рассмотрение стационарных скоростей анодного растворения сплавов в 40 % H_2SO_4 при E = 1,0 В и при 80 °С показало, что ***Al, V, Mo, Zr*** и ***Nb*** увеличивают, ***Cr*** и ***Mn*** уменьшают, а Sn (в пределах возможной ошибки опыта) не влияет на скорость анодного растворения титанового сплава в пассивном состоянии.

На скорость растворения сплавов титана в пассивном состоянии легирующие компоненты могут влиять путем изменения скоростей следующих процессов:

1) непосредственного электрохимического перехода ионов металла, мигрирующих через окисную пленку, в раствор $Ti + H_2O \rightarrow TiO^{2+} + 2H^+ + 4e$;

2) химического растворения пассивной пленки $TiO_2 + 2H^+ \rightarrow TiO^{2+} + H_2O$.

Легирующие элементы могут влиять на эти процессы как путем изменения структуры и толщины образующейся пленки, так и путем изменения ее дефектности и ионной проводимости. Все исследованные сплавы, кроме сплавов ***Ti — A1*** и ***Ti — Zr***, имеют одно и то же время самоактивации, близкое к τ_a (время самоактивации электродов) титана, независимо от того, увеличивают они или уменьшают скорость анодного растворения. Электронографическое исследование структуры окисных пленок в условиях стационарного анодного растворения показало, что на всех сплавах, как и на чистом титане, образуются пленки идентичного состава TiO_2 со смешанной структурой рутила и анатаза.

Применение импульсного тока обработки металлов позволяет не только улучшить качество поверхности изделий учитывающих состав металла, но и расширить область применения этих технологий. Серия коротких импульсов (с малым значением J_m) маркирует на поверхности зоны травления (сканирующие импульсы). Вслед за первой серией логическая интегральная схема формирует серию импульсов (J_m которые в 2÷3 раза выше). С помощью этой серии осуществляется расширение каналов (формирующие импульсы). Число таких последовательно следующих серий определяется исходя из поставленной задачи для формирования профиля канала и качества поверхности рис. 1.

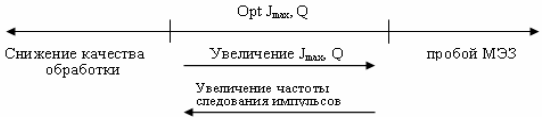


Рис. 1. Область возможных оптимальных значений J_{max}

При повышении скважности импульсного тока сокращается глубина диффузионного слоя и увеличивается скорость переноса ионов за счёт электрической составляющей суммарного вектора перемещения частиц.

В этом случае задача оптимизации процесса становится реально решаемой и локальные изменения температур, концентраций, токов отдельных участков электрода становится менее заметными. Скорости перемещения ионов-окислитей и продуктов реакции возрастают, что способствует улучшению условий тепломассопереноса в зоне электрохимической реакции. Предложенные способы позволяют резко сократить затраты на тепловую электрическую энергию и способствуют стабилизации условий тепломассопереноса в рассматриваемых электродных системах.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФАКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА 925 ПРОБЫ

Галанин С.И., Висковатый И.С.
Костромской государственный технологический университет, Кострома, Россия
sgalanin@mail.ru

Исследовались технологические особенности электрохимического фактурирования (ЭХФ) поверхности серебра 925 пробы (Ag 92,5%, Cu 6,5%, Si 0,5%, Zn 0,5%) в растворе тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ с использованием униполярных и биполярных импульсов тока. Фактуры оценивались визуально, при помощи профилограмм и по средней величине шероховатости по R_Z.

ЭХФ проводится на режимах и в электролитах, обеспечивающих на обрабатываемой поверхности поддержание условий «активность–пассивность» либо в начале пассивации, либо в начале области транспассивного растворения. Это подтверждают следующие экспериментальные факты:

- относительно невысокие анодные плотности тока при ЭХФ;
- обязательное образование пассивной пленки на обрабатываемой поверхности;
- влияние гидродинамики (перемешивания электролита или покачивания обрабатываемых образцов) на процесс фактурирования.

Формирование таких условий лучше всего обеспечивается при использовании импульсных токов и электролитов для электрохимического полирования (ЭХП).

При исследованиях отмечены следующие зависимости и особенности.

1. В начале обработки интенсивность образования пассивирующей плёнки незначительна, затем она нарастает. На 4–5 минутах обработки плёнка начинает разрушаться и отслаиваться с поверхности. На первых двух минутах обработки формируются мелкие или средние по размеру матовые фактуры; на 3–4 минутах средние, часто покрытые устойчивой, плохо удаляемой с поверхности плёнкой; после пяти минут – крупные и блестящие. Для образования фактур необходимы определённые свойства плёнки: она не должна плотно сцепляться с поверхностью, не полностью её покрывать и давать возможность протеканию параллельного процесса анодного растворения.

2. Слабое перемешивание электролита приводит к оттягиванию во времени начала пассивации анодной поверхности, замедлению процесса плёнкообразования, но полностью изменить тенденцию образования плёнки на всей поверхности при увеличении длительности обработки не может. Влияние перемешивания на разрушение плёнки при увеличении продолжительности обработки незначительное. Скорее всего, разрушение связано с изменением структуры плёнки из-за доокисления составляющих её соединений.

3. Увеличение количества электричества в обратном импульсе тока тормозит процесс плёнкообразования на аноде. Применение обратного импульса во многом аналогично влиянию перемешивания электролита на процесс плёнкообразования.

4. Фактурированная поверхность приобретает блеск при переходе в область транспассивного растворения при разрушении плёнки и соответствующем увеличении величины шероховатости. Мелко- и среднефактурные поверхности, сформирование при непродолжительном электролизе, матовые. При биполярных импульсах фактуры начинают блестеть при меньшей R_Z.

5. Крупные фактуры формируются предпочтительно при использовании униполярных импульсов тока и формировании достаточно устойчивой плёнки на обрабатываемой поверхности и при слабом перемешивании электролита. Применение обратных импульсов тока снижает интенсивность образования плёнки и уменьшает размер фактур.

6. Форма импульса тока отражает процессы на анодной поверхности.

Несомненным является близость процессов на поверхности анодно обрабатываемых металлов в процессе ЭХП и ЭХФ.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДЕКОРАТИВНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА 925 ПРОБЫ

Галанин С.И., Висковатый И.С., Гладий Ю.П.
Костромской государственный технологический университет, Кострома, Россия
sgalanin@mail.ru

Процессы декоративного чернения поверхности серебра используются в ювелирном производстве на протяжении многих веков. Как правило, это относительно сложные процессы, включающие в себя достаточно сложную процедуру подготовку специальных растворов или составов, содержащих серу. Соединения серы с серебром и придают поверхности серебряных изделий характерный тёмно-коричневый, тёмно-серый или чёрный цвет. Известны также химические и электрохимические процессы чернения в водных растворах, содержащих препарат, известный под названием «серная печень». Однако эти растворы очень недолговечны и не подлежат корректировке.

Исследован процесс формирования тёмно-коричневых и чёрных декоративных плёнок на поверхности серебра 925 пробы (Ag 92,5%, Cu 6,5%, Si 0,5%, Zn 0,5%) в растворе тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ с использованием униполярных и биполярных импульсов тока.

Исследовался состав пленки, формируемой на аноде в процессе обработки. Данные получены на рентгеновском экваториальном дифрактометре ДРОН УМ–1 с приставкой для поликристаллических образцов. Излучение кобальтовое λCoK_α , β–фильтр, U = 35 кВ, I = 12 мА, θ–2θ сканирование, щели Соллера с углом расходимости 2°, щель перед детектором 0,5 мм, скорость перемещения детектора 0,5 град/мин, постоянная интегрирующей RC–цепи 2 с, скорость счета импульсов $3 \cdot 10^3$ $с^{-1}$, вращение образца.

Дифрактограмма, полученная от поликристаллической подложки, показывает наличие двух ярко выраженных фаз – Ag_2S и Ag. Для образцов, покрытых пленкой, интенсивность пиков этих фаз значительно уменьшается, что говорит о большой поглощательной способности пленки. Следовательно, можно предположить, что пленка образована не только из органических соединений, но и имеет в своем составе тяжелые атомы.

Дифрактограмма, полученная от пленки, под малыми углами (17–25°) дает протяженный аморфный пик, характеризующий ближний порядок в расположении атомов. Соответствующие ему межатомные расстояния лежат в интервале от 6,1 до 4,1 Å, среднее значение 5,1 Å. Дифракционные пики, характеризующие кристаллическую фазу, имеют малую интенсивность. Вычисленные межплоскостные расстояния свидетельствуют о наличии в пленке кристаллических фаз Ag_2S, ZnO и ZnO_2, CuO и Cu_2O.

Размеры кристаллитов (зерен) в пленке определялись рентгеновскими дифракционными методами по формуле Шеррера-Селякова из анализа уширения экспериментальных линий:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cos\Theta}.$$

Физическое уширение β, вызванное малыми размерами кристаллитов и микронапряжениями, определялось как разность экспериментальной ширины пика и инструментальной ширины b, зависящей от геометрии съемки, расходимости пучка, размера фокуса трубки и т.д. Инструментальная ширина определялась с помощью монокристалла кремния для отражения (111) (2θ = 33,4°). Среднее значение размеров зерен в пленке 1190 Å. Состав пленок смешанный, имеющий кристаллическую и аморфную составляющую. В него входят оксиды и сернистые соединения металлов, присутствующих в сплаве – серебра, меди и цинка. Можно предположить возможности доокисления компонентов пленки в процессе обработки, изменения ее структуры, что приводит к снижению ее устойчивости и способствует переходу анодной поверхности из зоны пассивации в зону транспассивного растворения.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПИРИДИЛПОРФИРИНОВ С ЖЕЛЕЗОМ(III)

До Нгок Минь, Березина Н.М., Базанов М.И.
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия, e-mail: sky_berezina@rambler.ru

Пиридил-замещенные свободные порфирины и их комплексы с *d*-металлами привлекают особое внимание исследователей. Благодаря неподеленной электронной паре атома азота в пиридильных фрагментах, пиридил-замещенные порфирины могут образовывать донорно-акцепторные связи с другими молекулами, в частности с порфириновыми комплексами, полипиридильными комплексами с Ru(II), образуя супрамолекулы, обладающие каталитическими, электрокаталитическими и фотоэлектрокаталитическими свойствами. В настоящей работе представлены результаты исследования электрохимических свойств модельных электродов с активными слоями, содержащими *(5-(пирид-3-ил)-2,3,7,8,12,18-гексаметил-13,17-диэтилпорфинато)хлор железа(III)* (**I**), (*5,10-бис(пирид-4-ил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфинато)ацетат железа(III)* (**II**), (*5,10-бис(пирид-3-ил)-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтилпорфинато)ацетат железа(III)* (**III**) и электрокаталитической активности в процессе ионизации кислорода методом циклической вольтамперометрии в водно-щелочном растворе.

Таблица. Значения потенциалов для наблюдаемых процессов электрохимического превращения и электрокаталитической активности Fe-комплексов при скорости сканирования 20 мВ.c^{-1}

Соединение	E°′ Fe(III)/Fe(II)	E°′ Fe(II)/Fe(I)	E°′ $L \leftrightarrow L^-$	E_{pc} $L^- \leftrightarrow L^{2-}$	$E_{1/2}(O_2)$
I	-0.29	-0.71	-0.53	-1.03	-0.15
III	-0.38	-0.81	-0.62	-1.11	-0.17
II	E°′ Fe(III)/Fe(II), $L \leftrightarrow L^-$		E°′ $L^- \leftrightarrow L^{2-}$	E°′ $L^{2-} \leftrightarrow L^{3-}$	-0.17
	-0.69		-0.87	-1.04	

Комплексы **I**, **III**, в которых атомом азота пиридильного заместителя находится в 3-положении, подвергаются двум последовательным процессам электровосстановления иона железа Fe(III)/Fe(II), Fe(II)/Fe(I) и двум процессам электровосстановления тетрапиррольного макроцикла с образованием $(Fe^{I}L)^{4-}$ как конечного продукта. Отмечается, что увеличение числа пиридильных заместителей до двух, а также замена экстралиганда Cl^- на CH_3COO^- приводит к смещению величин E°′ в катодную область, т.е. уменьшению окислительных свойств. А для комплекса **II**, в которых атомом азота пиридильного заместителя находится в 4-положении протекает три процесса: первый отвечает одновременному восстановлению иона железа и π-электронной системы, второй и третий – восстановлению макроцикла с получением $(Fe^{II}L)^{4-}$ в качестве конечного продукта.

Установлено, что введение второго пиридильного фрагмента в *мезо*-положение молекулы порфирина для изученных комплексов снижает деполяризационный эффект реакции восстановления кислорода. Для Fe- комплексов *ди*пиридилпорфиринов **II**, **III** изомерия пиридильной группы практически не влияет на протекание данной реакции.

Электрокаталитическая активность металлокомплексов пиридилпорфиринов возрастает в ряду: **I** > **II** ≈ **III**.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦС при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31232 мол_а).

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА С ФОСФОРОМ, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕМЕНТНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВОВ

Долов М.С.*, *Фишгойт Л.А.*, *Сафонов В.А.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия, dil758@mail.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 в исследовании фазового состава электроосажденных сплавов, а также его изменений при различных температурах.

Охарактеризование приготовленных в оптимальных условиях качественных покрытий проводилось как традиционными электрохимическими методами, так и с использованием электрофизических методов, которые включали дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ и рентгеноспектральный микрозондовый анализ. По результатам последнего установлен элементный состав полученных покрытий. Также методом рентгенофазового и дифференциального термического анализа были получены данные о фазовом составе сплавов, о фазовых переходах, и их температурах.

Таким образом, можно делать выводы о методах синтеза покрытий с различным фазовым составом и, как следствие, с различными свойствами.

Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ № 15-03-05927.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА С ФОСФОРОМ

Князев А.В.
ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина», Москва, Россия
a-knyazev2007@yandex.ru

В природе существует три основных ферромагнитных элемента – железо, кобальт и никель, на основе которых создано множество массово выпускаемых сплавов, включая стали, и прецизионных сплавов, наделенных особыми свойствами. Одними из таких сплавов являются аморфные, или стеклообразные, сплавы, получаемые в промышленных объемах металлургическими способами. Гальванические же покрытия такими сплавами встречаются гораздо реже, но от того только более интересны. Аморфные сплавы, получаемые гальванически, отличаются от своих металлургических собратьев как процессами, приводящими к образованию аморфного состояния, так и физическими свойствами и имеют ряд неоспоримых достоинств перед аналогичными сплавами, получаемыми металлургическими (спиннингование, закалка в валки, вытягивание из расплава) и физическими (магнетронное распыление, химическое вакуумное осаждение и др.) способами, а именно, возможностью получения покрытия с заданными свойствами прямо на изделии, отсутствием необходимости термообработки, возможностью нанесения покрытия аморфным сплавом на крупные детали сложной формы, ресурсосбережением и возможностью получать бесшовное покрытие аморфным сплавом.

В данной работе были исследованы магнитные свойства электроосажденных сплавов Ni-P, Co-P и Fe-P, которые помогут в исследовании более сложных систем, содержащих два или все три ферромагнитных элемента и аморфизатор. Упор был сделан на изучение зависимости магнитных свойств от состава сплава, а также на сравнение магнитных свойств сплавов Co, Fe и Ni с фосфором.

НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ СТАЛИ 12Х198Н10Т В УСЛОВИЯХ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

Дьяков И.Г.*, *Терешина С.*, *Буров С.
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова
igdyakov@mail.ru

В настоящее время в зарубежной и отечественной литературе возрос интерес к поверхностной обработке сталей аустенитного класса. Эти стали характеризуются простым легированием на основе хрома и никеля и обладают высокой коррозионной стойкостью в сочетании с невысокими механическими свойствами. Один из вариантов повышения механических свойств состоит в плазменном азотировании. В данной работе рассматривается повышение комплекса физико-химических свойств стали 12Х18Н10Т после электролитно-плазменной нитроцементации.

В качестве рабочего электролита использовался водный электролит состава: 10% (масс.) хлорид аммония и 10 % (масс.) карбамид. Температура обработки варьировалась от 750 до 950 °С с последующей закалкой или охлаждением на воздухе от температуры обработки. Трибологические свойства изучались на машине трения УМТ-01 по схеме «палец по диску», а в качестве конрттела использовался диск из стали 45, закаленный до твердости 50 HRC. В качестве смазки использовалось средство «ЛИТОЛ». Величина нормальной нагрузки составляла 146 Н. Линейная скорость скольжения – 0,47 м/с. Путь трения для всех образцов составлял 500 м. Потенциодинамические кривые записывались в растворах 3% хлорида натрия, 7г/литр хлорида натрия + 7 г/литр сульфата натрия и в растворе Рингера.

После обработки обнаружено, что микротвердость закаленных образцов растет от 2,4 до 3,8 ГПа при увеличении температуры обработки от 750 до 850 °С, но дальнейший рост температуры нагрева до 950 °С снижает микротвердость до 2,9 ГПа. При охлаждении образцов на воздухе наблюдается схожая картина: при увеличении температуры нагрева до 850 °С значение микротвердости на краю диффузионного слоя составляет 2,9±0,1 ГПа, а дальнейший рост температуры снижает микротвердость до величины 2,2 ГПа. Такое изменение может являться следствием снижения скорости охлаждения и увеличения времени устойчивости аустенита.

Коэффициент трения необработанных образцов составляет 0,3, а массовый износ достигает 100 мг на 500 м пути. После обработки коэффициент трения снижает до 0,13±0,2. На данном этапе не выявлена зависимость коэффициента трения от температуры обработки или условий охлаждения. При этом массовый износ у закаленных образцов, обработанных при 950 °С, снижается до 10 мг, а при 800 – до 6 мг. Применение охлаждения на воздухе позволяет снизить величину массового износа до 3,5 мг при обработке при температуре 950 °С или до 1 мг при 800 °С.

Плотность тока коррозии определялась на основе уравнения Аллена-Хиклинга. Плотность тока коррозии у необработанных образцов во всех электролитах составляет 7±2 мкА/см^2. Во всех исследуемых электролитах наблюдается схожее электрохимическое поведение образцов после обработки: с ростом температуры плотность тока коррозии увеличивается, при этом охлаждение образов на воздухе повышает величину плотности тока коррозии на 3 порядка от исходной, а у закаленных в электролите в 10 раз меньше, чем у необработанных.

ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ ЦЕМЕНТАЦИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ-10

***Дьяков И.Г.*[1], *Комиссарова М.Р.*[1], *Гладий Ю.П.*[2]**
[1]КГУ им. Н.А. Некрасова
[2]Костромской государственный технологический университет
igdyakov@mail.ru

Активное развитие науки и техники отметилось повышением требований к служебным характеристикам титановых сплавов. В настоящее время можно выделить два подхода к решению проблемы упрочения титана: создание сложнолегированных сплавов на его основе или применение скоростных методов электрохимико-термической обработки поверхности. Целью данной работы является определение влияния электролитно-плазменной цементации титана сплава ВТ-10 в водных растворах на основе сахарозы на механические характеристики поверхности.

Обработка цилиндрических образцов проводилась в осесимметричной ячейке с переливом перегретого раствора через край. В качестве рабочего электролита использовался водных раствор с концентрацией 10 % (масс.) хлорида аммония и 10 % (масс.) сахарозы в качестве донора углерода. Температура обработки варьировалась от 700 до 950 °С с шагом в 50 °С. Охлаждение образцов производилось от температуры обработки или в электролите или на воздухе. Параметры трения изучались на установке УМТ-01 по схеме «палец по диску». В качестве контртела выступал диск из стали 45 закаленный до 50 HRC. В качестве смазки использовалось средство «ЛИТОЛ». Величина нормальной нагрузки варьировалась в диапазоне от 210 до 312 Н. Угловая скорость вращения – от 290 до 775 об/мин. Путь трения для всех образцов составлял 500 м.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа в поверхностном слое карбиды титана не образуются, а весь диффундирующий углерод растворяется в решетке титана. Об этом свидетельствует значительное увеличение межплоскостных расстояний по сравнению с необработанным титаном. Так же наблюдается увеличение микротвердости поверхностного слоя: для образцов, закаленных в электролите, максимальное значение твердости возрастает до 270 HV_{50}, а при охлаждении на воздухе – до 250 HV_{50}. На поверхности образца формируется монофазный оксидный слой рутила, толщина которого увеличивается с ростом температуры обработки от 3,5 до 16,5 мкм в зависимости от вида охлаждения. Средняя поверхностная концентрация углерода составляет 1,75 % (масс), что в более чем в 2 раза больше концентрации углерода в стали при таких же режимах обработки. Концентрация кислорода на поверхности оксидного слоя достигает 25 % (масс.).

Применение электролитно-плазменной обработки позволяет снизить коэффициент трения титана с 0,46 для необработанных образцов до 0,16 после цементации. При этом массовый износ у обработанных образцов не превышает 1 мг на 500 м пути трения для всех режимов нагрева и охлаждения. Убыль массы у сырых образцов составила 650 мг при таких же условиях трения. Рост температуры нагрева с 700 до 900 ° позволяет снизить коэффициент трения от 0,16 до 0,10 при нормальной нагрузке 312 Н и линейной скорости скольжения 0,42 м/с.

Таким образом, анодная электролитно-плазменная цементация титана сплава ВТ-10 позволяет увеличить микротвердость образцов и снизить как коэффициент трения, так и массовый износ.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ, ПРОИСХОДЯЩЕЕ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

***Епифанов А.В.*[1], *Епифанов В.Д.*[1], *Шалимов Ю.Н.*[2,3]**
[1]АО «НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
[2]Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия,
[3]ОАО НПП «Луч», Воронеж, Россия, shalimov_yn@mail.ru

Живые организмы, в процессе своей жизнедеятельности, могут использовать не все виды энергии, существующие в природе. Доступными для биологических систем внешними источниками энергии (энергетическими ресурсами) являются электромагнитная (физическая) энергия (свет определенной длины волны) и химическая (восстановленные химические соединения). Способностью использовать энергию света обладает большая группа фотосинтезирующих организмов, имеющих фоторецепторные молекулы. Для всех остальных организмов источниками энергии служат процессы окисления химических соединений.

Энергетическими ресурсами для живой клетки служат биополимеры (полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты). Но процесс расщепления биополимеров не связан с образованием свободной, т.е. доступной клетке, энергии. Поэтому гидролизованные до мономеров, они подвергаются в клетке дальнейшим ферментативным превращениям, которые сводятся к тому, чтобы путем перестройки химической структуры получить молекулы, которые могли бы включиться на каком-либо этапе в качестве метаболитов в функционирующие клеточные катаболические системы.

Общее для всех катаболических путей — многоступенчатость процесса окисления исходного субстрата. На некоторых этапах окисление субстрата сопряжено с образованием энергии в определенной форме, в которой эта энергия может использоваться в самых разнообразных энергозависимых процессах.

В самом общем виде процессы, способные служить источником энергии для живой клетки, можно представить следующим образом:

$\mathbf{A \rightarrow B + } e^{-}\mathbf{.}$

Известны три способа получения энергии: разные виды брожения, дыхания и фотосинтеза.

В процессах брожения в определенных окислительно-восстановительных реакциях образуются нестабильные молекулы, фосфатная группа которых содержит много свободной энергии. Эта группа с помощью соответствующего фермента переносится на молекулу АДФ, что приводит к образованию АТФ.

В процессах дыхания и фотосинтеза, освобождающаяся при переносе электронов энергия, запасается первоначально в форме электрохимического трансмембранного градиента ионов водорода ($\Delta\mu_{н+}$), т. е. имеет место превращение химической и электромагнитной энергии в электрохимическую. Последняя затем может быть использована для синтеза АТФ.

В живой клетке существуют две универсальные формы энергии, которые могут быть использованы для выполнения разного рода работы: энергия высокоэнергетических химических соединений (химическая) и энергия трансмембранного потенциала ионов водорода (электрохимическая).

ЗАЩИТНЫЕ Ti-СОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Жиленко Д.Ю., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.
ФГБОУ ВПО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева",
Москва, Россия, e-mail: aabrashov@muctr.ru

В качестве адгезионных слоев под лакокрасочные покрытия на поверхности алюминия и его сплавов чаще всего используют хроматные пленки, осаждаемые в растворе на основе соединений шестивалентного хрома. Простота процесса, низкая стоимость и эффективная защита от коррозии алюминиевых деталей хроматными пленками обеспечили их широкое применение в промышленности. Хроматные пленки не только обладают высокой способностью ингибировать коррозионные процессы на поверхности металлов, но и способны к «самозалечиванию» при механических нарушениях покрытия.

Однако токсичность хроматов заставляет потребителей искать альтернативные виды обработки поверхности алюминиевых сплавов перед окрашиванием без использования хроматов. В последние годы в мировой практике в ряде случае в качестве замены хроматных покрытий под ЛКП на алюминии предлагаются конверсионные наноразмерные покрытия, полученные из растворов гексафтортитановой кислоты. Разработкой технологий получения этих покрытий в настоящее время активно занимаются ведущие мировые компании в области подготовки поверхности.

Целью настоящей работы также являлась разработка процессов нанесения адгезионных наноразмерных покрытий на поверхности алюминиевого сплава АМг6М широко применяющегося в различных отраслях промышленности.

Разработан раствор на основе гексафтортитановой кислоты (H_2TiF_6), ионов Cr^{3+} и определены параметры процесса, позволяющие осаждать Ti-содержащие слои, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям.

Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 4,5-5,5 единиц, а рабочий диапазон температур 18-25° С.

Выявлено, что введение в рабочий раствор винной кислоты в количестве 0,4 г/л приводит к улучшению защитных характеристик получаемых покрытий, а также продлевает срок службы раствора.

Установлено, что пропитка адгезионных Ti-содержащих слоев раствором, содержащим 1,5 г/л добавки TS-1, в течение 1 минуты приводит к более чем двукратному увеличению защитной способности получаемых покрытий по Акимову (ЗСА): она возрастает с 43 до 100 с. Выявлено, что дальнейшее увеличение концентрации TS-1 и продолжительности процесса пропитки нежелательно, поскольку приводит к снижению защитной способности.

Циклические коррозионные испытания (ASTM B117) окрашенных порошковой полиэфирной краской алюминиевых образцов с адгезионным титан-содержащим 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 720 часов испытаний.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194) Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева.

НАПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗА, ПОВЫШАЮЩИЕ СТЕПЕНЬ ВОДОРОДОПОГЛОЩЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Звягинцева А.В.*, *Шалимов Ю.Н.
Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
E-mail: zvygincevaav@mail.ru, shalimov-yn@mail.ru

Одной из важнейших проблем использования водорода в энергетике и в системах питания является его безопасное хранение и возможность использования при относительно малых затратах энергии. Способ гидридного хранения водорода отвечает всем этим требованиям, поэтому актуальность исследования материалов, способных хранить водород в виде гидридов, несомненна. С другой стороны существуют противоречивые данные о возможностях использования гидридов некоторых металлов как аккумуляторов водорода. Поэтому нами предприняты попытки проведения комплексных исследований по изучению особенностей металлической структуры некоторых элементов (никель, хром, алюминий и другие), используемых в качестве основных электродных материалов для водородных аккумуляторов. В частности в работе рассматриваются никелевые электроды и никелевые сплавы в качестве накопителей водорода. Из литературных данных следует, что в качестве электродного материала в настоящее время широко используется компактный никель. Известно, что при взаимодействии никеля с газообразным водородом при небольших давлениях образуется твердый раствор с концентрацией водорода 0,03 % ат. А при катодной поляризации никеля в электролитах, содержащих стимуляторы внедрения водорода (например, различные нанообразующие компоненты, металлы, образующие с никелем сплавы и так далее), так же, как при высоких давлениях в газовой фазе, образуется гидрид $NiH_{0,5}$. Внедрение водорода в кристаллическую решетку никеля может оказывать влияние на его электрохимическое поведение, физико-механические свойства, и каталитическую активность. Электролитические осадки хрома и никеля находятся в состоянии, характерном для металла, подвергнутому низкотемпературному упрочнению, так как плотность дислокаций достигает 10^{12} см^2, а размеры блоков $10^{-5}\div10^{-6}$ см. Образование мелкодисперсионной структуры и интенсивное выделение водорода при электролизе этих металлов способствует наводороживанию покрытий. Электролитический хром поглощает водорода до 1000 см^3/100г и более, а электролитический никель порядка 100 см^3/100г. Наличие дефектной структуры и большого количества водорода в электролитических осадках хрома и никеля приводит к возникновению пиков на кривых $Q^{-1}(T)$ для хрома и никеля, причем для хрома высота пика больше, чем для никеля. Кроме этого, для никеля пик смещается в область низких температур, что свидетельствует о невысокой температуре извлечения водорода из никеля в отличие от хрома. Подобные пики можно отнести к пикам пластической деформации или «пикам холодной обработки». Данное утверждение получило подтверждение при изучении спектров термодесорбции никель-индиевых композитов. Поэтому наши работы направлены на создание материалов, имеющих высокую степень поглощения водорода, и посвящены синтезу и исследованию сплавов, способных к окклюзии водорода. Одним из таких способов, способствующих повышению водородопоглощения предлагаемых нами это применение нанообразующей добавки (бора) определенной концентрации для различных металлов и использование импульсного тока.

Литература:

1. Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. // Научный журнал. Ученые записки Таврического Национального университета им. В.И. Вернадского. Т.24(63). №3. Серия. Биология, химия. Симферополь: Таврический национальный университет. 2011. С. 96.

ВОДОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НИКЕЛЯ ПРИ НАЛИЧИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ИНДИЯ

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

Согласно литературным данным для ряда металлов наблюдается явление как «водородный пробел», то есть способность к поглощению водорода и образованию металл-гидридной фазы отсутствует, к которым относится исследуемая система Ni-In. По нашим предварительным исследованиям, индий в виде твердого раствора (максимально 9 вес. %) не является примесной ловушкой для атомов водорода. Это обусловлено соотношением радиусов (r_{Ni} = 0, 138 нм; r_{Jn} = 0,184 нм). Связи с тем, что у Jn радиус больше, чем у Ni, то в окрестности индия возникают сжимающие напряжения и водород уходит от него. Водородная проницаемость увеличивается. Однако при увеличении концентрации индия происходит образование новых фаз в виде интерметаллидов. Известно, если новая фаза некогерентно связана с Ni матрицей через сетку дислокаций, то такую систему можно рассматривать, как структурную ловушку для атомов водорода. Целью работы явилось создание электрохимической системы, например, никель-индий со структурой, способной удерживать водород. Принципиально была использована система не склонная к окклюзии водорода, и решали задачу не традиционным методом, как принято в классической электрохимии. Подбирали состав электролита по данным исследования структуры формируемого покрытия. Структура анализировалась на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47. Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре HZG-4 в CuKα-излучении (β-фильтр). На основании проведенных исследований подобран состав электролита с оптимальным содержанием сульфата индия $Jn_2(SO_4)_3$ в электролите, который позволяет получать мелкокристаллические и равнозернистые Ni-In композиты с фазовым составом - $Ni_{70}In_{30}$. При содержании In более 30 мас. % на дифрактограммах появляются линии, соответствующие интерметаллидам Ni_3In и In_2Ni. Далее в электрохимический композит методом ионной имплантации вводили изотоп водорода – дейтерий. Внедрение дейтерия в образцы производилось имплантацией ионов дейтерия энергии 12 кэВ дозами в пределах 3×10^{17}–3×10^{18} ат.D/см^2 [1]. Были изучены температурные диапазоны десорбции ионно-имплантированного дейтерия в зависимости от соотношения компонент и дозы имплантированного дейтерия в композиционные материалы системы Ni-In. Показано, что структура спектра ТДС дейтерия является функцией имплантационной дозы. Таким образом, по нашим данным, водородная проницаемость никеля при наличии интерметаллидов индия в никеле уменьшается, так как в окрестности интерметаллида индия могут возникать напряжения растяжения и водород сегрегируется на границе этих соединений. В своей работе мы показали, что возможности электрохимических систем обладающих способностью окклюдировать водород с последующим образованием металл-гидридных фаз, еще не изучены.

Литература:

1. Zvyginceva A.V., Morozov O.M., Zhurba V.I., Progolaieva V.O. // Scientific Journal. Proceedings of the international conference. nanomaterials: applications and properties. 2013. V. 2. №1. P. 437.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОНИЦАЕМЫХ ДИАФРАГМ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ НИКЕЛЯ

Золотухина Л.В., ***Карунас А.В., Гончаренко Т.Е., Юрьев А.И.***
ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия
cisp@nk.nornik.ru

В технологии электролитического рафинирования никеля, используемой в Заполярном филиале Открытого акционерного общества «Горно-металлургическая компания «Норильский никель», депрессия выделения гидроаэрозолей солей никеля в воздух рабочей зоны электролизных ванн осуществляется введением поверхностно-активного вещества (ПАВ) «Сульфонол-П». Наряду с основным эффектом аэрозолеподавления введение в никелевый электролит данного ПАВ приводит к дополнительному эффекту увеличения катодного выхода по току на ~ 1 %. Одним из предположений о механизме данного эффекта являлось сделанное на основании теории капиллярности Гиббса предположение о том, что за счет снижения поверхностного натяжения электролита в значительной степени изменяются транспортные характеристики пористых диафрагменных материалов, которые используются в процессе электролиза для разделения катодного и анодного пространств.

В настоящей работе рассмотрено влияние ПАВ «Сульфонол-П» на транспортные характеристики (электропроводность и водопроницаемость) тканей «Полиэстер», «Хлопко-лавсан» и «Куралон», использующихся в качестве разделительных полупроницаемых диафрагм в процессе электрорафинирования в ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель».

Исследования проводили в интервале температур от 20 до 70° С.

Для определения влияния ПАВ на водопроницаемость тканей использовали методику ГОСТ 29104.16-91, с тем отличием, что в дистиллированную воду предварительно вводили аликвоту поверхностно-активного вещества для обеспечения заданной концентрации, г/м^3: 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0.

Электропроводность тканей определяли снятием вольтамперных характеристик с использованием электрохимического комплекса ЭХК-12001 и специально изготовленной термостатируемой электрохимической ячейки, оснащенной платиновыми электродами, между которыми помещали образцы тканей. Измерения проводили в децинормальном растворе NaCl и синтетическом сульфат-хлоридном никелевом электролите состава, г/дм^3: Ni^{2+} – 70,7; Na^{+} – 25; SO_4^{2-} – 102,8 ; Cl^{-} - 37; H_2SO_4 – 2; H_3BO_3 – 2; pH=2, с добавлением заданного количества ПАВ «Сульфонол-П».

По результатам замеров были построены прямые зависимости напряжения от тока, аппроксимированые линейной функцией. Из полученных полином был вычислен угол наклона – омическое сопротивление электролита и омическое сопротивление тканей. С помощью полученных значений, в свою очередь, были вычислены: электропроводность, коэффициент структурного сопротивления и удельное электрическое сопротивление пористых проницаемых диафрагм.

Установлено, что зависимость водопроницаемости ткани от концентрации ПАВ, равно как и зависимость удельного электросопротивления диафрагм от концентрации ПАВ, носят экстремальный характер с точкой перегиба при концентрации ПАВ - 5 г/м^3. При этом полученная величина изменения транспортных характеристик диафрагменных тканей за счет введения ПАВ в исследованном интервале концентраций столь мала, что не может оказать заметного влияния на показатель КВТ при электролитическом рафинировании никеля.

РАЗРАБОТКА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СИЛИКАТОВ ЛИТИЯ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Li_2MSiO_4 (M = Fe, Mn, Co)

Иванищев А.В.[1], Чуриков А.В[1], Диксит А.[2], Гамаюнова И.М.[1], Акмаев А.С.[1], Ушаков А.В.[1], Гридина Н.А.[1], Снеха М.Дж.[2]

[1]Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия
[2]Институт технологий Джодхпура, Центр энергетики, Раджастан, Индия
alexeyakmaev@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) на сегодняшний день являются наиболее мощными и энергоемкими электрохимическими устройствами, составляющими основу автономной энергетики; постоянно идет процесс совершенствования всех компонентов ЛИА. Перспективными материалами катода представляются комплексные ортосиликаты лития и переходных металлов с общей формулой Li_2MSiO_4 (M = Fe, Mn и др.). Теоретическая емкость этих соединений при извлечении двух атомов лития составляет около 330 мАч/г, что значительно превышает аналогичный показатель большинства известных катодных материалов ЛИА. Однако реализовать такие характеристики на практике оказалось чрезвычайно сложно, в том числе из-за крайне низкой электропроводности силикатных материалов. Наиболее эффективным способом решения проблемы является встраивание таких соединений в состав наноструктурированных проводящих композитов [1, 2]. Нами были разработаны методики синтеза композитных материалов на основе Li_2MSiO_4 (где M = Fe, Mn, Co), хотя образование электроактивного компонента обычно затруднено слишком низкой реакционной способностью соединений кремния. В результате нами был осуществлен процесс постадийного синтеза из недорогих и доступных реагентов. Параллельно с формированием электропроводящей матрицы композита из углеграфитовых материалов, обычно химически малоактивный кремнезем SiO_2 участвовал (через стадию образования метасиликата Li_2SiO_3) в создании конечного продукта Li_2MSiO_4. Конечный материал имеет стабильные зарядно-разрядные характеристики и хорошую циклируемую емкость (Рис. 1). Дальнейшая оптимизация нацелена на эффективное управление размером и формой частиц электроактивного компонента, что повысит глубину использования материала и циклируемую емкость.

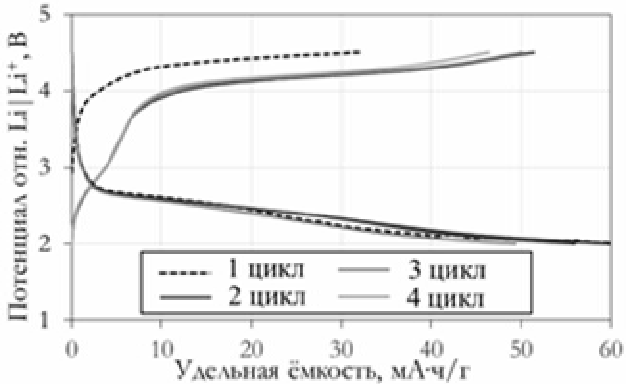


Рис.1. Зарядно-разрядные характеристики Li_2FeSiO_4 электрода при токовой нагрузке 0.02 С.

1. D. Rangappa et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 1146.
2. I. Belharouak et al. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 20733.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты №14-29-04005 и №15-53-45091 ИНД_а)

.

МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ИОНОВ ЛИТИ В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ МЕТАЦИРКОНАТА ЛИТИЯ

***Калашнова А.В.*[1], *Пантюхина М.И.*[1], *Шерстобитова Е.А.*[2]**
[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия
tsuaya@e1.ru

Поиск новых высокопроводящих соединений или усовершенствование уже известных их характеристик тесно связаны с изучением кристаллической структуры кристаллов. Известно, что для возникновения суперионной проводимости в структуре должны присутствовать потенциальные каналы проводимости, по которым и будут перемещаться ионы [1].

Метацирконат лития является литий-проводящим твердым электролитом и может быть использован как в виде керамики, так и в составе композиционного электролита. Его применение в этом качестве обусловлено высокой термодинамической устойчивостью по отношению к металлическому литию и униполярной литий-ионной проводимостью [2].

Ранее в работе [3] соединения $Li_{2\pm x}ZrO_{3\pm x/2}$ синтезировали твердофазным методом. Позже в работе [4] с целью получения образцов с лучшей плотностью была использована другая методика синтеза. При этом кроме комплектного состава Li_2ZrO_3 был получен однофазный образец состава $Li_{1.8}ZrO_{2.9}$. В то время как образцы этого же состава $Li_{1.8}ZrO_{2.9}$ синтезированные по стандартной керамической технологии (чисто твердофазно) помимо основной фазы на основе Li_2ZrO_3 всегда содержали следы ZrO_2.

Электропроводность полученных керамических образцов обоих составов Li_2ZrO_3 и $Li_{1.8}ZrO_{2.9}$ была исследована с помощью метода импедансной спектроскопии. Для Li_2ZrO_3 и $Li_{1.8}ZrO_{2.9}$ температурные зависимости общей проводимости состоят из двух линейных частей, разделенных участком, на котором наблюдается резкое изменение проводимости. Причем, температура резкого изменения электропроводности для комплектного состава Li_2ZrO_3 несколько выше.

Исследования, проведенные в рамках данной работы, были посвящены более детальному изучению структуры метацирконата лития (синтезированного твердофазным методом) и однофазного образца состава $Li_{1.8}ZrO_{2.9}$ (полученного предварительным соосаждением из жидких прекурсоров). Поскольку, данное соединение является литий-катионным проводником, то нас прежде всего интересовали в структуре исследуемого соединения как позиции атомов лития и их заселенности, так и изменение их при повышении температуры. Поэтому были проведены дополнительные исследования структуры Li_2ZrO_3 и $Li_{1.8}ZrO_{2.9}$ с использованием нейтронографических методов для предположения механизма литий-ионного переноса в них.

Литература:

1. Анурова Н.А., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. и др. // Электрохимия. 2009. Т. 45. Вып. 4. С. 445.
2. Андреев О.Л. и др.// Электрохимическая энергетика. 2004. Т.4, № 4. С.208-214.
3. Калашнова А.В., Пантюхина М.И. // 16 Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Екатеринбург. 2013 г. Тез.док. С. 111.
4. Калашнова А.В., Пантюхина М.И. Плаксин С.В. // IX Рос. конф. «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики». Санкт-Петербург. 2013. Тез.докл. С.131.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИХ СПЛАВОВ ИЗ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ Sn^{4+}

Котов В.Л., Ковкова Н.Ю., Кривцов А.К.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

В электронной и радиотехнической промышленности широко используется пайка легкоплавкими припоями на основе олова. Электролиты на основе солей Sn^{2+}, применяемые для нанесения припоев, неустойчивы в эксплуатации и хранении даже при наличии в их составе стабилизирующих органических добавок.

Устойчивые станнатные электролиты не обеспечивают необходимого качества покрытия.

Перспективным путем повышения устойчивости электролита может стать применение нестационарного электролиза, в котором процесс электрокристаллизации металлов менее подвержен влиянию органических и неорганических примесей, чем при постоянном токе, снижается подщелачивание приэлектродного слоя.

Устойчивость электролитов можно повысить, используя в компонентах электролита соли Sn^{4+}. Впервые на эту возможность указали Ионайтене Л.В. и Мицкевичюс Д. Л., получившие из кислого раствора на основе Sn^{4+} качественное покрытие сплавом олово-селен.

Покрытия легкоплавкими сплавами эвтектического состава Sn-In и Sn-Cd высокого качества могут быть получены из электролитов, содержащих пентагидрат хлорида олова (IV), сульфат индия (III) или хлорид кадмия и лимонную кислоту, при pH 0-1 как при электролизе постоянным, так и периодическим током. Содержание в сплаве соосаждающихся с оловом металлов выше при электролизе периодическим током. Увеличение температуры способствует обогащению сплава оловом. Выход по току сплавов в диапазоне плотностей тока 1-4 $А/дм^2$ больше 80%. Оба сплава представляют собой механическую смесь компонентов.

Исследование кинетических закономерностей осаждения сплавов температурно-кинетичес-ким методом показало, что разряд оловосодержащих ионов протекает с диффузионными ограничениями. Разряд ионов металлов соосаждающихся с оловом протекает с активационным контролем. Процесс совместного разряда ионов сплавообразующих металлов сопровождается изменением состава прикатодного слоя электролита, об этом свидетельствует характер изменения катодного потенциала во времени; после включения поляризующего тока, потенциал не сразу достигает установившегося значения, а медленно растет. После отключения поляризующего тока потенциал длительное время сохраняет значение, предшествующее выключению, и не сразу возвращается к стационарному значению. Это говорит о возможности протекания последовательных реакций:

$$Sn^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow Sn^{2+} \quad \varphi = 0{,}15\ В \qquad (1)$$

$$Sn^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Sn \quad \varphi = -0{,}14\ В \qquad (2)$$

Проведение электролиза периодическим током показало, что количество продуктов реакции (1) зависит от параметров тока. Чем длительнее импульс тока, тем выше концентрация Sn^{2+} в прикатодном слое и тем большее время требуется для релаксации до Sn^{4+} после выключения тока.

Механизм стадийного разряда оловосодержащих ионов подтверждается экспериментами, проведенными с растворимыми и нерастворимыми анодами, с вибрирующим катодом, с добавлением в электролит перекиси водорода, электролизом периодическим током с обратным (анодным) импульсом. При работе с нерастворимыми анодами выделяющийся на аноде кислород способствует окислению Sn^{2+} и содержание олова в сплаве уменьшается по сравнению со сплавом, полученным с растворимыми анодами. Добавление в электролит всего лишь 2 г/л перекиси водорода снижает содержание олова в сплаве почти в два раза. Если бы ионы Sn^{2+} находились не только в околокатодном пространстве, но и в объеме электролита, вибрация катода привела бы к существенному обогащению сплава оловом, но на практике этого не наблюдалось. Увеличение плотности тока обратного полупериода приводит к уменьшению содержания олова в сплаве, что может быть обусловлено только частичным исчезновением из околокатодного пространства продуктов, из которых олово переходит в сплав. Электролиты стабильны в эксплуатации и хранении до $pH \leq 2$.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ОБОРУДОВАНИЯ АЭС, НАХОДЯЩЕГОСЯ В КОНТАКТЕ С ВОДНЫМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ

Крицкий В.Г., Стяжкин П.С., Софьин М.В., Николаев Ф.В.
АО "АТОМПРОЕКТ", Санкт-Петербург, Россия

Для оптимального управления сроком службы оборудования, планирования ремонтов и процедур дезактивации на АЭС отечественных проектов АО «Атомпроект» предлагает значимое расширение возможностей мониторинга и диагностики водно-химического режима за счет использования системы оперативного и постоянного контроля коррозионных процессов (СККП).

Основной функцией системы является определение (диагностирование) коррозионного состояния конструкционных материалов и коррозионной активности водной среды. СККП построена на основе измерения потенциалов и токов коррозии возникающих на поверхности трубопроводов и оборудовании водяных контуров АЭС с помощью совместного использования датчиков поляризационного сопротивления (ПС) и электрохимического потенциала (ЭХП), что позволяет определять механизм коррозионного процесса оборудования, его динамику и прогнозировать дальнейшее развитие не только коррозии, но и массопереноса ПК и радиационной обстановки (для помещений первого контура АС).

Внедрение СККП позволяет обоснованно увеличить периоды между плановыми обследованиями оборудования, своевременно обнаруживать нарушение качества водных сред ОИАЭ и ТЭЦ, диагностировать причины нарушений и обеспечивать поддержку принятия решений по выполнению корректирующих мероприятий.

СККП, позволяет контролировать в режиме on-line скорости равномерной коррозии трубопроводов (от 0.01 мм/год) и развития дефектов межкристаллитного растрескивания под напряжением (от 0.1 мм/год) трубок ПГ и сварных стыков трубопроводов АЭС и ТЭЦ. СККП позволяет обоснованно оценивать глубину развития дефектов сварных стыков трубопроводов с точностью ~15% по сравнению с данными периодического ультразвукового контроля.

В докладе рассматриваются методы оценки коррозионного состояния конструкционных в пределах всего контура циркуляции теплоносителя по результатам, контролируемым системой в одной или нескольких позициях. Обсуждаются подход к выбору позиций контроля и применяемые электрохимические методы контроля скорости равномерной и локальной коррозии.

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ

Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.
Институт химии растворов им. Г.А Крестова РАН, Иваново, Россия
smk@isc-ras.ru

Существенное значение для разработки новых эффективных лекарственных препаратов имеет поиск природных и синтетических соединений, обладающих высокой антиоксидантной активностью. Наличие у порфиринов сопряженной π-системы макрокольца и возможность введения различных по природе заместителей позволяют использовать их в качестве антиоксидантов.

В данной работе объектами исследования являлись земещенные тетрафенилпорфирины: 5,10,15,20-тетракис(3'-гидроксифенил)порфин ($H_2T(3'\text{-}OHPh)P$), 5,10,15,20-тетракис(4'-гидроксифенил)порфин ($H_2T(4'\text{-}OHPh)P$), 5,10,15,20-тетракис(3'-аминофенил)порфин ($H_2T(3'\text{-}NH_2Ph)P$), 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфин ($H_2T(4'\text{-}NH_2Ph)P$). Следует отметить, что изучаемые порфирины могут быть вовлечены как в процессы распада, так и в процессы синтеза супероксид-ионов ($O_2^{\bullet -}$). Поэтому зависимость тока электровосстановления супероксид анион-радикала от концентрации порфирина может быть нелинейной (рис. 1 а). Это приводит к невысокой надежности определения величины антиоксидантной активности при использовании амперометрического подхода.

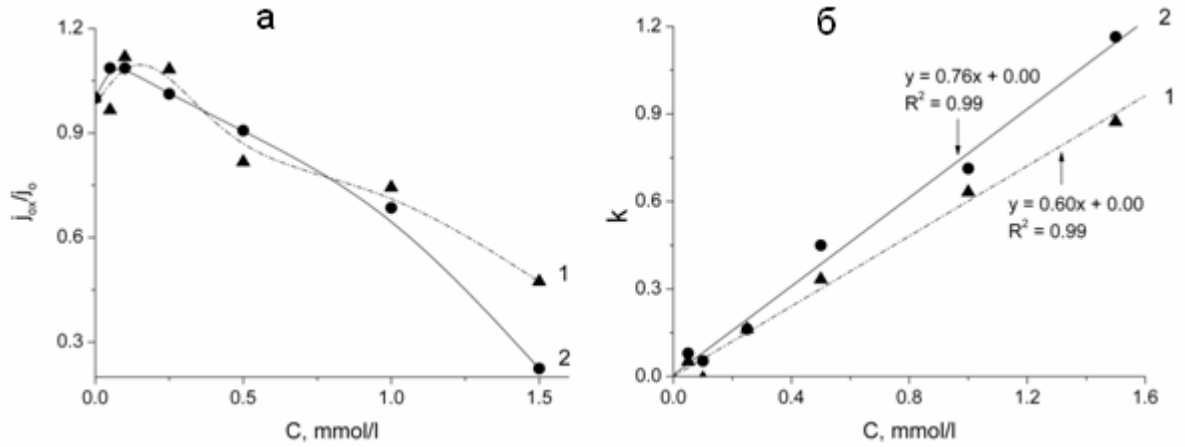


Рис. 1. Изменение амперометрического (а) и кулонометрического (б) параметров антиоксидантной активности при изменении концентрации порфиринов
1 - $H_2T(3'\text{-}OHPh)P$; 2 - $H_2T(4'\text{-}OHPh)P$.

В данной работе в рамках кулонометрического подхода предложен параметр, характеризующий антиоксидантную активность. Показана линейность кулонометрических параметров, характеризующих антиоксидантную активность для исследуемых порфиринов во всем диапазоне концентраций (рис. 1 б).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-00087 а.

МЕХАНИЗМ АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.
Институт химии растворов им. Г.А Крестова РАН, Иваново, Россия
smk@isc-ras.ru

Одна из функций порфириновых молекул в живой природе заключается в регулировании обменных процессов с участием кислорода. В настоящей работе изучена антиоксидантная активность замещенных тетрафенилпорфиринов: 5,10,15,20-тетракис(4'-гидроксифенил)порфина (H_2T(4'-OHPh)P), 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина (H_2T(4'-NH_2Ph)P) и Zn(II)5,10,15,20-тетракис(4'-гидроксифенил)порфина (ZnT(4'-OHPh)P) методом циклической вольтамперометрии. Использован подход, в котором супероксид анион-радикал ($O_2^{\bullet -}$) в апротонном растворителе (ДМСО) синтезируют электрохимически, а антиоксидантную активность определяют по изменению тока окисления этого радикала (рис. 1).

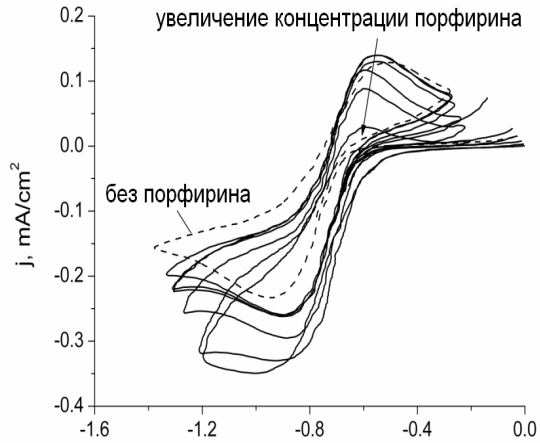


Рис. 1. Влияние концентрации порфирина на RedOx отклик кислорода.

Количественно антиоксидантную активность оценили параметром jC_{50}: величиной концентрации порфирина, при которой ток электроокисления супероксид анион радикала уменьшается в два раза по отношение к максимальному значению для данного порфирина. Полученные значения jC_{50} (ммоль/л) составили: 0.67 для H_2T(4'-NH_2Ph)P; 0.35 для H_2T(4'-OHPh)P; 1.44 для ZnT(4'-OHPh)P, что доказывает высокую антиоксидантную активность изучаемых порфиринов по отношению к радикалу $O_2^{\bullet -}$.

На основании сопоставления ряда антиоксидантной активности с рядами потенциалов окисления и восстановления порфиринов показано, что механизм переноса электрона не может объяснить антиоксидантного действия паразамещенных тетрафенилпорфиринов и их металлокомплексов. Механизм переноса атома водорода подтвержден наблюдением процесса осаждения пленки при циклировании потенциала в насыщенных кислородом растворах порфирина. Анализ колебательных спектров исходного порфирина и образующейся пленки позволяет утверждать, что процесс формирования пленки происходит при рекомбинации радикалов порфирина, которые образуются при переносе лабильного атома водорода от фенильного заместителя к супероксид анион-радикалу. Исследован электрохимический отклик (H_2T(4'-OHPh)P), (H_2T(4'-NH_2Ph)P) и ZnT(4'-OHPh)P в деаэрированных растворах. Обнаружено, что стадии электровосстановления изучаемых порфиринов сопутствует химическая стадия, которая приводит к образованию продуктов с потенциалами окисления около –0.5 В. Данный факт указывает на возможное существование дополнительного механизма антиоксидантного действия порфиринов: за счет взаимодействия $O_2^{\bullet -}$ с анионами порфиринов и компонентами, образующимися в результате химической стадии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-00087 а.

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРЕМНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Кулова Т.Л.[1], Скундин А.М.[1], Грызлов Д.Ю.[1], Исаков А.В.[2], Зайков Ю.П.[2], Халимуллина Ю.Р.[2], Шашкин А.П.[2]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрРАН, Москва, Россия
tkulova@mail.ru

Работа посвящена отрицательным электродам из нановолокон кремния (Рис. 1) полученных электролизом из расплава KF(40,5) – KCl(49,5) – K_2SiF_6(10) при 750° С, а также способ изготовления отрицательного электрода на основе нанокремния для литий-ионного аккумулятора. Определены оптимальные параметры при изготовлении электродов. Проведены исследования электрохимического поведения изготовленных электродов. Установлено, что разрядная емкость нанокремния и деградация электродов на его основе при циклировании зависят от температуры вакуумной термообработки электродов. При оптимальном способе изготовления разрядная емкость кремнийсодержащих электродов составляет около 700 мАч/г кремния. Изучено влияние температуры на разрядную емкость нанокремния. Показано, что понижение температуры от +22 до -20° С приводит к уменьшению разрядной емкости в 2 раза.

Традиционно в качестве анода ЛИА использовались углеродные материалы с теоретической ёмкостью - 372 мАч/г. В то время как Si имеет гораздо большую теоретическую ёмкость - 4200 мАч/г. Но при внедрении в кристаллический Si лития происходит большое увеличение объёма до 300%, как следствие этого происходит его практически полное разрушение, потеря контакта между частицами и выход электрода из строя. В связи с этим исследовались a-Si и различные его композиты.

Предметом исследования стали нановолокона кремния полученных электролизом из расплава, а также метод изготовления электродов. Электродная масса изготавливалась из кремния, сажей-Ag и PVDF в качестве связующего, вся масса перемешивалось в N-метилпироллидоне. Масса намазывалась на нержавеющею сетку и далее электрод после просушки при 70° С обжигался при 600° С под вакуумом. В результате проведённых экспериментов удалось получить электрод с хорошей ёмкостью и циклируемостью благодаря применению новой технологии изготовления электродов, в то время как при применении стандартной технологии такие электроды имели на порядок меньшую ёмкость и не выдерживали более 3-х циклов. (Рис.2 №1).

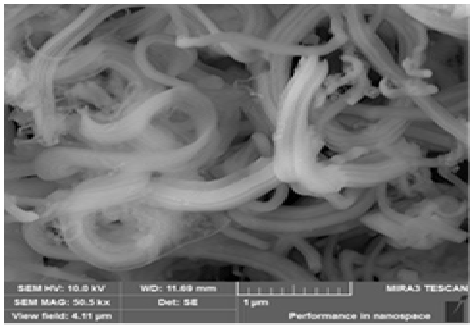


Рис. 1. Электронная микрофотография нановолокон кремния.

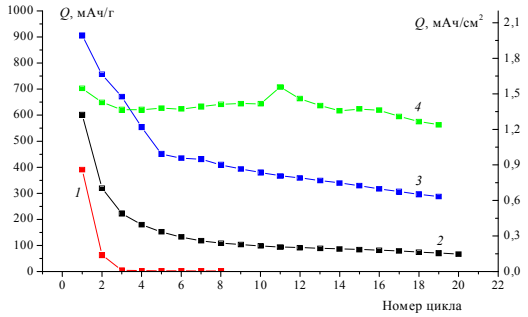


Рис. 2. Изменение разрядной емкости электродов, термообработанных при температурах (°С): 1 – 120, 2 – 400, 3 – 520, 4 – 600.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации».

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ В УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Курбатов А.П.*, *Абдуахытова Д.*, *Лепихин М.С.*, *Галеева А.К.
Казахский национальный университет им аль – Фараби, Алматы, Республика Казахстан
kurbatovap@gmail.com

Развитие состояния поверхности при интеркаляции лития в различные материалы является ответственным этапом, поскольку именно на этой стадии закладываются основные характеристики системы, определяющие процесс циклирования в течение длительного времени. С этим связано появление необратимой емкости и ее соотношение с емкостью обратимой. С этим связаны также характеристики образующихся твердоэлектролитных пленок и определяемые ими процессы обратимой интеркаляции. Существует достаточно много исследований, посвященных этой проблеме. Однако детальному изучению начальных стадий процесса интеркаляции и формирования при этом твердоэлектролитных поверхностных пленок не уделялось достаточно внимания. Во всяком случае, в той степени, в которой эти исследования позволили бы судить о возможности предсказания свойств формирующихся твердоэлектролитных пленок и их влияния на процессы циклирования.

В данной работе представлено исследование начальных стадий формирования интеркаляционных слоев на графитовом электроде в сравнении с таковыми для никелевого электрода. Изучены процессы интеркаляции в широком интервале диапазонов плотностей тока и представлены закономерности изменения свойств получаемого интеркалята в зависимости от количества электричества в катодном процессе в ходе гальваностатического электролиза. Методом спектроскопии электрохимического импеданса изучено изменение параметров двойного слоя при прохождении интеркаляционного процесса.

Показано, что изменение емкости двойного электрического слоя при интеркаляции лития в графит в достаточно широком интервале времени поляризации и плотности тока соответствует процессу формирования твердоэлектролитной пленки и выражается пропорциональной зависимостью между количеством электричества и величиной обратной емкости двойного электрического слоя.

На самых начальных стадиях интеркаляционного процесса, особенно при малых плотностях тока, изменение характеристик двойного слоя носит аномальный характер. Показано, что процесс формирования твердоэлектролитного слоя на начальных этапах заключается в срастании островков пленок, которые формируются на поверхности при восстановлении электролита с постепенным закрытием всей поверхности. Кинетика этого процесса очень сильно зависит от плотности тока. При значительных плотностях тока пленка получается более плотной и однородной.

В дальнейшем отложение продуктов катодного восстановления на поверхности электрода происходит в виде более выраженных кристаллических структур, чем на ранних стадиях.

СОВМЕСТНОЕ НАСЫЩЕНИЕ СТАЛИ БОРОМ И УГЛЕРОДОМ ПРИ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ

***Кусманов С.А.**, Тамбовский И.В., Горохов И.С., Наумов А.Р., Белкин П.Н.*
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
sakusmanov@yandex.ru

Целью данной работы является выявление возможности анодной электролитно-плазменной бороцементации малоуглеродистых сталей.

Обработке подвергались цилиндрические образцы из стали 20. Насыщение поверхностного слоя осуществлялось в водном растворе борной кислоты (5 %), глицерина (8 %) и хлорида аммония (10 %). Бороцементация проводилась при различных температурах в течение 5 мин.

Установлено, что в процессе бороцементации на поверхности стали образуется оксидный слой, в котором рентгеноструктурно выявлены Fe_3O_4, а также $Fe_2Fe(BO_3)O_2$ и $Fe(BO_2)$. После обработки при 800 и 850° С под оксидным слоем обнаружен боридный слой, содержащий FeB по данным рентгеновского анализа. Диффузионный подслой, содержащий перлит в случае медленного охлаждения образцов на воздухе после насыщения или мартенсит и остаточный аустенит при закалке в электролите, расположен под боридным слоем при температуре обработки 800 и 850° С, или непосредственно под оксидным при 900 и 920° С, когда боридного слоя нет.

Различие структуры поверхностного слоя связано с превалированием окисления поверхности над диффузией бора и углерода – толщина оксидного слоя с увеличением температуры обработки растет от 20 до 162 мкм. В данном случае развитый оксидный слой может тормозить диффузию насыщающих элементов, как это обнаружено при цементации и нитроцементации.

Микротвердость бороцементованного слоя после закалки имеет максимальное значение у края поверхности и далее снижается в глубину образца. Наибольшее значение микротвердости достигается после обработки при 800 и 850° С и составляет 1000 HV. Меньшее значение (740 HV) наблюдается после обработки при 900° С, при 920° С упрочнения практически не происходит (410 HV).

Результаты профилометрического анализа поверхности показали, что после обработки при 800° С шероховатость R_a составила 0,12 мкм, а при 850° С – 0,15 мкм против 1,01 мкм для необработанного образца, что связано с анодным растворением неровностей на поверхности. Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к значительному росту R_a до 1,24 мкм для 900° С и до 1,54 мкм для 950° С, что вызвано превалированием процесса окисления над анодным растворением.

Вариация концентрации компонентов электролита позволяет изменить структуру поверхностного слоя. Так после обработки при 900° С и снижении концентрации глицерина до 4 % выявляется боридный слой. Это связано с увеличением плотности тока от 1,64 до 2,00 А/см^2, интенсифицирующего растворение, и, соответственно, снижением толщины оксидного слоя с 63 до 27 мкм. Шероховатость поверхности при этом снижается до 0,31 мкм, а микротвердость увеличивается до 880 HV. Аналогичные результаты получены после увеличения концентрации хлорида аммония при температуре обработки 900° С. В этом случае уже при 12,5 % происходит образование боридного слоя. Параметр R_a при 15 % хлорида аммония снижается до 0,36 мкм, но микротвердость не изменяется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 855).

АНОДНАЯ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ СТАЛИ В АММИАЧНО-АЦЕТОНОВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Кусманова Ю.В.*, *Смирнов А.А.*, *Котылева Е.В.*, *Кусманов С.А.*, *Белкин П.Н.
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
yulia.kusmanova@yandex.ru

Насыщающая способность водных электролитов для анодной нитроцементации достигается использованием в качестве источников азота и углерода веществ, имеющих температуру кипения, значительно ниже температуры кипения воды. Давление этих веществ в парогазовой оболочке будет выше, чем у паров воды, что приведет к повышению насыщающего потенциала и снижению окислительной способности оболочки по отношению к поверхности стали.

В данной работе в качестве электролита использовался водный раствор аммиака с концентрацией от 2 до 6,5 %, ацетона с концентрацией от 2 до 8 % и хлорида аммония с концентрацией от 7,5 до 15 %. Обработке подвергались цилиндрические образцы из стали 20 высотой 15 мм и диаметром 10 мм.

В ходе работы была выявлена структура поверхностного слоя стали 20 после анодной нитроцементации, которая содержит пористый слой оксидов Fe_3O_4, слой нитридов Fe_4N и $Fe_{2-3}N$, наружный нитроцементованный слой и внутренний диффузионный слой с повышенной концентрацией углерода. Нитридный слой и наружный нитроцементованный слой имеют относительно небольшую твердость, но, как правило, играют положительную роль в парах трения, обеспечивая хорошую прирабатываемость. Диффундировавший углерод вытеснен из этой области азотом, максимум его концентрации находится на некоторой глубине. Рентгеноструктурный анализ показал наличие карбидов Fe_4C, находящихся, по-видимому, в этой области. Максимальная твердость, наблюдаемая на границе наружного нитроцементованного и внутреннего диффузионного слоев, достигает до 940 HV.

Изучено влияние содержания аммиака, ацетона и хлорида аммония на структурные характеристики модифицированного слоя, которое определяется соотношением скоростей анодного растворения и окисления стали. При увеличении концентрации аммиака растут оксидный и нитридный слои при снижении толщин диффузионных слоев. При варьировании концентрации ацетона толщина оксидного слоя практически не меняется, но наблюдается максимум для толщин диффузионных слоев, нитридный слой уменьшается и исчезает при максимальной концентрации ацетона. Увеличение концентрации хлорида аммония приводит к снижению толщины оксидного слоя и повышению толщины нитридного слоя, диффузионные слои при этом имеют максимальные значения при 10-12,5 % хлорида аммония. Показано, что диффузию азота и углерода тормозит не только оксидный слой, но и нитридный слой значительной толщины.

Шероховатость поверхности после нитроцементации снижается за счет анодного растворения и варьируется соотношением скоростей анодного растворения и окисления поверхности.

Предложен состав электролита (5 % аммиака, 5 % ацетона и 10-12,5 % хлорида аммония), позволяющий формировать при температуре обработки 800° С и продолжительности 5 мин модифицированный слой толщиной до 0,15 мм с микротвердостью до 940 HV при снижении поверхностной шероховатости R_a в 10 раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 855).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИА

***Ланина Е.В.*[1], *Пачуев А.В.*[1], *Петров А.Н.*[1], *Шельдешов Н.В.*[2]**
[1]ПАО «Сатурн», Краснодар, Россия
[2]ФГБОУ ВПО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
info@saturn-kuban.ru

В качестве высоковольтных катодных материалов все чаще исследуются литий-обогащенные слоистые композиты, с общей формулой $xLi_2MnO_3–(1–x)LiMeO_2$ (Me = Co, Ni, Mn т.д.). Эти материалы обладают емкостью 300 мА×ч/г, тогда как для других слоистых оксидов это величина составляет 150–180 мА×ч/г [1].

В качестве объектов исследования использовались композитные катодные материалы, синтезированные в ИХТТ УрО РАН. Материалы, которые были подвергнуты исследованиям, имели составы – $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}O_2$ и $Li_{1,2}Ni_{0,175}Co_{0,1}Mn_{0,525}O_2$. Электрохимические исследования проводили в трехэлектродных электрохимических ячейках. Положительным электродом служил электрод с катодным материалом, нанесенным на алюминиевую подложку. Отрицательным электродом и электродом сравнения служил металлический литий. В качестве электролита использовался –1 М $LiPF_6$ в ЭК:ДМК (1:1).

Катодные материалы подвергали гальваностатическому циклированию в диапазоне напряжений 2,00 В / 4,80 В относительно Li. Для измерения спектров импеданса электрохимических ячеек без нагрузки использовали потенциостат/гальваностат/анализатор частотного отклика PARSTAT 2273 в диапазоне частот 10 мГц ÷ 1 МГц и амплитуде переменного сигнала 5 мВ.

Из таблицы 1 видно, что композитные катодные материалы $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}O_2$ и $Li_{1,2}Ni_{0,175}Co_{0,1}Mn_{0,525}O_2$ обладают более высокой удельной емкостью как при токах С/10, так и С/2 по сравнению с традиционно используемым $LiCoO_2$. Однако, эти материалы имеют большую разницу в емкости по сравнению с $LiCoO_2$ при увеличении тока в 5 раз. Измерение электрохимического импеданса выявило особенности этого типа материалов. Так суммарное сопротивление материалов $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}O_2$ и $Li_{1,2}Ni_{0,175}Co_{0,1}Mn_{0,525}O_2$, как в начале испытаний, так и в конце значительно выше, чем у материала $LiCoO_2$.

Таблица 1. Электрохимические характеристики материалов

Материал	$C_{к.р.}$ ток С/10, мА×ч/г	$C_{к.р.}$ ток С/2, мА×ч/г	R на начало испытаний, Ом×см^2	R на конец испытаний, Ом×см^2
$LiCoO_2$*	146	138	–	8
$Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}O_2$	198	161	59	115
$Li_{1,2}Ni_{0,175}Co_{0,1}Mn_{0,525}O_2$	220	136	44	217

* – диапазон напряжений 3,00 В/4,23 В

Показана перспективность применения литий-обогащенных слоистых композитов, имеющих высокую удельную емкость. Следует отметить, что эти материалы требует дальнейшего исследования, так как они обнаруживают существенное внутренее сопротивление по сравнению с $LiCoO_2$.

Литература:

1. Scrosati B., Garche J. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 2419.

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, СФОРМИРОВАННЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

Лапина А.С., Рунов А.К., Кондриков Н.Б.
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
lapina.as@dvfu.ru

Среди полупроводниковых оксидных материалов диоксид титана является одним из наиболее интенсивно изучаемых объектов применительно к фотоэлектрохимическим ячейкам [1]. В преобразователях солнечной энергии подобного типа TiO_2 проявляет высокую каталитическую активность в отношении электрохимических реакций и высокую коррозионную стойкость в растворах электролитов. Методы получения фоточувствительных, в частности, пленочных TiO_2-электродов с проводимостью n-типа разнообразны: напыление, гидротермальный и золь-гель методы осаждения оксида, анодное и термическое окисление титана и др. [1,2].

В данной работе рассмотрены фотоэлектрохимические свойства пленок оксида титана, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования в водных электролитах, содержащих тетраборат натрия, а также систем после термообработки и модифицирования платиной. Для определения фотоактивности оксида титана был измерен фототок, возникающий под действием УФ излучения на образец. Исследования были выполнены в кварцевой электрохимической ячейке при освещении образцов УФ лампой Labino мощностью 35 Вт со спектральной трансмиссией 315-400 нм (максимально 365 нм), в водном растворе K_2SO_4 концентрацией 5 г/л. Измерения проводись с помощью потенциостата AUTOLAB PGSTAT-302N с регистрацией данных на компьютере. Для изучения параметров оксидных структур была проведена спектроскопия импеданса полученных образцов с помощью электрохимического комплекса Solartron.

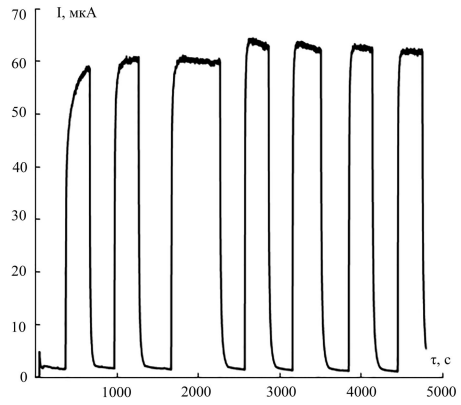


Рис. 1. Интенсивность тока, фотогенерированного образцом, сформированном в 0,1 М $Na_2B_4O_7$ при i = 0,05 А/см^2, τ = 10 мин.

Было установлено влияние условий формирования ПЭО-слоев на титане, а также тепловой обработки и модифицирования платиной на фотоиндуцируемые токи. Установлена корреляция между морфологией поверхности, данными фотоэлектрохимических испытаний и результатами анализа полученных импедансных спектров.

Литература:

1. Grinberga L., Linitis J., Kleperis J. // Internet Scien. J. Alt. Energy Ecol. 2012. V. 113. № 9. P. 66.
2. Mor G.K., Shankar K., Varghese O.K., Grimes C.A. // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 10. P. 2989.

СТРОЕНИЕ ДЭС И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСАДКАХ СЕРЕБРА НА ЗОЛОТЕ

Манжос Р.А.*, *Доронин С.В.*, *Кривенко А.Г.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия,
rmanzhos@icp.ac.ru

Наночастицы из сплавов золото-серебро и осадки этих металлов в последнее время широко исследуются в связи с их высокой каталитической активностью и часто наблюдаемым синергетическим эффектом, вызванным комбинированием Au и Ag. В представленной работе была изучена эволюция характеристик золотого электрода при осаждении одного и более атомных слоёв серебра, а также проанализирована электрохимическая активность на примере модельной редокс-системы $Fe(CN)_6^{3-/4-}$.

Нанесение различных количеств Ag на Au-электрод достигалось путём варьирования времени осаждения от 10 с до 4 мин в растворе 0.7 мМ $AgNO_3$ в 0.1 М NaF при потенциале E = 0.25 В (Нас.К.Э.). Количество серебра в осадке оценивали по результатам циклической вольтамперометрии (ЦВА), исходя из величины заряда, пошедшего на растворение серебра. Контроль состава поверхности электрода осуществлялся методом лазерного температурного скачка (ЛТС) путём регистрации наведенного наносекундным лазерным излучением изменения потенциала $\Delta E_{ЛТС}$. Зависимость $\Delta E_{ЛТС}(E)$ значительно эволюционирует по мере увеличения заполнения поверхности серебром и становится практически аналогичной отклику для массивного Ag уже для монослойного покрытия, и не изменяется после дальнейшего осаждения серебра. Этот факт свидетельствует о том, что одного монослоя Ag на материнском золоте вполне достаточно для изменения структуры двойного электрического слоя до характерной для массивного серебра.

На ЦВА, регистрируемых в растворе 5 мМ $K_3Fe(CN)_6$ + 1 М KNO_3 на осадках серебра из ~5 атомных слоёв, наблюдается две пары пиков. Симметричные катодный C1 и анодный A1 пики регистрируются в интервале потенциалов от 0.33 до 0.05 В, причём аналогичные вольтамперограммы наблюдаются и на чистом золоте, и на домоно- и монослойных осадках серебра. Формальный потенциал во всех случаях составляет 0.21–0.22 В и соответствует литературным данным для золотого электрода. Указанный факт позволяет считать пики C1 и A1 отвечающими восстановлению и окислению редокс-системы $Fe(CN)_6^{3-/4-}$. При расширении катодного предела циклирования до –0.25 В на ЦВА появляются ещё два пика, которые соответствуют разрушению и образованию плёнки гексацианоферрата (II) серебра.

Анализ кинетики электронного переноса (ЭП) для модельной редокс-системы $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ проводили с помощью сравнения зависимостей разности потенциалов пиков C1 и A1 (ΔE_p) от скорости развёртки потенциала, полученных из экспериментальных и модельных ЦВА. Величины ΔE_p для монослойного покрытия Ag и для чистой Au-поверхности практически совпадают, т.е. величина эффективной константы скорости ЭП ($k_{эфф}$) на этих поверхностях имеет одинаковое значение, составляющее 0.07–0.08 см/с, что соответствует литературным данным для золотого электрода. Увеличение толщины плёнки приводит к заметному росту ΔE_p, что формально можно трактовать как уменьшение $k_{эфф}$ вплоть до 20 раз для 20-слойного осадка. Наиболее естественным представляется предположение об определяющем вкладе падения потенциала на омическом сопротивлении плёнки в экспериментально наблюдаемое увеличение ΔE_p.

ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ЧЕРНОГО ЦВЕТА

Мардашова Я.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.
ФГБОУ ВПО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева",
Москва, Россия, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Известно, что для упрочнения поверхностей деталей машин, долговечность которых определяется их износостойкостью, производят их термическую лазерную обработку. При этом поверхностное упрочнение тем больше, чем выше коэффициент поглощения обрабатываемой поверхности. Специально для лазерной термической обработки начинают создаваться процессы нанесения черных фосфатных покрытий с высоким коэффициентом поглощения (0,8-0,9). Фосфатные покрытия глубоко черного цвета могут быть также использованы как защитно-декоративные покрытия, например, в качестве замены процессов воронения.

В связи с изложенным разработка технологии нанесения черных защитно-декоративных фосфатных покрытий является важной научно-прикладной задачей, решению которой посвящена данная работа.

За основу был выбран цинкфосфатный раствор, применяющийся в практике фосфатирования для нанесения адгезионных покрытий под ЛКП и самостоятельных противокоррозионных покрытий.

Было выявлено, что для получения фосфатных покрытий черного цвета необходима предварительная активация поверхности в растворе, содержащем ионы Bi^{3+} в количестве 0,01 г/л; а также наличие в рабочем фосфатирующем растворе Cu^{2+} в количестве 10-30 мг/л и $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ в количестве 0,2-0,4 г/л.

Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций компонентов рабочего раствора, в которой удается получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью.

Изучено влияние действия гидроксикарбоновых кислот на качество и характеристики получаемых фосфатных покрытий. Выявлено, что введение в раствор винной кислоты в количестве 0,2 г/л приводит к формированию более компактных покрытий с более высокой защитной способностью.

Установлено, что предварительное травление в соляной кислоте в течение 10 с позволяет получать покрытия более глубокого черного цвета (балл 10 по цветовой шкале балльности) с высокой защитной способностью по Акимову (ЗСА) – 40 с.

Разработана композиция на основе силиката натрия для последующей пропитки получаемых фосфатных слоев. Установлено, что пропитка фосфатных покрытий в растворе указанной композиции в течение 1 минуты приводит к троекратному увеличению ЗСА: с 40 до 120 с. Выявлено, что дальнейшее увеличение продолжительности процесса пропитки не влияет на защитную способность получаемых покрытий.

Проведены циклические коррозионные испытания (ASTM B117) стальных образцов с противокоррозионным фосфатным покрытием черного цвета, пассивированным в разработанном пропитывающем составе. Установлено, что первые очаги красной коррозии появляются через 10 часов, что существенно превышает регламентируемое международным стандартом ИСО 9227 время до появления красной коррозии для конверсионных покрытий.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НИТРИДОВ ТИТАНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ С ФОНОВОЙ ДОБАВКОЙ $LiClO_4$ И KF

Марьева Е.А.*, *Попова О.В.*, *Тарасенко К.С.
Южный федеральный университет, Таганрог
ekaterina_maryeva@mail.ru

Покрытия на основе нитрида титана в настоящее время используются достаточно широко в качестве износостойких покрытий режущего инструмента, покрытий трущихся поверхностей, функциональных покрытий в микроэлектронике и декоративных покрытий.

Процесс синтеза нитрида титана исследовали в электролитах содержащих 10 масс.% воды, 0,5 масс.% $LiClO_4$ (KF), остальное – этиленгликоль.

Исследование диапазона потенциалов, при которых наблюдается образование нитридов титана, показало, что данный диапазон в электролите, содержащем перхлорат лития шире, чем в аналогичных электролитах, содержащих KF. Так, образование нитрида титана в электролите состава ЭГ-$LiClO_4$-H_2O (89,5 – 0,5 – 10 масс.%) начинается при значении потенциала 1 В, тогда как для электролита ЭГ-KF-H_2O (89,5 – 0,5 – 10 масс.%) – при 3 В.

В электролитах, содержащих в качестве токопроводящей добавки перхлорат лития, были проведены исследования влияния содержания воды на продукт синтеза и процесс протекания модификации титана. Для процессов, проведенных в электролитах состава ЭГ-$LiClO_4$-H_2O с добавкой перхлората лития равной 0,5 масс.%, и добавками воды, варьируемыми в диапазоне 1…15 масс.% с шагом 1 масс.% получены кривые зависимости плотности тока от времени при потенциале окисления 5 В. Наблюдается увеличение максимального значения плотности тока при увеличении массовой доли воды в составе электролита (рис.). Вероятно, это обусловлено увеличением проводимости электролита, подвижности ионов. Во всех случаях проведения эксперимента получены пленки нитрида титана с ярко окрашенные в желтые и золотые цвета.

Для электролита с содержанием воды 15 масс.% на кривой зависимости плотности тока от времени наблюдается выраженный перегиб при значении 1,45-1,5 мА. Возможно, из-за большого количества воды в электролите, продукты ее окисления – кислород – взаимодействует с анодом с образованием диоксида титана. При этом возможно протекание двух процессов: образование диоксида титана путем электрохимической реакции окисления титана и путем разрушения нитрида с образованием оксида. Наряду с этим также может протекать реакция образования нитрида. Исследование образца, полученного в электролите состава ЭГ-$LiClO_4$-H_2O (84,5 – 0,5 – 15 масс.%) показало, что образец представляет собой оксид титана сильно допированный азотом.

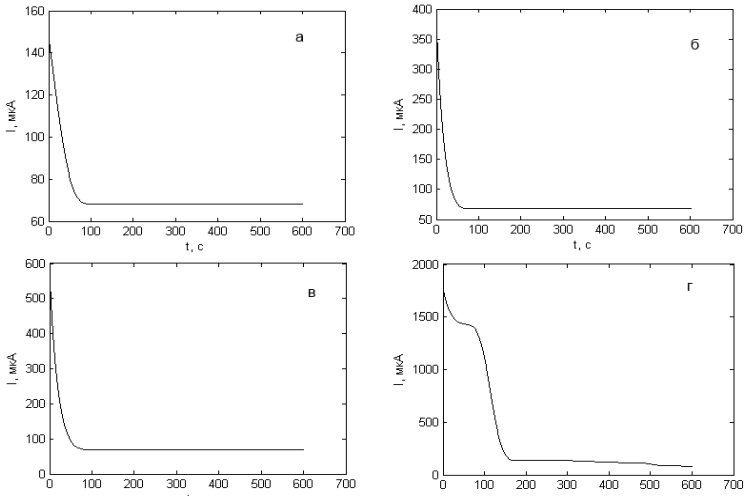


Рис. Хроноамперограммы процесса анодной поляризации пленки титана при потенциале окисления – 5В в электролите состава ЭГ(98,5 масс.%)-$LiClO_4$(0,5 масс.%)-H_2O а – 1 масс.%; б – 5 масс.%); в – 10 масс.%; г – 15 масс.%.

ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПАССИВНОГО ЖЕЛЕЗА ПЕРХЛОРАТ-ИОНАМИ

***Нафикова Н.Г.*[1], *Калужина С.А.*[2], *Петрова М.В.*[2]**
[1]ООО «СИБУР Инновации», Воронеж, Россия
[2]Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
nng2110@mail.ru

В боратном буферном растворе железо пассивно [1-3]. При этом пассивирущая плёнка имеет фазовый оксидно-гидроксидный характер, а находящиеся в хемосорбированном виде на поверхности окисленного железа бораты стабилизируют его защитные свойства. Присутствие в жидкой фазе ClO_4^--ионов [2] нарушает устойчивость пассивной плёнки металла, состав которой, имеющий важное значение для механизма последнего процесса, до конца не выяснена. В связи с этим, в настоящей работе предпринята попытка установить закономерности локальной активации (ЛА) железа в боратно-перхлоратных средах с учётом особенностей его свойств в пассивном состоянии.

Для системного решения данной задачи использовали комплекс физико-химических методов (электрохимических, микроскопических (оптической на МИМ-7), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на JEOL JSM-6510LV, рентгеноспект- рального микроанализа (РСМ)). Эксперименты осуществляли на стационарном электроде из железа (0,013% С) в классической трехэлектродной ячейке со свободным доступом воздуха при температуре 20±2° С в боратном буферном растворе (pH = 8,4). Концентрация активирующей добавки (в виде $NaClO_4$) варьировала в диапазоне $C=(1,0 - 5,0)\times10^{-2}$ М, скорость сканирования потенциала - $v_p = 10$ мВ/с.

Как показали проведенные исследования, присутствующие в боратном буферном растворе ClO_4^--ионы, не влияют на состав пассивного слоя, локально разрушают поверхность металла (начиная с потенциалов $E_A > 0,300$ В), но не вызывают действия активно работающего питтинга. Нестабильность системы железо/электролит в этой зоне потенциалов может быть связана либо с трансформацией (растрескиванием) пассивного слоя, либо с усилением адсорбции ClO_4^-–ионов, незначительно увеличивающей степень участия их в анодном процессе. К этим эффектам может добавляться процесс электрохимического окисления ClO_4^--ионов с образованием Cl^--ионов ($E(ClO_4^-/Cl^-)=0,56$ В), являющиеся более сильными активаторами. Однако концентрация последнего, необходимая для зарождения активного питтинга, не достигается. При этом, потенциал локальной активации ($E_{ЛА}$) находится в области достаточно положительных значений ($E_{ЛА}=1,36\div1,31$) и вяло разблагораживается с увеличением ClO_4^-. Тангенс угла наклона зависимости $E_{ЛА} = f(\lg C_{ClO4^-})$ $b = 0,077$ В, а формальный кинетический порядок реакции по ClO_4^--ионам $n_{ClO4^-} \rightarrow 1$. Обобщение изложенного показывает, что активирующее действие ClO_4^--ионов на пассивное железо в боратном буферном растворе, имеет сложный механизм (предположительно адсорбционный), в котором дополнительная электрохимическая генерация Cl^--ионов не является доминирующей стадией.

Литература:

1. Кузнецов Ю.И., Гарманов М.Е. // Электрохимия. Т. XXIII. № 3. 1987. С.381-387.
2. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. - Л.: Химия, 1989. 390 с.
3. Kaluzhina S.A., Nafikova N.G. Passive state of iron in weak-basic borate solution. Eurocorr 2013 for a blue sky: proceedings, September 1 - 5, 2013, Estoril, Portugal - №1206. 3p (CD).

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НА СТАЦИОНАРНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ

Немов В.А.*, *Ткаченко Т.А.
Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия
vnemo62@yandex.ru

Широкое применение в исследовательской практике стационарных электродов различной геометрии вызывает необходимость оптимизации условий их использования. Нами проведено математическое моделирование электродного процесса в условиях диффузионного контроля на стационарных жидких электродах сферической и цилиндрической форм при их поляризации. Рассмотрены электроды со сферической и цилиндрической подложками радиуса r_s, на которые наносится слой жидкого металла толщиной l_R, контактирующего со слоем раствора толщиной l_O в интервале изменения l_R и l_O от 0 до ∞ (Рис.1). Решение сформулированной краевой задачи в аналитическом виде удалось получить операционным методом только в пространстве изображений. Поэтому для её решения впоследствии использован метод конечных разностей, позволивший найти концентрационные и поточные профили по пространственной координате, а затем перейти к нахождению зависимостей тока (I) или функции Ψ от потенциала (времени) при линейной потенциодинамической поляризации электрода. Уравнение вольтамперной кривой в общем виде записывается $I = P_ш \cdot C \cdot S \cdot \Psi_x$ [1], где Ψ_x – сложная функция, характеризующая форму вольтамперной кривой в зависимости от экспериментально значимых факторов (r_s; ℓ_R; ℓ_O; w; T; z; D_R; D_O; E_p; E) и типа диффузионного процесса: линейный ($\Psi_{лин}$), сферический ($\Psi_{сф.}$), цилиндрический ($\Psi_{цил}$). Разработанная компьютерная программа позволила рассчитать влияние этих факторов на характеристики вольтамперных кривых. В частности на рис.2а показано влияние на ψ^{max} радиуса подложки r_s, на рис.2б – толщины рабочего слоя электрода ℓ_R, на рис.2в – скорости поляризации электрода w в случае плоского, сферического и цилиндрического электродов.

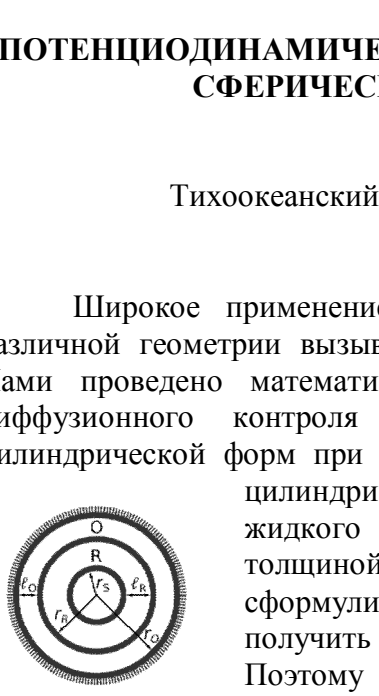
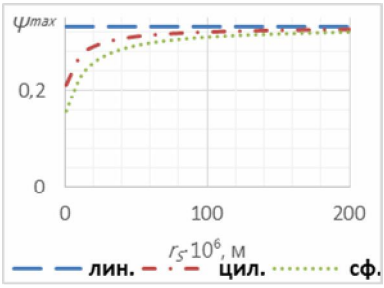
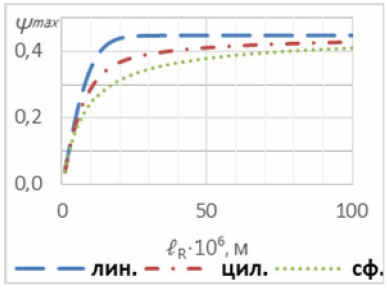


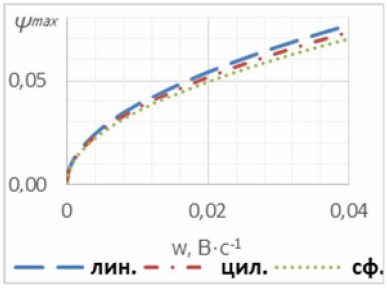
Рис. 1.



$l_R = l_O = 100$ мкм и $w = 1$ В·с$^{-1}$
а)



$l_O = l_R$, $r_S = 100$ мкм и $w = 1$В·с$^{-1}$
б)



$r_S = l_R = l_0 = 100$ мкм
в)

Рис. 2. Зависимость ψ^{max} от r_s (а), ψ^{max} от l_R (б), ψ^{max} от w (в) для различных электродов.

С увеличением радиуса подложки r_s величины $\Psi_{сф.}$ и $\Psi_{цил}$ стремятся к $\Psi_{лин.}$ Однако их численные значения существенно зависят от толщин слоев ℓ_R и ℓ_O, стремясь при их увеличении к предельному значению $\psi^{max}_{лин}$.

1. Немов В. А., Калиновский И. А. // Материалы VI Междунар. научно-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес. 2014. Тез. докл. С. 46.

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Немов В.А.[1], Хоришко Б.А.[2], Иванова О.В.[2], Румянцева К.Е.[3], Мекаева И.В.[2]
[1]ФГБОУ ВПО «Тихоокеанский государственный университет», Хабаровск, Россия,
e-mail: vnemo62@yandex.ru
[2]Новомосковский Институт ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия, e-mail: bhorishko@rambler.ru
[3]ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия

Внедрение двухуровневой системы высшего образования в РФ и переход на новые ФГОС предусматривает уменьшение количества аудиторных часов и смещает акцент на усиление самостоятельной работы студентов. Поэтому возникает необходимость перестройки учебно-методического обеспечения на уровне подготовки бакалавров по электрохимическим и примыкающим к ним направлениям.

В связи с этим предпринята попытка составить учебное пособие [1], которое может быть полезно при изучении дисциплин: «Коррозия и защита металлов», «Химическое сопротивление материалов коррозии», «Основы коррозии и защиты металлов», «Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии», «Материаловедение и защита от коррозии».

Структура пособия [1] включает: введение, методические рекомендации к изучению дисциплины, лабораторный практикум из 7 лабораторных работ, задания для самостоятельной работы, фонд оценочных средств (ФОС), список рекомендуемой литературы и приложение.

Во введении раскрывается актуальность вопросов борьбы с коррозией металлов и значимость дисциплин, изучающих эти вопросы. Методические рекомендации включают советы студентам по организации самостоятельной и аудиторной работы, контролю и самоконтролю усвоения учебного материала, получению зачета и сдаче экзамена. Приводятся критерии оценок на экзамене и уровни освоения дисциплины.

В разделе «Лабораторный практикум» обсуждается порядок получения допуска, оформления протокола отчета по лабораторной работе. Описание лабораторной работы включает вводную теоретическую и практическую части.

В разделе «Задания для самостоятельной работы» предлагается 10 вариантов заданий для проведения итогового контроля по дисциплине или допуска к экзамену. Каждый вариант включает 7 теоретических вопросов и 5 ситуационных задач, приводятся примеры решения типовых задач.

Фонд оценочных средств (ФОС) содержит 238 контрольных заданий трёх уровней: «воспроизведение», «действие по образцу», «умение применять знания», сформулированных в закрытой (с выборочными ответами) и открытой формах. ФОС достаточно полно охватывает програмный материал по указанным выше дисциплинам и позволяет формировать задания входного, текущего, рубежного и итогового контроля и самоконтроля при оценке уровня приобретённых знаний умений и навыков, а также уровня формирования компетенций

В приложении содержится справочный материал.

Литература:

1. Немов В. А., Хоришко Б. А., Иванова О. В., Румянцева К. Е., Мекаева И. В. Коррозия и защита металлов. Учебное пособие. - Хабаровск, Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2015. 154 с.

ОСОБЕННОСТИ МАССОПЕРЕНОСА В УСЛОВИЯХ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ИОНОВ

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

При теоретическом описании процессов ионного переноса в электрохимических системах необходимо учитывать не только диффузионную, но и миграционную составляющую потоков. Впервые количественная оценка роли миграции, по-видимому, была выполнена Эйкеном (Eucken) [1], который получил аналитическое выражение для зависимости предельного тока разряжающихся катионов от состава трехкомпонентного раствора.

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 концентрационные изменения имеют место при высокоскоростном анодном растворении и катодном осаждении металлов. Так, при электроосаждении прикатодный слой обедняется электроактивными катионами. В свою очередь, в ходе анодного процесса концентрация продуктов в приэлектродном слое увеличивается и может достичь предела растворимости (эффект насыщения).

В настоящем сообщении описываются результаты, полученные при теоретическом рассмотрении стационарного массопереноса в процессе восстановления однозарядных катионов в присутствии индифферентных однозарядных катионов и анионов. При этом предполагалось, что коэффициент диффузии электроактивных катионов линейно зависит от их концентрации. В рамках модели Нернста получены распределения концентраций компонентов и электрического потенциала по толщине диффузионного слоя. На основе подхода Батлера-Фольмера рассчитаны вольтамперные характеристики рассматриваемых систем. Установлено, что с ростом потенциала вольтамперная кривая выходит на предельное значение, что обусловлено дефицитом электроактивных катионов в приэлектродном слое. Величина предельного тока определяется как составом раствора, так и «скоростью» изменения коэффициента диффузии катионов с концентрацией. В предельном случае неизменности коэффициента диффузии выявленная зависимость переходит в классическое соотношение, полученное Эйкеном. Формулы, соответствующие другим предельным ситуациям, обобщают известные выражения для предельного тока разряжающихся катионов в случае бинарного электролита и в случае избытка индифферентных ионов.

Литература:
1. Eucken A. // Z. Phys. Chem. 1907. T. 59. №1. P. 72.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ ДЛЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Осипова В.В.*, *Шавкунов С.П.
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
valeriya.osipova2011@yandex.ru

Алюминиевые оксидно-электролитические конденсаторы являются обязательным элементом любых электронных схем. На сегодняшний день актуальным является решение проблемы получения анодного оксида алюминия, обладающего наименьшей дефектностью, хорошими электроизоляционными свойствами, способного выдерживать высокое напряжение. В работе проведены исследования, целью которых является выбор электролита химического травления поверхности алюминиевой фольги и оптимизация процесса начальной стадии высоковольтного оксидирования.

В качестве объектов исследования использовали образцы алюминиевой фольги (марка SG-S, производитель Япония, толщина 116 мкм, содержание алюминия 99.99%). Электролиты травления были выбраны на основании анализа литературы. Оксидирование проводили в электролитах, содержащих лимонную кислоту с различными добавками в диапазоне температур 25°–75°С и плотностях тока 5–15 мА/см^2. Напряжение формовки составляло 150 В. Высоковольтные испытания алюминиевой анодной фольги при заданных температурах раствора проводили с помощью источника питания постоянного тока фирмы GW_INSTEK модели GPR-100H05D. Барьерные пленки оксида алюминия были исследованы электрохимической импедансной спектроскопией (ЭИС) в интервале частот от 20000 до 0,01 Гц при амплитуде переменного сигнала 50 мВ с помощью установки АПЭС Solartron 1280C.

Проведенные исследования показали, что процесс подготовки поверхности рабочего электрода играет важную роль. В работе показано, что оптимальным электролитом химического травления поверхности алюминиевой фольги является 5% водный раствор NaOH. Было установлено, что начальную стадию оксидирования алюминиевой фольги необходимо проводить в электролите, содержащем лимонную кислоту (С=0,167 моль/л) и перекись водорода (С=0,0075 моль/л) при Т=50-60°С и плотности тока i=15 мА/см^2. Скорость оксидирования алюминиевой фольги при данных условиях составляет 5,76 В/с. Сопротивление полученного барьерного оксида алюминия увеличилась с 45,8 кОм до 5,77 МОм, емкость упала с 7,8 мкФ до 0,3 мкФ. Данные, полученные с помощью электронного микроскопа, показали малое количество дефектов на поверхности сформированного оксида алюминия.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ТУННЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ

Панов И.В., ***Шавкунов С.П.***
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
panovw@mail.ru

Изготовление высоковольтных алюминий-оксидных электролитических конденсаторов требуется разработка новых технологий травления алюминиевой фольги. Для увеличения площади алюминиевого анода конденсатора ведется поиск методов формирования упорядоченных пор, направленных перпендикулярно к поверхности, которые имеют заданный диаметр и длину. В работе [1] было исследовано влияние концентрации Al^{3+}-ионов на результат электрохимического травления алюминия. Было показано, что при увеличении концентрации Al^{3+}-ионов в электролите травления плотность пор снижается, увеличивается неоднородность длины пор, а средний диаметр и их стандартное отклонение возрастает.

Целью данной работы было исследование влияния добавки хлорида алюминия на результат электрохимического травления алюминиевой фольги для высоковольтных электролитических конденсаторов в солянокислом электролите.

Для проведения исследований была выбрана алюминиевая фольга марки SG-S (пр-во Япония), толщиной 110 мкм, степень чистоты составила (Al 99.99 %). Термообработка фольги обеспечила долю кубической текстуры металла - 90 %.

Методами поляризационных и хронопотенциометрических измерений, которые реализовали с применением АРМ Solartron Analytical модель 1280C и потенциостата P30I, провели исследования коррозионного поведения Al-фольги и зарождение пор на поверхности в растворах 1 М HCl + x M $AlCl_3$ (x = 0; 0,167; 0,333; 0,5). Изучение морфологии пористой структуры травленой Al-фольги проводили с помощью СЭМ HITACHI модель S3400N. Расчет плотности и среднего диаметра пор проводился с помощью специальной программы визуальных измерений. Измерение удельной электрической емкости травленой Al-фольги проводили после оксидирования при напряжении формовки 100 В.

С помощью поляризационных кривых показано влияние добавки $AlCl_3$ на потенциал питтингообразования E_{pit}. Оптимальная концентрация $AlCl_3$ для зарождения пор составила 0,167 М. Дальнейшее увеличение концентрации $AlCl_3$ не приводит к существенному изменению E_{pit}. Методом хронопотенциометрии показано смещение потенциала стационарного растворения E_{st} в катодную область потенциалов. Определено значение оптимального потенциала E_{st} при котором наблюдается максимальное количество зародившихся пор. Методом СЭМ показано увеличение плотности пор в диапазоне концентраций $AlCl_3$ 0,167-0,333 М на 30 %. При концентрации $AlCl_3$ свыше 0,333 М наблюдается увеличение общего растворения поверхности Al-фольги, что приводит к уменьшению толщины фольги и снижению плотности пор. При изменении концентрации $AlCl_3$ от 0,167 до 0,5 М наблюдается уменьшение среднего диаметра от 1,56 мкм до 1,26 мкм, и длины пор от 52 до 39 мкм. При оптимальной концентрации $AlCl_3$ 0,167 М значение удельной электрической емкости травленой Al-фольги увеличивается на 14 %.

Литература:
1. Ryu J.-H., Seo J.H., Jeong J.-H., Kim S.-K., Lee D.N. // Journal of Applied Electrochemistry. 2004.V. 34. P. 879.

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЭХРО ЖАРОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Петренко В., Ющенко С.П., Сидельникова С.П., Дикусар А.И.
Институт прикладной физики АНМ
Кишинев, Республика Молдова, v_petrenko@phys.asm.md

ЭХРО широко применяется в производстве газотурбинных двигателей, к качеству и точности деталей которых предъявляются высокие требования. Производительность, точность и качество ЭХРО в значительной степени определяется составом электролита и стабильностью его параметров в процессе обработки. Выполнен ряд работ по исследованию состава электролита после ЭХРО, но полученные результаты весьма противоречивы. В частности, отмечается наличие в растворе наряду с бихроматом и трехвалентного хрома.

В настоящей работе исследовали динамику накопления в электролите продуктов обработки типичных сплавов, используемых для изготовления турбинных лопаток, ЭИ 612 и ЭИ 893. Одновременно регистрировали изменение физико-химических показателей электролита в зависимости от изменения его состава.

Исследования проводили с применением лабораторной установки, моделирующей условия ЭХРО на промышленном оборудовании (поддержание малых межэлектродных зазоров, достаточно высоких плотностей рабочего тока, циркуляционный режим подачи электролита при стабилизации его температуры с помощью теплообменника, осуществление процесса в условиях накопления большого количества шлама). Строго контролировали количество растворенного металла, объем электролита (с учетом отбора проб для химического анализа) и, соответственно, общую концентрацию продуктов в электролите. Анализ на содержание хрома, никеля и железа проводили раздельно для осадка и отфильтрованного раствора.

Анодное растворение исследованных сплавов различается в зависимости от электролита и состава сплава. В нитратных электролитах хром переходит в раствор преимущественно в шестивалентной форме, а в хлоридах – в трехвалентной. Сталь ЭИ 612 в нитратах растворяется с переменным выходом по току. При этом бихромат практически полностью содержится в растворе, а трехвалентный хром в осадке.

Сплав ЭИ 893 растворяется с высокой скоростью вне зависимости от состава электролита, но электрохимический эквивалент несколько отличается вследствие разной степени окисления хрома. Во всех случаях обработки исследованных сплавов происходит возрастающее накопление шестивалентного хрома в растворе, в то время как трехвалентный хром присутствует только в осадке. Поскольку pH электролита уже при начальной степени проработки достигает величины 8-9, трехвалентный хром переходит в осадок в виде гидроксида. После начального периода эксплуатации электролита pH стабилизируется. Также стабилизируется и сохраняется практически постоянной электропроводность. Ее изменение может быть связано с изменением состава электролита при очистке некоторыми методами и в этих случаях требуется корректировка.

Соотношение концентраций шестивалентного хрома в растворе и в осадке зависит от сорбирующей способности шлама, состоящего практически полностью из гидроксида никеля или смеси гидроксидов никеля и железа. Даже при обработке стали ЭИ 612 с большим содержанием никеля и железа образующегося объема шлама недостаточно для полной адсорбции растворенного хрома, и он остается в растворе.

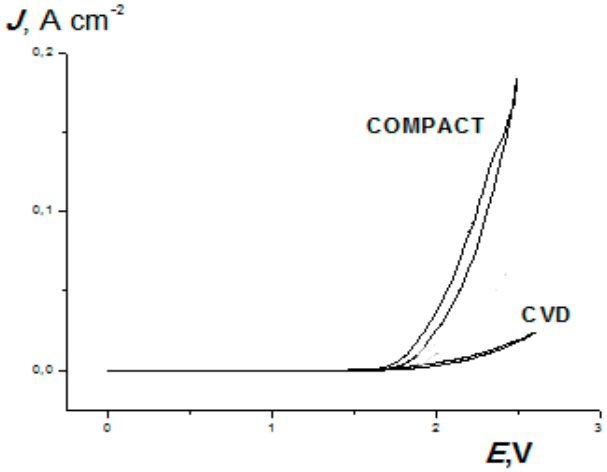
Все остальные легирующие элементы практически полностью выпадают в осадок в виде твердых нерастворимых продуктов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВОГО ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА-КОМПАКТА ИЗ ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Плесков Ю.В.[1], ***Кротова М.Д.***[1], ***Елкин В.В.***[1], ***Екимов Е.А.***[2]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[2]Институт физики высоких давлений РАН, Троицк, Москва, Россия
pleskov@electrochem.msk.ru

Впервые исследованы электрохимические свойства нового электродного материала---компакта из легированного бором синтетического алмаза. Поликристаллические образцы в форме цилиндров диаметром 3.5-4 мм и высотой 2.5 мм получали термобарической обработкой смесей графита и карбида бора в области термодинамической стабильности алмаза (при давлении 8-9 ГПа и температурах ~2500 K) [1]. Это - плотный беспористый поликристаллический материал, состоящий из алмазных кристаллитов микронных размеров с предельно высоким уровнем легирования бором. Электродное поведение алмазных компактов изучено методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Циклические вольтамперограммы компактных образцов показали, что по своим электродным характеристикам они аналогичны традиционным тонкопленочным алмазным электродам, полученным методом газотранспортной химической реакции (CVD): у них достаточно широкая область идеальной поляризуемости (рисунок), низкий фоновый ток в индифферентных электролитах, хорошая воспроизводимость [2].



Можно заключить, что алмазные компакты практически не уступают тонкопленочным CVD-электродам и могут служить удобными индикаторными электродами, например, в электроанализе. Вместе с тем, их компактная форма может создавать определенное удобство при конструировании электрохимических датчиков и электролизеров.

Литература:

1. Ekimov E., Ralchenko V., Popovich A. // Diamond Related Mater. 2014. V. 50. P. 15–19.
2. Плесков Ю.В., Кротова М.Д., Елкин В.В., Екимов Е.А. Электрохимия (в печати).

Работа поддержана Российским Фондом фундаментальных исследований, проект № 13-03-00660.

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДИСТЫХ И НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛЕЙ С УМЗ СТРУКТУРОЙ

Разяпова А.Ф., ***Саяпова В.В., Амирханова Н.А.***

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

Ультрамелкозернистые материалы являются перспективными конструкционными материалами, так как с уменьшением размера зерна повышается прочность, в том числе с сохранением пластичности, проявляется эффект низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности. Однако для материалов с УМЗ структурой, обладающих уникальными физическими и механическими свойствами, характерно увеличение коррозионной активности.

Объектом исследования явились углеродистые стали Ст3, Ст45 и нержавеющая сталь 12Х18Н10Т с крупнозернистой (КЗ) и ультрамелкозернистой (УМЗ) структурами.

УМЗ структуры, для которых характерны высокая плотность дислокаций, меньшая величина зерна и большая протяженность границ зерен по сравнению с КЗ структурой, получены методом объемной деформации.

Коррозионные исследования проводились в 3% растворе NaCl и 1М растворе HCl, измерялись электродные потенциалы без тока, скорости коррозии определяли гравиметрическим методом, а также по величине токов коррозии.

Стали с УМЗ структурой характеризуются более отрицательными значениями потенциалов в сравнении с потенциалами образцов с КЗ структурой. Данная тенденция прослеживается как в 3% растворе NaCl, так и в 1М растворе HCl.

В результате анализа скоростей коррозии сталей, определенных электрохимически и на основании гравиметрических измерений выявлена следующая закономерность: в исследуемых электролитах образцы в УМЗ состоянии для представленных сталей корродируют с большей скоростью, чем в КЗ состоянии.

Увеличение скорости коррозии образцов сталей с УМЗ структурой по сравнению с образцами с КЗ структурой обусловлено специфической дефектной структурой, связанной с присутствием высокой плотности зернограничных дислокаций и вызванных ими искажений кристаллической решетки.

В связи с тем, что 1М раствор HCl является более агрессивной средой по сравнению с 3% раствором NaCl, скорости коррозии исследуемых образцов в 1М раствор HCl выше.

Микроструктура поверхности образцов сталей в КЗ и УМЗ состояниях после коррозионных испытаний изучалась с помощью металлографического микроскопа. Выявлена следующая закономерность: после выдерживания образцов в 1М растворе HCl количество питтингов на поверхности исследуемых сталей больше, чем после выдерживания в 3% растворе NaCl. Стали Ст3, Ст45 и 12Х18Н10Т с УМЗ структурой имеют большее количество питтингов, чем образцы с КЗ структурой как в 1М растворе HCl, так и в 3% растворе NaCl .

Исследования показали, что размер зерна, большое количество дефектов и протяженность границ сталей с УМЗ структурой в значительной мере влияют на коррозионную стойкость.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛОЛАКРИЛАМИДА ХИТОЗАНОМ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

***Родзик И.Г.*[1], *Колзунова Л.Г.*[1,2]**
[1]Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток. Россия,
kolzunova@ich.dvo.ru
[2]Дальневосточный федеральный университет, Владивосток. Россия

Метод электрополимеризации позволяет наносить на металлы полимерные покрытия нового состава, совмещая в одной стадии (со)полимеризацию мономеров, осаждение пленки на поверхности и ее модификацию. Установлено, что варьирование концентрации добавки бифункционального сшивающего компонента N,N'-метилен-бис-акриламида при добавлении его в базовый электролит позволяет уменьшить набухаемость пленок в воде вследствие жесткой сшивки полиметилолакриламидной матрицы. В результате при идентичных условиях электролиза (потенциал, время, концентрация мономеров и хлорида цинка) толщина формируемого на металле полимерного слоя снижается, а сама пленка становится более плотной.

Добавление в мономерную композицию солей природного полисахарида хитозана (ацетат, хлорид), способного переходить в щелочной среде (подщелачивание прикатодного слоя) из водорастворимой солевой формы в нерастворимую, позволило значительно улучшить физико-химические свойства полимерных покрытий. В результате сополимеризация акриловых мономеров с хитозаном приводит к формированию более плотных, хорошо изолирующих металл покрывающих слоев, снижению массы и толщины пленок, их набухаемости. Электропроводность пленок, сформированных в присутствии хитозана, падает, а изолирующая способность возрастает, на что указывает уменьшение конечного тока электрополимеризации.

Установлено, что при использовании хлорида цинка в качестве инициатора полимеризации, количество выделившегося металлического цинка в отсутствие хитозана непрерывно растет, что указывает на практически нелимитированную диффузию электролизного раствора к поверхности катода вследствие высокой набухаемости пленки. Добавление хитозана и уплотнение покрытия приводит к тому, что восстановление цинк-мономерного комплекса на катоде с выделением металлического Zn возможно лишь в самом начале электролиза, причем процесс протекает с высокой скоростью. Однако уже через 1 мин полимерная пленка настолько прочно изолирует поверхность, что подвод новых порций электролита к катоду резко снижается и восстановление цинка прекращается.

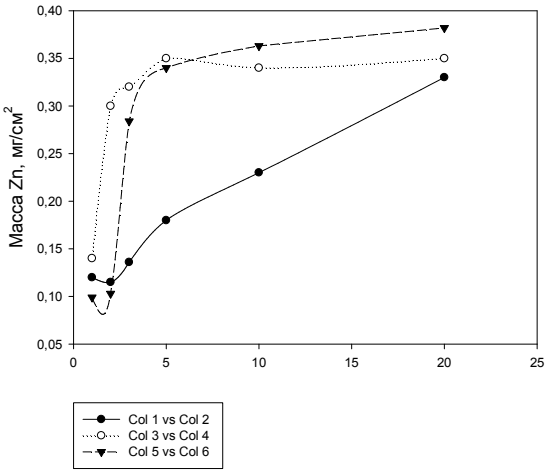


Рис. 1. Зависимость выхода цинка от времени электрополимеризации и концентрации хитозана (%): 0 (1), 0,1 (3), 0,2 (5).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЁКОЛ СИСТЕМЫ $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$

Саетова Н.С.*, *Расковалов А.А.
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
n.saetova@yandex.ru

Одним из активно разрабатываемых направлений в области исследования химических источников тока является поиск твёрдых электролитов. Замена используемых в настоящее время жидких электролитов на твердые позволит решить существующие сейчас проблемы пожаро- и взрывобезопасности. В последние десятилетия большой интерес для исследователей представляют материалы, обладающие аморфной структурой, в частности, оксидные стёкла [1]. Данный выбор обусловлен тем, что оксидные стёкла не только удовлетворяют требованиям пожаро- и взрывобезопасности, предъявляемым к твёрдым электролитам, но в ряде случаев обладают более высокими транспортными характеристиками, чем их кристаллические аналоги.

В настоящей работе исследованы стёкла системы $xLi_2O\text{-}(1\text{-}x)(\frac{2}{3}B_2O_3\text{-}\frac{1}{3}SiO_2)$, в которых x = 0,5…0,675. Выбор соотношения B_2O_3/SiO_2 обусловлен данными работы [2]. В качестве исходных реагентов служили карбонат лития (Li_2CO_3), борная кислота (H_3BO_3) и диоксид кремния (SiO_2). Варка стёкол проводилась в платиновом тигле при температуре 1100-1200 °С, время выдержки составляло 1-1,5 часа. Образцы получали путём закаливания расплава на воздухе.

Для подтверждения аморфной природы полученных образцов проводился рентгенофазовый анализ порошков. Все рентгенограммы имеют вид гало аморфной фазы без каких-либо ярко выраженных кристаллических пиков. Определение характеристических температур стеклования и кристаллизации проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Согласно полученным данным, увеличение концентрации оксида лития в составе стекла приводит к снижению температур стеклования с 406,4 до 285,5 ^oC и кристаллизации с 546,81 до 341,8 ^oC.

Электропроводность образцов определяли методом электрохимического импеданса. Электрическое сопротивление образцов измеряли на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц - 1 МГц в температурном диапазоне 25 – 290 °С, т.е. при температурах ниже температуры стеклования. В качестве необратимых электродов на торцевые стороны образцов наносили галлий-серебряную пасту. Температурные зависимости электрической проводимости, построенные в координатах Аррениуса, носят прямолинейный характер и имеют почти одинаковый угол наклона, что свидетельствует о практически постоянном значении энергии активации. При введении в состав стекла большего количества оксида лития наблюдается повышение электропроводности от $2{,}49\cdot10^{-7}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ для состава с концентрацией оксида лития 50 мол.% до $1{,}49\cdot10^{-6}$ $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ для состава, содержащего 67,5 мол.% оксида лития.

Литература:

1. Duclot M., Souquet J. L. // Journal of Power Sources. 2001. V. 91-98. P. 610.
2. Kim G. E., Hwang H. C., Yoon M. Y., Choi B. H., Hwang H. J. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2011. V. 357. P. 2863.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ

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

Высокоэффективным методом формообразования изделий из сталей является электрохимическая размерная обработка (ЭХО), которая основана на анодном растворении труднообрабатываемых материалов в проточном электролите. Одним из недостатков данного метода является нерешенность экологических проблем: накопление ионов тяжелых метало в отработанном электролите и шламе. При высокоскоростном растворении основной компонент сталей — железо растворяется в основном в трехвалентном состоянии и накапливается в электролите в виде осадка:

$$Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$$

Продукты анодного растворения (шламы) после ЭХО с увеличением его концентрации в электролите изменяют его вязкость и электропроводность, влияющие на качественные показатели процесса, приводят к ухудшению качества обработанной поверхности, снижению точности и производительности процесса. Для разработки методов отделения и утилизации шламов исследовалось количество, скорость осаждения шламов после электрохимической размерной обработки сталь 3, сталь 10, сталь 20 в различных электролитах: 15% $NaNO_3$; 15% $NaNO_3$+5% NaCl; 15% NaCl. Количество пропущенного электричества через электролиты было одинаковым: В ряду сталь 3, сталь 10, сталь 20 количество шлама уменьшается для всех исследованных электролитов. С увеличением количества пропущенного электричества во всех электролитах наблюдается увеличение объёма шламов. Шлам после ЭХО необходимо отделять от раствора и обязательно промывать большим количеством воды от солей. Исследования химического состава шламов после электрохимической размерной обработки сталь 3 рентгеноспектральным методом на электронном микроскопе показало, что шлам после промывки содержит в основном только железо и кислород (так как основной компонент железо осаждается в виде оксидов и гидроксидов).

Шламы, образованные после электрохимической обработки сталей, на сегодняшний день практически не утилизируются, а складируются на промышленных полигонах, нанося огромный вред окружающей среде. Поэтому, одна из экологических проблем ЭХО сталей-утилизация шламов. Наиболее приемлемым в настоящее время решением проблемы утилизации шламов ЭХО является их использование в строительной промышленности. Электрохимическое извлечение железа из железосодержащих сплавов является нерентабельным, так как данный металл не является дорогостоящим (отпускная цена металла за 1 тонн-32000руб., отпускная цена шлама за 1 тонн-5000руб). Данные шламы можно использовать при производстве пигментов, в качестве присадок к стеклу, строительных материалов. Большой интерес представляет использование железосодержащих шламов в качестве катализаторов для нефтехимическихпроизводств. Шламы с высоким содержанием железа при определённой подготовке (промывка, высушивание, брикетирование) могут использоваться в качестве добавок в металлургических производствах. Железосодержащие отходы также можно использовать при производстве коагулянтов.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ МИКРОПРОВОДОВ В СТЕКЛЯННОЙ ИЗОЛЯЦИИ

Сидельникова С.П., Глоба П.Г., Конопко Л.А., Николаева А.А., Дикусар А.И.
Институт прикладной физики, Институт электронной инженерии, АН Молдова
dikusar@phys.asm.md

Микро- и нанопровода обладают рядом уникальных оптических, электрических, магнитных и каталитических свойств, отличающихся от свойств объёмных образцов. Микропровода на основе висмута и его сплавов отличаются термоэлектрическими свойствами, которые позволяют использовать их для изготовления специальных термопар, которые могут найти применение в медицине не только для измерения температуры внутри клеток, но и для их охлаждения (замораживания раковых клеток).

Изучение физико-механических свойств микропроводов в стеклянной оболочке и практическое их применение в различных технологических процессах осложняется отсутствием надёжного электрического контакта.. Применение вакуумного напыления, различных проводящих паст, эвтектического сплава $In_{0.5}$ $Ga_{0..5}$ не всегда обеспечивают надёжный контакт, так как микропровод может быть достаточно глубоко ‘’утоплен’’ в стеклянной изоляции, кроме того, недостатком эвтектического сплава является его, быстрая диффузия внутрь проводов висмута при комнатной температуре.

В настоящей работе соединение микропровода в стеклянной оболочке с токоподводом осуществляли методом химического осаждения никеля, после активирования химическое покрытие наносится как на микропровод, так и на стеклянную изоляцию, а также на подложку, на которой закреплён микропровод, обеспечивая надёжный, прочный контакт. Осаждение никеля осуществляли из раствора состава, г/л: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ - 25, NaH_2PO_2 –25, $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$ –50, pH = 10-11, t =50–60° C.

Химически осаждённый металл на микропровод и подложку использовали для подключения к источнику тока и последующего электрохимического осаждения металла только на поверхность микропровода висмута (d=2-6мкм), что удобно для последующей пайки при получении термопары, при этом сохраняется целостность стеклянной изоляции.

Электрохимическое осаждение меди проводили с применением импульсного тока из электролита состава, г/л: $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ – 250, H_2SO_4– 70, C_2H_5OH –10 мл, t^0C = 18 – 25.

Заданный режим электроосаждения ($i_к$ =. 1А/дм^2, время паузы 2 с) поддерживали при помощи потенциостата PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research).

Работа выполнена в рамках проекта STCU 5986 и Институционального проекта 15.817.02.05A.

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖАРОПРОЧНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ ИМПУЛЬСАМИ МИКРОСЕКУНДНОГО ДИАПАЗОНА

***Силкин С.А.*[1,2], *Аксенов Е.Н.*[1]**
[1]Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь
[2]Институт прикладной физики АН Молдовы, г. Кишинев, Республика Молдова,
longamin@mail.ru

Высокоскоростное анодное растворение лежит в основе электрохимической размерной обработки деталей машин. В наибольшей степени оно применяется при обработке лопаток газотурбинных двигателей (ГТД), которые изготавливаются из жаропрочных сплавов. Одной из основных задач развития такой технологии является повышение точности копирования электрода – инструмента на заготовке. Одним из методов повышения точности копирования является применение импульсных токов длительностями импульсов микросекундного и наносекундного диапазонов [1]. В настоящей работе описываются результаты исследования импульсно – гальваностатического анодного растворения (плотностями тока до 100 А/см^2) жаропрочных хромоникелевых сплавов и стали ЭИ 612, ЭИ617 и ЭИ 893 в активирующих (хлоридных), пассивирующих (нитратных) и смешанных электролитах импульсами длительностью 20 мкс при изменении скважности от 2 до 10. Для сравнения в этих же электролитах исследовалось анодное растворение стали Ст3. Ранее было показано (на примере анодного растворения других материалов), что использование микросекундных импульсов позволяет обеспечить наличие возрастающей зависимости выхода по току от плотности тока, что является необходимым условием повышения локализации процесса анодного растворения [2].

Показано, что наличие возрастающей зависимости скорости растворения от плотности тока при использовании вышеописанных режимов наблюдается только при обработке жаропрочной стали ЭИ 612 в нитратном электролите (а также Ст3 в этом же электролите). При обработке других материалов в других электролитах подобной зависимости не наблюдается. Показано, что использование импульсов микросекундного диапазона позволяет повысить выход по току анодного растворения стали ЭИ 612 в хлоридных растворах (а также стали Ст3) (в сравнении со значениями выхода по току, наблюдаемого при использовании постоянного тока). При использовании других исследованных растворов для ЭХРО хромоникелевых сплавов применение импульсов микросекундного диапазона длительностей не приводило к росту выхода по току в сравнении с постоянным током.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что использование импульсов микросекундного диапазона не позволяет обеспечить наличие влияния двойнослойных эффектов на скорость растворения (выход по току) при высокоскоростном анодном растворении исследованных материалов. Для этого необходимо использование импульсов наносекундного диапазона [1, 3]. Наблюдаемые же возрастающие зависимости выхода по току от плотности тока при обработке стали Ст3 и сплава ЭИ 612 в нитратных растворах аналогичны получаемым при постоянном токе и не связаны со специфической особенностью влияния двойнослойных эффектов на скорость анодного растворения.

Литература:

1. Shuster R., Kirchner V., Allongue P., Ertl G. // Science. 2000. V. 289. P. 98.
2. Рыбалко А.В., Дикусар А.И. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4.
3. Spiecer A., Ivanov A. // Int. J Adv. Manuf. Technol. 2013. DOI 10.107/s00170-013-5024

Работа проведена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (проект № 15.817.02.05А), ПГУ им. Т.Г. Шевченко.

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ МИКРОТВЕРДОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ВОЛЬФРАМОМ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ЦИТРАТНЫХ И ГЛЮКОНАТНЫХ РАСТВОРОВ

***Силкин С.А.*[1,2], *Готеляк А.В.*[1], *Дикусар А.И.*[1,2]**
[1]Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь
[2]Институт прикладной физики АН Молдовы, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова,
dikusar@phys.asm.md, longamin@mail.ru

В серии проведенных экспериментов при осаждении вольфрама с металлами группы железа (Co, Fe, Ni) из глюконатного и цитратного растворов было обнаружено, что микротвердость данных покрытий существенно зависит (при фиксированных плотности тока, составе электролита, температуре и постоянных гидродинамических условиях) от соотношения между размерами поверхности, на которую производится электроосаждение, и объемом электролита. Микротвердость осаждаемых покрытий увеличивается до некоторого предела при уменьшении площади поверхности при фиксированном объеме электролита, из которого проводили осаждение. Учитывая, что наблюдается влияние размеров поверхности осаждения на микротвердость при остальных фиксированных параметрах процесса, такой эффект можно рассматривать как макроскопический размерный эффект микротвердости покрытий металлов группы железа с вольфрамом (рис.1).

Электроосаждение проводилось из электролитов следующего состава, г/л:

Co-W (глюконатный электролит): $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ -14.9, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ – 16.5, $C_6H_{11}NaO_7$- 120; H_3BO_3 – 40.3, NaCl – 29.8

Co-W (цитратный электролит): $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ -56.2, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ – 66, $C_6H_8O_7$ – 7.7, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ – 73.5, H_3BO_3 – 40.3

Ni-W: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 16.9, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ – 46.2, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ – 147, NaBr – 15.5, NH_4Cl – 26.5

Fe-W: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – 55.6, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ – 132, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ – 97, $C_6H_8O_7$ – 32.6

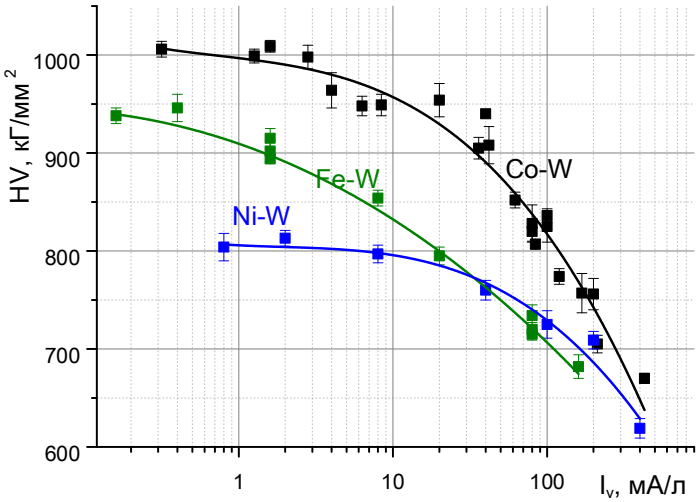


Рис.1 – Влияние объёмной плотности тока на микротвердость покрытий металлов группы железа с вольфрамом

Изменений микротвердости при различной объёмной плотности не наблюдается при осаждении никеля и хрома из стандартных электролитов хромирования и никелирования.

Работа выполнена в рамках проекта 15.817.02.05.A финансирования АН Молдовы, бюджетного финансирования ПГУ им. Т.Г.Шевченко, а также европейского проекта Oil @Sugar (GA 295202).

ПОВЫШЕНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА МОДЕРНИЗИРОВАНИЕМ РАБОЧЕЙ КАМЕРЫ УСТАНОВКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

Смирнов А.А.*, *Барашков В.Н.*, *Тарасов П.В.*, *Климов Н.С.*, *Кусманов С.А.
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
sciencealexsm@gmail.com

В процессе электролитно-плазменной обработки (ЭПО) происходит интенсивное испарение компонентов электролита, приводящее к снижению его ресурса и загрязнению окружающей среды. Решением данной проблемы является модернизация рабочей камеры установки для ЭПО, предусматривающей забор отходящих газов и их последующее растворение в рабочем электролите.

Наибольшие потери происходят при использовании в качестве компонента электролита солей аммония, которые, подвергаясь гидролизу, образуют в условиях ЭПО аммиак. Аммиак является источником азота и испаряется из электролита в парогазовую оболочку (ПГО), где одна часть его, адсорбируясь на поверхности электрода, подвергается диссоциации до атомарного азота, а другая, бóльшая, эвакуируется из ПГО в атмосферу.

В данной работе представлены результаты сравнения характеристик анодной нитрозакалки стали 45 в водном электролите нитрата (5 мас. %) и хлорида (15 мас. %) аммония, полученные при использовании камеры открытого типа – прототипа и закрытого типа, предусматривающей забор отходящих газов с возвращением их в электролит. С этой целью проводили непрерывную обработку стальных образцов при постоянном напряжении, которое обеспечивало оптимальную температуру нагрева – 750° С в начальный момент времени. Время обработки одного образца составляло 10 мин. Общая продолжительность эксплуатации электролита составляла 300 мин. После насыщения образцы подвергались закалке от температуры насыщения.

В процессе проведения эксперимента в открытой камере наблюдалось повышение температуры нагрева предположительно за счет увеличения эмиссионной способности ПГО, о чем свидетельствует снижение концентрации аммиака в ПГО по данным химического анализа. В случае использования закрытой камеры температура нагрева и концентрация аммиака в ПГО практически не изменялись.

Металлографический анализ показал наличие двух сплошных нитридных зон ($Fe_{2\text{-}3}N$ и Fe_4N), помимо оксидного слоя, и диффузионного подслоя на стальном образце после 30-ти минутной эксплуатации электролита независимо от типа рабочей камеры. Азотирование образца в электролите, отработавшего 300 мин, приводит к утонению смешанной нитридной зоны при использовании открытой камеры. Наоборот, на образцах, азотированных в закрытой камере, при использовании того же электролита, отработавшего 300 мин, наблюдаются четко выраженные две нитридные зоны, светлая $Fe_{2\text{-}3}N$ и темная Fe_4N, а также более протяженный диффузионный слой, что подтверждает сохранение достаточно высокого азотного потенциала парогазовой оболочки. Частичная аустенитизация диффузионной зоны приводит к образованию мартенситного слоя после закалки. Измерения микротвердости показывают, что эффективная толщина мартенситного слоя после обработки в закрытой камере увеличивается примерно в 2 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 855).

СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АДСОРБАТОВ НА МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Стенина Е.В., ***Свиридова Л.Н.***
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия estenina@yandex.ru

Исследована адсорбция макроциклических лигандов (криптанд2.2.2.(CR), кукурбит[n]урилы (n=5÷7)(CBn)) и образуемых ими комплексов с катионами на границе Hg-электрод/водный раствор. Эти соединения широко изучаются в супрамолекулярной химии, однако их адсорбционные свойства практически неизвестны [1]. Исследование выполнено импедансным методом (Autolab, Eco Chemie, Netherland). Для получения адсорбционных параметров экспериментальные данные обработаны регрессионным методом[2](φ_m-потенциал максимальной адсорбции, lgB_m-логарифм константы адсорбционного равновесия, a_m-параметр межмолекулярного взаимодействия, C_m-емкость при предельном заполнении поверхности Γ_m).Установлена очень высокая поверхностная активность исследованных соединений (необычно широкая (~2В) область потенциалов адсорбции и достижение предельной величины C при очень малых концентрациях поверхностно-активных соединений(10^{-5}–10^{-6}М)). Большие значения параметра a_m (~2) для инклюзивных комплексов CR с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов свидетельствуют, что свойства их адсорбционных слоев близки к свойствам двумерных конденсированных слоев органических соединений. Следует подчеркнуть, что для изученных адсорбционных слоев в отличие от конденсированных слоев, сформированных органическими молекулами с жесткой каркасной (алмазоподобной) структурой [2] значительно больший вклад в общий выигрыш энергии при адсорбции дает взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью электрода, но не латеральное взаимодействие.

Экспериментальные данные для комплексов кукурбит [n]урилов с Na^+ и катионом органического красителя, 3,3-диэтилкарбоцианин йодида (ДТСИ) свидетельствуют о наличии двух областей на C,E-кривых, соответствующих различным величинам C с границей между ними вблизи потенциала нулевого заряда электрода(ПНЗ)[3]. Соответственно для этих областей получены существенно различные величины адсорбционных параметров. Например, величина Γ_m при $E<$ ПНЗ в два раза больше, чем для другой области. Анализ этих данных позволяет сделать заключение, что в этой области адсорбционные слои комплексов кукурбит [n]урилов с катионами имеют бислойную структуру из двух слоев лигандов, связанных катионами, присоединенными к карбонильным группам порталов молекул. В случае комплексов кукурбит [n]урилов с катионом Na^+ при $E>$ ПНЗ на поверхности раздела происходит их деструкция, и адсорбируется монослой из нейтральных CBn молекул. Комплекс CB7 с катионом ДТСИ значительно более устойчив по сравнению с его комплексом с Na^+ поскольку он сформирован включением органического катиона в гидрофобную внутреннюю полость лиганда. По этой причине при $E>$ ПНЗ происходит не деструкция комплекса, а разрушение бислойной структуры, и также формируется монослой адсорбата, но состоящий из катионных комплексов. Таким образом, для систем, содержащих комплексы CBn-катион, может быть осуществлена обратимая перестройка структуры адсорбционного слоя при электрохимическом воздействии.

Литература:
1. Masson E., Ling X., Josef R. et.al. // RSC Advances. 2012. V. 2. P. 1213.
2. Damaskin B.B., Baturina O.A., Stenina E.V., Sviridova L.N. // Electrochim.Acta. 2001. V. 46. P. 3091.
3. Stenina E.V., Sviridova L.N. // Mendeleev Commun. 2015. V. 25. P. 59.

НАХОЖДЕНИЕ МЕТОДОМ ДТА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $NaF-NaBr-Na_2SO_4$

Сырова В.И.*, *Фролов Е.И.
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет» Самара, Россия
Kris.mizuumi@mail.ru

В работе исследована трехкомпонентная система, в состав которой входят соли натрия. Система $NaF-NaBr-Na_2SO_4$ не была ранее изучена и представляет интерес, поскольку ее компоненты обладают рядом ценных свойств, таких как, достаточно высокой удельной энтальпией плавления, термическая стойкость, что делает составы данной системы перспективными в качестве электролитов высокотемпературных химических источников тока (ХИТ) и рабочих тел тепловых аккумуляторов.

Определены составы и температуры эвтектических точек (мол. %): E_1 NaF – 11.52, NaBr – 52.0, Na_2SO_4 – 36.48; 579 ^oC и E_2 NaF – 25.35, NaBr – 61.0, Na_2SO_4 – 13.65; 587 ^oC.

Для эвтектических составов, выявленных в процессе исследования, определили удельную энтальпию плавления. Для измерения использовали установку ДТА с нижним подводом термопар. Снимали по 7 кривых охлаждения и нагревания исследуемого эвтектического состава и эталонного вещества. В качестве эталона был выбран CsCl с известным значением удельной энтальпии плавления (120,5 Дж/г), с тем же типом фазового перехода. Площади пиков дифференциальных кривых ДТА ограничивали в соответствии с рекомендациями Международного комитета по стандартизации в термическом анализе [1]. Экспериментальное определение удельной энтальпии плавления состава проводили по методике [2].

Далее для исключения промахов из числа рассматриваемых результатов руководствовались методом с использованием Q-критерия [3]. В итоге получили следующие значения удельных энтальпий плавления для E_1 266±2,17 Дж/г, для E_2 284±5,70 Дж/г.

Литература:

1. Егунов В.П. Введение в термический анализ. - Самара, 1996. 270 с.
2. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. - М.: Химия, 1984. 99 с.
3. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы: Учеб. пособие для вузов / В.И. Фадеева, Ю.А. Барбалат, А.В. Гармаш и др.; Под ред. Ю.А. Золотова. - М.: Высш.шк., 2002. 412 с.

БОРИРОВАНИЕ СТАЛИ 45 В УСЛОВИЯХ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

Тамбовский И.В.*, *Кусманов С.А.*, *Наумов А.Р.*, *Белкин П.Н.
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
ramstobiliti@gmail.com

Эффективность диффузионного насыщения при электролитно-плазменной обработке зависит не только от соотношения компонентов в растворе электролита, но и от источников насыщающих элементов, оказывающих прямое воздействие на формирование поверхности с заданными свойствами. Целью данного исследования является выявление возможности электролитно-плазменного борирования сталей с использованием борной кислоты в качестве источника бора.

Обработке подвергались цилиндрические образцы из стали 45 диаметром 13 и высотой 15 мм. Насыщение поверхностного слоя осуществлялось в водном растворе борной кислоты (5 %) и хлорида аммония (10 %). Борирование проводилось при различных температурах в течение 5 минут с последующей закалкой в электролите.

Установлено, что в процессе борирования при 800° С на поверхности стали образуется оксидный слой (преимущественно Fe_3O_4 и FeO, а также небольшое количество α-Fe_2O_3), далее модифицированный слой с микротвердость до 1060 HV, содержащий дисперсные бориды Fe_2B и FeB, мартенсит и остаточный аустенит. Концентрация бора в модифицированном слое достигает до 7,3 мас. %.

При увеличении температуры нагрева до 850° С толщина модифицированного слоя увеличивается от 30 до 100 мкм при снижении концентрации бора до 5,7 мас. %, что можно объяснить превалированием окисления над диффузией бора при данной температуре. Толщина оксидного слоя при этом увеличивается от 10 до 45 мкм. Микротвердость модифицированного слоя достигает до 1800 HV.

При дальнейшем повышении температуры обработки до 900° С толщина модифицированного и оксидного слоев не изменяются, концентрация бора увеличивается до 7,3 мас.%, но рентгеноструктурно выявляются Fe_2SiO_3 и микротвердость снижается до 820 HV. Можно предположить, что образующиеся шпинели являются следствием диффузии кремния из стали на поверхность.

Увеличение температуры обработки до 950° С приводит к снижению толщины модифицированного слоя до 40 мкм и микротвердости до 780 HV при снижении концентрации бора до 6,4 мас. %. При этом рентгеноструктурно выявляются остаточный аустенит, как при 800° С, и Fe_2SiO_3, как при 900° С, но в значительно большем количестве. Кроме того, наблюдается отслоение оксидного слоя сразу после закалки. Снижение толщины модифицированного слоя и микротвердости в данном случае может быть связано с превалированием окисления над диффузией бора, которое в меньшей степени проявлялось при 900° С. Развитый оксидный слой может тормозить диффузию бора, как это обнаружено для азота и углерода.

Результаты профилометрического анализа поверхности показали, что после обработки при 800° С шероховатость R_a составила 0,16 мкм против 1,01 мкм для необработанного образца. Снижение шероховатости поверхности связано с анодным растворением неровностей на поверхности. Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к росту R_a до 0,31 мкм для 850° С, до 0,98 мкм для 900° С и до 1,28 мкм для 950° С, что вызвано превалированием окисления над анодным растворением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 855).

ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Тюрин А.Г., Бирюков А.И., Тронов А.П.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
tag@csu.ru

Серьезным недостатком исследований поведения металлов в сернокислых средах является отсутствие комплексного термодинамического подхода к изучению протекающих процессов с участием анионов электролита. В частности, практически отсутствуют диаграммы электрохимического равновесия систем Me – SO_4^{2-} - H_2O, позволяющие учесть влияние серосодержащих анионов на пассивацию металлов, связанную с образованием на их поверхности сульфидных, сульфитных, сульфатных, оксидно-сульфатных и тиосульфатных пленок.

В работе уточнена диаграмма Пурбе системы SO_4^{2-} - H_2O. Выделено 11 областей преобладания различных фазовых составляющих (фаз) системы: сероводородной кислоты H_2S, гидросульфид-ионов HS^-, сульфид-ионов S^{2-}, серы S (ромб.), тетратионат-ионов $S_4O_6^{2-}$, тиосульфат-ионов $S_2O_3^{2-}$, сернистой кислоты H_2SO_3, гидросульфит-ионов HSO_3^-, сульфат-ионов SO_4^{2-}, гидросульфат-ионов HSO_4^- и персульфат-ионов $S_2O_8^{2-}$.

Многие стационарные потенциалы металлов и сплавов в кислых сернокислых средах приходятся на область устойчивости сероводородной кислоты. Поэтому, наряду с водородным электродом необходимо учитывать конкурирующую катодную реакцию:

$$HSO_4^- + 9H^+ + 8e = H_2S_{(адс.)} + 4H_2O; E_{298}^0 = 0{,}289B.$$

В этом случае на поверхности создаются термодинамические условия для образования различных сульфидных фаз в соответствии с фазовыми диаграммами Me – S.

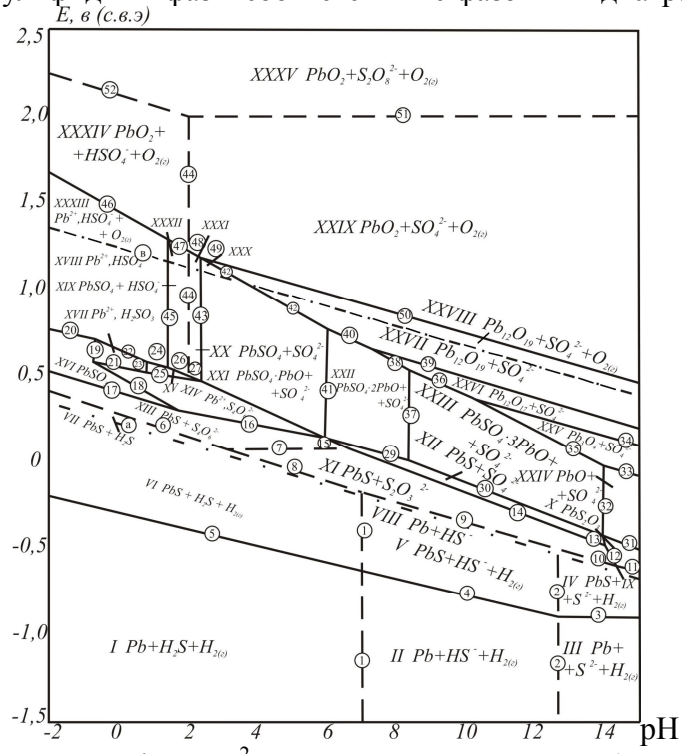


Рис. Диаграмма E – pH системы Pb – SO_4^{2-} – H_2O при 25°C, P=1 бар (воздух) и a_i=1 моль/л.

В работе впервые построены или уточнены диаграммы электрохимического равновесия E – pH систем Pb – SO_4^{2-} – H_2O (рис.), Sn – SO_4^{2-} – H_2O, Zn – SO_4^{2-} – H_2O, Cu – SO_4^{2-} – H_2O, Cr – SO_4^{2-} – H_2O, Ni – SO_4^{2-} – H_2O, Fe – SO_4^{2-} – H_2O. Выявлено участие анионов в пассивационных процессах.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО КАТОДНОГО ЛИТИЙ-ИОННОГО МАТЕРИАЛА Li_4NiTeO_6

Ушаков А.В., Гридина Н.А., Чуриков А.В., Гамаюнова И.М., Махов С.В.
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия
churikovav@inbox.ru

В 2014 г в Южном Федеральном Университете было впервые синтезировано, а затем кристаллографически и физико-химически охарактеризовано новое кристаллическое литий-проводящее соединение: двойной теллурат никеля-лития Li_4NiTeO_6 с уникальными магнитными свойствами [1]. При этом появились основания предполагать, что наряду с другими интересными свойствами, новая твердая кристаллическая фаза будет проявлять свойства обратимой литий-интеркаляционной системы, являясь перспективным электродным материалом, пригодным для использования в литий-ионных аккумуляторных устройствах.

Теоретическая емкость, соответствующая экстракции двух ионов Li^+ из структуры Li_4NiTeO_6, составляет 173 мАч·г$^{-1}$. Реальная зарядная площадка простирается до 120 мАч·г$^{-1}$, что формально соответствует извлечению около 1.4 Li и, вкупе с данными ренгтгенофазового анализа (РФА), подтверждающими двухфазный характер процесса, дает основание записать следующую токоообразующую реакцию с двухэлектроннный редокс-парой Ni^{2+}/Ni^{4+}:

$$Li_4NiTeO_6 \leftrightarrows Li_2NiTeO_6 + 2Li^+ + 2e^-.$$

Зарядное плато характеризуется хорошей стабильностью при потенциале 4.15 – 4.20 В отн. Li/Li^+. Разряд протекает при большей поляризации в интервале потенциалов 4.5 – 3.2 В отн. Li/Li^+ (Рис. 1). Так как восстановленный и окисленный теллураты относится структурно к одному и тому же типу, а их мольные объемы различаются лишь на 3%, продукт эффективно покрывает зону твердофазной электрохимической реакции, предотвращая деградацию и дальнейшее окисление. Последующие НИР должны быть нацелены на оптимизацию процедур синтеза, приготовления электродов и техники тестирования.

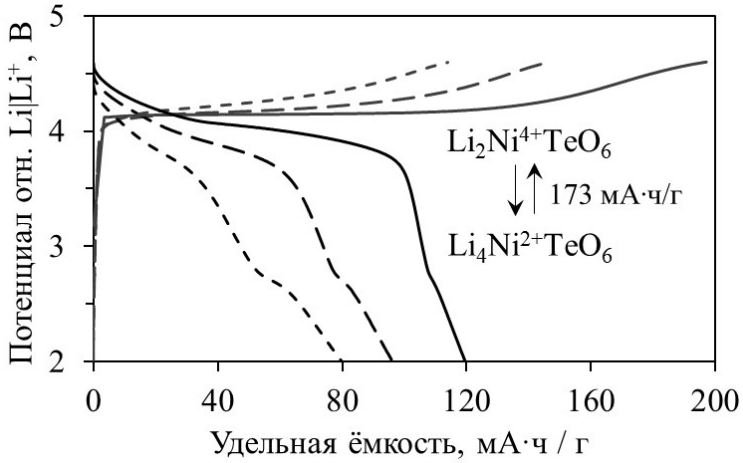


Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые 1 – 3 циклов Li_4NiTeO_6 электрода в 1 М растворе $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбонат + диметоксиэтан (7:3) при скорости заряда и разряда C/17 и температуре 25° C.

Литература:

1. Zvereva E.A., Nalbandyan V.B., Evstigneeva M.A., Koo H.-J., Whangbo M.-H., Ushakov A.V., Gridina N.A., Yalovega G.E., Medvedev B.S., Medvedeva L.I., Churikov A.V., Vasiliev A.N., Büchner B. // J. Solid State Chemistry. 2014. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.12.003.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №13-03-00492).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ЛИТИЯ В СИСТЕМЕ $Li_4Ti_5O_{12}$-$Li_7Ti_5O_{12}$ МЕТОДАМИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ, ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕРЫВИСТОГО ТИТРОВАНИЯ И СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

***Ушаков А.В.*, Чуриков А.В., Иванищев А.В., Решетова Н.В., Акмаев А.С.**
Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия
arsenivushakov@ya.ru

Пентатитанат лития $Li_4Ti_5O_{12}$ со структурой частично инвертированной шпинели претендует на роль безопасного анода в составе крупногабаритного литий-ионного аккумулятора. Внедрение лития в данный материал происходит при потенциале 1.55 В vs. $Li|Li^+$ по двухфазному механизму с образованием $Li_7Ti_5O_{12}$ со структурой каменной соли. Представляет интерес определение коэффициентов диффузии ионов лития в системе $Li_4Ti_5O_{12}$-$Li_7Ti_5O_{12}$, составляющей электрод разной степени заряженности.

В данной работе рассматриваются подходы к определению коэффициента диффузии лития в данной системе, основанные на методах циклической вольтамперометрии, потенциостатического прерывистого титрования и спектроскопии электрохимического импеданса [1, 2]. На рис. 1 представлены результаты определения коэффициента диффузии ионов лития методом циклической вольтамперометрии по модели Рэндлса-Шевчика в интервале температур от –5° С до +40° С. На рис. 2 показаны фрагменты спектров импеданса электрода $Li_4Ti_5O_{12}$-$Li_7Ti_5O_{12}$, зарегистрированные при нескольких равновесных потенциалах.

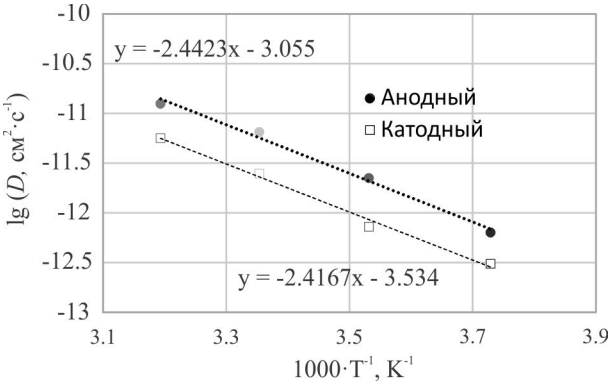


Рис. 1 Зависимость коэффициента диффузии ионов лития в системе $Li_4Ti_5O_{12}$ - $Li_7Ti_5O_{12}$ от температуры, определённая методом циклической вольтамперометрии.

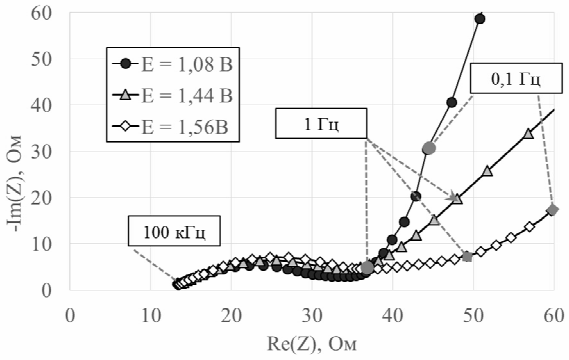


Рис. 2 Фрагменты спектров импеданса электрода $Li_4Ti_5O_{12}$-$Li_7Ti_5O_{12}$ в диапазоне частот от 100 кГц до 0.1 Гц при температуре 30°С.

Литература:

1. Churikov A.V., Ivanishchev A.V., Ushakov A.V., Romanova V.O. // J. Solid State Electrochemistry. 2014. V.18. №5. P.1425.
2. Ivanishchev A.V., Churikov A.V., Ushakov A.V. // Electrochim. Acta. 2014. V.122. P. 187.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №15-13-10006) и РФФИ (проект №13-03-00492).

СОПОСТАВЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АМОРФНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ И АЛЬТЕРНАТИВНЫМИ МЕТОДАМИ

***Фишгойт Л.А.*[1], *Князев А.В.*[1], *Глатцель П.*[2], *Lafuerza S.*[2], *Сафонова О.В.*[3], *Сафонов В.А.*[1]**
[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
[2]ESRF 6 Rue Jules Horowitz, Grenoble, France
[3]Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen PSI, Switzerland
fishgoit@rambler.ru

Аморфные электрохимические покрытия из хрома и сплавов на основе металлов группы железа представляют большой интерес с научной и практической точек зрения. Это связано с наличием у них ряда важных электрофизических свойств. Кроме того, для некоторых характерна высокая твердость и, соответственно, высокая износостойкость защищаемых ими деталей. Следует отметить также повышенную коррозионную стойкость отдельных покрытий, в том числе, по отношению к локальным видам коррозии, особые декоративные характеристики. Существенной особенностью таких покрытий является присутствие в их составе металлоидов.

Цель настоящей работы состояла в сопоставлении структурных особенностей и химического состояния металлоидов в электрохимических покрытиях с аналогичными характеристиками покрытий близкого состава, приготовленных альтернативными физическими методами. Существенное место в проведенных исследованиях было отведено сопоставлению указанных выше характеристик у исходных образцов и тех же образцов после отжига в вакууме (или инертной атмосфере).

Образцы для исследования (аморфные хромовые покрытия и покрытия на основе металлов триады железа) были синтезированы электрохимическим осаждением из соответствующих растворов с добавками щавелевой кислоты, гипофосфит-ионов и др. и альтернативными физическими методами: магнетронным напылением и спиннингованием. Особенности химического состава и структуры получаемых покрытий были проанализированы с использованием результатов методов XRD и EDX. Принципиально важные данные о химическом состоянии металлоидов в аморфных (нанокристаллических) покрытиях были получены методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS, вариант “valence -to-core”) в Европейском центре синхротронных исследований (г. Гренобль, Франция). Анализ спектров Kβ сателлитных линий металлов (Cr, Fe, Ni и Co) позволил сделать вывод о том, что, как в исходных (аморфных), так и в отожженных (кристаллических) образцах покрытий (независимо от способа их получения) металлоиды присутствуют в виде соответствующих соединений металл-металлоид (фосфидов, карбидов и т.д.).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-03-05927-а) и ESRF (эксперимент № CH-4188).

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭКСТРАКЦИИ ВОДОРОДА С РЕЖИМАМИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ХРОМА

Шалимов Д.Л.[1], Макаров П.Н.[2], Шалимов Ю.Н.[2,3], Шитов В.В.[4]
[1]АО «НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
[2]ОАО НПП «Луч», Воронеж, Россия
[3]Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия, shalimov_yn@mail.ru
[4]Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Необходимым условием безопасной работы аккумулятора топлива является абсолютное отсутствие свободного течения газа при комнатных температурах. Поэтому зависимость объёма растворённого водорода от условий его получения является важной характеристикой.

Наиболее перспективным методом для изучения этих свойств металлов мы считаем метод внутреннего трения, который позволяет не только определить количество растворённого в образце водорода, но и оценить энергию связи Me-H.

На рис. 1 приведены зависимости внутреннего трения Q^{-1} от температуры для хромовых образцов, полученных из разных электролитов хромирования.

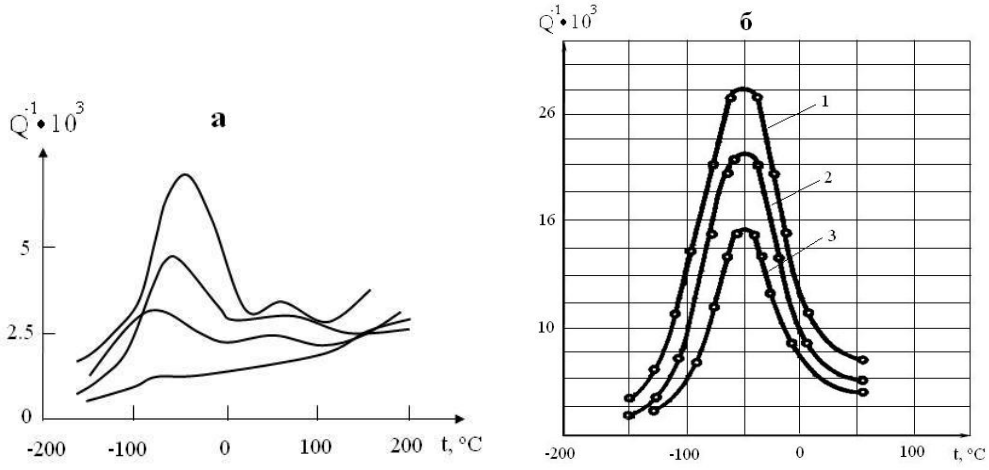


Рис. 1. а) Температурная зависимость внутреннего трения электролитического хрома, подвергнутого наводороживанию в 1 н H_2SO_4 при $i_к$=1 А/дм^2 в течение различного времени (τ): 1 – не наводороженный образец; 2 – τ=8 минут; 3 – τ=14 минут; 4 – τ=20 минут; б) Температурная зависимость внутреннего трения электролитического хрома, полученного из сернокислого электролита при непрерывном режиме (3) и импульсном (1, 2): 1 – $i_к$=35 А/дм^2, время импульса 15 сек, время паузы 10 сек; 2 - $i_к$=35 А/дм^2, время импульса 15 сек, время паузы 5сек; 3 - $i_к$=35 А/дм^2.

Анализ показывает, что большее поглощение по водороду соответствует покрытиям сернокислых электролитов.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК И ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ДИССОЦИАЦИЮ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В БИПОЛЯРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

***Шельдешов Н.В.*, *Заболоцкий В.И.*, *Лебедев К.А.*,**
Алпатова Н.В.*, *Ковалев Н.В.*, *Акимова А.В.
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
sheld_nv@mail.ru

Биполярные ионообменные мембраны находят все более разнообразные применения в процессах получения кислот, оснований, переработки технологических растворов, удаления вредных веществ из смесей и рекуперации ценных компонентов. Для выбора типа биполярной мембраны пригодной для применения в технологическом процессе, расчета его основных характеристик и проектирования электродиализных аппаратов с биполярными мембранами необходима информация о закономерностях диссоциации молекул воды в присутствии каталитических добавок, ускоряющих диссоциацию в области пространственного заряда таких мембран и влиянии на неё природы органических растворителей, содержащихся в растворе около мембраны.

Для корректного описания строения области пространственного заряда на границе катионообменник – анионообменник разработана математическая модель, в основу которой положены уравнения Нернста – Планка – Пуассона, учитывающая реакции переноса протонов от ионогенных групп и каталитических добавок на молекулы воды. Показано, что строение реакционного слоя в биполярной мембране, как в отсутствие электрического тока, так и при протекании его через мембрану отличается от строения, предсказываемого моделью истощённого слоя Шоттки. Модель позволяет рассчитывать константы лимитирующих стадий по экспериментальным данным, полученным при исследовании биполярных мембран, а также учитывает изменение диэлектрической проницаемости водного раствора при добавлении в него органического растворителя.

Показано, что высокая каталитическая активность гидроксидов тяжелых металлов в реакции диссоциации молекул воды, введённых в биполярную область мембран в результате последовательной обработки катионообменного слоя раствором металла и раствором щелочи, объясняется образованием в нём гидроксидов металлов в аморфной форме. Внесение в биполярную область мембраны сухих порошков гидроксидов металлов в меньшей степени изменяет характеристики исходной биполярной мембраны, не содержащей каталитических добавок. Обнаружено, что изменение констант диссоциации молекул воды в биполярной мембране в присутствии одноатомных спиртов (пропанол-2) и апротонных растворителей (диоксан, диметилсульфоксид) вызвано нарушением системы водородных связей в таких водно-органических растворах и подавлением эстафетного переноса протонов. Введение трёх- и двухатомных спиртов (глицерин, этиленгликоль) существенно не изменяет константы диссоциации молекул воды в биполярной мембране, что связано с сохранением системы водородных связей за счёт участия в переносе протонов гидроксильных групп многоатомных спиртов.

Работа выполнена при поддержке, гранта РФФИ № 14-08-00897 и гранта РФФИ и Администрации Краснодарского края № 13-08-96529 р_юг_а.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ОЛОВО-НИКЕЛЬ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Козлов Д.Д.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
ruslanfelix@yandex.ru

Исследованы процессы электролитического осаждения олова, никеля и их сплавов из сульфатно-оксалатных и фторид-хлоридного электролитов. Разработаны составы комплексных электролитов для нанесения гальванических сплавов олово-никель и режимы электроосаждения для получения постоянного химического состава покрытий.

Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата IPC-Pro при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Рассеивающую способность электролитов определяли с использованием щелевой ячейки. Внутренние напряжения покрытий оценивали методом гибкого катода. Суммарный коррозионный ток исследуемых двухэлектродных систем определяли по методу Розенфельда. Микрорельеф поверхности исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Solver 47 Pro. Атомно-абсорбционным методом установлен химический состав сплавов олово-никель. При осаждении из оксалатно-сульфатных электролитов содержание никеля составило 23%, а из фторид-хлоридного 30%.

Оксалатно-сульфатные электролиты для получения сплавов олово-никель характеризуются высокой поляризуемостью в рабочем интервале плотностей тока, которая наряду с высокой поляризацией, способствует образованию мелкокристаллических осадков сплава олово-никель. Максимальный наклон поляризационных кривых, полученных в оксалатных электролитах соответствует интервалу катодной плотности тока 0.12-1.0 А/дм^2. Исследование рассеивающей способности показало, что у фторид-хлоридного электролита она достаточно низкая и составляет 9.9%, тогда как для оксалатных электролитов осаждения сплавов олово-никель эта величина возрастает почти в четыре раза и достигает 37.2%. Кроме того, при использовании фторид-хлоридного электролита наблюдалось растрескивание покрытия в процессе электролиза с увеличением его толщины, свидетельствующее о высоких внутренних напряжениях.

С ростом толщины покрытия внутренние напряжения в осадках, полученных из оксалатно-сульфатных электролитов, увеличиваются незначительно по сравнению с покрытиями, осажденными из фторид-хлоридного электролита.

Измеренные в 3% растворе NaCl потенциалы стального электрода, покрытого сплавом олово-никель толщиной 5, 10, 15 мкм, имеют значения соответственно -277 мВ, -314 мВ, -355 мВ, а потенциал стали 0,8кп -440 мВ относительно стандартного водородного электрода. При толщине 15 мкм и указанном потенциале плотность тока коррозии системы сталь - покрытие олово-никель из оксалатного электролита составляет 2.3 мкА/см^2, а для покрытия из фторид-хлоридного электролита 7.5 мкА/см^2. Поэтому защитная способность олово-никелевых покрытий, полученных из оксалатно-сульфатных электролитов в 3 раза выше аналогичных покрытий из фторид-хлоридного электролита.

Повышение поляризации при электроосаждении сплавов из оксалатных электролитов обеспечивает увеличение микротвердости и коррозионной устойчивости покрытий.

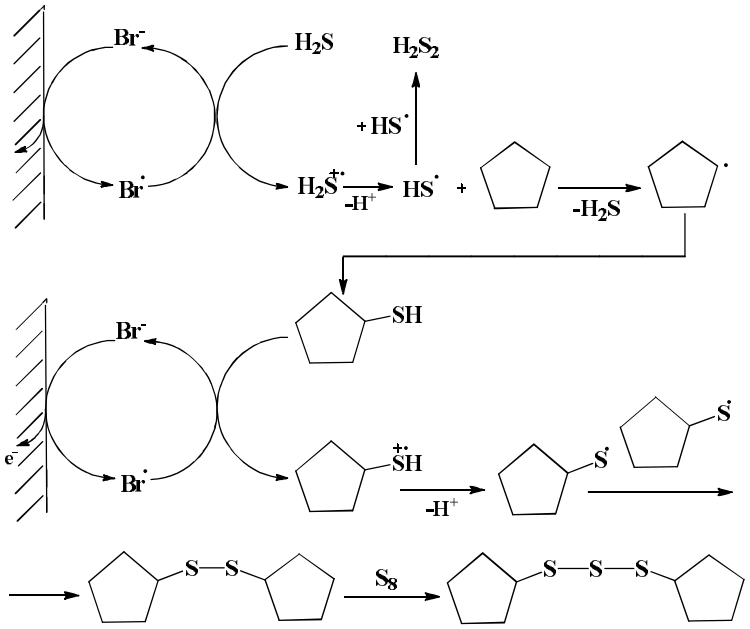
Работа выполнена в рамках НИИ ТиК ИГХТУ при финансовой поддержке Минобрнауки России.

УЧАСТИЕ РЕДОКС-МЕДИАТОРА $Br^-/Br^\cdot$ В РЕАКЦИЯХ СЕРОВОДОРОДА С ЦИКЛОАЛКАНАМИ C_5-C_7

Шинкарь Е.В., Седики Д.Б., Швецова А.В., Абдулаева В.Ф., Берберова Н.Т.
Астраханский государственный технический университет, Астрахань
berberova@astu.org

В настоящее время современные разработки в области органической электрохимии, связанные с непрямым окислением соединений, в большей степени базируются на изучении неорганических медиаторных систем. Такие системы достаточно хорошо исследованы, однако данные по их применению в реакциях с участием H_2S практически отсутствуют. К ним относится редокс-пара $Br^-/Br^\cdot$, генерируемая электрохимическим способом из бромида тетрабутиламмония. Ранее нами данный редокс-медиатор был рассмотрен для активации инертного H_2S (1,70В) в реакциях с ароматическими и гетероциклическими соединениями.

В работе предложен непрямой способ активации H_2S при взаимодействии с незамещенными и алкилзамещенными циклоалканами C_5-C_7 в присутствии редокс-медиатора $Br^-/Br^\cdot$. Изученные реакции проводили в течение 1,5ч в CH_2Cl_2 при комнатной температуре. Снижение анодного перенапряжения в ходе электросинтеза составило ≈0,8В по сравнению с прямым способом активации H_2S на платиновом аноде. На первой стадии превращений протекает электрохимическое окисление редокс-медиатора, что позволяет генерировать тиильный радикал и провести тиолирование циклоалканов путем ряда последовательно-параллельных стадий:



Основные продукты реакции: циклические тиолы, дисульфиды и трисульфаны, выход и соотношение которых варьируется в зависимости от природы субстрата и продолжительности электросинтеза. В реакции H_2S с циклопентаном суммарный выход серосодержащих соединений составил 12,7%; с циклогексаном – 22,8%; с циклогептаном – 51,5% с метилциклогексаном – 25,3%; с этилциклогексаном – 23,8%. Побочным продуктом реакций является сера (22,2-42,0%), которая участвует в образовании трисульфанов. Замена химических окислителей H_2S на электрический ток благоприятствует значительному повышению экологичности процесса

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 14-13-00967).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С ВКЛЮЧЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Щитовская Е.В., Колзунова Л.Г.
Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток. Россия,
kolzunova@ich.dvo.ru
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток. Россия,
evlad59@mail.ru

Изучены условия и динамика формирования полимерных пленок на основе сополимеров (АА+МБАА+Ф+хитозан) с включением наночастиц золота. Формирование композита осуществляли на титановом катоде в потенциостатическом режиме электролиза. Электросинтезированные пленки имеют сиреневую окраску, что подтверждает включение частиц золота в полимер. Присутствие золота в композите подтверждают и РФА спектры. Наличие серии полос, соответствующих золоту, свидетельствует о включении кристаллов золота в непроводящую полимерную матрицу при формировании полимера. Дополнительного восстановления комплексных соединений золота химическим способом не требуется.

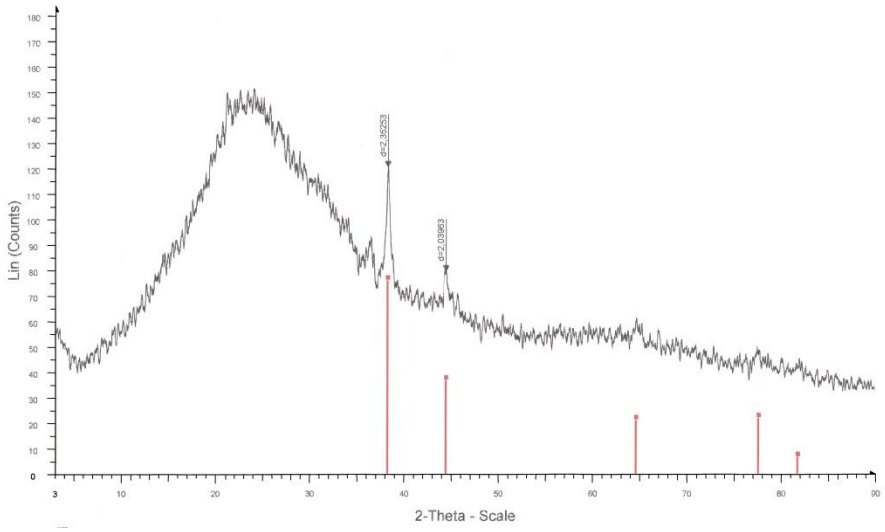


Рис. 1. Рентгенограмма композита сополимер/Au.

Исследования показали, что включение частиц золота в полимер происходит даже при минимальной концентрации золотохлористоводородной кислоты в электролите.

Установлено, что скорость формирования и свойства композита зависят от соотношения концентраций хитозана и золотохлористоводородной кислоты. Установлено, что при постоянном содержании хитозана в базовом электролите, повышение содержания золотохлористоводородной кислоты от 2 до 4 и 6 ммоль/л приводит к увеличению тока пика в начальный момент времени формирования полимерной пленки. Затем, в процессе формирования пленки происходит снижение плотности тока, которая через 140 секунд достигает значения – 8 мА/см^2 при любой концентрации золотохлористоводородной кислоты. Однако значение конечного тока к окончанию процесса формирования полимера (240 с) практически не зависит от увеличения содержания золотохлористоводородной кислоты в электролите.

СИНТЕЗ, ОХАРАКТЕРИЗОВЫВАНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КУБИЧЕСКИХ Pt НАНОЧАСТИЦ

***Эренбург М.Р.*[1], *Молодкина Е.Б.*[1], *Ботрякова И.Г.*[1], *Руднев А.В.*[1], *Солла-Гульон Х.*[2], *Данилов А.И.*[1]**

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
Институт электрохимии, Университет Аликанте, Аликанте, Испания
masha-77@yandex.ru

Свойства Pt наночастиц (НЧ) с контролируемой формой заметно зависят от структуры их поверхности, сформированной либо на стадии синтеза НЧ путем выбора соответствующих стабилизаторов поверхности, либо путем модифицирования поверхности, например, различными металлами. Один из основных минусов при синтезе НЧ с применением стабилизаторов – это проблема конечной очистки поверхности НЧ. Поскольку обычная обработка окислителями или отжигом в пламени неприемлема, был изучен ряд кубических НЧ, промытых после синтеза различными растворителями. Также была разработана особая процедура очистки поверхности НЧ *in situ* при помощи циклирования в широкой области потенциалов (**I**), обработки H_2 при катодных потенциалах (**II**) и окислительной десорбции (**III**) согласно [1]. Методы **I** и **II** привели к развитию на циклических вольтамперограммах (ЦВА) НЧ пиков, отвечавших террасам и ступеням (100). Обработка H_2 также позволяла качественно очистить НЧ, в особенности в случае, когда во время синтеза не использовали промывку спиртами, методы **I** и **III** оказывались неэффективными. Очистка поверхности давала хорошие результаты как в H_2SO_4, так и в $HClO_4$, хотя пики в $HClO_4$ были хуже выражены, чем в H_2SO_4. Форму НЧ охарактеризовывали при помощи ЦВА и ПЭМ. Соотношение поверхностных доменов (111) и (100) на НЧ также оценивали при помощи модификации поверхности Bi и Ge [1]. Доли доменов Pt(111) и Pt(100) определяли по соответствующим ЦВА. Адсорбция Bi на террасах и ступенях Pt(100) на НЧ приводила к необратимому исчезновению пиков террас и ступеней Pt(100) с ЦВА Pt НЧ/Bi_{ads}.

Охарактеризованные таким образом НЧ модифицировали различными металлами (Cu, Bi) и использовали для исследования процесса электрокаталитического восстановления нитрата. Как и ожидалось, Cu заметно ускоряет этот процесс, тогда как адсорбция Bi несколько подавляет восстановление, что может быть связано либо с окислением поверхностных доменов (100) вследствие облегчения адсорбции кислорода на Pt/Bi_{ads}, либо с тем, что по нашим данным Bi эффективно блокирует домены (100) на поверхности.

Кроме того, было изучено влияние адсорбции сульфат-ионов на поверхности НЧ в растворах $HClO_4$. Добавление сульфат-ионов приводило к более быстрой десорбции Cu UPD и более быстрому электровосстановлению NO на поверхности Pt НЧ, что было, видимо, связано с конкуренцией между частицами, десорбирующимися в раствор и сульфат-анионами. Также показано, что лимитирующее поверхностное заполнение как NO, так и Cu UPD не зависит от наличия в растворе сульфат-анионов и близко к 0.5.

Литература

1. Arán-Ais R.M., Vidal-Iglesias F.J., Solla-Gullón J., Herrero E., Feliu J.M. // Electroanalysis. 2015. V. 27. P. 945.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ, проект № 14-03-00530.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ELECTROPLATING AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF AMORPHOUS Fe-Mo(W) AND Fe-Mo-W COATINGS

Karakurkchi A.V., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu., Zyubanova S.I.
National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", Kharkov, Ukraine
anyutikukr@gmail.com

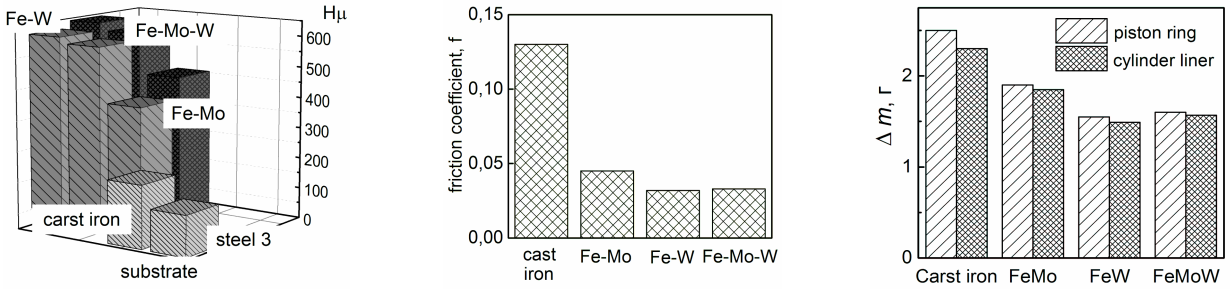
The aim of this work is to study the influence both of the electrolyte composition and electrolysis conditions on the quality, composition, morphology, corrosion behavior, mechanical, tribological properties and of galvanic alloys Fe-Mo(W) and Fe-Mo-W.

Coatings of Fe-Mo(W) and Fe-Mo-W were formed on steel and the cast iron substrates at a temperature of 20 – 25°C from a complex citrate bath of composition: iron (III) sulfate, sodium molybdate or/and sodium tungstenate, sodium citrate and boric acid; the pH value was adjusted within the range 3–4 by addition of sulfuric acid or sodium hydroxide. The coatings were formed in two modes: galvanostatic with the current density i 3–6 A·dm^{-2} and pulsed with unipolar pulse current of amplitude i of 3.5–9.0 A·dm^{-2} at a pulse duration t_{on} = 5–10 ms and pause time t_{off} = 10–20 ms.

On the basis of kinetic regularities the mechanism of Fe-Mo(W), Fe-Mo-W alloys' formation was established as co-precipitation of iron with molybdenum and tungsten in the range pH 3,0–4,0 happening on two routes, one – alloying metals reduction from heteronuclear complexes $[FeHCitMoO_4]^-$ is accompanied by chemical reaction of ligand releasing, and the second – reduction of iron (III) from the adsorbed complexes $[FeHCit]^+$ and in part – from $FeOH^{2+}$ accompanied by the chemical stage of ligand release.

Our study demonstrated that uniform bright and shiny coatings by double Fe-Mo(W) and ternary Fe-Mo-W alloys can be produced both in a dc and a pulsed mode with current efficiency of 65.0–87.0%. Application of unipolar pulsed current allows receiving a relatively high current efficiency and uniform coating with less nonmetallic impurities and an increased content of Mo and W in the alloy (Fig. 1).

Irrespective of the deposition mode electroplating alloys have an amorphous structure and the grains of coatings obtained in the pulsed mode consist of agglomerates with a diameter of 0.2-0.4 microns. The amorphous structure of alloys and significant content of alloying elements (Mo and W) predetermine improved physical and mechanical properties of coatings as well as high corrosion resistance. The corrosion rate of such coatings in all corrosive environments is lower and microhardness is three–four times higher that of the substrate (cast iron, mild steel) (Fig. 1).



a *b* *c*

Fig. 1 – The microhardness (*a*), friction coefficient (*b*) and wear resistance (*c*) for Fe alloys with Mo and W.

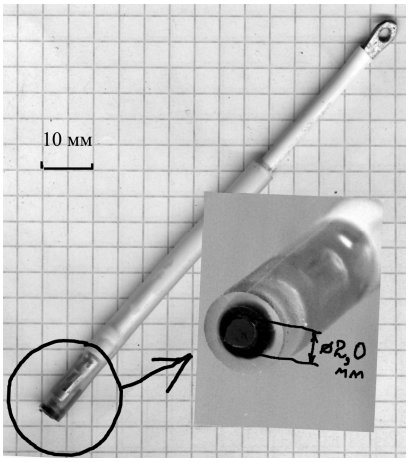
Taking into account the high level of anticorrosive, mechanical and tribological properties of galvanic coatings Fe-Mo(W) and Fe-Mo-W we can recommend them as protective coatings for cast iron and mild steel and considered as promising for technology in hardening and repair when restoring worn parts.

АЛМАЗНЫЕ ОВП ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД

***Абатуров М.А.*, *Алексенко А.Е.*[1], *Евсеев А.К.*[2]**
[1]Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[2]Научно-исследовательский институт скорой помощи им. Н.В. Склифосовского Департамента здравоохранения города Москвы, Москва, Россия
abatur@yandex.ru

Алмазные материалы характеризуются исключительными свойствами во многих отношениях. В электрохимии этот материал нашел применение в качестве различных электродов [1]. Способы изготовления таких электродов, их свойства еще не достаточно полно изучены, что ограничивает возможности их широкого применения за пределами лабораторных исследований. Нами была разработана методика изготовления алмазного электрода для измерения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и рассмотрены возможности его применения в биологических средах.

В качестве заготовки использовалась болванка из молибденового или кремниевого стерженька, служащей подложкой для последующего нанесения алмазной пленки. Алмазная пленка наносилась в лаборатории методом газофазного химического осаждения с одновременным допированием бором. В результате была получена заготовка диаметром около 2 мм, длиною около 7 мм с плоской поверхностью торца, покрытой алмазной токопроводящей пленкой толщиной порядка 40мкм. Для механической фиксации заготовки и для токоподвода использовался стандартный упругий обжимной контакт соответствующего диаметра с впаяным отрезком медной проволоки, выполняющей несущую функцию. Вся конструкция надежно заделывалась в специальную химически инертную изолирующую термоусадочную трубку фирмы DSG-CANUSA (поставщик в России ООО «Термомарк»). Рабочая поверхность электрода с алмазной пленкой при этом оставалась открытой. Противоположный конец конструкции также оставался открытым для подсоединения измерителя ОВП (см. рис.). Габариты такой конструкция соответствует обычным платиновым ОВП электродам, что делает их взаимозаменяемыми.



Изготовленный алмазный электрод применялся для измерения ОВП в такой биологической среде, как сыворотка крови больного пациента по известной методике [2]. После предварительной катодно-анодной обработки электрод показал достаточно надежные и воспроизводимые результаты. Исследование метрологических свойств такого электрода, его чувствительности, способ калибровки и применимость в различных средах может быть предметом дальнейшего изучения.

Литература:

1. Плесков Ю.В. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 5. С. 416.
2. Хубутия М.Ш., Евсеев А.К. и др. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 5. С.569.

КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НАНОЧАСТИЦ АНОДА

***Абатуров М.А.*[1], *Касаткин В.Э.*[1], *Тытик Д.Л.*[1], *Ревина А.А.*[1], *Бусев С.А.*[1], *Высоцкий В.В.*[1], *Кузьмин В.И.*[2], *Гадзаов А.Ф.*[2], *Цетлин В.В.*[3]**

[1]Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

[2]Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники, Москва, Россия

[3]Институт медико-биологических проблем РАН, Москва, Россия

abatur@yandex.ru

Исследован процесс формирования дисперсной фазы в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве электродов использовались различные металлы (Pt, Pd, Al, Ni, Mg, Cu). Ячейка заполнялась исходно деионизированной водой (ρ ≈ 17 Мом·см). Между электродами с помощью потенциостата поддерживалось некое напряжение U. При этом через ячейку протекал незначительный ток. В таком режиме ячейка непрерывно поддерживалась в течении длительного времени на протяжении несколько суток.

Исследования выполнялись с помощью различных методов. Метод спектрофотометрии и динамического рассеяния света показал, что в водной среде образуются наночастицы из материала анода. При этом велось непрерывное отслеживание величины тока и была выявлена его нестабильность, в которой наблюдаются суточные ритмы (рис.1).

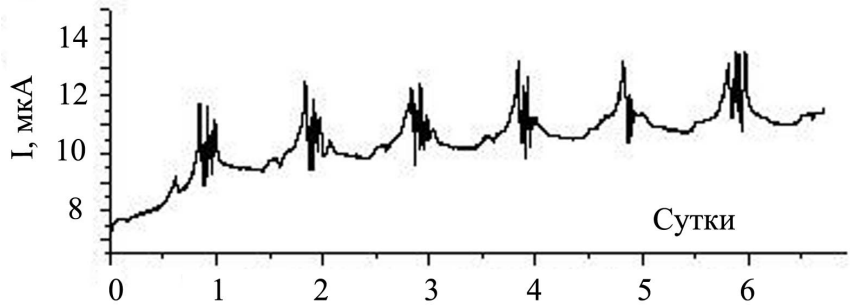


Рис.1. Типичная временная зависимость тока. Анод-Pd, катод - Cu. Площадь каждого из электродов равна 4,0см^2., U=1600 mV.

С помощью метода почти-периодического анализа были определены периодические компоненты кинетики тока и их корреляции с изменением физико-химических параметров окружающей среды (температура, давление, состав атмосферы). Показано, что динамика изменений тока согласуется с динамикой образования наночастиц.

Регистрация спектров оптического поглощения показала наличие полос плазмонных резонансов, отвечающих наночастицам соответствующих металлов. Метод рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа и электронной спектроскопии для химического анализа выявил на катоде наличие соответствующих наночастиц, предположительно, переносимых в результате катафореза.

ИОННЫЙ ОБМЕН В СИНТЕЗЕ ПОРОШКОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ И ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Аксенова С.В., Владимирова С.В., Куншина Г.Б., Иваненко В.И.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
kunshina@chemy.kolasc.net.ru

Для создания эффективных электродных материалов литий-ионных аккумуляторов в качестве компонентов используют порошки сложных оксидов или двойных фосфатов переходных металлов. Такие порошки должны быть монофазными, обладать строго заданным стехиометрическим составом с высокой степенью его гомогенизации, иметь высокую степень дисперсности частиц. Однако используемые на практике методы синтеза не в полной мере обеспечивают весь комплекс указанных характеристик.

Целью настоящей работы явилось изучение возможности использования процессов ионного обмена при формировании в водных средах прекурсоров, обеспечивающих заданный химический состав целевых продуктов, и условий их кристаллизации при синтезе порошков состава $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiCoPO_4$ и $LiNiPO_4$.

При синтезе порошков $Li_4Ti_5O_{12}$, являющихся компонентом анодных материалов, изучен процесс замещения катионов аммония на катионы лития в гидратированном титанате аммония. Установлено, что использование гидратированного титаната аммония предотвращает процессы оляции и оксоляции в водной среде, обеспечивает управляемый процесс ионного обмена. Определены условия образования прекурсора с мольным отношением Li:Ti, равным 0.8. Дегидратация такого прекурсора приводит к образованию наноразмерных монофазных порошков состава $Li_4Ti_5O_{12}$ со структурой шпинели.

При разработке синтеза порошков двойных фосфатов состава $LiCoPO_4$ и $LiNiPO_4$ для катодных материалов изучены условия формирования аквагидрофосфатных комплексов кобальта(II) и никеля(II). Показано, что поляризация внутрисферного ацидолиганда в поле центрального атома переходного металла приводит к увеличению подвижности протона бидентатного гидрофосфат-иона и способности его к замещению на катион щелочного металла. Определены условия образования гидратированных прекурсоров с мольным отношением Li:Co(Ni):P=1:1:1, обеспечивающих при кристаллизации образование монофазных порошков стехиометрического состава.

Установлена возможность управления дисперсностью порошков в интервале средних размеров частиц от 30 нм до 1-2 мкм. Показано, что размер частиц образующихся кристаллических порошков уменьшается с увеличением температуры гидрохимической обработки и концентрации катионов щелочного металла в жидкой фазе. Повышение температуры и времени термообработки приводит к укрупнению частиц порошков.

Разработанные подходы к синтезу в водной среде порошков на основе титаната лития, двойных фосфатов состава $LiCoPO_4$ и $LiNiPO_4$ обеспечивают высокую однородность химического и фазового состава, а также однородность морфологического строения синтезируемых продуктов, узкий гранулометрический класс крупности частиц и понижение (более, чем на 300°) температуры кристаллизации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента России Ведущие научные школы (НШ 487.2014.3).

УДАЛЕНИЕ ТОКСИЧНОГО ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД

Амирханова Н.А.[1], Квятковская А.С.[1], Исламова Р.С.[1], Смирнова Е.А.[2]
[1]Уфимский авиационный технический университет, Уфа, Россия
[2]Уфимское моторостроительное производственное объединение, Уфа, Россия
kvyatkovskat@mail.ru

Для снижения количества токсичного бихромат иона в электролитах, отработавших свой срок и промывных водах, возможно восстановление бихромат-иона в кислой среде в присутствии восстановителей. Перспективно использование в качестве восстановителя двухвалентное железо, которое можно получить путем электролиза железных электродов.
Целью исследования было установление режима обработки для существенного снижения ионов шестивалентного хрома. В качестве электролитов для исследования использовались электролиты, содержащие различные концентрации бихромата калия от 0,1 г/л до 20 г/л в присутствии 50 г/л NaCl и 2,5 мл/л H_2SO_4. Варьировалась плотность тока на аноде, а также время электролиза. Измерялась концентрация бихромата и время для полного восстановления бихромат-иона ионами железа за время электролиза. Кроме того, фиксировалось количество шлама, который образуется в процессе восстановления бихромата ионами железа.

Для растворения шлама на 200 мл электролита, содержащем примерно 2,5 г шлама добавляли 2-3 капли концентрированной серной кислоты до полного растворения шлама. В электролитах, где концентрация бихромата изменяется от 5 г/л до 20 г/л за 40-50 мин, концентрация бихромата понижается в меньшей степени. При этом шлам образуется после 30 мин электролиза.

Рассмотрим влияние плотности тока на процесс восстановления бихромата ионами двухвалентного железа. При использовании электролитов, где концентрация возрастает от 0,1 до 5 г/л выявлено, что от 2,5 мин до 10 мин бихромат восстанавливается полностью.

На рисунке 1 показано, что полное восстановление бихромата при увеличении исходной концентрации возрастает от 5 минут при исходной концентрации 0,1 г/л и до 55 минут при 2,5 г/л. При i=4 А/см^2 выявлено, что в электролитах от 0,1 до 5 г/л время электролиза до полного восстановления возрастает от 2,5 до 40 минут. Естественно, в процессе электролиза уменьшается масса анода.

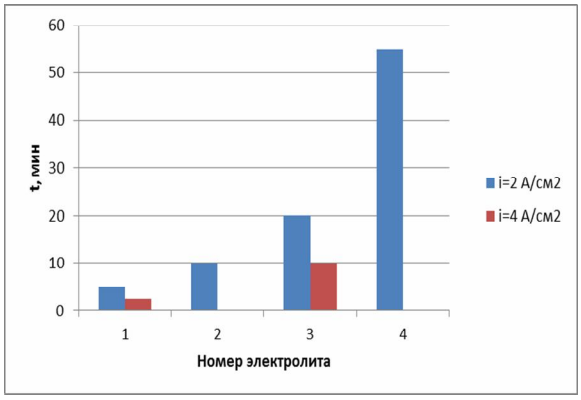


Рисунок 1. Время, необходимое для полной очистки от Cr+6 в различных электролитах и при разных плотностях тока электролиза.

Наиболее эффективно использование электролиза при i = 4 А/см^2. При этом за 2,5-10 минут концентрация бихромата снижается до 0,001 г/л. При концентрации 5 г/л данный процесс также эффективен, но при этом необходимо увеличить время до 40 минут. В дальнейшем необходимо исследовать повышение плотности тока для уменьшения времени поляризации. Для удаления шестивалентного хрома из промывных вод данный процесс электролитического восстановления ионов хрома ионами железа вполне приемлем. Для удаления шестивалентного хрома из более концентрированных растворов 10-20 г/л требуется увеличение плотности тока до 8 А/см^2. Замечено, что при небольшом введении серной кислоты после электролиза шлам полностью растворяется.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

Артемкина Ю.М.*, *Загоскин Ю.Д.*, *Кузнецов Н.М.*, *Щербаков В.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
yulyart@muctr.ru

Максимум на концентрационной зависимости удельной ЭП является характерным свойством системы электролит-вода [1, 2]. На рис. 1 приведены построенные по данным [1] зависимости удельной ЭП к водных растворов HBr, H_2SO_4 и HNO_3 от концентрации *c*.

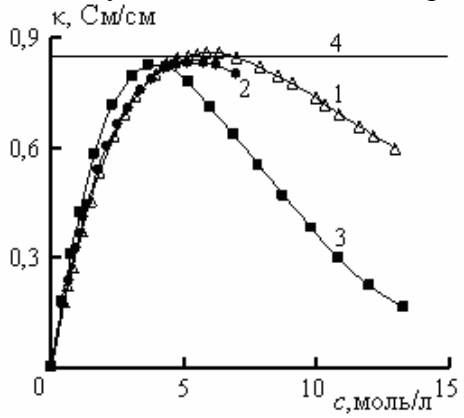


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП водных растворов: 1 – HNO_3 , 2 – HBr, 3 – H_2SO_4, от концентрации; 4 – κ_∞ воды; t=25 °C.

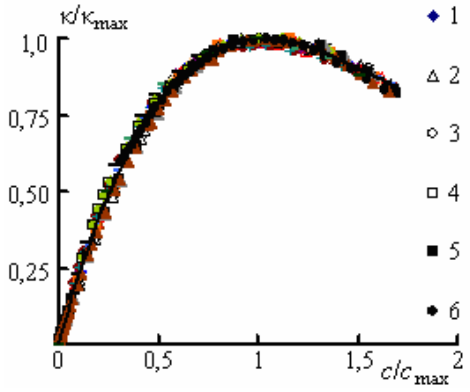


Рис. 2. Зависимость κ/κ_{max} от c/c_{max} для водных растворов HNO_3 (1), H_2SO_4 (2), HCl (3), HBr (4), $HClO_4$ (5), HBF_4 (6) [1, 2].

Абсолютные величины максимальной ЭП водных растворов сильных неорганических кислот близки и практически не зависят от их природы. При температуре 25 °C, например, максимальная удельная ЭП κ_∞ водных растворов HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4 равна 0.84 ± 0.02 См/см [1,2]. Эта величина совпадает со значением предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП воды κ_∞ [3].

Для обобщения ЭП водных растворов неорганических кислот были рассчитаны значения приведенной ЭП (κ/κ_{max}) и приведенной концентрации (c/c_{max}). На рис. 3 представлена зависимость $\kappa/\kappa_{max} - c/c_{max}$ для водных растворов некоторых неорганических кислот. На единую кривую в координатах $\kappa/\kappa_{max} - c/c_{max}$ укладываются более 600 значений приведенной ЭП. Получено аналитическое уравнение, позволяющее на основе максимальной ЭП раствора и отвечающей ей концентрации рассчитывать ЭП растворов кислот в широком интервале концентраций и температур.

Литература:

1. Lobo V.M.M., Quaresma J.L. Handbook of electrolyte solutions. Amsterdam. Elsevier. 1989.
2. Добош Д. Электрохимические константы. -М.: Мир. 1980. -365 с.,
3. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1058.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194) и при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 10.2093.2014/К.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ Ag-As(Sb)-S МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ Ag_4RbI_5

Бабанлы Н.Б.[1], Машадиева Л.Ф.[2], Мансимова Ш.Г.[3], Гасанова З.Т.[3], Юсибов Ю.А.[1]
[1]Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан
[2]Институт катализа и неорганической химии НАНА, Баку, Азербайджан
[3]Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
leylafm@rambler.ru

Метод электродвижущих сил широко применяется для физико-химического исследования многокомпонентных систем в конденсированном состоянии. Применение катионпроводящих твердых электролитов позволяет значительно расширить возможности этого метода, поскольку они, селективно пропуская только ионы одного типа, играют роль своеобразной мембраны, разделяющей два электродных пространства, и тем самым предотвращают многие побочные процессы, связанные с взаимодействием между электролитом и электродами, а также через электролит – между электродами [1,2].

В данной работе приводятся результаты исследования термодинамических свойств тройных соединений систем Ag-As(Sb)-S методом ЭДС с суперионным проводником Ag_4RbI_5. Эти соединения являются ценными функциональными материалами, обладающими полупроводниковыми, фотоэлектрическими, пьезоэлектрическими и другими практически важными свойствами [3,4].

Нами составлены концентрационные цепи типа

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

и измерены их ЭДС в интервале температур 300-390 К.

Сплавы- правые электроды цепей типа (1) синтезировали сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты и предварительно синтезированных и идентифицированных исходных соединений в условиях вакуума с последующим длительным гомогенизирующим отжигом. Методика составления электрохимических цепей и измерений ЭДС подробно описаны в [1,2].

На основании данных измерений ЭДС вычислены парциальные термодинамические функции $(\Delta\overline{G}, \Delta\overline{H}, \Delta\overline{S})$ серебра в сплавах. Характер концентрационных зависимостей этих функций находился в полном соответствии с диаграммами твердофазных равновесий систем Ag-As(Sb)-S. На основании этих диаграмм установлены потенциалообразующие реакции для тройных соединений $AgAsS_2$, Ag_3AsS_3, Ag_7AsS_6 $AgSbS_2$ Ag_3SbS_3 и Ag_7SbS_6, с помощью которых впервые вычислены их стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии. При расчетах помимо полученных экспериментальных данных использовали литературные данные по соответствующим стандартным термодинамическим функциям соединений As_2S_3 и Sb_2S_3.

Литература:

1. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 334 с
2. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Babanly N.B. / Electromotive force and measurement in several systems. Ed.S.Kara. Intechweb.Org, 2011. P. 57.
3. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: изд.БГУ, 1993. 342 с.
4. Stamov I.G., Syrbu N.N., Ursaka V.V., Parvan V. // Optics Communications. 2010. V. 285. P. 5184.

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА ВЫХОД ПО ТОКУ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СВИНЦОВЫХ ОТХОДОВ

***Барбин Н.М.**, Вискова Е.Г., Пащенко О.В.*
Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия
NMBarbin@mail.ru

Электролитическое выделение свинца при переработке вторичного сырья и электрохимия свинца в ионных расплавах описаны в [1-3]. Нами изучался электролиз расплавов на основе гидроксида натрия [4].

Навеску электролита NaOH– Na_2CO_3 (20 масс. %) – PbO помещали в тигель из оксида бериллия, установленного в электрической печи, выдерживали при 823 К 2 – 3 ч для удаления влаги. Проводили электролиз при i = 0,05 – 0,1 А/см^2, чтобы освободится от остатков воды. Загружали 100 – 200 г металлического свинца, для образования катодного слоя металла. Затем устанавливали анод и загружали PbO. Выдерживали расплав в течение часа и вели электролиз. Использовали никелевый анод. Испытывали разное расположение электродов: плоско-параллельные электроды с вертикальным расположением; жидкий свинцовый катод с железным токоподводом и горизонтальный металлический анод. Наиболее удачным оказалось использование жидкого свинцового катода и никелевого анода. В этом случае анод не растворялся, на нем происходило выделение кислорода, концентрация никеля в металле и электролите не превышала 0,01 масс. %.

Наибольший выход по току был получен при катодной плотности тока от 0,1 до 0,3 А/см^2 (рис. 1) и анодной от 0,2 до 1,0 А/см^2 (рис. 2). Оптимальной являлась катодная плотность тока менее 0,2 А/см^2 и анодная в пределах 0,4 – 1,0 А/см^2.

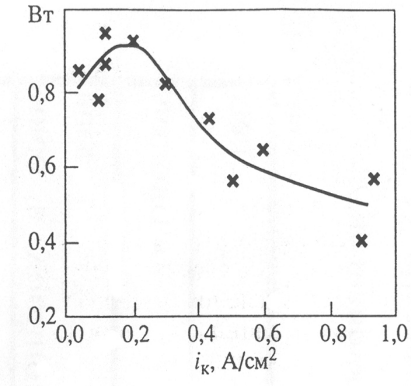


Рис. 1. Зависимость выхода по току от катодной плотности.

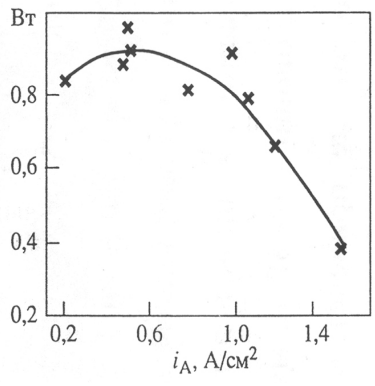


Рис. 2. Зависимость выхода по току от анодной плотности.

Литература:
1. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Переработка вторичного свинцового сырья. СПб.: Химия, 1993. 174 с.
2. Делимарский Ю.К., Туров П.П., Гитман Е.Б. // Укр. хим. журн. 1957. Т. 23. Вып. 6. С. 817.
3. Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Электрохимия свинца в ионных расплавах. СПб.: Химия, 1994. 152 с.
4. Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф., Ватолин Н.А. Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: УрОРАН, 2002, 180 с.

СИНТЕЗ, УСТОЙЧИВОСТЬ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ *β*-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИЦЕНА

Березин Д.Б.[1], Ву Тхи Тхао[1], Гусейнов С.С.[2], Шухто О.В.[1], Березина Н.М.[1], Кумеев Р.С.[2], Петрова Д.В.[1], Семейкин А.С.[1]

[1]НИИ макрогетероциклических соединений Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Россия, E-mail: berezin@isuct.ru

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

Изомерные аналоги порфиринов (H_2P) – порфицены широко исследуются как перспективные компоненты новых материалов для техники и медицины [1, 2].

В настоящей работе осуществлен синтез комплексов 2,7,12,17-тетрафенилпорфицена $H_2(\beta\text{-Ph})_4$Por с Cu(II) и Zn(II), изучены их спектральные характеристики (ЭСП, ЭСИ, ^{1}Н ЯМР, МАЛДИ). В видимой области ЭСП $H_2(\beta\text{-Ph})_4$Por обнаружены три полосы вместо четырех у изомерного H_2P, смещенные на 30-40 нм батохромно. Комплексообразование MPor смещает Q*x*-полосу MPor в ЭСП гипсохромно на 20 нм в случае CuPor и практически не смещает у более лабильного ZnPor, т.е. сдвиг выражен слабее, чем у MP, однако, спектральный критерий прочности комплексов выполняется. Стоксов сдвиг I полосы спектра флуоресценции лиганда $H_2(\beta\text{-Ph})_4$Por относительно ЭСП (14 нм) существенно возрастает при переходе к ZnPor (25 нм), что свидетельствует о росте непланарности молекулы. Ароматичность макроцикла при комплексообразовании меняется мало, на что указывают слабые сильнопольные сдвиги сигналов протонов (0.02-0.05 м.д.) Аналогично CuP медный комплекс порфицена имеет парамагнитную природу, о чем свидетельствует размытый ^{1}Н ЯМР, а также резкое (более чем на два порядка) снижение интенсивности флуоресценции в ЭСИ.

В силу слабого соответствия размера и формы координационного центра молекулы $H_2(\beta\text{-Ph})_4$Por характеристикам металла комплексы MPor уступают MP по устойчивости к диссоциации в кислой среде. Так, CuPor диссоциирует уже в 0.6-1.4М HOAc в H_2SO_4, а ZnPor – в 0.17-0.67М HOAc в бензоле, тогда как ZnP близкого строения – только в ледяной HOAc. Термическая устойчивость $H_2(\beta\text{-Ph})_4$Por и его комплексов в инертной среде (Ar) также ниже по сравнению с H_2P и MP близкого строения, причем, в отличие от MP, у MPor стабильность при переходе к комплексам резко снижается (на 185-195º С при начальной температуре $t_н$, соответственно, 450 и 255-265º С).

Нами впервые методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение порфицена и его M[$(\beta\text{-Ph})_4$Por], а также влияние природы металла на электрокаталитическую активность в реакции восстановления молекулярного кислорода. Установлено, что порфицен и его комплексы подвергаются двум последовательным процессам электровосстановления макроцикла. Для Cu[$(\beta\text{-Ph})_4$Por] обнаружен переход иона меди Cu(II)/Cu(I). По электрокаталитической активности порфицены несколько уступают близким к ним по структуре комплексам мезо-тетрафенилпорфина.

Литература:

1. Sessler J.L., Gebauer A., Vogel E. Porphyrin isomers. // In: The porphyrin handbook. / Ed. by Kadish K.M., Smith K.M., Guilard R. Academic Press: New York, 2000. V. 2. P. 1.

2. Березин Д.Б., Таланова А.Е., Шухто О.В., Гусейнов С.С., Крестьянинов М.А., Петрова Д.В., Семейкин А.С. // Журн. общей химии. (в печати)

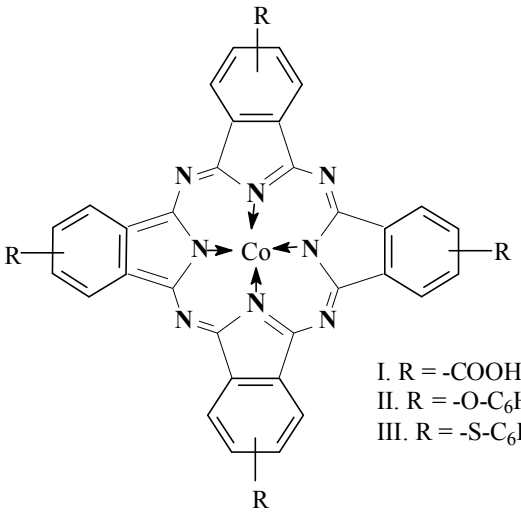
Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31232 мол_а).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *ТЕТРА*ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Березина Н.М., Майзлиш В.Е., Базанов М.И.
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», НИИ Макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия,
e-mail: sky_berezina@rambler.ru

Интенсивные исследования и поиск новых типов и форм катализаторов показали наличие каталитической активности у соединений фталоцианинового ряда [0,2]. Значительно число опубликованных работ по каталитической активности фталоцианинов посвящено сульфо- и карбокси-металлофталоцианинам, растворимым в водно-щелочных средах. Ранее было показано, что в реакциях электровосстановления молекулярного кислорода наиболее активны кобальтовые комплексы. В связи с этим, методом циклической вольтамперометрии изучено влияние природы заместителя на электрохимическое свойства и сравнительный анализ электрокаталитической активности *тетра*замещенных фталоцианинов кобальта, содержащих фрагменты бензойных кислот (схема) в водно-щелочном растворе.

Установлено, что соединения I и II имеют схожее электрохимическое поведение. Для них зафиксированы один процесс окисления и один процесс восстановления иона кобальта, а также три стадии электровосстановления фталоцианина. Для соединения III наблюдается один процесс окисления иона кобальта и стадии электровосстановления фталоцианина По электрокаталитической активности соединения I и II несколько уступают соединению III.



I. R = -COOH
II. R = -O-C_6H_4-COOH
III. R = -S-C_6H_4-COOH

Литература:

1. Phthalocyanines: Properties and Applications. / Eds. C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. New York: VCH Publishers. 1989, V.1, 436p.; 1993, V.2, 436 p.; 1993, V.3, 303p.; 1996, V. 4, 524p.
2. Шапошников Г.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / Г.П. Шапошников, В.П. Кулинич, В.Е. Майзлиш / под ред. О. И. Койфмана. - М.: Красанд, 2012. 480 с.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНО-КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СИЛИКАТНО-ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

Алюминиевые сплавы широко используют в космической, автомобильной и других отраслях промышленности. Оксидно-керамические покрытия потенциально очень эффективны для повышения их износостойкости, микротвердости и коррозионной стойкости. Метод микродугового оксидирования (МДО), протекающий в высоковольтном режиме и обеспечивающий возникновение высокоэнергетических микроразрядов, позволяет формировать покрытия подобного рода с заданными функциональными свойствами.

Цель данной работы – изучение состояния объемного и поверхностного слоя МДО – покрытий в зависимости от способа осуществления процесса оксидирования, то есть в электролите состоящем из трех групп водных силикатно-щелочных растворов или одного. Процесс микродугового оксидирования проводили на установке, представленной технологическим источником тока, который позволял формировать биполярные импульсы напряжения (тока) с заданной длительностью и амплитудой. МДО - покрытия формировали в ванне, которая выполняла роль противоэлектрода. Она была изготовлена из нержавеющей стали и имела водоохлаждающую рубашку. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой. Рабочий электрод – это образцы из алюминиевого сплава Д16 размером 30×30×1 мм. Ступенчатое последовательное оксидирование в каждом из трех групп водных растворов в течении 10 мин (рис. 1, а и а’) позволило получить покрытия, которые имеют «блинчатую» микроструктуру, компоненты равномерно распределены по объему слоя и в поверхностном слое. В объеме слоя мало кремния и гораздо больше в поверхностном слое. Покрытия, полученные из одного раствора (рис.1, б и б’) в течении 30 мин, при практически одном и том же составе, имеют мозаичную микроструктуру, менее монолитны, много трещин, видны затвердевшие расплавленные области вокруг каналов разряда. В объеме слоя почти в 2 раза больше кремния так же, как и в поверхностном слое, уменьшается содержание алюминия и увеличивается содержание кислорода по сравнению с покрытиями (рис. 1, а и а). Следовательно, последовательное оксидирование в трех группах водных растворов силикатно – щелочного электролита позволяет интенсифицировать сам процесс МДО и изменить механизм формирования оксидных слоев.

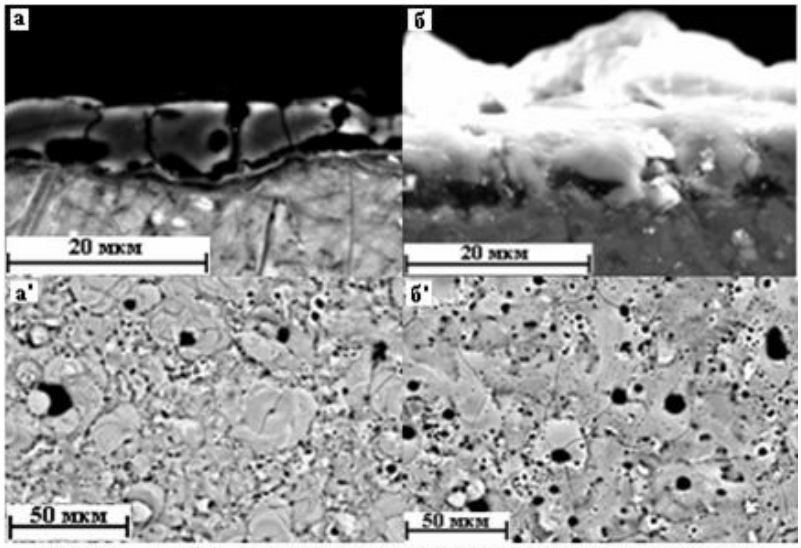


Рис. 1 - СЭМ – изображения морфологии поверхности (а’,б’) и поперечного сечения (а,б) МДО - покрытий

ВЛИЯНИЕ pH И СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ГЛЮКОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Володина Г.Ф., Кроитору Д.М., Дикусар А.И.
Институт прикладной физики АНМ, Кишинев, Республика Молдова,
e-mail:bobanova@phys.asm.md

Сплавы Co-W , полученные из глюконатных растворов,обладает хорошими физико-механическими свойствами и коррозионной стойкостью и могут быть использованы для замены хромовых покрытий. В работе рассматриваются зависимости механических свойств и состава полученных осадков Co-W от состава, pH раствора и режима осаждения покрытия.

Использовали глюконатный электролит, состава, М: кобальт сернокислый $CoSO_4$ – 0,053; вольфрамат натрия Na_2WO_4 от 0,05 до 0,5, глюконат натрия – 0,55; борная кислота H_3BO_3 – 0,65; хлорид натрия NaCl – 0,51. pH изменяли в интервале 5–8. Плотность тока осаждения 1-5 А/дм^2. Температура 80°С.

Микротвердость покрытий толщиной не менее 25–30 мкм определяли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке индентора 20–50 мН и времени выдержки 10с

Трибологические испытания покрытий проводили на машине трения в условиях смазки с возвратно-поступательным движением по схеме “плоскость-цилиндр” на основе измерения коэффициентов трения при нагрузке в 27 Н. Оценку шероховатости поверхностей подложки и покрытий проводили с использованием профилографа Surtronic 25 (фирма Taylor-Hobson, Великобритания).

Зависимости микротвердости Co-W покрытий из раствора с 0,5М вольфрамата от pH и плотности тока имеют экстремальный характер. Покрытия, полученные при плотности тока осаждения 1 А/дм^2, обладают наибольшей микротвердостью, превышающей 900 кг/мм^2. Микротвердость нанокристаллических покрытий, полученных из этого электролита при pH = 6, i = 3 А/дм^2, зависит от концентрации W, увеличиваясь с ростом содержания вольфрама в покрытии. При других плотностях тока (1, 2, 5 А/дм^2), электроосаждения взаимосвязи микротвердости и содержания W в покрытии не наблюдается, поскольку микротвердость зависит не только от содержания вольфрама, но также от структуры покрытия, которая, определяется в том числе и pH.

Наибольшая микротвердость покрытий с нанокристаллической структурой достигается при pH = 6–7 при всех i за исключением i = 5 А/дм^2. При pH = 8 (i = 1 А/дм^2) получается покрытие с содержанием меньше 20 ат.% и микротвердостью до 400 кг/мм^2. При переходе к pH = 8 происходит снижение концентрация вольфрама в сплаве, и, как следствие, изменение его микротвердости, что может быть обусловлено изменением молекулярной массы, образующихся в растворе комплексов.

Коэффициенты трения Co-W покрытий, полученных при pH = 5–7 близки (~ 0,114-0,132) и лучше, чем у хромовых покрытий (~0,134). Исключение составляют покрытия, полученные при pH = 8.

С увеличением содержания Na_2WO_4 до 0,5 М в растворе уменьшается концентрация W в покрытии. Наибольшая микротвердость покрытий - 850 кг/мм^2 и 700 кг/мм^2 достигается в электролитах с 0,05 М и 0,1 М Na_2WO_4, соответственно.

Шероховатость покрытия незначительно увеличивается в сравнении с исходной при росте i вследствие формирования более развитой поверхности. с большим количеством мелких выступов и впадин. Определяющую роль в формировании конечной шероховатости играет шероховатость подложки.

АВТОМАТИЗАЦИЯ СИСТЕМ ПИТАНИЯ ВОДОРОДОМ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МОБИЛЬНЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК

***Винокуров С.Д.*[1], *Шалимов Ю.Н.*[2,3]**
[1]ВУНЦ ВВС «ВВА» им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина,
[2]Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия,
[3]ООО НПП «ЛУЧ», Воронеж, Россия.

Современная практика показывает, что использование баллонного водорода для питания мобильных энергоустановок не характеризуется высокой надежностью и эффективностью в силу двух основных причин.

Во-первых, за счет больших габаритов и увеличения веса мобильных установок использующих баллонный водород, а во-вторых – снижения надежности работы и повышения стоимости пускорегулирующей аппаратуры систем управления газообразным водородом.

Нами разработана принципиально новая система питания мобильных энергоустановок на базе аккумулирующих систем гибридного типа.

Предлагаемые системы отличаются высокой степенью безопасности и не требуют сложной пусковой аппаратуры.

В качестве исходного материала для аккумулирования водорода нами предлагается использовать алюминий, легированный бором (1-3%). Такой сплав позволяет не только значительно повысить прочностные свойства алюминиевой фольги, но также способствуют увеличению электропроводности материала и уменьшению потенциального барьера на границе раздела металл-раствор электролита.

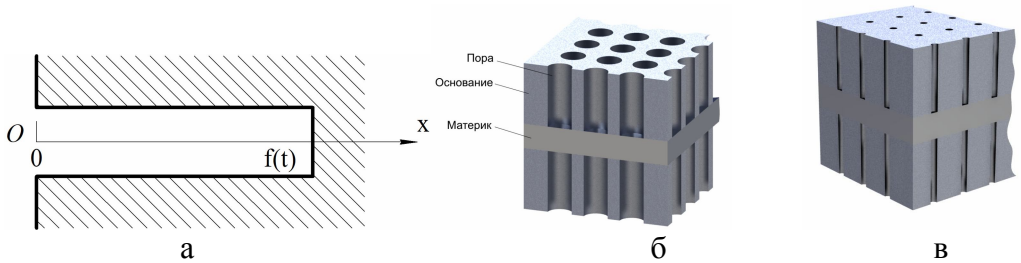
Для получения различных по назначению аккумуляторов топлива фольга подвергается предварительной анодной обработке. Механизм образования туннелей в структуре металла можно объяснить совместным разрядом молекул воды и окисление атомов алюминия на аноде:

$2H_2O\text{-}4E = O_2 + 4\ H^+$

$Al - 3e = Al^{3+}$

Ион H^+, образующийся по первой реакции, растворяет оксидную пленку на алюминии. При этом концентрация ионов H^+ увеличивается с ростом глубины пор.

Феноменология образования пор представлена на рис. 1.



а б в

Рис. 1.

На рисунке 1а представлен механизм образования поры в структуре алюминиевой фольги. Согласно приведенным уравнениям максимальная концентрация ионов водорода реализуется на дне поры, поэтому и происходит образование туннеля, а не равномерное стравливание структуры металла по фронту обработки. На рис. 1в показан характер образования пор различного диаметра. Размер пор определяется плотностью тока на участке поверхности, а их количество и равномерность размещения по фронту травления будут определяться параметрами импульсного тока, а именно, его скважностью и величиной фонового тока.

Характерной особенностью таких структур является наличие у них редукционного эффекта, что позволяет осуществить плавное регулирование топлива в любых условиях.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ ПОВЫСИТЬ ТОЧНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АНОДНОЙ ОБРАБОТКИ

Винокурова И.М., Шалимов Ю.Н.
[1]Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
E-mail: vinokurovai@bk, shalimov_yn@mail.ru

Исследованием факторов влияющих на качество обработки и задаваемые технологические свойства шероховатости поверхности R_a, при электрохимической размерной обработке занимаются многие исследователи. Для определения количественных характеристик физико-механических и физико-химических свойств материалов и их изменений в процессе электрохимического формообразования при планировании эксперимента осуществляется выбор числа и условий проведения опытов для полного решения задачи с требуемой точностью.

При рассмотрении предпосылок, влияющих на электродные процессы следует учитывать что, пробой фазовой оксидной пленки при включении технологического тока носит локальный характер, поэтому на поверхности титана образуются отдельные области растворения (питтинги), развивающиеся вширь и вглубь. В первоначальный момент съем металла локализуется в отдельных питтингах, которые развиваются преимущественно в глубь. Дальнейшее протекание процесса растворения питтинга, из-за дополнительного сопротивления градиента тепловых потоков продуктов электролиза и других факторов, происходит вширь и способствует удалению поверхностной пленки из-за эффекта “подрезания”. В свою очередь это приводит к началу электрохимического сглаживания образовавшихся микровыступов. Основные фазы начального периода генерации микропрофиля при ЭХРО титановых сплавов представляются следующим образом рис. 1:

I – пробой фазовой пленки в конечном числе стохастически расположенных точек поверхности;

II – интенсивное растравливание металла в местах пробоя вглубь, предпочтительно из-за концентраций силовых линий электрического поля;

III – уменьшение опорной линии профиля на некотором уровне за счет электрохимического растворения боковой поверхности выступов;

IV – при окончательном удалении с поверхности металла окисной пленки происходит сглаживание выступов с образованием в конечном счете стационарного для заданных условий микрорельефа.

Графические изменения во времени параметров микрорельефа после выключения технологического тока, приведенные на рис. 1. Здесь видно, что увеличение высоты микронеровностей определяется преимущественным растворением материала в местах пробоя вглубь, а перегиб на кривой соответствует полному удалению пленки с поверхности металла. Отсутствие перегибов в случае $R_{zucx} < R_{zycm}$ объясняется тем, что образующиеся в начальный момент питтинги имеют значительно ниже величины микронеровностей исходной поверхности. Динамика среднего шага неровностей профиля по вершинам S имеет такое же подтверждение.

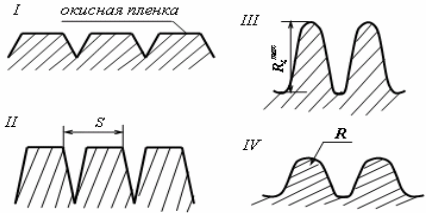


Рис. 1. Модель формирования микрорельефа при ЭХО легко пассивирующихся металлов.

Сложности в получении низкой шероховатости поверхности при ЭХО заключается еще и в том, что металлы включают в себя добавки легирующих компонентов, а фазовая и химическая неоднородности сплава зачастую могут приводить к выпадению инородных включений в результате растравливания основы сплава вокруг них.

Таким образом, качество поверхности изделий из титановых сплавов после электрохимической обработке определяется шероховатостью, газонасыщением поверхностного слоя и микрорастравливанием. Размеры и форма микронеровностей определяется различной скоростью растворения основы и интерметаллических включений, а также дезинтеграцией последних. Воздействие ряда процессов, генерирующих первичные микронеровности, определяет микрогеометрию поверхности ЭХО, а именно: пробой исходной фазовой пленки с последующим выравниванием образовавшегося при этом профиля, растравливание по границам зерен, дезинтеграция интерметаллических включений, избирательное растворение фаз и компонентов структуры, а также качественный состав электролита.

ШУМОВОЙ КОНТРОЛЬ ЗА РАЗВИТИЕМ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА

Клюев А.Л.[1], Давыдов А.Д.[1], Графов Б.М.[1], Добровольский Ю.А.[2], Укше А.Е.[2]
[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[2]Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия
davydov@elchem.ac.ru

Все без исключения электрохимические процессы характеризуются электрическим шумом. Под это правило попадают и коррозионные процессы на металлических электродах. Мы измерили флуктуации коррозионного потенциала электрода из стали 20ЮЧ в 3% NaCl.

Спектральная обработка электрохимического шума с применением дискретных ортогональных полиномов Чебышева позволила нам проследить за развитием коррозионного процесса во времени без наложения каких-либо внешних воздействий на стальной электрод.

Изученная шумовая активность стального электрода однозначно свидетельствует о нестационарном (в стохастическом смысле) протекании коррозионного процесса.

Разработанный и примененный здесь алгоритм спектральной обработки электрохимических шумов с применением дискретных ортогональных полиномов Чебышева может быть использован для анализа других электрохимических процессов и состояния различных электрохимических устройств.

Авторы благодарны Дирекции научно-технических программ за финансовую поддержку прикладных научных исследований по шумовой электрохимической диагностике в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического потенциала России на 2014-2022 годы» (Соглашение 14.604.21.0087).

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АНИЛИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА, ДОПИРОВАННОГО ХЛОРИДОМ МЕДИ

Висурханова Я.А., Иванова Н.М., Соболева Е.А.
Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан
yakhashovda@mail.ru

Анилиноформальдегидные полимеры (АФП) относятся к большой группе аминоформальдегидных смол, являющихся основой для различных пластиковых и композиционных материалов, широко применяющихся как в промышленности, так и в быту. Благодаря донорно-акцепторным способностям аминогруппы и сетчатому строению полимерной матрицы, АФ-полимеры проявляют также хорошие сорбционные свойства, в том числе по отношению к ионам металлов. Это в свою очередь является благоприятным условием для получения металлонаполненных полимерных композитов с каталитическими и электрокаталитическими свойствами.

В данной работе представлены результаты исследований фазового состава и электрокаталитической активности АФП-композитов с хлоридом меди (II), введённым в полимер методом *in situ* процесса поликонденсации анилина с формальдегидом (в соотношении 1:1,5) в солянокислой среде с последующим добавлением NaOH. Для придания стойкости в спиртово-водно-щелочных условиях электрогидрирования *орто*-нитроанилина (*о*-НА) синтезированные композиты АФП+$CuCl_2$ (с соотношениями анилин/хлорид меди, равными 1:0,5; 1:1; 1:1,5 и 1:2) были термически обработаны при 200^oC в течение двух часов. Следует отметить, что результаты комплексонометрического титрования растворов фильтратов после синтезов композитов показали отсутствие катионов меди в них, которая очевидно остаётся вся в композитах. Это позволяет говорить о возможности регулирования концентрации меди в композитах, а, следовательно, и управления их свойствами.

Согласно рентгенофазовым анализам (РФА), выполненным на дифрактометре Дрон-2, в составе синтезированных композитов АФП+$CuCl_2$ (до гидрирования) кроме аморфной фазы полимера присутствуют кристаллические фазы NaCl и оксидов меди (CuO, Cu_2O). По-видимому, в реакционной среде поликонденсации анилина с формальдегидом происходит восстановление катионов меди формальдегидом до Cu^0. Оксиды меди образуются затем при окислении меди кислородом воздуха при фильтровании и высушивании композитов. В фазовом составе композитов АФП+$CuCl_2$ (после электрогидрирования *о*-НА) кроме оксидов меди появляются также кристаллические фазы металлической меди, которая образуется в процессе электрохимического восстановления катионов меди из её оксидов.

Синтезированные композиты АФП+$CuCl_2$ были применены для активации медного катода в электрогидрировании *о*-НА. Эксперименты проведены в диафрагменной электрохимической ячейке при силе тока 1,5А, 30^oC; анод – платиновая сетка, анолит - 60 мл 20 %-го раствора NaOH, католит – 45 мл 2 %-ного NaOH и 15 мл этилового спирта, масса композита – 1 г. Выполненные исследования показали, что композиты АФП+$CuCl_2$ обладают сравнительно невысокой электрокаталитической активностью. При этом скорость гидрирования для композитов с соотношениями 1:1, 1:1,5 и 1:2 практически не изменяется (3,9; 3,7 и 3,8 мл H_2/мин) и незначительно превышает скорость электрохимического восстановления *о*-НА на Cu-катоде (3,3 мл H_2/мин). Значения степени превращения *о*-НА оказались заметно ниже выходов продукта гидрирования – *о*-фенилендиамина, которые согласно хроматографическим анализам достигают 96-99%. Несоответствие полученных данных указывает на прохождение побочных процессов, влияющих на замеряемые объёмы выделяющихся газов.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА МЕДЬ-ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН

Воробьев А.Ю., Паписова А.И., Полякова Е.А., Паписов И.М., Богданов А.Г.
Московский автомобильно-дорожный государственный
технический университет (МАДИ), Москва, Россия
ipapisov@yandex.ru

Синтезу и исследованию свойств наночастиц меди уделяется большое внимание в связи с широкими возможностями их практического использования (например, в сенсорных устройствах, как катализаторов, антимикробных препаратов, присадок к топливам, и т.д.). Одним из наиболее «чистых» способов получения медных нанопорошков считается восстановление постоянным электрическим током ионов меди(II) в водных растворах солей меди с добавками полимеров, которые используют как регуляторы размера наночастиц [1]. На примере электролиза водных растворов смесей сульфата меди с высокомолекулярным поли-N-винилпирролидоном (ММ 360000) нами установлено, что на катоде осаждается не чистая медь, а нанокомпозит, включающий наночастицы меди и до 20% полимера. Связывание макромолекул с формирующимися наночастицами меди приводит к понижению силы тока (в сравнении аналогичным процессом, протекающим в отсутствии полимера), уменьшению размера медных наночастиц, а также к существенному изменению морфологии образующегося на поверхности катода медного покрытия. Образование нанокомпозита логично связать с нековалентным кооперативным взаимодействием формирующихся на поверхности медного катода наночастиц меди с макромолекулами полимера. Подобные явления наблюдаются при химическом восстановлении ионов меди(II) в водных растворах полимеров, в том числе поли-N-винилпирролидона. Малый размер и узкие распределения по размерам частиц, образующихся в этих системах, объясняются сильной зависимостью устойчивости комплекса полимер – наночастица от площади ее поверхности и псевдоматричным характером формирования частиц новой фазы в полимерных растворах [2].

Электровосстановление меди проводили в ячейках с медными анодом и катодом (напряжение 6,5 В), при концентрациях ионов меди и полимера в пределах 0,01 – 0,03 моль/л и 0,01 – 0,05 осново-моль/л, соответственно. В работе использованы методы ТГА, РФА, сканирующей микроскопии, потенциометрии.

Литература:

1. Tamilvanan A., Balamurugan K., Ponappa K., Madhan Kumar B. // Int. J. Nanosci. 2014. V. 13. № 02. P. 1430001.
2. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloids Surf. A. 1999. № 151. P. 399.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ научно-исследовательской работы № 16.301.2014/К в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА (3+)

Гайдуков Е.Н.*, *Колесников В.А.*, *Колесников А.В.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия
engaydukov@gmail.ru

В настоящее время в соответствии с требованиями научно-технического прогресса сохраняется устойчивый рост потребления и производства редкоземельных элементов (РЗЭ). Объемы производства и потребления РЗЭ в промышленно развитых странах мира на протяжении нескольких десятилетий являются показателями экономического развития и национальной безопасности [1].

Запатентован способ извлечения катионов лантана (3^+) из водных растворов методом ионной флотации [2]. Были проведены подобные исследования для метода электрофлотации как потенциально перспективного способа выделения РЗЭ из водных растворов.

Исследования проводили в растворах азотнокислого La (3^+) при комнатной температуре (20±2 ^{0}C) в непроточном электрофлотаторе с оксидными рутениево-титановыми анодами. Перевод ионов лантана в форму малорастворимых соединений (гидроксидов) осуществлялся путём корректировки pH растворов. Эффективность процесса извлечения малорастворимых соединений La (3^+) из раствора оценивали по степени извлечения α (%).

Было определено, что для извлечения лантана (3^+) оптимальный pH равен 10. Известно, что введение в растворы флокулянтов и ПАВ позволяет значительно интенсифицировать процесс электрофлотационной очистки воды. Для данного процесса были опробованы флокулянты и ПАВ катионного, анионного и неионогенного типов, а также нанокомпонентная добавка, оказавшая положительное влияние на процесс электрофлотации в [3].

Максимально возможная степень извлечения в условиях сульфатного и нитратного фона достигает 98% при введении ПАВ катионного типа, около 99% в условиях хлоридного фона при введении анионного ПАВ; при карбонатном фоне максимально эффективна нанокомпонентная добавка (α=94%). Превосходство определенных типов ПАВ объясняется тем, что они, взаимодействуя с противоположно заряженными частицами, нейтрализуют их, облегчая тем самым формирование флотокомплекса «частица-пузырек газа» [4].

Литература:

1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. // Ж. Труды ВИАМ. 2013. №2.
2. Лобачева О.Л., Чиркст Д.Э., Джевага Н.В. // Патент РФ №2463369, заявлено 08.04.2011, опубликовано 10.10.2012, бюл. № 28.
3. Younis A., Kolesnikov A., Desyatov A. // American Journal of Analytical Chemistry. 2014. №5, p. 1273-1284.
4. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. // М.: Химия. 2007. С.307.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194); Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева.

КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ТЕРНАРНЫЕ СПЛАВЫ КОБАЛЬТА С ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ

***Гапон Ю.К.*[1], *Ненастина Т.А.*[2], *Сахненко Н.Д.*[1], *Ведь М.В.*[1]**
[1]Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина
[2]Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, Харьков, Украина
yuliano4ka@inbox.ru

Среди наиболее востребованных в настоящее время материалов значительное внимание привлекают сплавы кобальта, повышение функциональных свойств которых достигают легированием тугоплавкими металлами, в частности, вольфрамом и молибденом. В зависимости от соотношения компонентов свойства таких сплавов могут в значительной степени изменяться: сплавы с высоким содержанием кобальта проявляют магнитные свойства и могут быть использованы в устройствах записи и хранения информации, сплавы с высоким содержанием молибдена и вольфрама обладают высокой твердостью, химической и коррозионной стойкостью, их можно использовать для повышения износостойкости деталей машин, работающих в агрессивных средах и высоких температурах.

Нанесение тернарного сплава кобальт-молибден-вольфрам проводили из полилигандного пирофосфатно-цитратного электролита постоянным и импульсным током амплитудой j $2 \div 8$ А/дм^2 и $4 - 27{,}5$ А/дм^2 соответственно. Растворы готовили из аналитически чистых реактивов: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 3H_2O$, $K_4P_2O_7$, которые растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, после чего раствор смешивали в определенной последовательности, основываясь на результатах исследования комплексообразования. Значение pH раствора доводили до 8–10 введением гидроксида калия, контролировали и корректировали в ходе экспериментов. Процесс осаждения покрытий сплавами Co–Mo–W вели при варьировании температуры от 293 до 343 К.

Исходя из ранее установленных закономерностей сплавообразования можно предположить, что применение нестационарного электролиза, в частности, униполярного импульсного тока, способствует более полному протеканию химических процессов восстановления вольфраматов и молибдатов. Кроме того, использование нестационарных режимов позволяет не только значительно расширить диапазон рабочих плотностей тока, но и, соответственно, повысить скорость формирования покрытий до 0,85–0,9 мкм/мин. Химический состав полученных покрытий в зависимости от условий осаждения изменялся в пределах, % масс: вольфрам 2,1÷44,9 и молибден 10,6-34.

Коррозионную стойкость прокрытий оценивали по результатам гравиметрии и поляризационных измерений. Плотность тока коррозии $j_{кор}$ определяли экстраполяцией линейных участков парциальных анодных и катодных поляризационных зависимостей в тафелевских координатах lgj-ΔE.

Покрытия сплавами проявляют высокую коррозионную стойкость в средах разной кислотности по сравнению с материалом основы. Значение глубинного показателя скорости коррозии позволяет отнести покрытия сплавом Co-Mo-W к группам: очень стойкие (pH = 3) и весьма устойчивые (pH = 7 и 11), что дает возможность использовать их для целей противокоррозионной защиты.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА БрБ2 В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Герман В.Н., Егорова Л.М.
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, Харьков, Украина
lilyaegorova11@mail.ru

Большинство предприятий радиоэлектронной и приборостроительной отраслей промышленности сбрасывают в промсток большие объемы отработанных травильных растворов. Чтобы предотвратить негативные последствия этого сброса необходимо создание технологических схем, которые обеспечивают утилизацию ценных компонентов и регенерацию отработанных травильных растворов. Поэтому очень важно исследование процессов химического растворения медных сплавов и подбор оптимального состава травильного раствора, который обеспечивает качественное травление по нескольким критериям.

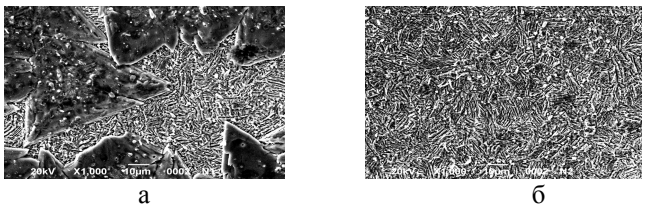
С целью оптимизации процесса травления бериллиевой бронзы были проведены исследования химического растворения сплава БрБ2 в растворах различного состава. Растворение сплава БрБ2 в растворах $FeCl_3$ значительно выше, чем в других исследуемых растворах травления, что обусловлено высокой окислительной способностью Fe^{3+}. Обоснована необходимость хлоридной добавки для поддержания растворения медной компоненты сплава БрБ2 и кислотности раствора для ионизации бериллия. Определена селективность растворения компонентов сплава БрБ2 и модификация поверхности сплава при химическом травлении в хлоридных растворах что представлено в табл.1:

Таблица 1. Результаты определения содержания ионов меди (II) и бериллия в травильных растворах (время травления бериллиевой бронзы 20 мин.; 25 ^oC).

содерж ионов, г/л	Составы растворов, моль/л		
	0,5 $FeCl_3$ + 1,5 KNO_3 + 0,5 HCl	0,5 $FeCl_3$ + 1,5 KNO_3	0,5 $FeCl_3$
Be^{2+}	0,0413	0,047	0,0964
Cu^{2+}	3,53	4,7	5,04
коэффициенты селективности компонентов сплава			
Z_{Be}	0,6	0,5	0,95
Z_{Cu}	1,7	2,04	1,06

Рассчитанные значения коэффициентов селективности бериллия и меди имеют наиболее близкие значения в растворе состава: 0,5 М $FeCl_3$.

Методом электронно-зондового анализа были исследованы поверхность электродов из сплава БрБ2 после травления. Не наблюдается образования плотных пассивирующих слоев на поверхности бериллиевой бронзы после травления во всех исследуемых растворах, микрофотографиях поверхности из БрБ2 (рис. 1 а, б):



а б

Рис. 1. Микрофотографии поверхности бронзы БрБ2 после травления при ω=74 об·с$^{-1}$ в растворах состава, моль/л: а – 0,5 $FeCl_3$ + 1,5 KNO_3; б – 0,5 $FeCl_3$ + 1,5 KNO_3 + 0,5 HCl.

Показана возможность равномерного и высокоскоростного химического растворения бериллиевой бронзы в кислой среде в присутствии ионов хлора, нитрат-ионов и ионов-окислителя Fe^{3+}.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЧЕРНЕНИЕ СТАЛИ

Григорян Н.С.*, *Абрашов А.А.*, *Ваграмян Т.А.*, *Демянюк И.Ю.
ФГБОУ ВПО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева",
Москва, Россия, e-mail: ngrigoryan@muctr.ru

Оксидирование сталей является одним из старейших способов защиты металлов от коррозии. Оксидные покрытия на черных металлах могут быть получены термическим, термохимическим, химическим и электрохимическим способами. Каждый из них находит свою, наиболее целесообразную область применения.

Для защитно-декоративного оксидирования наиболее широко используется химический способ оксидирования с применением щелочных растворов, содержащих 600 - 800 г/л NaOH, позволяющий получать при температурах 130-150° С покрытия толщиной до 3 мкм темно-синего или черного цвета. Очевидными недостатками процесса щелочного оксидирования являются высокая энергоемкость, тяжелые условия труда, агрессивность применяемых растворов. Кроме того, покрытия, сформированные в щелочных растворах, весьма пористы и поэтому пригодны в качестве защитных покрытий только в легких климатических условиях эксплуатации изделий. Сравнительно лучшими антикоррозионными свойствами обладают пленки, полученные химическим оксидированием в кислых низкотемпературных растворах, которые, однако, в силу ряда причин не находят широкого практического применения.

Настоящая работа посвящена разработке процесса низкотемпературного защитно-декоративного чернения стали, который в последние годы становится все более востребованным в таких отраслях промышленности, как часовая, инструментальная, оружейная и др.

Суть процесса заключается в формировании на обрабатываемой поверхности селенидов таких металлов, как железо и медь. С учетом литературных данных за основу был взят раствор, содержащий селенид натрия и ионы меди, которые, вводились в раствор в виде сернокислой соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций компонентов раствора, в которой удается получить покрытия черного цвета хорошего качества с высокой защитной способностью.

Установлено, что оптимальные значения pH растворов находятся в интервале 2,5 – 2,7 единиц, а температуры в интервале 18-30° С.

Выявлено, что дополнительное введение в раствор ионов Zn^{2+} в количестве 1,4 г/л приводит к увеличению защитной способности по Акимову получаемых покрытий с 20 до 40 с.

Разработана композиция на основе силиката натрия для последующей пропитки получаемых оксидных слоев. Пропитка оксидных покрытий в растворе указанной композиции в течение 1 минуты приводит к двукратному увеличению ЗСА: с 40 до 80 с.

Проведены циклические коррозионные испытания (ASTM B117) стальных образцов с разработанным покрытием черного цвета, пассивированным в пропитывающей композиции. Установлено, что первые очаги красной коррозии появляются на нем через 8 часов, а на покрытиях из щелочного высокотемпературного раствора через 15 часов.

ЧЕРНЫЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНОКВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Григорян Н.С., Абрашов А.А., Назарова А.А., Ваграмян Т.А.
ФГБОУ ВПО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева",
Москва, Россия, e-mail: ngrigoryan@muctr.ru

Черные конверсионные хроматные пленки на цинке, обладающие антикоррозионными и декоративными свойствами, применяются в машиностроении как защитно-декоративное покрытие, а также в гелиотехнике для повышения поглощения солнечной радиации поверхностью нагревательных элементов гелиоприемных устройств.

Для получения указанных покрытий на российском рынке предлагаются готовые композиции отечественного и импортного производства, в состав которых входит ионы серебра.

В настоящей работе исследована возможность получения черных хроматных покрытий из менее дорогостоящих растворов.

Разработан раствор на основе Cr^{6+} и Cu^{2+} и определены параметры процесса, позволяющие осаждать хроматные слои, удовлетворяющие предъявляемым требованиям. Цвет формирующихся покрытий соответствует баллу 8 по десятибалльной цветовой шкале.

Максимального балла по цвету удалось добиться за счет введения в рабочий раствор разработанной нами добавки ЦТ-1 в количестве 0,2-0,3 г/л.

Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 2-3 единицы, а температуры в интервале 18-30° С.

Были проведены циклические коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана. Установлено, что время до появления первых очагов белой коррозии на черных хроматных покрытиях составляет 180 часов без предварительного термического шока и 100 часов после термошока. Этот показатель для радужных хроматных покрытий на цинке составляет 100 часов.

В последнее время проблема замены растворов хроматирования цинковых покрытий становится весьма актуальной. С учетом актуальности замены растворов, содержащих ионы шестивалентного хрома, был разработан раствор позволяющий осаждать на цинке хромитные покрытия черного цвета. В состав раствора помимо ионов Cr^{3+} и Ni^{2+}, уксусной и азотной кислот входит серу-содержащее неорганическое соединение.

Выявлено, что введение в рабочий раствор лимонной или винной кислоты в количестве 5-10 г/л благоприятно сказывается на качестве получаемых покрытий, слои становятся более компактными и более однородными по цвету.

Разработана композиция на основе силиката натрия для последующей пропитки получаемых хромитных слоев. Установлено, что пропитка черных хромитных покрытий в растворе указанной композиции в течение 1 минуты приводит к значительному увеличению его защитной способности.

Испытания в камере соляного тумана показали, что следы белой коррозии на черных пропитанных хромитных покрытиях появляются после 60 часов испытаний, а на стандартных бесцветных хромитных пленках через 50 часов.

МОДЕЛЬ ПРОВОДИМОСТИ ПАРОГАЗОВОЙ ОБОЛОЧКИ ПРИ АНОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТНОМ НАГРЕВЕ

Груздева Т.И.[1], Жиров А.В.[2]
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова
tigruzdeva@yandex.ru[1], avzhirov@rambler.ru[2]

Непрерывный технический прогресс требует новых высокопрочных и стойких материалов. Эксплуатационные характеристики многих деталей машин связаны с их поверхностными свойствами, поэтому разработка технологий поверхностной модификации является одной из главнейших задач современного металловедения. Для удовлетворения потребности промышленности в материалах с заданными свойствами сплавы подвергаются химико-термической обработке (ХТО) для придания им необходимых свойств. Одним из видов скоростной ХТО является анодный электролитный нагрев (АЭН).

Возникновение явления анодного нагрева связано с образованием прианодной парогазовой оболочки (ПГО), отделяющей металлическую поверхность электрода от раствора электролита и обладающей собственной проводимостью. Сопротивление ПГО является наибольшим в системе, поэтому в ней выделяется практически вся энергия подводимая от источника тока. Тепловые потоки в оболочке направлены в металл и раствор, что приводит к быстрому разогреву анода и интенсивному парообразованию на поверхности жидкости, то есть к самоподдержанию оболочки. В итоге устанавливается стационарное состояние анодного электролитного нагрева, внешне напоминающее режим плёночного кипения [1].

Процесс нагрева анода полностью определяется проводимостью ПГО, тем не менее на сегодняшний день не существует полноценного понимания явлений происходящих в ней. Существует несколько моделей проводимости ПГО, которые выводятся из общих физических представлений о прохождении тока и теплопроводности пара [2]. Вольт-амперные и вольт-температурные характеристики построенные по данным моделям хорошо коррелируют с линейными участками экспериментальных данных, но не объясняют появление точек перегиба на этих кривых, что указывает на слабое понимание процессов в ПГО.

В данной работе предлагается модель проводимости ПГО, основанная на теории электрических разрядов в газах. Это дает возможность описать возникновение собственной проводимости оболочки и ее особенности.

В рамках данной модели удалось построить вольт-амперные кривые для электролитов различных составов, понять, почему плотности токов меняются при переходе от одних электролитов к другим и при изменении концентрации раствора. Кроме того, можно говорить о выявлении причины, ограничивающей максимальную температуру анода при его нагреве и объясняющей, почему при повышенных напряжениях само явление нагрева не возникает.

Литература:

1. Белкин П.Н., Ганчар В.И. // Электронная обработка материалов. 1988. № 5. С. 59.
2. Белкин П.Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов: Монография. - Кострома: КГУ им. Н.А. Некрасова, 2011. С. 18-27.

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА-КОЛЛОИДА

Дегтярь Л.А.
Донской государственный аграрный университет,
Ростовская область, п. Персиановский, Россия
degtiar@yandex.ru

Существенным фактором для улучшения экологии является замена электролитов хромирования на менее токсичные. В ряде случаев для этой цели можно применять покрытия сплавом железо-никель с небольшим содержанием никеля. Однако электролиты, содержащие ионы железа (2+) нестойки на воздухе в связи с выпадением осадков оксигидратов трёхвалентного железа. Было выдвинуто предположение о возможности стабилизации выпадающих гидроксидов в растворе коллоидных соединений с помощью специально подобранного органического стабилизатора коллоидов, что позволило бы вести одновременно восстановление железа из его ионов и коллоидных соединений. Основной задачей при этом является нахождение оптимальных условий электроосаждения и выбор наиболее эффективного при данных условиях стабилизатора коллоидных систем [1]. Следуя этому принципу, был предложен высокопроизводительный электролит для электроосаждения железо-никелевого сплава с низким содержанием никеля. Покрытия, осаждаемые из этого электролита, характеризуются блеском, значительно более высокой, по сравнению с железом, коррозионной стойкостью, микротвердость до 12 ГПа. Предлагаемый электролит характеризуется высокими рабочими плотностями тока (50-75 А/дм^2 при температуре осаждения 40-50°С) без перемешивания. Это является характерным для электролитов, содержащих наряду с ионами электроосаждаемого металла коллоидные микрогетерогенные соединения этого металла (электролиты-коллоиды). Метод математического планирования многофакторного эксперимента Бокса-Уилсона позволил получить математическую модель процесса в виде линейного уравнения регрессии: $y_o=b_o+\Sigma b_i x_i$. В качестве параметра оптимизации была выбрана стабильность электролита для электроосаждения сплава железо-никель, а точнее её физическая характеристика – количество выпавшего за 50 суток хранения электролита осадка. В качестве варьируемых факторов учитывали pH электролита и концентрацию компонентов, таких как аммоний (в виде хлорида аммония), никель (хлорид никеля), борная кислота, сульфат-ионы (сульфат натрия), органическая добавка-стабилизатор коллоидных систем. На повышение стабильности электролита статистически значимо влияют: концентрации сульфат-ионов и добавки-стабилизатора коллоидных систем. Было выявлено отрицательное влияние ионов аммония и борной кислоты. Остальные факторы - статистически незначимы. Полученная математическая модель выдержала тест на адекватность. Прекращение выпадения осадков гидроксидов железа после введения в раствор стабилизатора коллоидных соединений позволяет сделать вывод о стабилизации в электролите коллоидных систем, а влияние сульфат-ионов можно объяснить тем, что в их присутствии коллоидные частица имею правильную сферическую форму. Стабильность электролита оптимального состава оказалась весьма высокой.

Литература:

1.Дегтярь Л.А. //Вестник Донского государственного аграрного университета. 2013. №1(7). С. 73-81.

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-КОЛЛОИДОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ

Дегтярь Л.А.
Донской государственный аграрный университет,
Ростовская область, п. Персиановский, Россия
degtiar@yandex.ru

Широкие перспективы использования в различных отраслях промышленности для улучшения поверхностных свойств материалов имеют, наряду с покрытиями никелем, никель-бором имеют композиционные покрытия на их основе, содержащие наночастицы [1,2]. В настоящей работе в качестве наночастиц, добавленных извне использовались частицы ультрадисперсного алмаза (УДА). С целью выбора оптимального состава электролита-коллоида для электроосаждения износостойкого композиционного электрохимического покрытия на основе сплава никель-бор и определения оптимального режима электролиза применили метод математического планирования экстремальных экспериментов Бокса-Уилсона. Толщина наносимого на образцы катодного осадка составляла 30 мкм. В результате статистического анализа получено адекватное уравнение регрессии, согласно которому микротвердость КЭП возрастает с увеличением концентрации двух добавок УДА и АПБ (анионный полиэдрический борат). В результате проведенных исследований получен электролит-коллоид оптимального состава, температура комнатная, перемешивание 100 оборотов в минуту. В дальнейшем этот электролит будем называть оптимальным для получения КЭП никель-бор-УДА. Содержание алмаза в покрытии, полученном из этого электролита, составило 0,59±0,05 масс.%, с доверительной вероятностью 0,95. Покрытие светлое, матовое, при изгибе «не трещит», микротвердость 23 ГПа. Микротвердость покрытий является важным физико-механическим параметром, однако, недостаточным для полной их характеристики. Поэтому в дальнейшем изучали износостойкость покрытия никель-бор-ультрадисперсный алмаз. Лучшая износостойкость покрытия покрытия никель-бор-УДА в режиме сухого трения и худшая по сравнению с хромом при трении со мазкой, объясняется по нашему мнению, следующим: во-первых, благодаря высокой пористости покрытий хромом СОЖ, попадая в более пористое покрытие, обуславливает его лучшую прирабатываемость, в отличие от практически беспористого при толщине 30 мкм, покрытия никель-бор-УДА. Во-вторых, за счет высокой твердости покрытие, содержащее бор, недостаточно пластично, поэтому износостойкость КЭП никель-ультрадисперсный алмаз превосходит и покрытие никель-бор-УДА и износостойкий хром при высоких нагрузках в режиме трения со смазкой. В то же время, в режиме сухого трения лучшая износостойкость покрытия никель-бор-УДА по сравнения с КЭП никель-УДА и хромовым покрытие, объясняется более высокой твердостью, а также тем, что при разрушении покрытия частицы композиционной добавки, возможно, играет роль твердой смазки, обуславливая лучшую работу КЭП на износ.

Литература:

1. Degtjar L.A., Dubov B.U., Kukoz F.I. // Transaction of Institute of Metal Finishing. 1999. V. 77. №3. P.123-126.
2. Degtyar, L.. // International Society of Electrochemistry - 55th Annual Meeting. 2004. Thessaloniki. P. 132.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НИКЕЛЯ И МЕДИ

Демьянцева Н.Г.[1], Кузьмин С.М.[1,2], Балмасов А.В.[3]
[1]ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный энергетический университет им. В. И. Ленина», Иваново, Россия, E-mail: demyantseva@bk.ru
[2]Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия, E-mail: smk@isc-ras.ru
[3]ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия, E-mail: balmasov@isuct.ru

Обеспечение необходимой точности копирования формы и достижение заданных параметров шероховатости обработанной поверхности является одной из наиболее важных задач электрохимической размерной обработки. Использование импульсных режимов обработки – один из эффективных методов повышения точности электрохимической размерной обработки.

В работах [1, 2] нами показано, что в импульсных режимах ЭХО в водном растворе 1 М $NaNO_3$ при прямоугольной форме однополярных импульсов напряжения имеет место экстремальная зависимость характеристик точности и производительности формообразования никеля от частоты следования импульсов. Подобная зависимость наблюдалась как при обработке никелевой фольги толщиной 0,1 мм, так и пластин толщиной 5мм. Наилучшее значение введенных нами критериев точности при амплитуде импульсов 10 В достигается при частоте следования импульсов около 1 кГц. Положительный технологический эффект, полученный при обработке никеля, может носить достаточно общий характер, т.е. проявляться при растворении широкого круга металлов и сплавов. Это предположение нуждается в проверке, поэтому в данной работе исследовано влияние частоты следования импульсов тока на формообразование при ЭХО никеля и меди в водном растворе 1 М $NaNO_3$ при амплитуде импульсов 10 В.

Несмотря на существенные отличия в скорости растворения металлов (скорость растворения меди в 2,7 раза больше никеля) в процессе ЭХО параметры импульсов тока оказались достаточно близки: форма импульсов тока повторяла форму импульсов напряжения. Качественный характер зависимости критерия точности ЭХО от частоты следования импульсов при обработке меди и никеля оказался одинаковым – зависимость имеет экстремальный характер, максимальное значение критерия точности формообразования достигается при частотах около 1 кГц. Однако количественные значения отличались, так максимальное значение критерия точности у меди почти в 8 раз меньше чем у никеля.

Литература:

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФАЗ ВО ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Tl,Sb||S, Se МЕТОДОМ ЭДС

Джафаров Я.И.[1], Исмайлова С.А.[2], Гарибов А.А.[2], Бабанлы М.Б.[3]
[1]Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
[2]Институт радиационных проблем НАНА, Баку, Азербайджан
[3]Институт катализа и неорганической химии НАНА, Баку, Азербайджан
babanly_mb@rambler.ru

Халькогениды таллия с p^3-элементами относятся к числу ценных полупроводниковых материалов, обладающих интересными термоэлектрическими, фотоэлектрическими, акустооптическими и др. свойствами. В частности, халькостибниты таллия представляют интерес как оптические абсорбционные материалы для видимой-инфракрасной области [1], а соединение Tl_3SbS_3 считается перспективным в качестве детектора ядерного и γ-излучения [2].

Ранее с целью поиска новых многокомпонентных фаз на основе тио- и селеностибнитов таллия были изучены фазовые равновесия во взаимной системе $3Tl_2S+Sb_2Se_3 \leftrightarrow 3Tl_2Se+Sb_2S_3$ [3]. Установлено, что данная система характеризуется образованием широких областей анионзамещенных твердых растворов между тройными соединениями – формульными аналогами. В частности, показано, что по разрезам $TlSbS_2$-$TlSbSe_2$ и Tl_3SbS_3-Tl_3SbSe_3 растворимость на основе исходных соединений достигает 75 ($TlSbS_2$), 10 ($TlSbSe_2$), 8 (Tl_3SbS_3) и 82 мол% (Tl_3SbSe_3).

Данная работа посвящена электрохимическому исследованию твердофазных равновесий по разрезам $TlSbS_2$-$TlSbSe_2$ и Tl_3SbS_3-Tl_3SbSe_3 взаимной системы Tl,Sb||S, Se и термодинамических свойств образующихся в них фаз переменного состава.

Исходные соединения и сплавы синтезировали прямым взаимодействием элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных (~10^{-2}Па) кварцевых ампулах и идентифицировали методами РФА и СЭМ.

Для исследования были составлены обратимые концентрационные цепи типа

(-) Tl (тв) | глицерин, Tl^+ | (Tl в сплавах) (тв) (+) (1)

и измерены их ЭДС в интервале температур 300-390 К компенсационным методом. Электролитом служил глицериновый раствор KCl с добавлением 1 масс.% TlCl. Правыми электродами служили равновесные сплавы исследуемых систем.

Из данных измерений ЭДС вычислены относительные парциальные термодинамические функции таллия в сплавах. Полученные изотермы этих функций находились в хорошем соответствии с данными [4] по твердофазным равновесиям в системах $TlSbS_2$-$TlSbSe_2$ и Tl_3SbS_3-Tl_3SbSe_3.

Интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема с использованием литературных термодинамических данных по граничным бинарным системам вычислены стандартные интегральные термодинамические функции твердых растворов по указанным разрезам.

Литература:

1. Syrbu N.N., Dorogan V.V., Nemerenco L.L., Vieru T.S. // Opt.Com. 2006. V. 259. P. 744.
2. Liu Z., Peters J.A., Sebastian M., Wessels B.W. et al. // Proc. SPIE 8507, Hard X-Ray, Gamma-Ray, and Neutron Detector Physics XIV, 85070O 2012.
3. Джафаров Я.И., Мирзоева А.М., Бабанлы М.Б. // Ж. неорган. химии. 2008. Т. 53. №1. С. 153.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗЕЛЕНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ХОЛИН ХЛОРИДА И МОЧЕВИНЫ

***Дьяченко Д.И.*[1], *Кравченко А.А.*[1], *Фомичев В.Т.*[2]**
[1]Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия
[2]Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет, Волгоград, Россия
disined@gmail.com

Электролиты на основе ионных жидкостей представляют высокий интерес благодаря своим физико-химическим свойствам, которые полезны для широкого круга промышленных целей. Ионные жидкости можно рассматривать как альтернативные компоненты электролитов для существующих технологических процессов, в которых используются сильные неорганические кислоты, а также высокотоксичные и дорогостоящие компоненты.

Ионные жидкости на основе холин хлорида (ChCl) получают все большее распространение в процессах электроосаждения и электрополировки металлов и сплавов, что связано с простотой приготовления, низкой стоимостью, экологической чистотой и биологической разлагаемостью подобных электролитов. Еще одним важным фактором в пользу применения ChCl как основы для электролитов является его способность образовывать с некоторыми органическими и неорганическими веществами глубоко эвтектические смеси, которые обладают хорошими электрохимическими характеристиками. Одной из самых известных и распространенных эвтектик является смесь мочевины и холин хлорида, которая образуется при незначительном нагреве компонентов и имеет температуру плавления 12,7°C, что позволяет использовать ее в качестве основы для электролитов, работающих при комнатных температурах. Обширные исследования подобных «зеленых электролитов» за последние годы касаются лишь вопросов электроосаждения и электрополировки металлов. Данные разных авторов, касающиеся исследований электрохимических характеристик этой эвтектики, значительно отличаются.

Данная работа посвящена измерению основных электрохимических характеристик эвтектической смеси холин хлорида и мочевины. Смеси состава 1:1,75; 1:2; 1:2,25 готовили смешением компонентов при незначительном нагреве и выдерживали под вакуумом при периодическом перемешивании в течение 4 ч. Эксперименты проводились в растворах с pH = 10..10,5 при T = 20..80°C. В работе обсуждаются влияние соотношения компонентов и температуры на электропроводность и циклические вольтамперные (ЦВА) характеристики эвтектики ChCl-мочевина. Данные были получены с помощью импульсного потенциостата ПИ-50.1.1 по трехэлектродной схеме подключения при скорости развертки потенциала 10..100 мВ/с.

Исследования показали, что смеси состава 1:1,75 и 1:2,25 кристаллизуются при охлаждении до комнатной температуры. Раствор состава 1:2 при температуре 24±1°C имеет вязкость 2400±120 мПа·с и электропроводность 460±8 мкСм/см. Анализ стационарных ЦВА кривых на углеродном электроде позволил установить значение электрохимического окна эвтектической смеси, которое составляет 2,6 В. В области потенциалов -0,6..-1,2 В наблюдается максимум, величина которого возрастает с увеличением числа циклов. Вероятно, это вызвано химическими изменениями в приэлектродном слое. Также выявлено, что материал электрода оказывает влияние лишь на значения токов, однако с увеличением содержания воды в эвтектике на точечном платиновом электроде наблюдаются дополнительные максимумы.

ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ПУЗЫРЬКОВ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ФЛОТАЦИИ

Евсеев Е.П.[1], Ненно В.Э.[2], Шалимов Ю.Н.[3]
[1]Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж, Россия
[2]Молдавский государственный университет, Кишинев, Республика Молдова
[3]Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия

Электрохимическая обработка природных и сточных вод является одним из приоритетных и современных направлений в охране окружающей среды, очистке и обеззараживании питьевых и сточных вод.

Электрофлотация - это процесс выделения веществ из объема жидкости пузырьками газов, полученных при электролитическом разложении воды. При этом образующиеся при электролизе пузырьки газов взаимодействуют с частицами загрязнителя и, когда плотность образующихся агрегатов становится меньше плотности воды, эти агрегаты всплывают на поверхность, где и происходит накопление флотошлама (загрязнителя). Процесс электрофлотационного разделения протекает тем успешней, чем больше общая поверхность газовых пузырьков т.е. чем больше площадь их контакта с извлекаемыми частицами. Поэтому для эффективной очистки сточных вод необходимо вести процесс электрофлотации при минимально достижимых размерах пузырьков электролизных газов одновременно обеспечивая максимально возможную однородность размеров этих пузырьков.

Исследования влияний условий электролиза на величину выделяющихся при электролизе пузырьков наиболее полно исследовании Б.И Кабанов и А.Н.Фрумкин [1-4]. Авторы вывели уравнение, характеризующее равновесное состояние пузырька, отрывающегося от электрода. Д.П.Глас и Д.В.Вествотер [5] с помощью высокоскоростной микрофотосьемки провели исследование роста пузырьков электролизных газов и определили, что в реальных условиях ни один из пузырьков не рос при постоянном угле контакта и поэтому разброс диаметров отрыва пузырьков колеблется в широких пределах от 0,05 до 0,2 мм. Был сделан вывод, что на размер пузырьков оказывают существенное влияние физико-химические свойства растворов и физико-механическое состояние электродов, на которых образуются электролизные пузырьки.

Поэтому, целесообразным является исследование размеров, образующихся при электролизе пузырьков водорода, в момент их отрыва от электрода, при различной кислотности раствора и различных плотностях тока.

В качестве электрода использовалась платиновая проволока диаметром 0,2 мм. Подготовка электрода осуществлялась следующим образом: тщательная механическая полировка, химическое обезжиривание (ацетон, диоксан), промывка в дистиллированной воде и электрохимическая очистка в течение 20 минут при максимальной плотности тока. Плотность тока варьировалась в пределах 100-400 А/м^2 и задавалась источником питания Б 5-71 в режиме стабилизации по току. Электропроводность обеспечивалась раствором сульфата натрия (Na_2SO_4) 0,01Н, а необходимый pH раствора задавался растворами едкого натрия (NaOH) и серной кислоты (H_2SO_4). Ячейка, в которой производились замеры, термостатировалась при 20° С +/- 2° С. Скорость фиксации состояния составляла 3000 раз в секунду. Замер диаметра пузырька производился в момент его отрыва от электрода с точностью +/– 1 мкм. Результаты экспериментальных данных обрабатывались методом математической статистики, погрешность не превышала 5,0%.

1. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М., «Наука»,1966.
2. Кабанов Б.Н., Фрумкин А.Н. // ЖФХ. 1933. Т. 4. Вып. 5. С. 539.
3. Кабанов Б.Н., Иващенко Н.В. // Известия АН СССР. Серия химическая. 1936. С. 735.
4. Фрумкин А.Н., Городецкая А.В., Кабанов Б.Н. // ЖФХ. 1932. Т. 3. С. 351.
5. Glas I.P., Westwater I.W. // Chemical Engineering. 1964. V. 7. P. 1427.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА И 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАТА

Загоскин Ю.Д.[1], Кузнецов Н.М.[1], Артемкина Ю.М.[1], Чумак В.Л.[2], Щербаков В.В.[1]
[1]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
[2]Национальный авиационный университет Украины, Киев, Украина
shcherb@muctr.ru

Ионные жидкости (ИЖ) являются перспективными растворителями для процессов «Зеленой химии». Они не токсичны, термически устойчивы и хорошо растворяют как органические, так и неорганические вещества. Несмотря на то, что ИЖ уже начинают находить практическое применение, физико-химические свойства этих жидкостей и их растворов мало изучены. В настоящей работе в интервале температур 20 – 65 ^{o}C измерена удельная электропроводность разбавленных водных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний хлорида (ИЖ-I) и 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметансульфоната (ИЖ-II). Полученные результаты были использованы для определения термодинамических параметров ассоциации

При расчете термодинамических параметров ассоциации в качестве теоретических зависимостей для коэффициентов активности и электропроводности использовались второе приближение теории Дебая-Гюккеля и уравнение Ли-Уитона. Константы ассоциации исследуемых ИЖ возрастают с повышением температуры. В разбавленных водных растворах ИЖ-1 и ИЖ-2 являются слабо ассоциированными электролитами (степень ассоциации не превышает 15 – 20 % при C < 0,01 моль/л). На основе температурной зависимости констант ассоциации была проведена оценка энтальпии ΔH^{o}, энергии Гиббса ΔG^{o} и энтропии ΔS^{o} ассоциации.

Энтальпия и энтропия ассоциации исследованных ИЖ положительны, причем в пределах погрешности расчета значение ΔS^{o} ассоциации не зависит от температуры. Для исследованных ИЖ $T\Delta S^{o}>\Delta H^{o}$, т.е. увеличение величины $T\Delta S^{o}$ при повышении температуры определяет снижение при нагревании энергии Гиббса ассоциации. Положительное значение энтропии ассоциации может быть связано с освобождением и переходом в раствор молекул растворителя (воды) из сольватных оболочек ионов ИЖ.

На основании величин Λ_0 в интервале температур 25 – 60 ^{o}C были определены значения энергии активации $E_{\lambda o}$ ЭП. Величины $E_{\lambda o}$ рассчитывалась по формуле: $E_{\lambda o} = \frac{RT_2^2}{T_3 - T_1}\frac{\lambda_{03} - \lambda_{01}}{\lambda_{02}}$,

в которой λ_{01}, λ_{02} и λ_{03} молярные проводимости при бесконечном разведении при температурах T_1, T_2 и T_3; R – универсальная газовая постоянная. Энергия активации ЭП уменьшается при повышении температуры, что может быть вызвано разрушением при нагревании водородных связей. Характер температурной зависимости энергии активации аналогичен зависимости $E_{\lambda o}$ для водных растворов неорганических солей.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194) и при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 10.2093.2014/К.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Звонарёв Д.А.[1], Шалимов Ю.Н.[2], Шитов В.В.[3], Епифанов А.В.[1]
[1]АО «НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
[2]Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия
[3]Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

В настоящий период, когда реформирование ЖКХ стало одной из важнейших задач, необходимых для улучшения качества жизни современного общества – внедрение новых наукоемких технологий в эту сферу должно стать началом внедрения технологий, обеспечивающих высокую эффективность. При этом предпочтение будет отдано тем технологическим процессам, использование которых менее энергозатратно и не нарушает экологического равновесия.

Наиболее типичным объектом такого профиля являются объединение «Водоканал», включающее в себя системы водоподготовки и водоотведения.

Не исключено, что новые материалы, полученные с использованием нанотехнологий, позволяют получать атомарный кислород, активность которого на порядок превосходит молекулярный.

Известно, что основным процессом очистки сточных вод является биохимический, когда простейшие биологические системы (илы) в результате жизнедеятельности простейших биоорганизмов очищают воду от растворенных в ней органических включений.

Илы очищают воду в течение определенного периода. С течением времени они стареют и эффективность очистки воды снижается. Отработанные илы транспортируются на карты хранения.

Для эффективной очистки воды нами предлагается, от остатков илов в специальных отстойниках использовать электролитический водород, степень дисперсности которого изменяется в достаточно широких пределах. Изменение степени дисперсности осуществляется за счет использования импульсных режимов электролиза. Так, например, увеличение скважности импульсов в 10 раз позволяет увеличить мгновенное значение плотности на порядок, при неизменном среднем значении тока за период. В результате этого размер пузырька водорода уменьшится примерно в 4 раза. Для увеличения эффективности использования импульсных режимов нами используется система, позволяющая регулировать величину опорного потенциала (регулировка фонового тока). Такая схема позволяет снизить энергию, необходимую для перезарядки емкости «двойного электрического слоя». Использование электролитического водорода для очистки растворов от органических компонентов позволяет значительно повысить качество очистки воды при минимальных энергозатратах на единицу объема раствора.

Как было установлено нами в результате экспериментальных исследований, использование электролитического кислорода при очистке промышленных стоков предприятий по производству подсолнечного масла, позволило резко снизить концентрацию веществ химически поглощающих кислород (ХПК). Содержание этого компонента в воде, обработанной электролитическим кислородом, содержание ХПК уменьшилось на два порядка. Это позволяет многократно использовать оборотную воду в технологическом процессе.

В заключении следует указать, что энергозатраты на процессы очистки воды методом электрофлотации составляют 60-80 Вт/м^3 раствора.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭВМ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ОЧИСКИ СТОЧНЫХ ВОД

***Звонарёв Д.А.*[1], *Шалимов Ю.Н.*[2,3], *Шитов В.В.*[4], *Козенко И.П.*[1]**
[1]АО «НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
[2]Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия,
[3]ОАО НПП «Луч», Воронеж, Россия
[4]Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Энергетический комплекс очистных сооружений представляет собой сложную техническую систему технологических линий, которые размещены на территории в десятки квадратных километров. Классическая компоновка очистных сооружений, как правило, включает в себя три компонента: 1) источник водоснабжения; 2) очистные сооружения (водораздел); 3) система водоотведения очищенной воды.

Энергетическая установка переработки отработанных илов, представляющая собой комплекс теплотехнического и электрического оборудования, включает в себя основные узлы: 1) узел подготовки топлива; 2) котел; 3) паронагреватель; 4) паровую турбину; 5) электрогенератор; 6) систему согласования нагрузок.

Одной из самых сложных задач в автоматизации рассматриваемых процессов, является создание системы автоматического регулирования работы электрогенератора. Сложность задачи заключается в том, что параметры теплового генератора изменяются со скоростями, сильно отличающимися от скорости изменения параметров работы электрогенератора. Поэтому нами поставлена задача обеспечить работу теплового генератора в оптимальном режиме, а нагрузку электрогенератора изменять в автоматическом режиме. В качестве нагрузочных элементов электрогенератора были использованы специальные электролизеры (накопитель топлива и окислитель).

Применение ЭВМ для управления процессом работы теплогенератора предполагает создание компьютерной системы прогнозирования динамики изменения параметров работы теплогенератора. Например, уменьшение тепловой нагрузки может быть вызвано рядом причин:

- изменением количества газа, генерируемого газогенератором;
- изменением состава топлива или его влажности;
- увеличением подачи питательной воды и т.д.

Такой многофакторный объект управления как тепловой генератор потребует обеспечения его устойчивой работы применением специальных устройств (блоков сопряжения) имеющих многоканальные входы. При этом применяемый для управления компьютер должен использовать систему различных программ, подключаемых с помощью коммутирующих устройств дискретного типа.

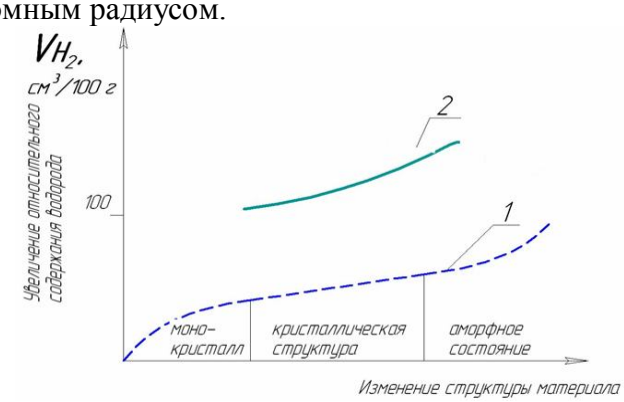
Каждая установка, входящая в общий комплекс, должна управляться отдельным компьютером, работающим по своей программе. Общее управление комплексом осуществляется центральной ЭВМ, работа которой контролируется оператором.

С центрального пункта управления осуществляется опрос систем диагностики отдельных установок и при обнаружении отклонений сигнал об этом транслируется оператору.

ВОДОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛА ПРИ НАЛИЧИИ ПРИМЕСНЫХ ЛОВУШЕК

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

Водородная проницаемость металла зависит от структурных и примесных ловушек изотопов водорода. Ловушки различных типов взаимодействуют с атомами водорода различным образом. Цель работы – влияние бора (примеси неметалла) на формирование структуры металла, склонной к поглощению водорода за счет возникающих примесных и структурных ловушек. В работах [1, 2] было рассмотрено влияние структуры на окклюдирующую способность металла. Эта способность оценивается возможностью изменения дефектности структуры металла. Для гипотетического металла при переходе от чистого монокристалла к аморфной структуре увеличивается степень дефектности структуры и повышается вероятность к поглощению водорода (рис. 1, кр. 1). Закономерность изменения способности окклюзии водорода для электрохимической системы Ni-B-H, приведенная в работе [2], уточнена на основании результатов дополнительных исследований и отражена на рис. 1 (кр. 2). При введении от 2 до 10 ат. % бора в никель происходит переход от кристаллической структуры (до 5 ат. %) к неявно выраженной кристаллической структуре (6-9 ат. %) с переходом к аморфной, что сопровождается увеличением содержания водорода, по сравнению с никелем, экстрагируемого водорода из образца, определяемое методом вакуумной экстракции. Это возможно, если бор является примесью замещения с малым атомным радиусом.



Закономерность изменения способности окклюзии водорода для электрохимических систем (металлов и сплавов):1 - гипотетический металл, 2 - электрохимическая система (Ni-B-H).

Примесные ловушки представляют собой примеси замещения малого атомного радиуса по сравнению с основным металлом, например примесь бора в никеле (r_{Ni} = 0,124 нм, r_B = 0,091 r_H = 0,046 нм). Примесные ловушки осуществляют захват атомов водорода на некоторое время вследствие образования комплексов. При повышении температуры примесные атмосферы распадаются, и атомы водорода снова переходят в твердый раствор. Таким образом, нами было установлено, кроме того, что бор – примесная ловушка для атомов водорода, он обуславливает структурные изменения в никеле и создает условия для формирования структурных ловушек для атомов водорода. В результате такого взаимодействия диффузионная подвижность атомов водорода уменьшается.

Литература:

1. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. / Под ред. Ц. Масумото. [Пер. с японского Е.И. Поляка // Под ред. И.Б. Кекало] - М: Металлургия, 1987. 328 с.
2. Звягинцева А.В. // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». 2013. Т. 26. (65). №4. С. 259.

О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ С ВОДОРОДОМ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ

Звягинцева А.В.*, *Шалимов Ю.Н.
Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
E-mail: zvygincevaav@mail.ru, shalimov-yn@mail.ru

При взаимодействии металлов с водородом в процессах, протекающих с одновременным разрядом Me^{n+} и H^+, согласно классической теории электрохимии, восстановление катиона водорода происходит из жидкой фазы. Однако, с точки зрения гидрогазовой динамики, этот процесс маловероятен. Проведенные исследования температуры приэлектродного слоя показали, что даже незначительное повышение температуры на 5-10º С свидетельствует о том, что в реальной системе электрод - электролит реализуются более высокие температуры в зоне непосредственного восстановления катиона H^+ на поверхности металла. Очевидно, невозможность измерения абсолютного значения температуры в зоне реакции обусловлена высокой теплоемкостью раствора электролита. В связи с тем, что восстановление катиона определяется вероятностным характером процесса, то определение экспериментально точного значения температуры в принципе невозможно. Исследования температурных эффектов показали, что даже при электроосаждении хрома из электролитов различного химического состава, максимальные градиенты температур не превышают 5-10º С.

В двойном электрическом слое при малых расстояниях в системе электрод - электролит диэлектрические свойства двойного слоя имеют параметры, которые не соответствуют классическим представлениям, в частности, таких величин как диэлектрическая постоянная и градиент потенциала. Так, при емкости ДЭС равной 36 микрофарад, толщина слоя составляет 0,5 ионного радиуса, весь потенциал реализуется на двойной электрический слой, то в зоне разряда ионов температуры порядка 800 ^{0}С. Нами была предпринята попытка связать механизм процесса наводороживания с изменением температуры в зоне реакции в процессе электрокристаллизации металлической фазы. Косвенные расчеты показывают, что температура в зоне взаимодействия значительно выше, чем средняя в объеме электролита. Впоследствии при усовершенствованной методике определения температуры через параметры режимов электролиза нами было установлено, что ΔT_s (температура приэлектродного слоя) может достигать значений, лежащих выше точки кипения электролита. Характер изменения температуры определяется i_k, но не зависимо от природы электролита кривые $\Delta T = f(i_k)$ имеют вид экспоненты насыщения. Они могут быть описаны полиномом n – степени вида: $\Delta T = A_o + B\cdot i_k + C\cdot i_k + \ldots + M\cdot i_k$, где i_k − плотность поляризующего тока, ΔT − повышение температуры в приэлектродном слое, A_o, B, C, M − коэффициенты полинома. Результаты определения температуры в зоне реакции аналитическим методом, показали, что ее истинное значение на 1-2 порядка может отличаться от измеряемой величины. Поэтому наше предположение, что образование металлической фазы на катоде может происходить из парогазовой системы, не лишено оснований.

Литература:

1. Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. // Научный журнал. Ученые записки Таврического Национального университета им. В.И. Вернадского. Т.24(63). №3. Серия. Биология, химия. Симферополь: Таврический национальный университет. 2011. С.103.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Земскова Л.А.*, *Войт А.В.
Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
zemskova@ich.dvo.ru

Эффективность процесса деионизации солоноватых вод методом электросорбции (определяемой как потенциал-индуцированная адсорбция ионов на поверхности заряженных электродов) зависит, помимо стоимости, от устойчивости и пористой структуры электродов. Для улучшения характеристик электродов было предложено модифицировать активированные углеродные ткани оксидами Ti, Si, Al или Zr.

Композиты TiO_2/ углеродное волокно были получены нами двумя способами: а) осаждением оксида титана на углеродное волокно Актилен-Б в присутствии мочевины и комплексообразующего агента, б) электроосаждением оксида титана на поверхность катода из углеродного волокна вследствие гидролиза растворимой соли титана в приэлектродном слое. Методом АСМ установлено, что химическое осаждение TiO_2 сопровождается агрегированием частиц, тогда как при электроосаждении формируется равномерное покрытие из однородных частиц размером 10-15 нм.

Исследование полученных материалов методом ЦВА при заряжении электрода в диапазоне потенциалов ± 50 мВ относительно потенциала погружения рабочего электрода из исследуемого материала позволяет оценить свойства пленок оксида титана, осаждаемых на поверхности углеродного волокна. Зависимости емкости композитного материала от скорости развертки потенциала приведены на рисунке в сравнении с мезопористым материалом 709-П. 709-П – марка материала из класса композитов «Сибунит», сочетающего свойства графита и активированного угля, имеющего мезо-макропористую структуру. Характер изменения зависимости C = f(v) (рис. - а, б, *кривые 3 и 4*) в пределах исследованных нами скоростей развертки потенциала позволяет сделать вывод о мезопористом строении композита, полученного осаждением TiO_2 на поверхность волокна электрохимическим способом. Для материала, формирующегося при электрохимическом осаждении оксида титана, наблюдается увеличение емкости и улучшение параметров заряжения электрода в растворах с различным составом. Композит из углеродного материала с добавлением полупроводящего оксида титана характеризуется отсутствием фарадеевских реакций и может быть отнесен к материалам для двойнослойных конденсаторов.

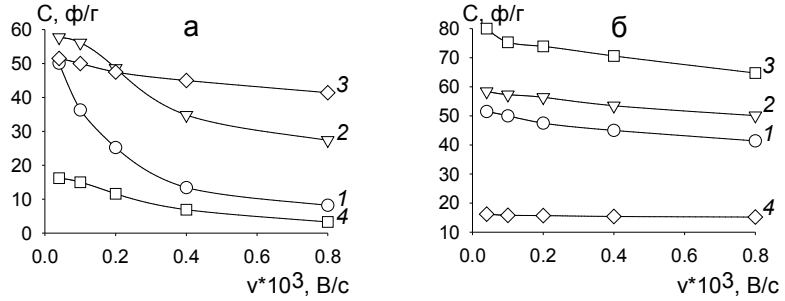


Рисунок. Зависимость емкости (С) электродов от скорости (v) развертки потенциала при поляризации в буферном растворе (а) и физиологическом растворе (б):
1 – АУВ-исх.; 2 – АУВ-Ti(хим.); 3 – АУВ-Ti(эл.-хим.); 4 – 709-П.

КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ МАГНЕТИТА В КИСЛЫХ СРЕДАХ

***Иванова О.В.*[1], *Хоришко Б.А.*[1], *Кизим Н.Ф.*[1], *Шора О.И.*[2], *Ермаков А.И.*[1], *Хоришко С.А.*[1], *Кабанова Т.Б.*[3]**

[1]Новомосковский институт ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия, e-mail: bhorishko@rambler.ru

[2]ЗАО «НефтьЭнергоГаз», Рязань, Россия

[3]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Проведено исследование поведения магнетита при катодной поляризации в кислых средах. Использовали растворы H_2SO_4 с концентрацией 0,001 ÷ 5 моль/л, при T = 278÷363 К и $P \cong$ 101325 Па и поликристаллический плавленый магнетит, состава близкого к стехиометрическому (Fe_3O_4).

По результатам потенциостатических исследований установлено, что ток катодной поляризации на магнетите проходит через максимум в области E = 0,1 ÷ 0,3 В (н.в.э.) Обнаружена линейная зависимость тока максимума от концентрации кислоты для растворов с $C_M \geq 0{,}5$ моль/л. Как было показано ранее, по мере смещения потенциала в отрицательную область возрастает скорость растворения магнетита с переходом в раствор преимущественно ионов Fe^{2+}. Следовательно, на скорость растворения магнетита, главным образом, оказывает влияние концентрация ионов водорода в растворе. Для оценки этого влияния был рассчитан порядок реакции растворения по ионам водорода. В области максимума он составил 0,8, что указывает на участие водорода в электрохимических процессах на поверхности магнетита.

Для установки причин появления максимума были проведены циклические исследования. Обнаружено, что катодному максимуму соответствует аномальный обратный анодный ток. Величина анодного тока практически совпадает с катодным током, при том же потенциале. Это говорит в пользу протекание одного и того же процесса в области 0,1 ÷ 0,3 В. Учитывая увеличение растворимости магнетита в указанном диапазоне потенциалов и высокий порядок по ионам водорода, можно предположить, что основным процессом является взаимодействие протона с кристаллической решеткой магнетита. Результатом этого взаимодействия является рост скорости разрушения магнетита.

Методом фотополяризации обнаружено, что при достижении максимума тока катодной кривой потенциал фото-э.д.с ($V_{ФЭП}$) становится близок к p-n переходу. Это говорит об увеличении электронной проводимости поверхностного слоя оксида. Однако возрастающий ток растворения оксида указывает на низкую термодинамическую устойчивость системы. Причиной такого состояния системы может служить возрастание дефектности оксида железа вследствие заполнения протонами катионных вакансий. Это способствует накоплению и удержанию электронной плотности в катионной подрешетке, перераспределению её и последующему разрушению оксида. Переход протонов в катионную подрешётку можно толковать, как образование гидридной связи Fe-H. Образование таких связей может способствовать понижению прочности связи железа с кислородом.

Исследования импеданса системы магнетит – водная среда показали, что при потенциалах предшествующих выделению водорода, электродные превращения протекают преимущественно в поверхностном слое оксида. Наблюдаемый процесс можно интерпретировать как адсорбцию вещества, лимитируемую диффузией. Установлено, что по достижении области выделения водорода годограф импеданса моделирует процесс восстановления оксида при тафелевском характере катодной кривой.

ИЗУЧЕНИЕ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Tl_9GdTe_6 МЕТОДОМ ЭДС

Имамалиева С.З.[1], Гасанлы Т.М.[2], Садыгов Ф.М.[2], Бабанлы М.Б.[1]
[1]Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан
[2]Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
Babanly_mb@rambler.ru

Для разработки методик и оптимизация условий синтеза сложных материалов необходимы надежные данные о фазовых диаграммах и термодинамических свойствах соответствующих систем. Метод электродвижущих сил (ЭДС) широко используется в физико-химических исследованиях многокомпонентных систем и позволяет получить взаимосогласованные комплексы подобных данных.

Системы Tl-Ln-Te характеризуются образованием тройных соединений типа Tl_9LnTe_6, кристаллизующихся в тетрагональной структуре Tl_5Te_3 [1-3]. По данным [1], соединение Tl_9NdTe_6 имеет широкую область гомогенности, практически полностью охватывающую концентрационную область Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9NdTe_6.

В данной работе приведены результаты изучения твердофазных равновесий в подсистеме Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6 и определения термодинамических свойств соединения Tl_9GdTe_6 и твердых растворов на его основе методом ЭДС.

С этой целью нами были составлены обратимые концентрационные цепи типа

(-) Gd_2Te_3 (тв) | глицерин, Gd^{3+} | (Tl-Gd-Te) (тв) (+) (1)

и измерены их ЭДС в интервале температур 300-450 К компенсационным методом. Электролитом служил глицериновый раствор KCl с добавлением 1 масс.% $GdCl_3$. Правыми электродами служили равновесные сплавы из области составов Tl_2Te-Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6. Методики составления цепей типа (1), проведения измерений и обработки полученных результатов приведены в [4].

По данным измерений ЭДС цепей типа (1) при различных составах правых электродов получена полная картина температурно-концентрационных зависимостей значений ЭДС и относительных парциальных термодинамических функций Gd_2Te_3 в сплавах исследуемой системы.

Установлено, что по разрезу Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6 образуется непрерывный ряд твердых растворов, а по Tl_2Te-Tl_9GdTe_6 области гомогенности Tl_2Te и Tl_9GdTe_6 составляют 5 и 80 мол% соответственно.

Из значений парциальных термодинамических функций квазикомпонента Gd_2Te_3 в сплавах интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема рассчитаны стандартные интегральные термодинамические функции образования и стандартные энтропии твердых растворов по разрезу Tl_5Te_3-Tl_9GdTe_6.

В работе также приводятся результаты исследования термоэлектрических и магнитных свойств фаз $Tl_{10-x}Gd_xTe_6$ (x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1).

Литература:

1. Имамалиева С.З., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. №9. С.1054.
2. Бабанлы М.Б., Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Садыгов Ф.М. // Азерб. Хим. Журн. 2009. №2. С.122.
3. Bangarigadu-Sanasy S, Sankar C R, Schlender P, Kleinke H. // J. Alloy. Compd. 2013. V. 549. P.126.
4. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. - Баку, ЭЛМ. 2011. 306 с.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А., Арбуз Г.С., Дербисалин М.
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
zubra-s@mail.ru

На данный момент электроды из композиционных материалов на основе углерода и других носителей находят широкое применение в вольтамперометрической сенсорике, в электрокаталитическом синтезе органических веществ и в других отраслях науки и техники.

Интерес представляет возможность создания эффективных сенсорных систем на основе наночастиц поливалентных металлов и их оксидов, путем их стабилизации на сорбционных материалах из растительного сырья. В качестве сырья для изготовления электродов нами была выбрана рисовая шелуха (РШ) (один из видов растительных отходов Казахстана), продукт термической переработки которой обладает высокой удельной поверхностью, развитой пористостью, и, как следствие, высокой адсорбционной способностью [1 – 2].

Предварительная обработка сырья проводилась методом выщелачивания 0,05 н раствором HNO_3 в течение 2-х часов при температуре 80 ^oC. Промытый и высушенный твердый остаток после выщелачивания подвергался обжигу в инертной среде (Ar) для получения из него аморфного кремнезема и углерода.

Целью данного исследования было определение окислительно-восстановительной способности синтезированных композиционных систем. Модификация бисорбентов поливалентными металлами была произведена методом пропитки. Растворы солей $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$, $5(NH_4)_2O\cdot 12WO_3\cdot 5H_2O$ наносились на матрицу, синтезированную из РШ. После высушивания порошок подвергался термообработке в атмосфере аргона и водорода (Р = 0,04 МПа) при температуре 400 °С для получения восстановленных форм оксидов Mo и W.

Дальнейшие электрохимические исследования проводились на стеклоуглеродном электроде, импрегнированном модифицированным материалом. Результаты были получены с помощью универсального потенциостата-гальваностата AUTOLAB серии PGSTAT101/M101 (фон: 0,2 М Li_2SO_4, скорость развертки потенциала 100 мВ/с). В результате эксперимента получена прямолинейная зависимость тока от количества ионов Mo и W в интервале изменения концентраций $1\cdot 10^{-4} – 5\cdot 10^{-4}$ М, $10^{-2} – 10^{-4}$ М соответственно [1, 3].

Таким образом, установлена возможность получения новых химически модифицированных электродов на основе РШ, которые могут найти применение в создании электрохимических сенсоров для анализа молибдат- и вольфрамат-ионов.

Литература:

1. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 416 с.
2. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. №2. С. 324.
3. Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А., Бегдаиров С.С., Дербисалин М. // VIII Международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии. Усть-Каменогорск. 2014. С. 92.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В УСТАНОВКАХ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

***Козенко И.П.*[1], *Шалимов Ю.Н.*[2,3], *Шитов В.В.*[4], *Епифанов А.В.*[1], *Епифанов В.Д.*[1]**

[1]АО «НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия

[2]Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия,

[3]ОАО НПП «Луч», Воронеж, Россия

[4]Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Исследование процессов электрокристаллизации металлов из водных растворов электролитов с малой концентрацией разряжающихся ионов (ионов металла) позволило установить, что для этих систем существуют резонансные частоты, на которых электрокристаллизация металлов осуществляется избирательно. При электрокристаллизации золота, из цитратных растворов нами было обнаружено образование на электроде контактного золота (нарушение закона Фарадея).

Реально таким методом можно снизить концентрацию ионов металлов до значений $[C_{mi}] \leq 0{,}001$ грамм-ион/л. Следует отметить, что зависимость резонансной частоты от концентрации ионов металла в растворе имеет нелинейный характер и определение ее значения осуществляется экспериментально.

С позиций феноменологической теории можно утверждать, что резонансная частота может быть определена из функциональной зависимости следующего вида:

$F_p \equiv A*C/n$,

где А-атомный вес, С – концентрация ионов в растворе, n - валентность.

Общий вид этого уравнения представляет собой весьма сложную зависимость, вследствие чего точное написание скорее всего будет получено из сопоставления экспериментальных данных. Но факт существования спектра резонансных частот установлен в наших работах экспериментально. По меньшей мере для трех изученных элементов (Au, Cr, Ni) результаты опытных данных позволяют сделать следующие выводы.

Что касается порядка значений «резонансных частот», то следует указать, что они лежат в низкочастотном диапазоне. Объяснение этому явлению мне представляется следующим образом:

1) Малые значения резонансных частот объясняются медленным изменением концентрации разряжающихся ионов. И хотя скорость миграции определяется только значением потенциала, количество мигрирующих частиц будет невелико. Однако, постоянное перемещение их в зону разряда может вызвать достаточно большое накопление, когда значение концентрации в приэлектродном слое может привести к контактному (самопроизвольному) восстановлению ионов металла. Именно такой процесс реализуется при электрокристаллизации золота.

2) Определенная доля компонента в этом случае осаждается контактным способом. В результате этого и нарушается закон Фарадея. Влияние природы электролита на условия разряда потенциалопределяющих ионов в условиях импульсного электролиза можно сравнить для металлов с различной склонностью к комплексоообразованию. Так например, при одинаковых концентрациях водных растворов сульфатов хрома и никеля было установлено, что при поляризации катода униполярными отрицательными импульсами при Q = 2 (скважность импульсного тока) максимальная частота следования для хрома составила 50 Гц, а для никеля 5000 Гц. Отсюда следует вывод, что для ионов хрома время релаксации значительно больше, чем для ионов никеля.

СПЕЦИФИКА ОБЕСПЕЧЕНИЯ СИСТЕМАМИ КОНТРОЛЯ ВОДООЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Козенко И.П.[1], Шалимов Ю.Н.[2,3], Шитов В.В.[4], Епифанов В.Д.[1]
[1]АО «НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
[2]Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия,
[3]ОАО НПП «Луч», Воронеж, Россия
[4]Воронежский государственный университет инженерных технологий, Воронеж, Россия

Основной целью системы контроля параметров является создание условий, позволяющих обеспечить надежность работы энергоустановки очистки воды, работающую в режиме возобновляемого источника энергии, включающего в себя комплекс измерительных приборов контроля и управления технологическими процессами. Сложность решаемой задачи вызвана специфическими особенностями проектируемых объектов.

Одним из условий устойчивой работы энергетического комплекса является создание надежной системы датчиков нового поколения, как известно промышленные образцы не по всем параметрам удовлетворяют вновь проектируемую систему.

Новые установки включают в себя элементы, принцип работы которых требует использования нетрадиционных (критических) технологий.

Унифицированная система водоочистных сооружений предполагает в системах автоматизации самонастраивающихся систем, а это в свою очередь, потребует разработки новых приборов для анализа работы быстропротекающих процессов. Например, в системах биологической очистки воды необходимо измерять не только температуру в зоне реакции, но и также знать значение градиента температур, причем последний параметр является определяющим кинетику процесса очистки воды. Определенные затруднения в измерительном процессе связаны с многофазными превращениями компонентов среды. Так, например, в процессе очистки воды из жидкой фазы раствора образуются микроорганизмы, находящиеся в твердой фазе, а продуктом их жизнедеятельности является газовая фаза (метан). При этом их рост и развитие связано с потреблением растворенного в воде кислорода. Таким образом, наличие состояния многофазности системы затрудняет процесс качественного измерения необходимых параметров.

Одной из особенностей метрологического обеспечения является разработка метода измерения магнитной восприимчивости веществ, лежащих вблизи раздела веществ с диамагнитными и парамагнитными свойствами. Для систем измерения в этом случае могут быть использованы схемы сверхвысокой чувствительности. Одной из особенностей измерительных систем нового комплекса является разработка устройств измерения температуры в зоне ограниченных размеров (10 мкм) при этом точность измерений должна быть не ниже $\pm 1\%$, а интервал температур $+20\ ^{o}C \div 55\ ^{o}C$. При этом должна быть исключена возможность обратного хода температуры на кривой зависимости $T = f(t)$. Кроме того, устройства измерения и регистрации температуры должны обеспечить достаточное быстродействие, т.к. по условиям проведения эксперимента при изменении скорости нарастания температуры необходимый результат по формированию условий работы системы не может быть достигнут.

И наконец, созданная система регулирования должна обеспечить прогнозирование изменения параметров режима энергоустановки. Таким образом, метрологическое обеспечение позволяет разработать систему управления энергоустановкой очистки воды, позволяющую качественно осуществлять технологической процесс.

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМ КИСЛОРОДНЫМ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ

***Кокумбаева М.И.*[1], *Мальчик Ф.И.*[1], *Агафонов Д.В.*[2]**
[1]Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
[2]Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Санкт-Петербург, Россия,
madina-92-@mail.ru

В качестве анода для получения пероксодисерной кислоты может быть использован золотой электрод [1]. Однако из-за высокой стоимости материала золото было вытеснено более эффективными анодными материалами, такими как платина, стеклоуглерод, магнетит [2]. Перспектива замены золота на электрод, состоящий из коррозионностойкой подложки с золоченым покрытием, дает возможность его использования в электрохимических производствах. В качестве коррозионностойкой подложки был выбран титан [3].

Процесс золочения титана проводили в гексациано-(II)ферратном электролите золочения. На перенапряжение выделения кислорода влияет структура поверхности электрохимического покрытия. Была проведена оптимизация условий электролиза путем варьирования следующих параметров: температура, плотность катодного тока, время электролиза, pH раствора.

Получены два вида электродов с различной толщиной покрытия. Золоченый электрод с толстым слоем покрытия имеет однородную структуру, не наблюдается сколов и трещин. Покрытие не отслаивалось от титановой основы перед процессом электрохимического получения пероксодисерной кислоты. При плотности тока 0,1 А/см^2 перенапряжение выделения кислорода составило 1, 88 В. Данное значение практически соответствует значению перенапряжения выделения кислорода на золотом электроде, которое при этой плотности тока равно 1,78 В. Однако при длительном электролизе он выходит из строя в растворе серной кислоты при наложении анодного потенциала.

Более тонкое покрытие имеет ярко выраженные неровности при рассмотрении снимков оптической микроскопии. Значение перенапряжения выделения кислорода на данном электроде составило 1,94 В. При сравнении полученных золоченых электродов можно сделать вывод, что электрод с более толстым покрытием быстро выходит из строя, в отличие от электрода с меньшим слоем покрытия. Определено, что при уменьшении слоя покрытия уменьшается и расход золота.

Литература:

1. Андреев И.Н. Введение в электрохимические технологии. – Казань, 2006. С. 79.
2. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. - М. Химия, 1977. С. 264.
3. Якименко Л.М. Производство хлора, каустической соды и неорганических хлорпродуктов. - М.: Химия, 1974. С. 600.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

Колесников А.В.
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
avkzinc-gu@yandex.ru

В ряде работ отмечается, что все органические поверхностно-активные вещества приводят к ингибированию процесса электроосаждения цинка, что связано с адсорбцией этих веществ на поверхности электрода. Электроосаждение цинка применяется при получении блестящих покрытий, при очистке стоков, а также в гидрометаллургическом производстве цинка. Во всех указанных технологиях в качестве добавок используют ПАВ, включая флокулянты. Последние получают путем полимеризации акриламидного мономера или сополимеризации его с акрилатом натрия и метилхлоридом, получая при этом, соответственно, неионные полимеры (магнофлок 333), катионные (бесфлок 6645) и анионные (бесфлок 4034). На стадию промышленного электролиза вводят ПАВ-лигносульфо-нат, являющимся отходом целлюлознобумажного производства.

Электроосаждение цинка проводили из сульфатного электролита, содержащего 0,25 моль/л $ZnSO_4$. Снятие поляризационных кривых в области потенциалов с минус 0,8 до минус 1,35 В (по НВЭ) осуществляли на потенциостате-гальваностате IRC-Pro со скоростью развертки 5 мВ/с. Результаты расчетов полной поляризационной емкости $C_п$ проводили по данным поляризационных кривых, используя уравнение:

$$C_п = \Delta Q / \Delta E, \qquad (1)$$

где ΔQ - количество прошедшего электричества на расчетном участке поляризационной кривой и ΔE - изменение потенциала на этом участке.

Таблица.

Данные полной поляризационной емкости (ДЭС) и плотности тока, полученные на отдельных участках поляризационной кривой электроосаждения цинка в присутствии ПАВ.

Средний потенциал на участке, Е,В (НВЭ)	Без ПАВ	лигносульфонат	Бесфлок 4034	Бесфлок 6645	Магнофлок 333
	Полная поляризационная емкость $C_п$, А·с/В				
-1,05	1,30	1,28	1,25	1,25	1,25
-1,15	1,70	1,72	1,68	1,55	1,50
-1,25	2,05	2,10	1,98	1,72	1,58
-1,30	2,20	2,35	2,08	1,73	1,60
	Плотность тока при катодном потенциале –1,35 В (НВЭ), мА/ $см^2$				
	-38,5	-43,8	-36,5	-27,0	-27,1

Дозировка ПАВ 50 мг/л

Проведенные эксперименты показали, что заметные отличия в величинах $C_п$ начинаются после достижения подающего на электрод потенциала минус (1-1,1) В. При этом фиксируется снижение емкости ДЭС у растворов с добавками магнофлок 333, бесфлок 6645 и в меньшей степени для бесфлок 4034.

Снижение емкости ДЭС указывает на увеличение адсорбции указанных органических высокомолекулярных ПАВ, что является основной причиной снижения тока разряда цинка при снятии поляризационных кривых в катодной области потенциалов. Кроме того добавка (50-80 мг/л) анионноактивного ПАВ-лигносульфонат снижает $C_п$ и увеличивает плотность тока по сравнению с электроосаждением цинка из раствора без добавок ПАВ. Более низкие показатели $C_п$ и более высокие плотности тока для анионные ПАВ (лигносульфонат, бесфлок 4034) по сравнению с катионными (бесфлок 6645) и неионными (магнофлок 333) связано с изменением адсорбционного ψ_1' – потенциала. В случае адсорбции поверхно-активных анионов ψ_1' имеет отрицательное значение и электродная реакция ускоряется.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГИДРОКСИДОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЦИНКА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ

Колесников А.В., Гайдуков Е.Н., Колесникова О.Ю.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
engaydukov@gmail.ru

Электрофлотационный метод все чаще находит применение в технологиях очистки сточных вод, позволяя извлекать взвешенные соединения тяжелых, цветных металлов и эмульсий органических веществ [1, 2]. Ранее не исследовались физико-химические параметры электрофлотируемой частицы (заряд и размер) для ионов меди, никеля, цинка в присутствии органических веществ и ПАВ в процессах водоочистки.

Было установлено, что анионные ПАВ укрупняют гидроксид Ni(II) за счет сорбции на поверхности, практически не влияют на Cu(II) и уменьшают самую крупную из них – Zn(II). Катионные ПАВ снижают размер дисперсной фазы гидроксида Ni(II), но укрупняют Cu(II) и практически не влияют на Zn(II). Неионогенные ПАВ практически не влияют на размер частиц Cu(II) и Zn(II) и в 2 раза укрупняют Ni(II).

Определено влияние поверхностно-активных веществ на значение заряда поверхности дисперсной фазы гидроксидов меди, никеля и цинка. Катионные ПАВ повышают величину ζ – потенциала всех частиц на 10 – 15 мВ, до значений – 3 - 7 мВ. Анионные ПАВ значительно снижают величину ζ – потенциала на 20 – 25 мВ, до (-30 – 35 мВ). Влияние неионогенных ПАВ на заряд поверхности отсутствует.

Показано, что за счет сорбции ПАВ на поверхности дисперсной фазы металлов, данные загрязняющие воду компоненты извлекаются в процессе электрофлотации. Степень извлечения анионных ПАВ составляет 50 – 70%. Катионные ПАВ извлекаются с эффективностью 15 - 20%. Неионогенные ПАВ на 10 – 20%. Наименьшая степень извлечения наблюдается в присутствии ПЭО – 1500 и составляет 5 – 8%.

Определено, что анионные ПАВ интенсифицируют процесс ЭФ очистки от ионов тяжелых металлов в 1.5 – 2 раза, а также повышают эффективность извлечения гидроксидов Cu, Ni, Zn.

Установлено, что катионные ПАВ (Катамин и др.) интенсифицируют электрофлотационный процесс очистки от ИТМ в 2 – 3 раза, повышают эффективность на 5 – 10% в зависимости от природы дисперсной фазы металла. Природа катионного ПАВ не оказывает существенного влияния на электрофлотационный процесс.

Отмечено, что существенного влияния неионогенных ПАВ (АЛМ-10 и др.) на ЭФ процесс для труднорастворимых соединений Cu и Zn не наблюдается. В случае соединений никеля эффективность процесса снижается на 30%.

1. Бродский В.А., Колесников В.А. // Ж. Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. 19. № 3. С. 35.

2. Колесников А.В., Харламова Т.В., Бродский В.А., Кондратьева Е.С. // Ж. Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Т. 21. № 1. С.54.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194); Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева.

К ВОПРОСУ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Конакбаева Э.Г., Наурызбаев М.К., Нефедов А.Н.
Центр физико-химических методов исследований и анализа, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан,
konakbaeva@mail.ru

О широком применении химических источников тока с цинковым электродом мы говорили в своих предыдущих сообщениях. Однако до настоящего времени вопросы, связанные с особенностями цинкового электрода при работе ХИТ не решены, и потому продолжается изучение процессов, протекающих на цинковом электроде в щелочных электролитах.

Для повышения стабильности цинкового электрода в щелочных электролитах был продолжен поиск новых веществ в качестве ингибиторов его коррозии и по использованию моделирования при изучении процессов, которые протекают на нем.

Как известно, растворение цинка в щелочных растворах сопровождается образованием ряда гидроксо-комплексов. Наличие такого рода соединений осложняет процесс восстановления цинка при зарядке циклового аккумулятора (дендритобразование).

Моделирование образования цинкатных комплексов и изучение влияния на их транспортные и электрохимические свойства добавок (ПАВ) может облегчить поиск такого рода добавок и повысить число циклов заряда-разряда аккумуляторов с цинковым электродом.

На начальном этапе была исследована модель, в которой предполагалось, что электродные процессы, на цинковом электроде, определяющие его коррозию в щелочных растворах, обуславливаются электрохимической кинетикой анодного процесса с учетом ограничений катодного процесса. При сравнении расчетных и экспериментально полученных вольтамперных кривых было показано соответствие их хода при небольших перенапряжениях. В области потенциалов далеких от величины стационарного потенциала совпадение расчетных и экспериментальных кривых было неудовлетворительным. Дальнейшее усовершенствование модели состояло в учете образования гидроксокомплексов цинка и конкуренции ПАВ на электродной поверхности, что позволило объяснить влияние ПАВ на электрохимические параметры модели (коэффициент переноса и тока обмена) и улучшить корреляцию экспериментальных и расчетных кривых.

Дальнейшее усовершенствование модели предполагает учет транспортных процессов цинксодержащих ионов, находящихся в щелочном электролите, и их влияние на образование кристаллической фазы при восстановлении ионных соединений цинка ,осложняющей заряжение аккумуляторов на основе цинка.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Конарев А.А.
ФГУП «Государственный научный центр «НИОПИК»
Россия, Москва, konarev.niopik@gmail.com

Существует множество методик с разными модельными реакциями по оценке суммарной антиоксидантной активности биологически активных веществ (БАВ). В научной и патентной литературе отмечается, что электрохимические методы из-за их простоты исполнения, в частности, метод вольтамперометрии на твердых электродах, представляет большой интерес для оценки показателя суммарной антиоксидантной активности различных лекарственных препаратов, пищевых продуктов, напитков и БАДов. Поэтому вольтамперометрический метод на стеклоуглероде (СУ) был выбран для разработки методики определения показателя антиоксидантной активности БАВ.

В основу методики определения суммарной антиоксидантной активности природных биологически активных веществ положено электрохимическое окисление антиоксидантов на СУ, представляющих собой соединения природного происхождения (аскорбиновая кислота, рутин, кверцетин, дигидрокверцетин и др.). При этом в качестве стандарта использовали рутин.

Типичные поляризационные анодные кривые на примере раствора экстракта герани в аммиачной буферной среде представлены на рисунке, из которого видно, что при добавлении к фоновому аммиачному буферному раствору (кривая 1) 0,1 мл предварительно приготовленного раствора экстракта герани и при развертке потенциала от -0,4 до +0,6 В (н.к.э.) со скоростью 20,0 мВ/с на вольтамперограмме регистрируется анодная волна (кривая 2), а при добавлении в фоновый раствор ещё 0,1 мл экстракта герани высота анодной волны (кривая 3) увеличивается в два раза. При введении в этот же раствор 0,2 мл стандартного раствора антиоксиданта – рутина с концентрацией 0,25 г/л на вольтамперограмме наблюдается его волна окисления (кривая 4) в той же области потенциалов, что волна окисления экстракта герани.

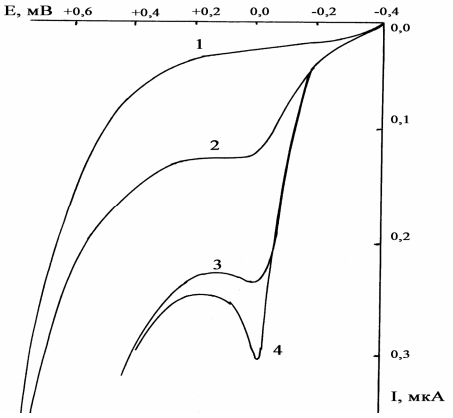


Рис. 1. Поляризационные кривые окисления раствора экстракта герани с различной концентрацией (2, 3) и рутина – стандарта (4) на фоне буферного раствора (1). Концентрация рутина 0,0116 г/л, температура 25˚С.

Таблица 1.

Наименование экстрактов	Содержание антиоксидантов, мг/г
Антиоксифит	276,0
Экстралайф	190,0
Герань	207,0
Герань-курильский чай (1:2)	360,0
Цветы календулы-подорожник (1:1)	170,0
Чай Green Melissa	83,3
Чай «Maitre» зеленый	76,0
Чай эхинацеи пурпурной	45,0

С помощью вольтамперометрической методики определена суммарная антиоксидантная активность различных экстрактов лекарственных трав (таблица 1).

Методика запатентована в РФ (патент РФ № 2356050, оп. 2009 , Б.И. № 14).

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ ТРИ-ГЕКСИЛТЕТРАДЕЦИЛФОСФОНИЙ БИС {(ТРИФТОРМЕТИЛ) СУЛЬФОНИЛ} АМИДА В АЦЕТОНИТРИЛЕ И В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Короткова Е.Н.[1], Плешкова Н.В.[2], Седдон К.Р.[2], Чумак В.Л.[3], Щербаков В.В.[1], Артемкина Ю.М.[1]

[1]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
[2]Королевский университет Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия
[3]Национальный авиационный университет Украины, Киев, Украина
shcherb@muctr.ru

Важнейшим вопросом химии ионных жидкостей (ИЖ) является их состояние в растворах. ИЖ могут полностью или частично диссоциировать в растворах, т.е существовать в растворах как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных молекул. Поэтому актуальным является исследование ион-молекулярного состояния ионных жидкостей в растворах, в частности, процессов их ассоциации.

В интервале температур 20 – 65° С измерена удельная электропроводность (ЭП) разбавленных растворов три-гексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил) сульфонил} амида в ацетонитриле (АН) и в диметилсульфоксиде (ДМСО). При определении константы ионной ассоциации (K_A) и предельной молярной электропроводности (Λ_0) по экспериментальным кондуктометрическим данным использовалось второе приближение теории Дебая-Хюккеля и уравнение Ли-Уитона.

В результате проведенных в исследований установлено, что в разбавленных растворах исследуемая ИЖ является слабо ассоциированным электролитом (степень ассоциации не превышает 10 – 15 % при C<0,01 моль/л). При этом, константа ассоциации растворов 3-гексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил) сульфонил} амида в АН уменьшается с повышением температуры ($\Delta H^{o}_{acc.}<0$), а в ДМСО – увеличивается ($\Delta H^{o}_{acc.}>0$). На основе температурной зависимости константы ассоциации была проведена оценка энтальпии ассоциации $\Delta H^{o}_{acc.}$, энергии Гиббса $\Delta G^{o}_{acc.}$, а также энтропии ассоциации $\Delta S^{o}_{acc.}$. Отрицательное значение энергии Гиббса ассоциации ИЖ в АН и ДМСО увеличивается с повышением температуры во всем исследованном ее интервале. Это свидетельствует о том, что рост температуры приводит к усилению процесса ассоциации за счет уменьшения диэлектрической постоянной растворителя. Энтропия ассоциации ИЖ в АН и ДМСО положительна и в пределах погрешности ее определения не зависит от температуры. При этом $\Delta S^{o}_{acc.}$ ИЖ в ДМСО (39 Дж/моль·К) больше чем в АН (24 Дж/моль·К). Положительная величина энтропии ассоциации подтверждает факт большей упорядоченности системы, содержащей ионы, чем недиссоциированные молекула 3-гексилтетрадецилфосфоний бис {(трифторметил) сульфонил} амида.

На основе анализа температурной зависимости молярной ЭП при бесконечном разведении была проведена оценка энтальпии активации ЭП $\Delta H_{\lambda o}$. Установлено, что при повышении температуры $\Delta H_{\lambda o}$ ИЖ в ДМСО уменьшается (от ~14 до ~10 кДж/моль), в то время как в АН энергия активации ЭП практически не зависит от температуры и составляет ~6 кДж/моль

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194) и при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 10.2093.2014/К.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИГЕРМАНИДА ЖЕЛЕЗА В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Костров А.И.*, *Кузьминых М.М.*, *Пантелеева В.В.*, *Шеин А.Б.
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
vikpant@mail.ru; ashein@psu.ru

Реакция электрохимического выделения водорода (р.в.в.) относится к электрокаталитическим процессам, скорость которых зависит от природы и структуры материала электрода. Исследование новых электродных материалов в качестве электрокатализаторов реакции выделения водорода, научно обоснованный поиск путей повышения активности этих материалов в р.в.в. является актуальной задачей.

Предметом данной работы является изучение катодного поведения дигерманида железа ($FeGe_2$) в щелочном электролите, исследование активности $FeGe_2$ в р.в.в. и установление влияния модифицирования поверхности сплава на скорость р.в.в.

Катодные потенциостатические кривые $FeGe_2$ (немодифицированного и модифицированного анодным травлением в 1 М NaOH и химическим травлением в 5 М NaOH при 70 °С) в растворе 1 М NaOH имеют хорошо выраженный тафелевский участок с наклоном, равным ~0,12 В. Перенапряжение выделения водорода на $FeGe_2$ с обработкой поверхности и без обработки составляет (0,72 – 0,76) В. Следовательно, дигерманид железа в щелочном электролите относится к материалам со средним перенапряжением выделения водорода. Модифицирование поверхности $FeGe_2$ анодным травлением в 1 М NaOH снижает перенапряжение выделения водорода по сравнению с немодифицированным электродом на ~ 0,08 В; модифицирование химическим травлением в 5 М NaOH при 70 °С – на ~ 0,02 В (при $i = 10^{-3}$ А/см^2). Последнее приводит к ускорению р.в.в. соответственно в 3,4 и 1,5 раза (при E = -1,20 В).

Спектры импеданса немодифицированного $FeGe_2$ в растворе 1 М NaOH при потенциалах E > -1,2 В представляют собой емкостные полуокружности со смещенным центром, при E < -1,2 В – сочетание емкостной полуокружности при высоких частотах и индуктивной дуги при низких частотах. Наличие индуктивной дуги на спектрах импеданса свидетельствует о том, что р.в.в. протекает по маршруту разряд – электрохимическая десорбция. Из графиков импеданса $FeGe_2$ также следует, что лимитирующей стадией р.в.в. является стадия переноса заряда.

Модифицирование рабочей поверхности $FeGe_2$ анодным травлением в 1 М NaOH оказывает слабое влияние на вид спектров импеданса, но снижает величину $|Z|$.

Спектры импеданса дигерманида железа, подвергнутого химическому травлению в 5 М NaOH при 70 °С, в области E < -1,2 В состоят из двух емкостных дуг при высоких частотах и одной индуктивной низкочастотной петли. При E > -1,2 В индуктивная дуга при низких частотах на спектрах импеданса $FeGe_2$ отсутствует. Появление на спектрах импеданса в области высоких частот дополнительной емкостной полуокружности обусловлено абсорбцией атомарного водорода материалом электрода и твердофазной диффузией водорода вглубь электрода.

Измерения дифференциальной емкости и исследование элементного состава поверхности электрода показывают, что заметное увеличение скорости выделения водорода на $FeGe_2$ после анодного и химического травления по сравнению с немодифицированным образцом обусловлено не только увеличением истинной площади поверхности, но и изменением состава поверхностного слоя электрода (обогащение металлическим компонентом и продуктами его окисления).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-96000).

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНОСИЛИЦИДА НИКЕЛЯ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

***Костров А.И.**, Пантелеева В.В., Шеин А.Б.*
Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
vikpant@mail.ru; ashein@psu.ru

Механизм и кинетика электродных процессов на силицидах переходных металлов в различных агрессивных средах исследуются уже в течение многих лет, что связано с широким использованием данных материалов в технике, металлургии, практике противокоррозионной защиты. Значительный интерес представляет изучение электрохимических характеристик силицидов переходных металлов с одинаковым мольным соотношением металла и кремния, обусловливающим высокое содержание в них «силицидных» связей металл-кремний.

Предмет настоящего исследования – изучение кинетических закономерностей анодного поведения моносилицида никеля (NiSi) в щелочном электролите различной концентрации, выяснение механизмов растворения и пассивации силицида, определение роли никеля и кремния в кинетике анодных процессов.

Анодные потенциостатические кривые NiSi в (0,1 – 5,0) NaOH имеют слабо выраженный участок активного растворения, за которым следует область пассивации, характеризующаяся в (0,1 – 2,0) М NaOH слабой зависимостью i от концентрации NaOH. В области перепассивации отмечается заметное повышение тока с ростом pH электролита; на поверхности NiSi наблюдается интенсивное выделение кислорода.

Циклическая вольтамперная кривая NiSi в 1,0 М NaOH характеризуется высокими значениями плотности тока (до E перепассивации) только в первом цикле поляризации, во втором и последующих циклах i значительно ниже и слабо изменяется с увеличением номера цикла. При понижении анодной поляризации на вольтамперограмме присутствует один катодный пик при потенциалах, соответствующих восстановлению высшего оксида никеля ($NiOOH \rightarrow Ni(OH)_2$).

Спектры импеданса NiSi в (0,1 – 5,0) М NaOH при потенциалах от E коррозии до E перепассивации состоят из двух перекрывающихся емкостных дуг. Для интерпретации спектров импеданса использована эквивалентная электрическая схема, отражающая присутствие на поверхности электрода пассивирующей пленки и состоящая из последовательно соединенных сопротивления электролита и двух параллельных RCPE-цепочек. Пленка на NiSi обладает высокими пассивирующими свойствами, что обусловливает высокое химическое сопротивление силицида ($|Z| \sim 10^5$–10^6 Ом·см^2). При E выделения кислорода спектры импеданса NiSi представляют две очерченные емкостные дуги и моделируются эквивалентной схемой, описывающей двухстадийный процесс выделения кислорода с адсорбцией интермедиата.

Таким образом, в области анодных потенциалов (до E перепассивации) в щелочном электролите NiSi находится в пассивном состоянии. Пассивация NiSi вследствие химического и электрохимического растворения кремния и обогащения поверхности электрода металлом достигается за счет формирования оксидно-гидроксидной пленки малорастворимых продуктов анодного окисления никеля (возможно содержание диоксида кремния, растворимость которого в щелочи ниже, чем кремния, и силиката никеля). Кинетические закономерности реакции выделения кислорода на NiSi совпадают с таковыми для Ni.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31016 мол_а).

ДАТЧИК ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ОБОРУДОВАНИЯ АЭС. ВЫБОР АЛГОРИТМОВ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПЕРВИЧНОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

Крицкий В.Г., Софьин М.В., Николаев Ф.В., Николаева Н.Р.
АО "АТОМПРОЕКТ", Санкт-Петербург, Россия

В атомной энергетике контроль за скоростью коррозии конструкционных материалов имеет большое значение не только для прогнозирования продолжительности безопасной работы оборудования, но и для оценки радиационной обстановки и величин отложений продуктов коррозии на ТВЭЛах и в парогенераторах, влияющих на экономичность и безопасность работы современных энергоблоков.

Для оптимального контроля влияния физико-химических свойств теплоносителя АЭС на состояние конструкционных материалов целесообразно, помимо средств автоматизированного химического контроля и периодического коррозионного контроля, использовать непрерывный коррозионный мониторинг с использованием электрохимических методов контроля равномерной и локальной коррозии.

Одним из наиболее результативных методов определения скорости общей коррозии в системах коррозионного мониторинга является метод, основанный на измерении поляризационного сопротивления слоя металла, контактирующего с водным теплоносителем, что дает возможность получать информацию о скорости коррозии различных конструкционных материалов оборудования. Важной особенностью данного метода является способность оценивать "мгновенную" скорость коррозии непосредственно в процессе взаимодействия теплоносителя с конструкционными материалами, а не постфактум. Это открывает широкие возможности по сопоставлению данных о скорости коррозии с данными контроля ВХР в процессе диагностирования-прогнозирования состояния теплоносителя.

Методом определения поляризационного сопротивления принятым в прототипе датчика поляризационного сопротивления является импульсный метод поляризации парных электродов, выполненных из одного материала.

Для режимов с неизменными параметрами водных растворов (статических режимов) показана возможность стабильного определения значения поляризационного сопротивления, как характеристики процесса равномерной коррозии исследуемого материала.

Конструкция электрохимической ячейки датчика поляризационного сопротивления, состоящая из двух коаксиальных электродов, оказывает влияние на систематическую погрешность измерения величины Rp (поляризационного сопротивления). Характер электрохимических процессов на поверхности электродов (при условиях эксперимента, приведенных ранее в тексте отчета) позволяет контролировать величину поляризационного сопротивления Rp при значениях поляризующего напряжения до 15-20 мВ. Данное влияние может быть устранено путем математической пост-обработки данных временного ряда переходной характеристики отклика электрохимической ячейки на поляризацию ступенькой тока. Это позволяет получить сопоставимые значения поляризационного сопротивления при поляризующем напряжении 2-5 мВ, что, в свою очередь, дает возможность уменьшить размеры электродной ячейки или контролировать коррозионные процессы в растворах с меньшей электропроводимостью. На основе экспериментальных данных показана робастность применяемых математических методов применяемых при пост-обработке данных контроля.

В докладе обсуждаются результаты экспериментальных исследований работоспособности прототипа датчика поляризационного сопротивления для применения его в составе СККП.

ДАТЧИК ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОДА СРАВНЕНИЯ ИЗ СПЛАВА ЦИРКОНИЯ С НИОБИЕМ. ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ В СИСТЕМЕ КОНТРОЛЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ОБОРУДОВАНИЯ АЭС, НАХОДЯЩЕГОСЯ В КОНТАКТЕ С ВОДНЫМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ

Крицкий В.Г., Стяжкин П.С, Николаев Ф.В., Атаманова Н.А.
АО «АТОМПРОЕКТ», г. Санкт-Петербург, Россия

Метод измерения электрохимического потенциала (ЭХП) широко используется в исследовательской и эксплуатационной практике для оценки вероятности возникновения и развития дефектов локальной коррозии.

В практике проектирования в АО "Атомпроект" систем контроля коррозионных процессов оборудования АЭС данный метод нашел применение для on-line контроля возникновения и развития процессов межкристаллитного растрескивания под напряжением сварных стыков трубопроводов. Агрессивность теплоносителя, приводящая к возникновению данного вида локальной коррозии, может быть оценена по значению электрохимического потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения высокотемпературной электрохимической ячейки, электролитом в которой выступает теплоноситель. Ячейка размещается на пробоотборе из контура циркуляции теплоносителя или непосредственно в контуре. В качестве рабочего электрода выступает электрод из материала циркуляционного контура энергоблока. Как правило, в качестве электрода сравнения используют наиболее распространенный хлорсеребряный электрод с проточным электролитическим ключом. Однако в линии пробоотбора из технологического контура без разрыва струи в результате изменения скорости протока пробы или гидравлического удара возможно изменение диффузионного потенциала электрода сравнения и, соответственно, измеренного потенциала.

Указанных недостатков нет у электрода сравнения, представляющего собой проволоку (диаметром 1,2 мм) из сплава циркония с ниобием (Э125), на поверхности, которой формируется пленка нестехиометрического оксида циркония, состоящая из окисленной (ZrO2) и восстановленных (Zr) форм. Электрод, покрытый плёнкой нестехиометрического оксида циркония, относится к окислительно-восстановительным электродам, которые, как правило, состоят из инертного вещества с электронной проводимостью (например, оксиды металла), погруженного в раствор, содержащий вещества с различной степенью окисления и может использоваться в качестве электрода сравнения. Такой электрод прост и работоспособен в широком интервале температур.

В докладе рассматривается конструкция датчика ЭХП, методы представления измеренного электрохимического потенциала в единицах стандартной водородной шкалы, Также, обсуждаются робастные методы совместной математической обработки данных контроля ЭХП и результатов химического контроля водно-химического режима АЭС для оценки скорости МКРН.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО $Ti|TiO_2$ЭЛЕКТРОДА МЕТОДОМ ИМПЕДАНСОМЕТРИИ

Кудрякова Н.О.*, *Гришина Е.П.
Институт химии растворов им. Г.А Крестова РАН, Иваново, Россия
kno@isc-ras.ru

Фотоэлектрохимическое преобразование энергии света в электрическую энергию осуществляется при помощи фотоактивного вещества, в качестве которого используют полупроводниковые материалы. Среди полупроводниковых оксидных материалов, перспективных для использования в фотогальванических ячейках, наиболее перспективным и интенсивно изучаемым является диоксид титана. Применение TiO_2–электродов различных типов (монокристаллических, поликристаллических, тонкопленочных) в фотопреобразующих устройствах обусловлено его высокой каталитической активностью в отношении электрохимических реакций и высокой устойчивостью к фотокоррозии в водных растворах электролитов.

Раннее нами были исследованы фотоэлектрохимические свойства тонких оксидных пленок на титане, полученных термическим и электрохимическим окислением, а так же методом анодного электролитного нагрева [1]. Были измерены величины фото ЭДС и плотности фототока j_{ph}, рассчитаны значения IPCE и K^{el}_{st} (эффективность преобразования энергии падающего фотона в ток и коэффициент накопления энергии соответственно) при освещении смешанным светом (лампа высокого давления HWL (MBFT) 160 W) и УФ светом при λ = 254 и 366 нм (Benda UV-Handlampe NU-6 W). В данной работе методом электрохимической импедансной спектроскопии изучено электрохимическое поведение $Ti|TiO_2$–электрода в аналогичных условиях. Объекты исследования: титан марки ВТ1-0 с естественной, термической и анодной оксидной пленкой. Термоокисление титана проводили при 500°С в атмосфере воздуха, анодные оксидные пленки получали при напряжениях формовки 10 и 30 В в течение 10 минут в электролитах состава: а) H_3BO_3; б) $H_3BO_3 + NH_4F$; в) H_3PO_4; г) $H_3PO_4 + NH_4F$. Измерение импеданса системы осуществлялось при стационарном потенциале потенциале при помощи анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A (Solarton analytical, Великобритания), напряжении на ячейке 10 мВ, частотный диапазон измерений – $10^{-2} \div 10^{6}$ Hz, программное обеспечение для обработки результатов измерений ZView и ZPlot. Были получены и проанализированы диаграммы Боде, проведено моделирование системы $Ti|TiO_2|Na_2SO_4$ с помощью эквивалентных электрических цепей, полученные данные обсуждены.

Литература:

1. E.P. Grishina, N.O.Kudryakova, P.A.Rumyantsev, A.V. Zhirov, Y.P. Gladiy, P.N. Belkin. // Surface engineering and applied electrochemistry. 2013. V. 49. №1, P. 83.

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

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКНО» СМЕСЕЙ [BMIm][N(Tf)$_2$] - ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ и [BMIm][N(Tf)$_2$] - γ-БУТИРОЛАКТОН

***Кудрякова Н.О.**, Гришина Е.П., Пименова А.М., Афанасьев Д.А.*
Институт химии растворов им. Г.А Крестова РАН, Иваново, Россия
kno@isc-ras.ru

Электролитные системы на основе органических растворителей (ОР) широко применяются в электрохимических накопителях и преобразователях энергии. Важнейшим эксплуатационным свойством электролита является электропроводность, которая обеспечивается вводимыми в состав раствора ионогенами. Применение неорганических солей ограничено их сравнительно низкой растворимостью в ОР. Многие расплавленные при комнатной температуре соли (ионные жидкости, ИЖ) могут смешиваться с ОР в любых соотношениях. Поэтому электролитные системы ИЖ-ОР представляют значительный интерес как для теоретических, так и экспериментальных исследований.

В данной работе были изучены температурные зависимости удельной электропроводности электролитов состава бис(трифторметилсульфонил)имид 1-*н*-бутил-3-метилимидазолия - органический растворитель (пропиленкарбонат, γ-бутиролактон) при различном соотношении компонентов.

В работе были использованы бис(трифторметилсульфонил)имид 1-*н*-бутил-3-метилимидазолия: ([BMIm][N(Tf$_2$]), пропиленкарбонат (PC) и γ-бутиролактон (GBL). Методом амперометрического титрования по Фишеру определили содержание воды в исходных компонентах смеси, которое составило соответственно 0.036, 0.406 и 0.835 мас.%. Удельную электропроводность смесей [BMIm][N(Tf$_2$] – PC (3.2 - 50.8 мол. %) и [BMIm][N(Tf$_2$] - GBL.(4.6 - 50.6 мол. %) измеряли в кондуктометрической ячейке с гладкими платиновыми электродами при помощи измерителя иммтанса Е7-20 в диапазоне температур от -18 °С до +75 °С.

Установлено, что удельная электропроводность смесей ИЖ-ОР линейно возрастает при увеличении содержания органического растворителя в исследованном диапазоне концентраций. Температурная зависимость удельной электропроводности в области положительных температур может быть описана уравнением Аррениуса. Значение эффективной энергии активации электропроводности при введении ОР в ИЖ снижается и составляет 25, 18 и 16 кДж/моль соответственно для [BMIm][N(Tf$_2$] и смесей [BMIm][N(Tf$_2$] – PC (50 мол. %) и [BMIm][N(Tf$_2$] – GBL (50 мол. %). Значения удельной электропроводности для электролитов такого состава при 25°С равны 0.39, 0.79 и 0.97 См/м соответственно.

«Электрохимическое окно» (ЭО) исследуемых электролитов было определено на платиновом электроде при скорости развертки потенциала 5 мВ/с при температурах 25, 55 и 75°С. При 25°С ЭО увеличивается в ряду [BMIm][N(Tf$_2$ – GBL (50 мол. %), [BMIm][N(Tf$_2$], [BMIm][N(Tf$_2$] – PC (50 мол. %) и уменьшается при увеличении температуры.

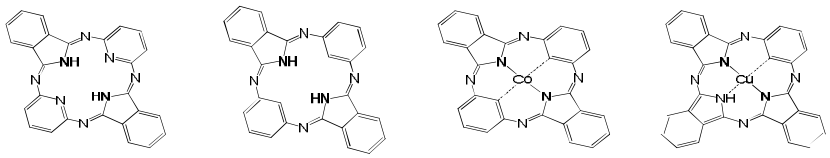
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №13-08-00521.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АВАВ-ТИПА С *ТРЕТ*-БУТИЛЬНЫМ ГРУППАМИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РАБОЧИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Кузнецова А.С.*, *Исляйкин М.К.
Ивановский государственный химико-технологический университет,
Научно-исследовательский институт макрогетероциклических соединений,
Международная научно-исследовательская лаборатория наноматериалов (IRLoN),
Иваново, Россия, islyaikin@isuct.ru

В настоящее время идет активный поиск новых составов электролитов, которые позволили бы успешно использовать электролитические конденсаторы в экстремальных условиях (высокие пульсации тока и расширенный диапазон температур). В данном случае макрогетероциклические соединения (Мс), обладающие полупроводниковыми свойствами и способностью улавливать и гасить радикалы, представляют потенциальный интерес в качестве добавок к рабочим электролитам алюминиевых оксидных электролитических конденсаторов (АОЭК).

Ранее нами были изучены разнообразные Мс и их металлокомплексы [1, 2]. Показано, что все исследуемые образцы соответствуют нормам технической документации. Мс **1** и **2**, а также кобальтовый комплекс **3** и комплекс **4** с медью, показавшие наилучшие результаты, рекомендованы для углубленного изучения в качестве добавок к электролитам АОЭК.



1 **2** **3** **4**

Однако низкая растворимость незамещенных Мс и их металлокомплексов в органических растворителях не позволяет увеличивать концентрацию этих соединений в составе электролитов, что затрудняет получение полной картины влияния добавок Мс на рабочие характеристики электролитов. На основании того, что введение объемных заместителей на периферию Мс увеличивает их растворимость, можно предположить, что использование в качестве добавок Мс, содержащих *трет*-бутильные заместители, может положительно сказаться на рабочие параметры электролитов. В качестве объектов для настоящего исследования были выбраны *трет*-бутилзамещенные Мс **1** и **2**, полученные и очищенные по описанным ранее методикам [3]. Для сравнения был выбран рабочий электролит без добавок. Полученные экспериментальные данные обсуждаются.

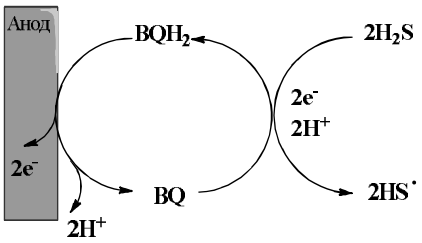
Литература:

1. Кузнецова А.С., Исляйкин М.К. // Материалы региональной студенческой научной конференции ДНИ НАУКИ. 2013. Иваново. 2013. Т. 1. С 133 (310 с).
2. Кузнецова А.С., Исляйкин М.К. // Материалы VI Междунар. научной конференции "Современные методы в теорет. и экспер. эл-мии". Иваново. 2014. 205 с. С. 121.
3. Исляйкин М. К. // Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново: ИГХТУ. 1980. 164 с.

РЕДОКС-МЕДИАТОР BQH_2/BQ В РЕАКЦИЯХ ТИОЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ

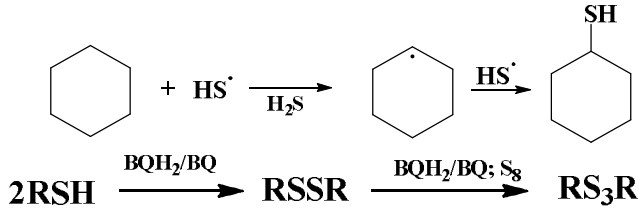
Кузьмин В.В.[1]***, Смолянинова С.А.***[1]***, Смолянинов И.В.***[1]***, Берберова Н.Т.***[1]
[1]ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет»,
Астрахань, Россия, beewon@mail.ru

Недавно проведенные исследования показали, что электрохимическое окисление H_2S в присутствии циклопентана приводит к продуктам тиолирование субстрата [1]. Окисления H_2S в дихлорметане протекает при высоком анодном перенапряжении, для снижения которого возможно использовать редокс-медиаторы. В настоящей работе рассмотрена редокс-пара – BQH_2/BQ (3,5-ди-*трет*-бутил-1,2-дигидроксибензол/3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон). Применение данного медиатора позволило генерировать тиильный радикал из сероводорода по схеме 1:



(1)

Значение редокс-перехода для BQH_2/BQ фиксируется при 1,24 В, следовательно, окисление H_2S активной формой медиатора будет происходить в термодинамически более выгодных условиях. *о*-Бензохинон (BQ), образующийся при окислении пространственно-затрудненного пирокатехина, играет роль дегидрирующего агента по отношению к сероводороду. Взаимодействие генерированных тиильных радикалов с циклоалканами (C_5-C_7) протекают по радикальному механизму через ряд последовательных стадий по схеме 2, что приводит к образованию в анаэробной среде смеси продуктов реакции: циклических тиолов (RSH), ди- (RSSR) и трисульфидов (RS_3R).



(2)

Только образование тиолов (2,5-6,7%) и дисульфидов (5,0-8,3%) наблюдается при использовании BQH_2/BQ. Отсутствие в продуктах реакции трисульфанов обусловлено инертностью генерируемого *о*-хинона по отношению к дисульфидам. Появление органических трисульфанов в смеси продуктов реакции характерно для метил- и этилциклогексана.

1. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Абдулаева В.Ф. // Ж. общ. химии. 2015. Т. 85. № 4. С. 697.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 14-13-00967).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЙ-ИОННОГО ПЕРЕНОСА В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ $Li_{1+x}Al_xTi(Ge)_{2-x}(PO_4)_3$

Куншина Г.Б.*, *Иваненко В.И.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия,
kunshina@chemy.kolasc.net.ru

В настоящее время большое внимание уделяется созданию новых материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1]. Использование твердофазных электролитов с высокой проводимостью по иону Li^+ может существенно повысить безопасность ЛИА.

Для изучения ионного переноса в поликристаллических материалах широко используется метод спектроскопии электрохимического импеданса [2]. Проводимость изучаемых материалов состава $Li_{1+x}Al_xTi(Ge)_{2-x}(PO_4)_3$ со структурой NASICON при комнатной температуре достаточно высока (10^{-3}-10^{-5} См/см), что позволяет однозначно интерпретировать годографы импеданса. Типичной формой годографов импеданса твердых электролитов является суперпозиция трех элементов: двух последовательных полуокружностей, соответствующих измерениям импеданса на высоких и средних частотах, и прямой линии (луча), соответствующей измерениям импеданса на низких частотах. Высокочастотная полуокружность связана с переносом иона Li^+ внутри объема зерна, а полуокружность на средних частотах отражает вклад межкристаллитной границы.

Спектры электрохимического импеданса образцов $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ и $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$, синтезированных из растворов-прекурсоров, регистрировали импедансметром Z-2000 с амплитудой переменного сигнала 50-100 мВ. Плоскопараллельные образцы для измерения готовили в виде прессованных цилиндрических таблеток (d = 10-12 мм, h = 2-3 мм), на торцы которых после спекания при температуре 800-1000°C наносили графитовые электроды. Плотность спеченных таблеток составляла 85-90%. В поликристаллических материалах общее сопротивление образца R_{total} представляет собой сумму объемного сопротивления зерен R_{bulk} и сопротивления границ зерен R_{gb} (рис.). Общая проводимость $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ и $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ из-за высокого сопротивления границ зерен на 1-2 порядка ниже, чем проводимость зерен. Эта проблема сдерживает практическое использование литийпроводящих твердых электролитов, в частности, в литий-ионных аккумуляторах.

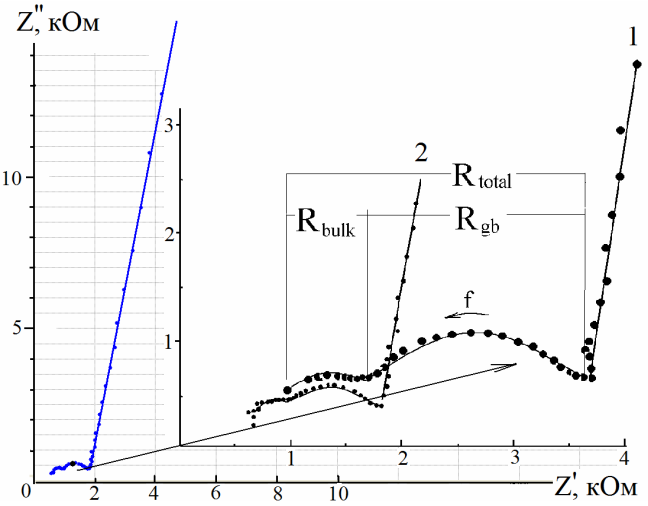


Рис. Годограф импеданса $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ в интервале частот 10^2-$2\cdot10^6$ Гц. На вставке: высокочастотный (10^3-$2\cdot10^6$ Гц) участок годографа.

1. Cao C., Li Z.-B., Wang X.-L. et al. // Front. Energy Res. 2014. V. 2. Art. 25. P. 1.
2. Irvin J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. // Adv. Mater. 1990. V. 2. N. 3. P. 132.

ВЛИЯНИЕ ВЫРАБОТКИ ЭЛЕКТРОЛИТА СОСТАВА АММИАК–АЦЕТОН–ХЛОРИД АММОНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДНОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ

Кусманов С.А.*, *Домбаев Д.Д.*, *Смирнов А.А.*, *Джабиева А.С.к.*, *Кусманова Ю.В.
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
sakusmanov@yandex.ru

Для разработки технологических рекомендаций по электролитно-плазменной обработке необходима информация о динамике изменения различных характеристик процесса и характера диффузионного насыщения в процессе продолжительной эксплуатации электролита.

Для определения влияния выработки электролита на характеристики анодной нитроцементации проводили непрерывную обработку образцов из стали 20 при постоянном напряжении – 190 В, соответствующем достаточной температуре нагрева – 800 С, в электролите с максимальной насыщающей способностью (5% аммиака, 5% ацетона и 12,5% хлорида аммония). Время обработки одного образца составляло 10 мин. Общая продолжительность эксплуатации электролита –300 мин.

Первые 130 мин работы электролита температура не изменялась, после чего наблюдалось ее повышение до 830° С, что может быть связано с изменением состава электролита и эмиссионной проводимости парогазовой оболочки (ПГО). В данном случае при эксплуатации электролита происходит испарение низкокипящих компонентов – аммиака и ацетона, что отражается в повышении удельной электропроводности раствора от 190 до 280 мСм/см и силы тока в системе от 5,5 до 9,5 А.

Увеличение продолжительности работы электролита выше 100 мин приводит к уменьшению толщины нитридной зоны от 24 мкм до ее исчезновения через 130 мин эксплуатации. При этом толщина расположенного под нитридной зоной диффузионного слоя наоборот увеличивается, поскольку скорость диффузии азота и углерода в нитридной зоне гораздо ниже, чем в области их твердого раствора. Выявляемое содержание растворенного азота возрастает от 60 до 144 мкм (180 мин эксплуатации электролита), а углерода – до 180 мкм (150 мин эксплуатации).

С последующей эксплуатацией электролита толщины всех диффузионных слоев снижаются за счет истощения насыщающих компонентов в электролите и ПГО. По данным хроматографического анализа концентрация ацетона в ПГО снижается на два порядка, а аммиака по данным ионометрии (по иону аммония после растворения парогазовой смеси в воде) в два раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 855).

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПОСЛЕ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ

***Кусманов С.А.**, Комиссарова М.Р., Дьяков И.Г., Кусманова Ю.В., Белкин П.Н.*
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
sakusmanov@yandex.ru

Параметры трения образцов из стали 20 измерялись на машине трения УМТ-01 по схеме «палец по диску» с контртелом из закаленной стали 45 (50 HRC) при нормальной нагрузке 312 Н и скорости скольжения 0,47 м/с на пути 1000 м.

В качестве смазки использовалось промышленное средство «ЛИТОЛ». Результаты испытаний представлены в таблице и на рисунке.

Таблица 1. Средний коэффициент трения (α) образцов из стали 20 после анодной нитроцементации при различных составах электролитов и режимах обработки.

№	Состав электролита	*T*, °C	*t*, мин	α
0	Без обработки			0,191
1	10% ацетонитрила и 10% хлорида аммония	850	5	0,167
2	15% карбамида и 10% хлорида аммония	850	5	0,161
3	5% нитрата аммония, 8% глицерина и 15% хлорида аммония	850	5	0,134
4	5% ацетона, 5% аммиака и 12,5% хлорида аммония	800	5	0,169

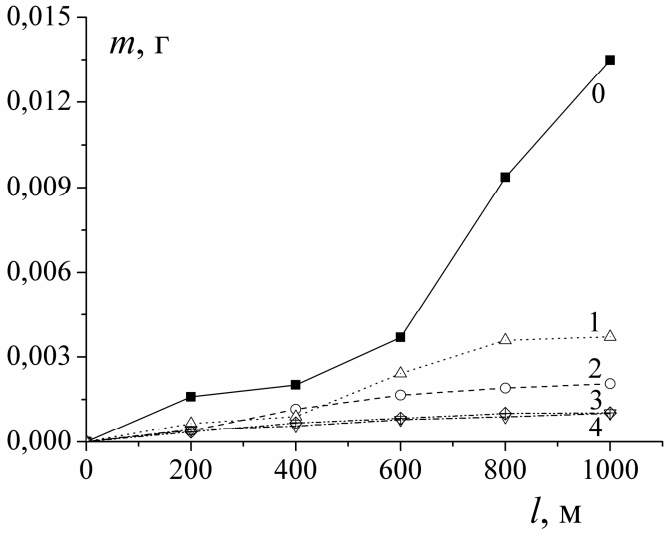


Рисунок. 1. Массовый износ образцов из стали 20 при трибологических испытаниях. Обозначения 0, 1, 2, 3 и 4 соответствуют № образцов из таблицы.

Результаты трибологических испытаний показали, что формирование упрочненного нитроцементованного слоя в результате насыщения поверхности азотом и углеродом с последующей закалкой приводит к снижению массового износа (в среднем на порядок) и коэффициента трения по сравнению с необработанной сталью. Наилучшие результаты получены для образцов, микротвердость диффузионных слоев которых имеет более высокие значения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 855).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТАВ ПАРОГАЗОВОЙ ОБОЛОЧКИ

Кусманов С.А.*, *Наумов А.Р.*, *Белкин П.Н.
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
sakusmanov@yandex.ru

Особенностью электролитно-плазменной обработки является образование вокруг сплошной парогазовой оболочки (ПГО) вокруг обрабатываемого изделия. Состав ПГО будет определять активность насыщающей атмосферы к формированию на поверхности металла необходимой для диффузии концентрации атомов диффузанта. Считается, что атомы диффундирующих элементов появляются на поверхности вследствие адсорбции и последующего термического разложения летучих органических и неорганических молекул, которые появляются в ПГО при испарении исходных компонентов электролита и возможных химических и электрохимических реакций с их участием. Целью данной работы является изучение влияния состава электролита и температуры нагрева на состав ПГО.

Состав ПГО определялся хроматографическим методом. С этой целью парогазовую смесь, выделяющуюся над рабочей камерой, пропускали через бидистиллированную воду с помощью насоса. Образуемый при этом водный раствор подвергался хроматографическому анализу с помощью газового хроматографа «Кристалл-2000 М» с пламенно-ионизационным детектором. Температура кварцевой капиллярной колонки в начале анализа при изотермической выдержке в течение 6 мин составляла 60° С, после чего увеличивалась до 132° С со скоростью 12° С/мин и далее до 180° С со скоростью 25º С/мин. Температура капиллярного испарителя составляла 160° С, детектора – 200° С.

Анализу подвергали ПГО, образующуюся при анодной цементации стали 20 в водных электролитах на основе хлорида аммония (10 %) с добавлением одного из органических веществ: ацетона (5 %), глицерина (10 %) или этиленгликоля (10 %).

При хроматографическом анализе ПГО, образуемой при анодной цементации в электролите с ацетоном, были идентифицированы ацетальдегид, ацетон и этанол при 750, 850 и 900° С. Содержание последних с ростом температуры увеличивалось. При 850 и 900° С кроме них был обнаружен изопропанол, концентрация которого также увеличивалась с ростом температуры.

При цементации в глицериновом электролите в ПГО были обнаружены ацетальдегид и ацетон, а также следовые количества этанола и этилацетата при 800, 900 и 1000° С. При этом концентрация ацетона с ростом температуры снижалась, а концентрация ацетальдегида имела максимум при 900° С.

В случае использования этиленгликоля в ПГО были идентифицированы изопропанол и этанол при 750° С, ацетальдегид и этанол при 850° С и только этанол при 950° С. Наибольшая концентрация этанола достигалась при 850° С, а при 950° С наблюдались лишь его следовые количества.

Следует отметить, что суммарная концентрация органических веществ в ПГО при цементации в ацетоновом электролите значительно выше, чем при использовании глицерина и этиленгликоля, что связано с испарением самого ацетона в ПГО.

Кроме летучих органических веществ в парогазовой смеси, выделяющейся из ПГО, во всех случаях был обнаружен аммиак.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 855).

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АНОДНОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА, НИТРАТА И ХЛОРИДА АММОНИЯ

Кусманов С.А.*, *Фролов И.С.*, *Свистунов Р.Д.*, *Захарова М.С.*, *Кусманова Ю.В.
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
sakusmanov@yandex.ru

В работе рассматривается влияние выработки электролита для анодной нитроцементации, содержащего глицерин, нитрат и хлорид аммония, на параметры обработки и характер диффузионного насыщения.

Для определения эксплуатационных характеристик электролита проводили непрерывную обработку образцов из стали 20 при постоянном напряжении – 160 В, которое обеспечивало достаточную температуру нагрева – 850° С, в электролите с максимальной насыщающей способностью (5% нитрата аммония, 8% глицерина и 15% хлорида аммония). Время обработки одного образца составляло 10 мин. Общая продолжительность эксплуатации электролита составляла 300 мин.

Температура нагрева образцов повышается на протяжении первых 100 мин обработки при неизменном напряжении, после чего стабилизируется на уровне 985-990° С. Повышение температуры нагрева может быть связано с изменением состава электролита и парогазовой оболочки (ПГО), а, следовательно, и ее эмиссионной способности. Сила тока и электропроводность электролита в процессе его эксплуатации практически не изменяются и составляют 8,5±0,5 А и 220±10 мСм/см соответственно. Несмотря на практически постоянное значение силы тока в процессе выработки электролита убыль массы анода незначительно увеличивается, что можно объяснить снижением концентрации органических молекул-диэлектриков в ПГО и увеличением электропроводности самой ПГО, а отсюда и увеличением интенсивности анодного растворения.

Результаты металлографического анализа показали, что после 30 мин эксплуатации электролита структура модифицированного слоя состоит из поверхностного оксидного слоя, наружного нитроцементованного слоя толщиной 96 мкм и внутреннего диффузионного слоя толщиной 180 мкм. По истечении 300 мин работы электролита толщины всех диффузионных слоев растут до 144 и 204 мкм соответственно. В данном случае определяющим фактором является рост температуры нагрева. Несмотря на рост толщин диффузионных слоев, их максимальная микротвердость при выработке электролита снижается с 1000 до 700 HV, при этом максимум смещается из пограничной области между двумя диффузионными слоями к краю поверхности. Данный факт свидетельствует о снижении концентрации азота на поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 855).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИФФУЗИИ АЗОТА И УГЛЕРОДА В СТАЛЬ ПРИ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ

Кусманов С.А.*, *Шадрин С.Ю.*, *Миронова О.А.*, *Кусманова Ю.В.*, *Смирнов А.А.
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
sakusmanov@yandex.ru

Коэффициенты диффузии находились по распределению концентраций азота и углерода, измеренных с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. С этой целью использовалось стандартное решение уравнения диффузии для полубесконечного тела с постоянной концентрацией каждого насыщающего элемента на поверхности:

$$\frac{C - C_0}{C_S - C_0} = 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right),$$

где C – концентрация элемента на глубине x, C_0 – начальная концентрация элемента, C_S – концентрация элемента на поверхности образца (насыщающий потенциал), D – коэффициент диффузии элемента в стали, t – время, erf(x) – гауссова функция ошибок. Средний коэффициент диффузии через слой, содержащий оксиды и нитриды железа, подбирался для минимизации суммы квадратов отклонений теоретических значений концентраций от экспериментальных.

Рассчитывались коэффициенты диффузии азота и углерода после азотирования стали 45 в хлоридном электролите с аммиаком или нитратом аммония и нитроцементации стали 20 в хлоридном электролите с карбамидом или ацетонитрилом (концентрации указанных веществ составляли 10 мас. %) в течение 5 мин при различных температурах обработки.

Результаты расчета показали, что коэффициент диффузии азота с повышением температуры от 650 до 750° С после азотирования в нитратном электролите повышается с $0{,}18 \cdot 10^{-12}$ до $0{,}9 \cdot 10^{-12}$ м^2/с, а в аммиачном снижается с $19{,}1 \cdot 10^{-12}$ до $0{,}28 \cdot 10^{-12}$ м^2/с. При этом насыщающий азотный потенциал возрастает в обоих случаях соответственно с 0,59 до 2,2 мас. % и с 0,35 до 5,68 мас. %. В случае использования аммиачного электролита торможение диффузии растущим оксидным слоем превышало ее ускорение за счет роста температуры.

В случае нитроцементации как в карбамидном, так и в ацетонитрильном электролитах коэффициент диффузии азота с повышением температуры от 750 до 850° С растет с $2{,}6 \cdot 10^{-12}$ до $11{,}6 \cdot 10^{-12}$ м^2/с и с $8{,}8 \cdot 10^{-12}$ м^2/с до $54{,}6 \cdot 10^{-12}$ м^2/с соответственно, а при дальнейшем повышении температуры до 950° С снижается до $9 \cdot 10^{-12}$ м^2/с и до $15 \cdot 10^{-12}$ м^2/с соответственно. При этом насыщающий потенциал азота соответственно снижается с 0,7 до 0,57 мас. % и с 0,71 до 0,63 мас. %. Такая тенденция связана с положительным влиянием диффузии углерода на диффузию азота при невысокой температуре, а при более высокой температуре диффузия азота подавляется интенсивным окислением поверхности. Коэффициент диффузии углерода наоборот, с ростом температуры от 750 до 850° С снижается как в карбамидном, так и ацетонитрильном электролите с $47{,}3 \cdot 10^{-12}$ до $16 \cdot 10^{-12}$ м^2/с и с $28{,}5 \cdot 10^{-12}$ до $14{,}9 \cdot 10^{-12}$ м^2/с соответственно, а при дальнейшем повышении температуры до 950° С незначительно растет до $16{,}3 \cdot 10^{-12}$ м^2/с в первом случае и более явно во втором – до $34 \cdot 10^{-12}$ м^2/с. В данном случае можно говорить о положительном влиянии на диффузию углерода диффузии азота при 750° С и температуры при 950° С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 855).

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ ПОСЛЕ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ

Кусманова Ю.В.*, *Лебедева О.Д.*, *Баданина К.С.*, *Тюрина Е.С.*, *Кусманов С.А.
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
yulia.kusmanova@yandex.ru

Анодная электролитно-плазменная обработка металлов и сплавов в водных электролитах позволяет получать сплошной оксидный слой на поверхности обрабатываемых изделий, повышающий сопротивление к коррозии, аналогично наблюдаемому для микродугового оксидирования. В данной работе рассматривается коррозионное поведение стальных образцов после анодной электролитно-плазменной нитроцементации в различных электролитах.

Обработке подвергались образцы из стали 20 в водных электролитах на основе хлорида аммония с добавлением карбамида, ацетонитрила, аммиака с ацетоном или нитрата аммония с глицерином. Варьировались концентрации каждого компонента электролита, температура и продолжительность обработки. Сопротивление к коррозии определялось гравиметрическим методом: стальные образцы выдерживали в 0,1 н. растворе сульфата натрия в течение 5 суток с проведением измерений потерь массы через каждые 24 часа.

Результаты показали, что после проведения анодной нитроцементации скорость коррозии снижается независимо от условия обработки. Для всех составов электролитов при увеличении температуры и продолжительности обработки скорость коррозии снижается, что полностью коррелирует с ростом толщины оксидного слоя. Так, в случае использования электролита с карбамидом (10 %) и хлоридом аммония (10 %) при увеличении температуры обработки от 750 до 950° С (продолжительность обработки составляла 5 мин), толщина оксидного слоя увеличивалась от 6 до 18 мкм, а скорость коррозии при этом снижалась от 0,291 до 0,152 г/(м^2·ч), составляя 0,381 г/(м^2·ч) для необработанного образца. При увеличении продолжительности обработки от 2 до 10 мин (температура обработки составляла 850° С) толщина оксидного слоя увеличивалась от 4 до 23 мкм, а скорость коррозии при этом снижалась от 0,180 до 0,152 г/(м^2·ч).

Увеличение концентрации хлорида аммония – электропроводящего компонента электролита – способствует увеличению плотности тока и скорости анодного растворения. В результате этого толщина оксидного слоя снижается, а скорость коррозии растет для всех составов электролитов. Так, при увеличении концентрации хлорида аммония от 5 до 10 % при обработке в электролите с карбамидом (10 %) при 850° С в течение 5 мин плотность тока повышалась от 2,31 до 3,70 А/см^2, скорость анодного растворения – от 0,009 до 0,032 г/(см^2·мин), а скорость коррозии – от 0,139 до 0,240 г/(м^2·ч) при снижении толщины оксидного слоя от 25 до 2,5 мкм.

При варьировании концентраций насыщающих добавок скорость коррозии изменяется также в соответствии с толщиной оксидного слоя. Во всех случаях увеличение концентрации насыщающих компонентов приводило к росту толщины оксидного слоя и, соответственно, скорости коррозии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) и Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания (проект № 855).

АМИНИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ H_2SO_4 и CH_3CN

Лисицын Ю.А.*, *Сухов А.В.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

В водном растворе 11 М H_2SO_4 продуктами электрохимического аминирования бензола с помощью медиаторной системы Ti(IV)/Ti(III) и гидроксиламина являются анилин, а также *орто*- и *пара*-фенилендиамины [1]. При введении в данный католит 5 М CH_3COOH или равного объема CH_3CN (5.5 М), органических растворителей, инертных по отношению к аминорадикальным интермедиатам, общие выходы аминосоединений по току при полной конверсии NH_2OH составляют соответственно 95.6 и 99.6%, а массовые доли анилина - 93.4 и 95.7% [2].

В сообщении [3] отмечалось, что в случае уксуснокислого католита доля анилина может быть в некоторой степени повышена при увеличении концентрации CH_3COOH за счёт H_2SO_4. В электролите, содержащем 7.5 М H_2SO_4 и 9.4 М CH_3COOH, доля анилина достигает 97.1%. Дальнейшее уменьшение концентрации H_2SO_4 нецелесообразно, поскольку наблюдается резкое падение эффективности электрохимического процесса, и убыль процентного содержания фенилендиаминов компенсируется возрастанием содержания дифенила, образующегося в результате снижения эффективности окисления аминоциклогексадиенильного интермедиата титаном(IV).

В настоящем исследовании нами оценена возможность повышения доли анилина в ацетонитрилсодержащих сернокислых средах. Условия эксперимента были аналогичны использованным в работе [3]: объём католита составлял 25 мл, концентрации Ti(IV) и NH_2OH – соответственно 0.1 и 0.2 М, объём бензола – 5 мл, площадь ртутного катода и плотность тока на нём - 11 $см^2$ и -2 $мА/см^2$. Электролизы проводили при 50°С в растворах, включающих 4-10 М H_2SO_4 и близкие к максимально возможным концентрации ацетонитрила.

Установлено, что, к сожалению, в рассматриваемых средах, как и в уксуснокислых электролитах [3], область концентраций серной кислоты, в которой анилин являлся бы единственным продуктом электрохимического процесса отсутствует; небольшое количество изомерных фенилендиаминов образуется и в 4 М H_2SO_4, а дифенил исчезает лишь в 9 М растворе. Максимальная доля $PhNH_2$, составляющая 97.7%, получена в электролизе, выполненном в католите, содержащем 8 М H_2SO_4 и 9.4 М CH_3CN. Однако в этих условиях выход анилина по гидроксиламину при полной конверсии последнего (80.4%) заметно ниже, чем в аналогичном растворе 11 М H_2SO_4 [2].

Литература:

1. Лисицын Ю.А., Конончук А.М., Каргин Ю.М. // Журн. общ. химии. 1997. Т. 67. № 4. С. 646.
2. Лисицын Ю.А., Каргин Ю.М. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 9. С. 1129.
3. Лисицын Ю.А., Сухов А.В. // Междун. объедин. научн. конф. (V конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», IV конф. «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей»). Плес. 2013. Тез. докл. С. 132.

АМИНИРОВАНИЕ *ПАРА*- И *ОРТО*-ХЛОРАНИЛИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 12-16 М H_2SO_4

Лисицын Ю.А.*, *Сухов А.В.
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

В водных растворах серной кислоты непрямое катодное аминирование и *пара*-, и *орто*-анизидинов с помощью системы Ti(IV) - NH_2OH приводит к образованию практически только одного продукта - 4-метокси-1,3-фенилендиамина [1]. В 10 М H_2SO_4 выход диаминосоединения по гидроксиламину (и току) при его полной конверсии составляет в случае первого анизидина 64%, второго - 59%.

Метокси-группа является заместителем, активирующим кольцо монозамещенного анилина по отношению к аминокатион-радикалам, поэтому для оценки влияния дезактивирующего заместителя на эффективность и селективность замещения в настоящей работе выполнено аминирование *пара*- и *орто*-хлоранилинов. Учитывая влияние концентрации H_2SO_4 на процессы аминирования анилина [2] и изомерных анизидинов [1], функционализацию хлоранилинов проводили в растворах с высоким содержанием кислоты.

Католит объёмом 25 мл содержал водный раствор H_2SO_4, 0.1 М Ti(IV), а также по 0.2 М NH_2OH и *пара*- или *орто*-анизидина. Электролизы выполняли при температуре 40°С и плотности тока на платиновом катоде (8.3 $см^2$) –2 $мА/см^2$, потребляемое количество электричества (482.4 Кл) соответствовало полной теоретической выработке гидроксиламина в процессе с потреблением одного электрона на его молекулу.

Электролизы системы Ti(IV) - NH_2OH - *пара*-хлоранилин проводили в растворах 12-16 М H_2SO_4. Продуктами аминирования *пара*-хлоранилина в данных условиях являются 4-хлор-1,3-фенилендиамин (4-Cl-1,3-ФДА), 4-хлор-1,2-фенилендиамин (4-Cl-1,2-ФДА), а также *пара*-фенилендиамин, образующийся, по-видимому, в результате *ипсо*-замещения атома хлора. Повышение концентрации H_2SO_4 сопровождается возрастанием общей эффективности электрохимического процесса вследствие снижения скорости конкурентной замещению реакции восстановления аминильных радикалов до аммиака титаном(III) [2]. Кроме того, наблюдается увеличение доли 4-Cl-1,3-ФДА. Если в 12 М H_2SO_4 выходы по току 4-Cl-1,3-ФДА, 4-Cl-1,2-ФДА и *пара*-фенилендиамина составляют соответственно 2.6, 5.3 и 1.1%, то в 16 М растворе – 61.6, ~0 и 0.5%.

Аминирование *орто*-хлоранилина в 16 М протекает менее селективно. Основным продуктом замещения, как и при функционализации *пара*-хлоранилина, является 4-Cl-1,3-ФДА, но выход его по току (41.2%) заметно ниже. Другие диамины, 2-Cl-1,4-ФДА, 2-Cl-1,3-ФДА и 3-Cl-1,2-ФДА, образуются с выходами 3.0, 11,0 и 0.1%. 4-Cl-1,3-ФДА и 2-Cl-1,3-ФДА являются, по-видимому, результатом взаимодействия аминокатион-радикалов с ионами *орто*-хлоранилиния, а 2-Cl-1,4-ФДА и 3-Cl-1,2-ФДА – с ассоциатами, включающими молекулу орто-хлоранилина и гидросульфат-ион.

Литература:

1. Лисицын Ю.А., Сухов А.В. // VI Междун. научн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес. 2014. Тез. докл. С. 128.
2. Лисицын Ю.А., Макарова О.Н., Каргин Ю.М. // Ж. общ. химии. 1999. Т. 69. №. 2. С. 286.

СПЕКТРАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ СИНТАНОЛА С ИОНАМИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Макрушин Н.А., Рыбин А.А., Замуруев О.В., Дульнев А.В.
Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, г. Новомосковск Тульской обл., Россия,
nmakrushin@gmail.com

Широкое практическое использование синтанолов - поверхностно-активных веществ в качестве добавок к электролитам для получения катодных покрытий различными металлами и сплавами общеизвестно. На практике для этого используются различные марки синтанолов: АЛМ - с общей формулой $C_nH_{(2n+1)}O(C_2H_4O)_m$ где n = 10-13 длина углеродной цепи, m=7-10 степень этоксилирования; и ДС – с общей формулой углеводородного радикала $C_{10}H_{21}$ (гидрофобная группа) и оксиэтилированной частью $(C_2H_4O)_mOH$ (гидрофильная группа).

С целью экспериментального установления факта взаимодействия в растворе электролита между молекулами синтанола и ионами некоторых металлов (Ni^{2+}, Sn^{2+}, In^{3+}, Co^{2+}, Zn^{2+} и др.) были записаны ультрафиолетовые спектры растворов синтанола АЛМ-2 с ионами никеля (II) в водном растворе в спектральном диапазоне 190 – 800 нм.

Полученные результаты показывают, что для синтанола достаточно диффузное низкоинтенсивное поглощение излучения наблюдается лишь в коротковолновой области спектра с максимумом в области 230 нм. В УФ - спектрах водного раствора Ni^{2+} наблюдается поглощение излучения в области 200-800 нм. с максимумами около 240, 300, 390 и 720 нм. С добавлением к раствору синтанола АЛМ-2 также наблюдаются указанные полосы, но при этом для второй и третьей из них имеет место смещение максимумов в коротковолновую область с 301,8 до 298,6 нм и с 393,9 до 389,2 нм, соответственно. Таким же образом смещаются и максимумы двух оставшихся полос: коротковолновой и длинноволновой, но величина сдвига при этом значительно меньше. Такой характер изменения полос поглощения, очевидно связан со взаимодействием в растворе ионов никеля с молекулами синтанола, что соответствует результатам аналогичных исследований, описанных в литературе.

Наблюдаемое смещение спектральных полос может быть связано с межмолекулярным взаимодействием между ионами Ni^{2+} и молекулами синтанола (С). Оценка такого взаимодействия была осуществлена при помощи квантовохимических расчетов в рамках полуэмпирического метода PM3 и неэмпирических базисов (HF/STO-3G* и 3-21G*). Из полученных результатов следует, что наибольшее взаимодействие наблюдается для частицы $[NiC]^{2+}$, величина которого значительно превышает энергию гидратации иона Ni^{2+}. При этом, ион Ni^{2+} внедряется в глобулярную часть молекулы С, в которой координируется с тремя атомами кислорода оксиэтилированных фрагментов на расстоянии от них 185 – 190 пм. Молекула синтанола в процессе такого взаимодействия с ионом Ni^{2+} существенным образом изменяет свои геометрические параметры по сравнению с ее нейтральным состоянием.

На основании вышеизложенного можно предположить, что на границе раздела «металл/раствор» глобулярная часть молекулы синтанола, изменяя свою структуру на границе раздела фаз может способствовать образованию сплошного мономолекулярного слоя. Ионы Ni^{2+} переходя в адсорбционный слой из раствора могут захватываться молекулами синтанола с образованием активного адсорбированного комплекса при катодном восстановлении металлов и сплавов.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ С ВКЛЮЧЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА

Маргарян К.С.[1], Саркисян А.С.[1], Саргисян С.А.[2]
[1]Ереванский государственный медицинский университет им. Гераци, Ереван, Армения
[2]Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения
artsar86@mail.ru

Синтез кластеров и наночастиц в полимерных матрицах является одним из интенсивно развивающихся направлений синтеза наноструктурированных металлосодержащих систем. Такие системы очень важны для создания новых медицинских препаратов, а также для моделирования сложных биохимических реакций.

В этом отношении очень интересны N-винилазолы в частности N-винилимидазол и N-винилпирролидон как компоненты интерполимерных комплексов.

Целью данной работы является синтез железо-полимерного композита на основе интерполимерного комплекса поли-N-винилимидазола (ПВИ) с поли-N-винилпирролидоном (ПВП).

Интерполимерные комплексы ПВИ с ПВП получали смешением соответствующих объемов 0,12М водных растворов полимеров.

Образование интерполимерного комплекса, установлена методом УФ-спектроскопии, по изменению характерного пика для ПВИ. Так пик при $\lambda = 215$ нм, становится менее выраженным, а при объемных соотношениях 1:1 вовсе исчезает. Опираясь на эти данные, можно предположить, что интерполимерный комплекс стабилизируется при мольном соотношении 1:1.

Для макромолекул ПВИ, характерна явления внутри- и межмолекулярной ассоциации за счет электронодонорных атомов кислорода ПВП и акцепторных π систем ПВИ, которые могут проявиться при полимер-полимерных взаимодействиях. В данном случае существенную роль в образовании интерполимерного комплекса играют гидрофобные взаимодействия.

Интерполимерный комплекс стабилизируется за счет кооперативных взаимодействий.

Сначала на чисто железный электрод методом капельного испарения наносили полимерную пленку. Затем электрод с образовавшейся пленкой помещали в электролит, содержащий (моль/л) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ - 0,1, семикарбазид солянокислый – 0,02, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 0,05.

Осаждение вели в потенциодинамическом режиме от стационарного потенциала до -1,25 В со скоростью развертки потенциала $\nu = 50\,мВ/с$.

Растворение металлсодержащей пленки на основе ПВИ с ПВП не происходит. Это объясняется тем, что интерполимерный комплекс взаимодействует не только с ионами железа в растворе, но и с металлической поверхностью электрода, и это повышает каталитическую активность.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ОЛОВО - СУРЬМА ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Медведев Г.И.*, *Рыбин А.А.*, *Макрушин Н.А.
Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева, г. Новомосковск Тульской обл., Россия,
nmakrushin@gmail.com

Исследован процесс электроосаждения сплава олово – сурьма из сульфатного электролита с органическими добавками. Показано, что в электролите, содержащем $SnSO_4$, $Sb_2(SO_4)_3$, H_2SO_4, ,бутендиол-1,4 и формалин получаются блестящие покрытия сплава.

Полученные результаты измерений катодного тока и дифференциальной емкости ДЭС при разных потенциалах электрода показали, что органические вещества ингибируют процесс электроосаждения сплава.

В области потенциалов -0,2 … -0,4 В дифференциальная емкость составляет 12,0 – 12,5 мкФ·см$^{-2}$. При E < -0,4 В происходит увеличение емкости ДЭС и скорости процесса электроосаждения. Значительное торможение процесса в электролите с органическими веществами, по-видимому, связано с их адсорбцией и образованием на поверхности электрода плотного адсорбционного слоя, который при E < -0,4 начинает разрушаться за счет десорбции молекул органических веществ. При этом адсорбция органических веществ, очевидно, предшествует электродной реакции разряда – ионизации сплава Sn-Sb.

Анализ полученных данных показывает, что наибольшее затруднение для разряда ионов металлов наблюдается при потенциалах E = -0,2 В; -0,3 В; -0,4 В, когда на поверхности электрода существует адсорбционный слой из органических веществ ($R_{ПЕР}$ = 3-6 Ом·см^2). В этом случае очевидно, кинетика процесса определяется стадией проникновения ионов металла через адсорбционный слой и возникает, так называемое, перенапряжение проникновения. При E = -0,5 В, когда адсорбционный слой разрушается за счет десорбции органических веществ, $R_{ПЕР}$ = 0,38 Ом·см^2.

Таким образом, на основании анализа частотной зависимости емкости и сопротивления от потенциалов этих ионов можно заключить, что катодный процесс выделения сплава Sn-Sb из сульфатного электролита с органическими добавками моделируют эквивалентные электрические схемы, включающие в себя, кроме сопротивления электролита и емкости двойного электрического слоя элементы, характеризующие процесс адсорбции органических веществ на поверхности электрода, сопротивление перехода, диффузионный импеданс. Определены численные значения сопротивления трех эквивалентных электрических схем. Установлено, что в зависимости от электродного потенциала сопротивление перехода имеет различную природу.

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СУЛЬФАТНО-ГЛИЦИНАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Мельникова Е.А., Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, tsupak@mail.ru

Исследованы коррозионные свойства никелевых покрытий, полученных из электролита состава: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,5 М, HCl – 0,2 М, NH_2CH_2COOH – 0,2 М, лаурилсульфат Na – 0,05 г/л, сахарин – 2 г/л. Плотность тока осаждения 5 – 10 А/дм^2.
t= 50±1^{0}С. pH 2,3±0,05 – (электролит №1)

Исследования сопоставлялись с коррозионными свойствами никелевых покрытий, полученных из электролита типа Уоттса без лаурилсульфата Na и сахарина – (электролит №2) и с добавлением органических добавок – (электролит №3).

Защитная способность исследовалась методом определения контактных токов в системе металл основы (сталь марки 08кп ОМ) – никелевое покрытие.

Установили, что контактный ток в системе сталь 08кп – никелевое покрытие меньше (22 мкА/см^2), при нанесении покрытий из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита, в сравнении с покрытиями, полученными из других электролитов (24 мкА/см^2).

Собственная коррозионная стойкость никелевых покрытий в растворе 1н H_2SO_4 оценивалась методами:

1. снятие потенциодинамической анодной поляризационной кривой (10 мВ/с);
2. определение тока и потенциала коррозии с помощью анодных и катодных потенциодинамических кривых (2 мВ/с);
3. методом гравиметрии.

Результаты определения собственной коррозионной стойкости никелевых покрытий представлены в таблице №1.

Таблица №1.Основные коррозионные характеристики никелевых покрытий

Электролит нанесения никелевого покрытия	Анодная поляризационная кривая			Потенциал и ток коррозии		Гравиметрия
	$i_{н.п}$, мА/см^2	$i_{п.п}$, мА/см^2	$\Delta E_{пас.сост.}$, В (с.в.э)	$E_{кор}$, В (с.в.э).	$i_{кор} \cdot 10^5$, А/см^2	$K_m^- \cdot 10^2$, г/(м^2·ч)
№1	351,9	9,06	0,0335	-0,0391	9,77	39
№2	250,9	5,29	1,02	0,0288	10,17	32
№3	350,9	7,63	0,49	-0,0208	10,07	38

Никелевые покрытия, полученные из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита, менее склонны к пассивации и обладают меньшей собственной стойкостью в растворе 1н H_2SO_4, по сравнению с матовым Ni покрытием.

Анализ результатов определения $i_{кор}$ и $E_{кор}$ показал, что наименьший ток коррозии получен у никелевых покрытий, осаждённых из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита. Токи коррозии всех никелевых покрытий имеют один порядок.

Определение скорости коррозии гравиметрическим методом показал, что в растворе 1н H_2SO_4 менее электрохимически активны покрытия, полученные из электролита типа Уоттса №2.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания.

ПРИМЕНЕНИЕ БАЗАЛЬНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Михайлов В.С.*, *Исмагилова Т.В.
Уфимский государственный университет экономики и сервиса, Уфа, Россия
scftec@isc-ras.ru

Графен обладает выдающимися свойствами, как механическими, так и электрическими. Многие электрохимические удачные эксперименты прочат ему большие перспективы в качестве материала для производства электродов, причем применяемые и в аналитических приложениях, и в устройствах для хранения энергии, позволяющих накапливать ее в больших объемах [1].

Необходимо уточнить, насколько выгодно его применение в аналитических электродах. Для этого видоизменим поверхности электродов из чистого и качественно упорядоченного пиролитического графита, частицами однослойного графена, а также изучим его влияние._Электроды, произведенные из пиролитического графита, выпускаются двух типов: граненые (поверхность электрода оптически рассекает плотноупакованные плоскости графита, образовывая грань с высокой энергией, сконцентрированной на поверхности) и базальные (поверхность данного электрода параллельна плотноупакованным там плоскостям графита).

Подобно тому, как оксид графита быстро гидратируется, в результате этого увеличивается межплоскостный промежуток (до 1,2 нм в насыщенном состоянии). Несколько большее количество воды также включается в прослойку по причине высокого давления индуцированных эффектов. Главной продукт поглощает водяной пар из окружающего воздуха в зависимости от влажности. Окончательное удаление воды очень затруднительно, так как нагревание до температуры 60-80° С приводит к частичному разрушению и деградации материала.

В данном случае графен способен присоединяться к плоскости более или менее вертикально, а в другом случае – ложиться на такую поверхность горизонтально. В зависимости от разновидности электрода и своего расположения, графен оказывает разное влияние, что может быть использовано для производства различных изделий и приборов.

Можно сделать вывод, что электрод с граненой плоскостью обладает более ярко выраженными электрокинетическими характеристиками, так как его деятельность обеспечивается проводимостью вдоль прослоек графита и взаимодействием с электролитом более способной к этому кристаллографической граненой поверхности. А образец с базальной поверхностью нуждается в прохождении тока поперек прослоек графита и взаимодействия с электролитом нерасположенной к этому кристаллической огранке, представляющей собой законченный слой, поэтому, его характеристики систематически будут выявляться слабее.

Адсорбированный на плоскость электрода графен может как повышать, так и снижать его способность проявлять свои характеристики. Прибавление графена к базальному электроду способно улучшить его свойства с помощью участия в процессе граненых плоскостей графена. Эта способность склонна проявиться, например, в снижении интенсивности данного пика тока отклика на постоянной циклической вольтамперограмме. А вот качества более хорошего, граненого электрода графен способен только ухудшить, по причине того часть его листов способна повернуться базальной стороной и перекрыть граненую поверхность данного графита. Это значит, что намного более целесообразно в сфере производства аналитических приложений применение базального электрода, для повышения эффективности функционирования.

Литература:

1. Гейм А. К. Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену. // УФН. 2011. Т. 181. С. 1284—1298. DOI:10.3367/UFNr.0181.201112e.1284

АДСОРБЦИЯ АДАТОМОВ МЕДИ НА Pt(100) И СТУПЕНЧАТЫХ ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПЛАТИНЫ

Молодкина Е.Б.,[1] Данилов А.И.[1], ФельюХ.М.[2]
[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
[2]Институт электрохимии, Университет Аликанте, Аликанте, Испания
molodkina_elena@mail.ru

Изучены процессы адсорбции/десорбции адатомов меди на базисной грани Pt(100) и ступенчатых поверхностях Pt(610) и Pt(410) в хлорнокислых растворах методом циклической вольтамперометрии. Показано, что положение пиков десорбции меди определяется степенью совершенства адслоя (Рис.1а). Предложена островковая модель (Рис.1б) формирования адслоя для описания электрохимического поведения системы Pt(hkl)+Cu_{ad}. Полученные результаты важны для целенаправленной модификации монокристаллических наночастиц платины, используемых в электрокатализе.

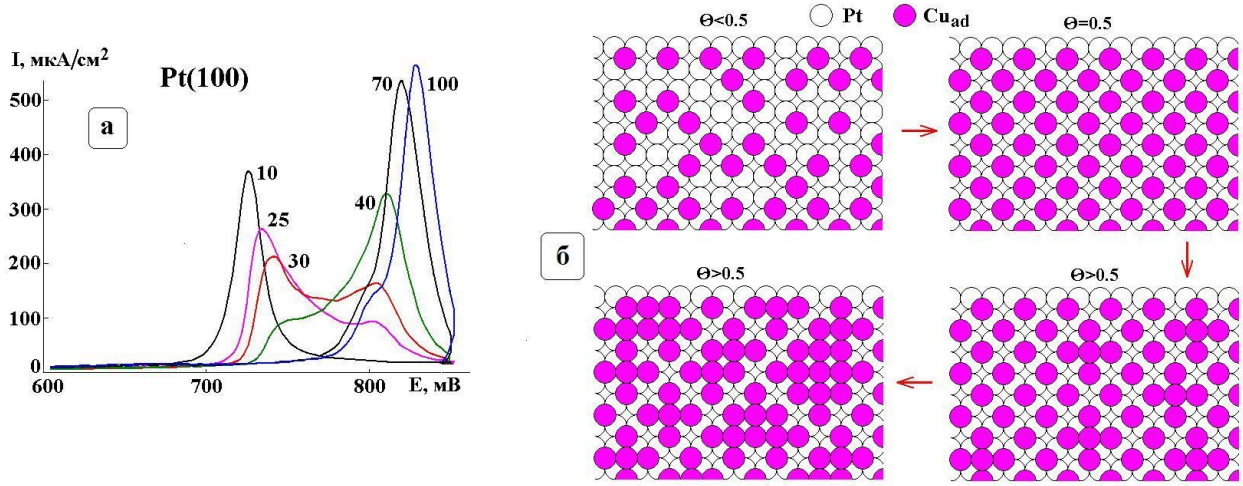


Рис.1. (а) Десорбция меди: фрагменты анодных сканов ЦВА Pt(100) после 10-100 циклов накопления меди в растворе 0.1 М $HClO_4$ + 0.01 мМ $Cu(ClO_4)_2$ в диапазоне 50-350 мВ. Количество циклов накопления меди указано на графиках. (б) Схема формирования адслоя.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00530), MINECO (CTQ2013-44083-P) and Generalitat Valenciana (PrometeoII/2014/013) (Feder, Spain).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕДИАТОРОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ СЕРОВОДОРОДА С НЕЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИКЛОАЛКАНАМИ C_5-C_7

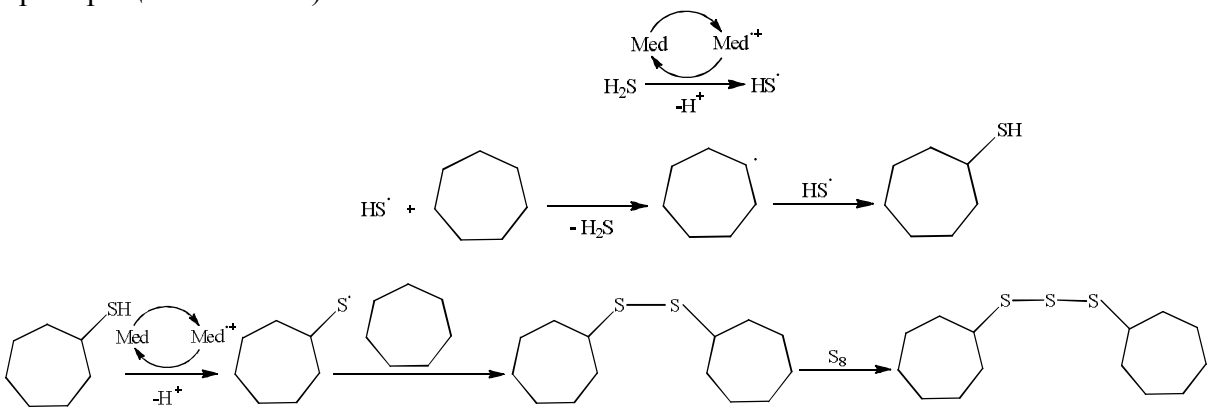
***Мухатова Е.М.*[1], *Шинкарь Е.В.*[1], *Берберова Н.Т.*[2]**

[1]Астраханский государственный технический университет, Астрахань,
berberova@astu.org
[2]Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону

Перспективным направлением в органической электрохимии является разработка новых эффективных методов получения органических соединений с участием медиаторов, которые не расходуются во время каталитического цикла и позволяют значительно снижать энергозатраты на проведение электросинтеза.

Ранее нами [1] было изучено взаимодействие инертных циклопентана с H_2S (1,7В) при комнатной температуре в условиях анодной активации реагента, приводящее к продуктам реакции тиолирования исходных соединений.

В работе предложено использовать непрямой способ активации H_2S для тиолирования циклопентана, циклогексана и циклогептана в CH_2Cl_2. В качестве медиаторов (Med) использовали замещенные ариламины: ***(4-MeC$_6$H$_4$)$_3$N*** (1,02В) и ***(4-BrC$_6$H$_4$)$_3$N*** (1,39В), позволяющие снизить значение потенциала электролиза смеси (циклоалкан+H_2S) на 0,4-0,6В. Продолжительность электросинтеза серосодержащих производных циклоалканов C_5-C_7 составляла 90 мин. При окислении Med до стабильного катион-радикала постадийно образуются неустойчивый катион-радикал H_2S и тиильный радикал. Электрохимические превращения H_2S и циклоалканов в присутствии редокс-медиаторов протекают по схеме (на примере циклогептана):



В случае применения ***(4-MeC$_6$H$_4$)$_3$N*** по окончанию проведенных реакций наблюдается преимущественное образование циклических трисульфанов (1,9В) и дисульфидов (1,5В), соотношение которых варьируется в зависимости от природы субстрата. При использовании медиатора ***(4-BrC$_6$H$_4$)$_3$N*** получен единственный продукт – трисульфан. Степень регенерации медиатора***(4-BrC$_6$H$_4$)$_3$N*** в каталитическом цикле достигала 95%, а для ***(4-MeC$_6$H$_4$)$_3$N*** - 70%, что объясняется его участием в реакции тиолирования. В качестве побочных продуктов реакции наблюдаются неорганические полисульфаны и циклооктасера. Таким образом, применение органических редокс-медиаторов способствует повышению эффективности электросинтеза при одновременном снижении значения потенциала его проведения по сравнению с прямым способом активации реагента на платиновом электроде.

[1] Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Абдулаева В.Ф. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 4. С. 697.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 14-13-00967)

РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ

Нгуен Ван Банг, Помогаев В.М., Винокуров Е.Г.
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Москва, Россия, pomogaev@mail.ru

Никелевые покрытия широко применяются в различных отраслях промышленности. Основными целями никелирования являются: защита от коррозии, повышение поверхностной твердости, придание поверхности декоративного вида. Один из недостатков сернокислых электролитов никелирования - весьма низкая рассеивающей способностью (РС), которая является одним из критериев определяющих качество гальванических покрытий и, в первую очередь, равномерность распределения металла и удельный расход металла.

Причинами низкой рассеивающей способности электролитов никелирования являются такие факторы как маленькая поляризуемость, низкая электропроводность и рост выхода по току с увеличением плотности тока, особенно при низких скоростях осаждения покрытия.

Целью работы является измерение рассеивающей способности современных электролитов никелирования и изучение влияния режимов электролиза на РС этих растворов. Измерения проводили в сульфатных электролитах никелирования с добавками ЦКН-11 и Экомет Н75. Рассеивающую способность электролита по металлу измеряли по ГОСТ 9.309-86 на 10-секционном разборном катоде.

Анализ расчетов критерия Вагнера и критерия электрохимического подобия позволил сделать вывод, что даже значительное (в 1,5 – 2 раза) увеличение поляризуемости и электропроводности увеличивает рассеивающую способность не более чем на 15-20%.

Результаты измерения показали, что с изменением концентрации ионов никеля рассеивающая способность электролита Уотса практически не меняется и составляет 5 8%. Таким образом, с точки зрения снижения количества ионов никеля в сточных водах и ресурсосбережения, процесс целесообразнее вести при нижней концентрации ионов никеля – 0,7 моль/л.

В электролите, содержащем в качестве основных компонентов сульфаты никеля, натрия и магния, хлористый натрий и борную кислоту зависимость РС от содержания компонентов достаточно точно описывается уравнением:

$$РС = 4{,}9 - 5{,}2 \cdot C_{Na2SO4}/100 + 0{,}21 \cdot (C_{NiSO4}/100) \cdot (C_{Na2SO4}/100),$$

где C_{NiSO4} и C_{Na2SO4} – содержание сульфата никеля и натрия (г/л).

Анализ уравнения показывает, что РС электролита практически не меняется с изменение концентрации сульфата никеля и растет с увеличением содержания сульфата натрия. Максимальная РС наблюдается при C_{Na2SO4} =100 г/л. Следует отметить, что при увеличении сульфата натрия от 50 до 80 г/л не только увеличивается равномерность распределения металла, но и уменьшается перерасход металла от 254% до 247%. Добавки ЦКН-11 и Экомет Н75 способствуют повышению рассеивающей способности до 10-12%.

Изучалось влияние нестационарного электролиза на РС электролитов никелирования. Установлены параметры нестационарного электролиза, при которых рассеивающая способность электролита никелирования максимальна.

РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ

***Нгуен Ван Хуи*, Помогаев В.М.**
Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, г. Новомосковск, Россия, pomogaev@mail.ru

Электролитическое меднение нашло широкое применение в различных отраслях промышленности. Основными целями меднения являются: защита от коррозии, повышение поверхностной электропроводности, придание поверхности специальных свойств. Для осаждения медного покрытия применяют простые и комплексные растворы. Наиболее широкое применение, как в отечественной, так и зарубежной промышленности нашли сернокислые электролиты меднения на основе пятиводного сульфата меди и серной кислоты. Одним из недостатков этих электролитов является сравнительно низкое значение рассеивающей способности (РС), которая, как правило, не превышает 18-20%. Вместе с тем рассеивающая способность является одним из главных факторов определяющих качество гальванических покрытий и, в первую очередь, равномерность распределения и удельный расход металла. Дефицит цветных металлов и рост их стоимости привел к необходимости бережнее относиться к расходу металла, в том числе, и на нанесение медных покрытий.

Главной причиной низкой рассеивающей способности сернокислого электролита меднения является низкая поляризуемость, т.е. изменение катодного потенциала с изменением плотности тока. В связи с этим определяющими факторами, способными повысить рассеивающую способность электролитов меднения являются использование различного рода добавок, способствующих повышению поляризуемость, оптимизация состава электролита и применение нестационарного электролиза.

Целью настоящей работы является изучение влияния состава электролита и нестационарного электролиза на рассеивающую способность современных сернокислых электролитов меднения. рассеивающую способность электролита по металлу измеряли по ГОСТ 9.309-86 на 10-секционном разборном катоде.

Изучение влияния состава электролита на рассеивающую способность показало, что с ростом концентрации сульфата меди и снижением концентрации серной кислоты РС растет, введение в раствор добавок ЦКН-72 и ЦКН-74 повышает рассеивающую способность в среднем на 10-15%.

Изучено влияние нестационарного электролиза на РС. показано, что применение реверса тока не приводит к заметному росту РС, а наложение катодного импульса на постоянный ток позволяет повысить рассеивающей способности по сравнению со стационарным электролизов при одной и той же эффективной плотности тока.

ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ ВОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

Некрасова Л.П.
ФГБУ «НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина», Москва, Россия**,** laranekrasova@gmail.com

Для контроля эффективности электрохимической активации используют значение окислительно-восстановительного потенциала, полученное путем прямого измерения на платиновом электроде. Вода из катодного пространства при таких измерениях имеет отрицательный окислительно-восстановительный потенциал. Считается, что католит является антиоксидантом, однако целый ряд экспериментальных данных не подтверждают это предположение. В настоящее время причина отрицательных значений ОВП неизвестна. Также остается открытым вопрос об антиоксидантных свойствах электрохимически активированной воды.

Ранее были проведены исследования АОА вод различного типа кинетическим методом. Полученные результаты не позволили сделать однозначных выводов об АОА активированных вод [1]. Для определения АОА электрохимически активированных вод, был использован потенциометрический метод (ПМ) с использованием медиаторной системы $[K_3Fe(CN)_6]/ [K_4Fe(CN)_6]$ [2]. Природные воды имеют разный химический состав и общую минерализацию. Поэтому необходимо было выяснить влияние основных катионов и анионов на потенциал индикаторного электрода. Установлено, что наибольшее смещение потенциала вызывают ионы хлора и кальция в концентрациях характерных для исследуемых вод. Также было обнаружено мешающее влияние отрицательных значений ОВП католита: при резком уменьшении значений потенциала индикаторного электрода не происходило обесцвечивание раствора. Поэтому для контроля были проведены непосредственные спектрофотометрические измерения (СфМ) исследуемых растворов. Результаты представлены в таблице.

Образец	Электропроводимость, мкСм	Ах10^5,моль-экв/л	
		ПМ	СфМ
Католит дистиллированной воды	92	4,78	0
Анолит дистиллированной	82	0	0
Католит водопроводной воды	387	-	0,2
Анолит водопроводной воды	837	-	-7,85
Родник №1 (Курганы)	486	1,94	0,38
Родник №2 (Боровск)	533	1,2	0,8
Родник №3 (Горбатово)	616	2,16	1,2
Вода из реки Сетунь	862	-	1,1

Значения АОА католита и родниковых вод, полученные потенциометрическим методом сильно завышены по сравнению с результатами, полученными прямым спектрофотометрированием. Завышенные значения католита обусловлены отрицательным ОВП, а родниковых вод – растворенными солями. Для получения достоверных результатов требуется определять АОА спектрофотометрическим методом.

1. Некрасова Л.П. // Международный журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 9 (часть 3). С. 18.
2. Брайнина Х.З., Иванова А.В, Шарафутдинова Е.Н. // Известия вузов. Пищевая технология. 2004. № 4. С. 73.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДИЭЛЕКТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Нечаев А.В., Динабурская Л.З., Тимина А.А.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия,
e-mai: a.v.nechaev@urfu.ru

Оксид алюминия, получаемый анодным окислением металла в растворах электролитов, представляет собой сложное образование, включающее в качестве неотъемлемой составной части, помимо воды, анионы электролита, которые внедряются в оксид в процессе его электрохимического образования. Присутствие в составе покрытия анионов электролита в качестве примеси должно оказывать неблагоприятное влияние на диэлектрические характеристики оксида.

Изменение состава оксидной пленки, обусловленного присутствием в электролите ПАВ, изучалось с использованием метода ИК-спектроскопии поглощения. Были получены и сопоставлены ИК-спектры анодного оксида алюминия, сформированного в чистом электролите и в электролите с добавками диизопропилнафталинсульфоната натрия (ДНС). Оксиды алюминия были получены методом сквозного анодирования алюминиевой фольги толщиной 30 мкм при плотности тока 0,02 А/см^2, температуре электролита 20º С. Образцы для снятия ИК-спектров готовили методом прессования оксида в таблетки с наполнителем из KBr.

ИК-спектры, полученные в фоновом электролите и в электролите с добавкой ДНС в области волновых чисел от 3600 см $^{-1}$ до 400 см $^{-1}$, характеризуются наличием полос поглощения в областях 1000-4000 см $^{-1}$ (проявление валентных колебаний Al-O), 3200-3500 см $^{-1}$ (асимметричные и симметричные валентные колебания O-H) и 1600-1640 см $^{-1}$ (деформационные колебания H-OH). Полученные спектры подтверждают присутствие в оксиде анионов электролита, которые проявляются при 1130-1140 см$^{-1}$.

Однако интенсивности этих полос не одинаковы, что свидетельствует о различиях в количественном содержании указанных компонентов в составе анодного оксида алюминия, полученного в разных электролитах. Следует подчеркнуть, что интенсивности полос поглощения, характеризующие наличие в составе оксида анионов SO_4^{2-}, при трехкратной проверке однозначно свидетельствуют о снижении их концентрации в составе пленки, полученной в электролите с органической добавкой.

Снижение концентрации анионов в составе анодного оксида, вероятно, обусловлено предпочтительной адсорбцией добавки ДНС на поверхности оксидной пленки, которая создает дополнительный барьер на пути внедрения анионов SO_4^{2-}. Факт внедрения ПАВ в состав пленки подтверждается данными ИК-спектра, которые содержат полосы поглощения $\nu_{AS}CH_3$ и $\nu_S CH_3$ при волновых числах 2840-2920 см$^{-1}$.

Эластичность оксидных покрытий алюминия оценивалась количеством трещин, образовавшихся в результате воздействия резких перепадов температур. С этой целью образцы с оксидным покрытием сначала нагревались до температуры 300 ^{O}C, при которой выдерживались в течение 30 мин., а затем погружались в холодную воду. Указанным испытаниям подвергались пленки, сформированные при одинаковых условиях и одинаковой толщине. Результаты таких испытаний показали уменьшение числа трещин на пленках, полученных в электролите с добавкой ДНС по сравнению с фоновым электролитом. Это свидетельствует об увеличении эластичности оксидных покрытий, полученных в электролитах в присутствии поверхностно-активных веществ.

С результатами исследования влияния ПАВ на эластичность оксидных покрытий хорошо согласуются данные по измерению микротвердости анодных пленок. Как показали результаты измерений, микротвердость анодных пленок, полученных в электролитах с добавкой ДНС, снижается в среднем с 550 кг/мм^2 до 362 кг/мм^2.

ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ АМИНЫ КАК ИНГИБИТОРЫ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МЕДИ

***Нечаев А.В.**, Иванов М.Г., Остроухова О.И., Иванов Д.М.*
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия,
e-mai: a.v.nechaev@urfu.ru

Одним из наиболее эффективных ингибиторов коррозии меди в различных средах является бензотриазол. Однако бензотриазол достаточно токсичен. С целью снижения негативного воздействия ингибирующей композиции на окружающую среду изучена возможность замены бензотриазола на некоторые другие ингибиторы коррозии меди.

В работе изучено анодное поведение меди с нанесенным на ее поверхность консервационным покрытием, содержащим в своем составе полифторированные амины (ПФА): HCF_2-CF_2-CF_2-CF_2-O-CH_2-CH_2-NH_2 и HCF_2-[CF_2-CF_2]$_4$-CF_2-O-CH_2-CH_2-NH_2, которые были синтезированы на кафедре ТОС синтеза УрФУ.

Для ускоренной оценки защитного действия ингибирующих композиций и оптимизации состава консервационного покрытия использовался метод снятия поляризационных кривых, которые снимались на потенциостате-гальваностате IPC-PRO в потенциодинамическом режиме при линейной развертке потенциала 2 мВ/с в трехэлектродной стеклянной ячейке с разделенным анодным и катодным пространствами в 0,5М растворе NaCl при температуре 25 ^{O}C. В качестве объектов исследования использовалась медь марки М00к (99,99 % чистоты), идущая на изготовление медной катанки.

Анализ поляризационных кривых показывает, что на чистой меди максимальный ток анодного растворения меди достигает 300–320 А/м^2. При чем на анодном участке поляризационной кривой при потенциалах около 0,18–0,19 В медный электрод начинает переходить в пассивное состояние.

При нанесении на металлическую поверхность меди защитной пленки из растворов, содержащих ПФА, наблюдается значительное снижение максимума тока на поляризационной кривой, что свидетельствует о замедлении скорости анодного растворения меди и торможении анодной реакции. Из приведенных данных следует, что величина предельного тока анодного растворения меди зависит как от от концентрации ПФА. Причем максимум анодной плотности тока на поляризационных кривых уменьшается с повышением концентрации ПФА и достигает минимального значения для 3 % раствора ПФА в ингибирующей композиции, что может свидетельствовать о повышении коррозионной стойкости ингибированной меди.

Однако только характер поляризационных кривых не позволяет однозначно судить о влиянии ингибитора на коррозионную стойкость меди в атмосферных условиях. Поэтому в дополнение к электрохимическим измерениям были проведены и натурные коррозионные испытания образцов медной катанки длиной 150мм и диаметром 8мм в камере солевого тумана Ascott 120 Plus.

Результаты электрохимических измерений согласуются с данными коррозионных испытаний. Очаги коррозии на медных образцах не обработанных ингибирующей композицией появлялись уже в первые же сутки выдержки образцов в камере. В то же время на образцах, обработанных в изопропанольном растворе ингибирующей композиции на основе ПФА, коррозионные поражения появляются на 2-4 сутки в зависимости от вида и концентрации ПФА.

Из исследованных составов ингибирующих композиций лучшие результаты по коррозионной стойкости медных образцов в камере солевого тумана (до 4 суток) были достигнуты для 3 % раствора ПФА (HCF_2-[CF_2-CF_2]$_4$-CF_2-O-CH_2-CH_2-NH_2) в ингибирующей композиции.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ/ФУЛЛЕРЕН

Носков А.В.*, *Алексеева О.В.
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
e-mail: avn@isc-ras.ru

Важнейшей задачей современного материаловедения является получение многофункциональных полимерных материалов нового поколения для электроники, оптики, космической отрасли, а также для решения биомедицинских и экологических проблем. Одним из перспективных подходов к решению этой проблемы является создание композитов на основе полимеров с наноуглеродными частицами - фуллеренами. Введение в полимерные матрицы углеродных наночастиц позволяет целенаправленно регулировать их структуру, физико-химические характеристики и придавать композиционному материалу новые свойства. Особый интерес исследователей вызывают электрические параметры композитов – их знание существенно расширяет возможности для синтеза как высокопроводящих, так и изолирующих веществ.

Цель данной работы – получение пленочных материалов на основе полиметилметакрилата (ПММА) и фуллеренов (C_{60}) и исследование электрических свойств полученных композиционных пленок 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, проводимости 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.

Расчет с использованием формулы для емкости плоского конденсатора позволил определить диэлектрическую проницаемость исследованных материалов. Установлено, что введение фуллеренов в полиметилметакрилат приводит к увеличению проводимости и тангенса угла потерь полимерного материала (Таблица).

Таблица.
Диэлектрические характеристики пленочных композитов ПММА/C_{60} (f=1000 Гц).

Состав	**ε**	**tg δ**	**σ·10^9, Sm·m^{-1}**
ПММА	2,50	0,02	3,18
ПММА+0.05 % C_{60}	3,37	0,04	8,26
ПММА+1 % C_{60}	2,95	0,24	39,92

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-43-03034-р-центр-а).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА И ПАВ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ В ВОДНО-ИЗОПРОПАНОЛОВЫХ РАСТВОРАХ

Нурманова Р.А., Далбанбай А., Калтаев Н.А., Демеев Б.Б.
Центр физико-химических методов исследований и анализа КазНУ им. аль-Фараби Алматы, Казахстан, nuroza@mail.ru, info@cfhma.kz

Водно-спиртовые растворы представляют интерес с точки зрения получения электролитических наноразмерных порошков меди [1]. Выделение меди на катоде в виде порошка происходит при диффузионном контроле, т. е. лимитирующей стадией процесса должна быть доставка ионов из глубины электролита к поверхности электрода [2]. Поэтому изучение зависимости вольтамперометрического поведения ионов меди от состава электролита представляет определенный интерес. Медные порошки имеют высокую химическую активность из-за большой площади поверхности. Содержание оксида меди в порошке, по литературным данным, составляет 40-45% при осаждении из раствора нитрата меди, 25-30% из сульфата, и 10-15% из хлорида меди. Потому желательно, чтобы ПАВ наряду с влиянием на характеристики осадка в требуемом наравлени выполняли роль стабилизаторов [3].

В качестве объектов исследования были взяты 0,1 М растворы нитрата, сульфата и хлорида меди (II) в водно-изопропаноловой среде в присутствии и в отсутствие поверхностно активных веществ – поливинилового спирта $—CH_2—CH\ (OH)—]_n$ и катионактивное вещество ВПК-402 с функциональной четвертичной аминной группой в электролите.

Измерения проводили с помощью потенциостата Autolab NOVA-302N с помощью процедуры потенциостатической цикловольтамперометрии при скорости развертки потенциала - 50 мВ/с на платиновом сферическом электроде при комнатной температуре. Электродом сравнения при потенциодинамических исследованиях служил хлорсеребряный электрод, вспомогательный – платиновая сетка.

Цикловольтамперограммы показывают существенное вляние природа аниона на кинетику электродных процессов. Так, элекровосстановление меди в водно-спиртовом растворе $CuSO_4$ проходит одностадийно с большой поляризацией, в нитратном одностадийное восстановление в диффузионном режиме и хлоридном двустадийное восстановление в смешанном диффузионно-кинетическом. Добавки ПАВ вызывают увеличение поляризации для сульфатного и нитратного растворов и для хлоридного электролита подавление стадии образования одновалентной меди.

Медные порошки полученные из раствора нитрата меди в присутствии комбинированной добавки ПВС и ВПК-402 имеют размеры 20-200 нм, в сульфатных получены крупные осадки, а в хлоридных большая доля сложных соединений меди.

Литература:

1. Парфенюк В.И., Тесакова М.В. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 272-275.
2. Djokić SS (ed) Electrochemical Production of Metal Powders. Modern aspects of electrochemistry, V. 54. Springer, New York: 2012, P. 125.
3. Pavlović M.G., Pavlović Lj.J., Doroslovački I.D., Nikolić N.D. // Hydrometallurgy. 2004. V.73. P. 155.

ОКТА-[(БЕНЗО-15-КРАУН-5)-ОКСИ]ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

***Овсянникова Е.В.*[1], *Баулин В.Е.*[1,2]., *Калашникова И.П.*[2], *Ширяев А.А.*[1], *Андреев В.Н.*[1]**
[1]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, ovsyannikova-43@mail.ru
[2]Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

Исследовано растворение окта-[(бензо-15-краун-5)-окси]замещенных фталоцианинов (Mcr_8Pcs, M = Co, Ni, Zn, Mg, H_2) в полярных растворителях с диэлектрической проницаемостью >30 [диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМСО), пропиленкарбонат (ПК) и вода] с использованием электронных спектров поглощения (ЭСП). Для сравнения приведены данные для дихлорметана (ДХМ), в котором Mcr_8Pcs растворяются преимущественно в форме мономера благодаря гидрофобным взаимодействиям растворитель-Mcr_8Pcs и преобладает форма димера в растворах на фоне солей калия.

Измерения ЭСП Mcr_8Pcs проведены как в индивидуальных растворителях, так и в присутствии фоновых солей KCl, KPF_6, $NaClO_4$ и Bu_4NBF_4. В первом случае на растворение происходит только в ДМФ, а на фоне солей K^+ Mcr_8Pcs растворяются во всех исследованных системах. Высказано предположение, что растворимость обусловлена образованием комплексов между краун-заместителями Mcr_8Pcs и катионами (Na^+, K^+ и Bu_4N^+).

Близость спектров $Cocr_8Pc$ в ДМФ и ДХМ указывает на образование мономеров в ДМФ, причем на фоне соли KPF_6 в растворе присутствуют как коаксиальные димеры, так и мономеры $Cocr_8Pc$. Спектры всех исследованных замещенных Pcs, измеренные на фоне солей калия, указывают на формирование 3 основных полос, которые можно отнести к образованию коаксиальных димеров (H-агрегат, область 630-640 нм), мономеров («плечи» в области 660-670 нм) и агрегатов высокого порядка (слабо выраженные «плечи» от 670 нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-03-100).

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni – Al_2O_3

Овчаренко О.А., ***Сахненко Н.Д., Ведь М.В.***
Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт",
Харьков, Украина, neshly@mail.ru

Никелирование находит широкое применение в машиностроении, приборостроении и других отраслях промышленности. Вследствие высокой коррозионной стойкости такие покрытия используют для защиты поверхности деталей от атмосферной коррозии, растворов органических кислот, щелочных и солевых сред. Кроме того, никелевые покрытия используют в декоративных целях, а также в качестве замены хромирования. Внедрение частиц иной природы в металлическую матрицу приводит к повышению прочностных характеристик покрытия, что дает возможность использования деталей в более жестких условиях эксплуатации. Таким образом, интерес к получению композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе никеля, модифицированного наноразмерным оксидом алюминия, является достаточно актуальным заданием.

Композиционные гальванические покрытия Ni – Al_2O_3 получали из сульфаматного электролита никелирования с добавлением гидрозоля оксида алюминия. Электролиз проводили при температуре 20 – 25 °С в течение 30 – 40 минут, плотность тока составляла 2 – 3 А/дм^2.

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, таким образом, содержание Al_2O_3 в растворе электролита варьировали 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 фольг Ni – Al_2O_3 (микротвердость, предел текучести $\sigma_т$, предел прочности $\sigma_{пр}$) проводили при комнатной температуре на машине для механических испытаний TIRAtest-2300 со скоростью сканирования 0.36 мм/мин. Состояние поверхности композиционных покрытий и фольг на основе никеля, модифицированных наноразмерным оксидом алюминия, исследовали методом атомно-силовой зондовой микроскопии. Измерения проводили при стандартных условиях с помощью сканирующего зондового микроскопа NT-206 (зонд CSC-37 кантиливер В, радиус округления зонда 10 нм), минимальный шаг сканирования 0.3 нм, скорость сканирования до 10 мкм/с.

Результаты исследования синтезированных композитов свидетельствует о существенном повышении прочностных характеристик при увеличении содержания наноструктурного оксида алюминия в электролите от 0.25 до 1.5 г/дм^3: значение микротвердости возрастает от 1800 до 2900 МПа, предел текучести от 150 до 980 МПа, предел прочности от 550 до 1200 МПа при незначительном снижении пластичности. Оценивая топографию поверхности покрытия Ni – Al_2O_3 по данным атомно-силовой микроскопии, можно сделать вывод, что размеры зерен находятся в пределах от 50 до 300 нм, что свидетельствует об уменьшении размера кристаллитов.

В результате проведенных исследований установлено, что введение в раствор электролита даже незначительного количества наноразмерных частиц оксида алюминия приводит к их инкорпорации в состав металлической матрицы и значительно повышает прочность композиционных электрохимических покрытий.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕДЬ-ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ

***Остаева Г.Ю.*, Паписов И.М., Перекрестов А.Е., Александров В.А.**
Московский автомобильно-дорожный государственный
технический университет (МАДИ), Москва, Россия
galinaostaeva@mail.ru

Размерные характеристики наночастиц в составе наноматериалов решающим образом влияют на свойства последних. Поэтому методам контролирования размера наночастиц (в частности, наночастиц металлов) в процессах их синтеза уделяется особое внимание. Для ограничения размера наночастиц металлов при их синтезе используют различные способы, например, восстановление ионов металлов (или их комплексов) в полимерных растворах. В этом случае рост наночастиц металла прекращается из-за экранирования их поверхности в результате взаимодействия с молекулами полимерного протектора. Последний подход особенно широко используется при псевдоматричном синтезе [1] золей металлов (точнее, золей нанокомпозитов, так как частицы золей состоят из наночастиц металла и макромолекул) в водных растворах подходящих полимеров.

Логично предположить, что аналогичный принцип ограничения размеров наночастиц металла может быть реализован не только при формировании свободных металлических наночастиц, но и при их образовании в процессе восстановления ионов металла на поверхности металла – восстановителя.

Восстановлением ионов меди (II) при контакте водного раствора смеси поли-N-винилпирролидона (ПВП) и сульфата меди с поверхностью низколегированной стали получен нанокомпозит, состоящий из наночастиц меди и полимера. Концентрация ионов меди составляла 0,01 моль/л, концентрация ПВП - 0,02 осново-моль/л.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что частицы продукта восстановления меди на поверхности стали в присутствии ПВП состоят из более мелких субчастиц и более однородны по размеру и форме, чем частицы, образовавшиеся в отсутствии полимера.

Результаты электронно-микроскопического исследования (просвечивающая электронная микроскопия) дисперсий, полученных обработкой ультразвуком образцов стали в растворах смесей сульфата меди и ПВП непосредственно в процессе восстановления ионов меди показали, что частицы золя состоят из наночастиц металла и полимерной оболочки. Основную долю составляют частицы с поперечником 100 нм, но наблюдаются и наночастицы с поперечником около 10 нм и менее.

Полученный нанокомпозит использован как прекурсор катализатора азотирования стали - оксида меди, который образуется при высокой температуре в результате разложения нанокомпозита и окисления наночастиц меди. Нанесение на поверхность стали медь – полимерного нанокомпозита вместо меди увеличивает толщину нитридного слоя по сравнению с толщиной слоя, полученной при использовании прекурсора без полимера в 1,5 раза. Этот эффект следует отнести за увеличения степени дисперсности катализатора и, соответственно, его активности.

Литература:

1. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloids Surf. A. 1999. № 151. P. 399.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ научно-исследовательской работы № 16.301.2014/К в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

***Охлобыстина А.В.**, Охлобыстин А.О., Летичевская Н.Н., Абдулаева В.Ф., Берберова Н.Т.*
Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
sanikohl@gmail.com

В работе рассмотрено влияние органических растворителей на изменение электрохимической чувствительности ионных жидкостей (ИЖ). Согласно современным исследованиям, «чистые» ИЖ на основе солей имидазолия представляют собой надмолекулярные полимерные структуры с высокой степенью самоорганизации. При добавлении органического растворителя в результате сольватации катионов и анионов ИЖ происходит их рассредоточение и, как следствие, уменьшение вязкостных характеристик [1]. Для определения оптимального соотношения растворитель/ИЖ были проведены электрохимические исследования с использованием реперного соединения – ферроцена $Fe(C_5H_5)_2$. В качестве ионной жидкости использовали [Bu-3-MeIm]BF_4. Для исследования электрохимической чувствительности [Bu-3-MeIm]BF_4 был взят полярный органический растворитель - CH_3CN. Для обеспечения оптимального смешения ацетонитрила с ионной жидкостью раствор с $Fe(C_5H_5)_2$ предварительно был нагрет до 80º С, а затем охлажден до комнатной температуры. Увеличение количества CH_3CN (200 мкл→400 мкл →1000 мкл) в [Bu-3-MeIm]BF_4 приводит к росту тока $Fe(C_5H_5)_2$ (18 мкА → 42,5 мкА → 60 мкА). При добавлении каждых 100 мкл потенциал окисления меняется незначительно в сторону увеличения 0,001-0,002 мВ (рис. 3).

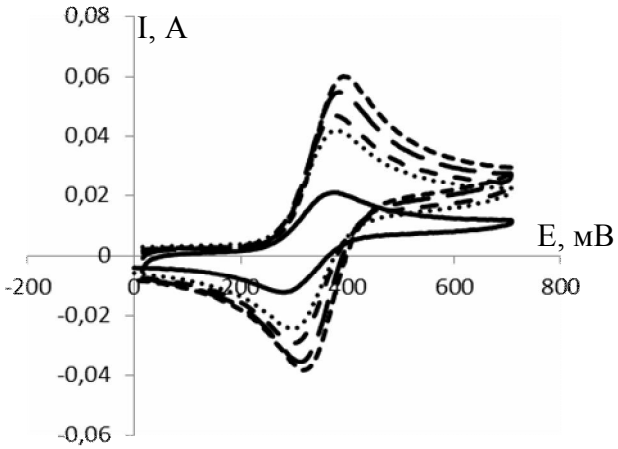


Рис.1 Циклическая вольтамперограмма окисления ферроцена на Pt-электроде при комнатной температуре в растворе [Bu-3-MeIm]BF_4 : CH_3CN (5:1; 2:1; 1,4:1; 1,25:1; 1:1).

Таким образом, добавление растворителя к [Bu-3-MeIm]BF_4 позволяет улучшить условия для проведения электролиза и облегчить транспорт заряженных реакционных частиц в токопроводящей среде.

Литература:
1. Tarasova N.P., Smetannikov Yu.V., Zanin A.A. // Russian Chemical Reviews. 2010. V. 79. (6). P. 516.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта президента РФ № МК-2943.2015.3 и гранта РФФИ № 14-03-31930 мол_а.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ NH_4NO_3 И УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛАТОВ $LiNi_{1-x-y}Fe_xAl_yO_2$ ($0 < x, y < 0.09$)

Пакальнис В.В.[1], ***Белецкий Е.В.***[2], ***Агафонов Д.В.***[1]
[1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
[2]ОАО "Аккумуляторная компания "Ригель", Санкт-Петербург, Россия
pakalnis.vl.v@gmail.com

В настоящее время основными катодными материалами для литий-ионных аккумуляторов являются $LiCoO_2$ и $LiFePO_4$. Эти материалы обеспечивают сравнительно высокие удельные характеристики и применяются в производстве литий-ионных аккумуляторов. Практическая удельная емкость этих материалов составляет 130-150 мА·ч/г. В случае $LiFePO_4$, имеющего структуру оливина, практическая удельная емкость близка к теоретической, а в случае слоистого $LiCoO_2$ составляет половину теоретической емкости, что обусловлено нестабильностью кобальтата лития в высокой степени делитирования. Более полно использовать теоретическую емкость слоистой структуры, то есть повысить энергетические характеристики катодного материала, можно в случае замены ионов кобальта на ионы никеля. Недостатком $LiNiO_2$ является сложность получения стехиометрического соединения, при этом небольшие отклонения в стехиометрии приводят к существенному падению удельных электрохимических характеристик. Стехиометрия образующегося материала сильно зависит от условий синтеза. Кроме того, повлиять на свойства материала можно и с помощью допирования структуры различными элементами.

В настоящей работе были рассмотрены структурные свойства никелатов лития допированных железом и алюминием, полученных с использованием двух режимов термического разложения исходных реагентов и использованием добавки NH_4NO_3 в качестве диспергирующего агента.

В качестве исходных компонентов использовались основные кристаллогидратные формы нитратов никеля, железа, алюминия и лития. Все процессы проводились в воздушной атмосфере при атмосферном давлении. Режим 1 заключался в разложении исходных компонентов взятых в заданной пропорции при температуре 260° С в течение 3 часов и, затем, при 360° С в течение 3 часов с последующим спеканием продуктов разложения при 750° С. Режим 2 представлял собой разложение смеси навесок исходных компонентов и нитрата аммония при 120° С, приводящее к образованию фазы метагидроксида никеля, с последующим спеканием при температуре от 500° С до 750° С. Среда расплава NH_4NO_3 способствовала равномерному распределению элементов в реакционной смеси и формированию мелкодисперсных частиц продуктов разложения.

Для полученных образцов никелатов $LiNi_{1-x-y}Fe_xAl_yO_2$ со всеми возможными сочетаниями x и y, принимающими значения 0; 0,03; 0,06; 0,09 были проведены элементный анализ и определение окислительной способности (определение средней степени окисления никеля). Структурные свойства полученных материалов – степень упорядоченности структуры и размер частиц – были проанализированы с помощью методов порошковой дифрактометрии и электронной микроскопии.

КОРРОЗИЯ ТИТАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ АММОНИЯ И КАЛИЯ

Парфенюк В.И.[1], Белкин П.Н.[2]
[1]Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
[2]Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
vip@isc-ras.ru

Проблема определения термодинамических характеристик индивидуальных ионов в растворах до сих пор является одной из актуальных, но до конца не решенных проблем физической химии. Парадокс ситуации заключается в том, что все структурные теории растворов электролитов имеют в своей основе представления о свойствах и взаимодействиях ионов, как индивидуальных образований, а не электролита как целого [1]. При этом качество моделей может быть установлено лишь на сопоставлении результатов расчетов с экспериментально установленными свойствами электролита в целом. Однако возможная ошибка, которая может возникнуть за счет особенностей взаимодействия ионов различной природы и, особенно знака, даже с одним и тем же растворителем, может свести на нет все результаты, полученные расчетными методами.

В этом плане значительными преимуществами перед другими методами определения термодинамических свойствами отдельных ионов обладает метод вольтовых разностей потенциалов. Этот метод позволяет без использования каких-либо экстра термодинамических допущений определять «реальные», а на их основе «химические» [2] термодинамические свойства отдельных ионов в растворах.

В представленной работе этот метод нашел свое применение при анализе коррозионных процессов на поверхности титанового сплава ВТ 1-0 в водных растворах хлоридов аммония и калия.

В основе идеологии данного исследования лежат представления о том, что процесс коррозии будет коррелировать с изменениями реальной активности соответствующих видов ионов. Это относится к таким случаям электрохимической коррозии, когда механизм этих процессов включает перенос коррозионно-активной частицы из раствора на металл с образованием на поверхности активированного комплекса.

Получены и исследованы значения потенциалов питтингообразования $\varphi_{по}$ на поверхности титанового сплава ВТ 1-0 в растворах хлоридов аммония и калия в сопоставлении со значениями реальной активности ионов хлора $a^{*}_{Cl^-}$ в этих растворах. Однозначно прослеживается зависимость потенциалов питтингообразования от концентрации исследованных электролитов. Анализ зависимостей потенциалов питтингообразования от реальной активности ионов хлора позволяет сделать вывод о доминирующем влиянии анионов на кинетику коррозионных процессов на поверхности титана. При заданных значениях $a^{*}_{Cl^-}$ величины потенциалов питтингообразования практически не зависят от природы катионов.

Из вышесказанного следует, что реальная активность ионов хлора является одним из факторов, оказывающих серьезное влияние на кинетику коррозионных процессов. Тем самым подтверждается предположение о существенной зависимости скорости коррозионных процессов на поверхности металлов от состава электролита и содержания ионов определенного вида в растворах.

Литература:

1. Парфенюк В. И. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2007. № 1. С. 1-6.
2. Parfenyuk V. I. Colloid Journal. 2002. Т. 64. № 5. С. 588-595.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 15-19-20027.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТ-ИОНОВ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Петрова Т.П., Стародубец Е.Е., Шапник А.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия
estarodubets@yandex.ru, manushya@inbox.ru

Присутствие солей этилендиаминтетрауксусной кислоты в сточных водах способствует росту мобильности и продолжительности существования в биологических циклах ионов многих тяжелых металлов, представляющих опасность для жизни. Электрохимический способ является одним из самых простых, эффективных и экономичных методов обработки воды для удаления из нее $edta^{4-}$-ионов.

В настоящей работе, используя метод циклической вольтамперометрии, исследовано анодное окисление этилендиаминтетраацетат-ионов на золоте в растворе 0,1 М $NaClO_4$ различной кислотности (pH 5,0; 8,0; > 11). Известно, что при pH 5,0 доминирующей формой в растворе является ион H_2edta^{2-}, при pH 8,0 преобладает $Hedta^{3-}$-ион, а при pH > 11 в растворе существует анион $edta^{4-}$. На анодной ветви ЦВА фонового раствора при потенциалах +0,9…+1,4 В фиксируется волна, связанная с образованием поверхностного оксида AuO. При потенциалах > 1,4 В ток резко возрастает благодаря выделению кислорода. При обратном сканировании потенциала фиксируются катодные пики, один из которых $К_1$ при Е = 0,7 В отвечает восстановлению оксида золота AuO. Добавление Na_2H_2edta в раствор приводит к смещению анодной ветви ЦВА в область менее анодных потенциалов, росту тока анодной волны, которая при концентрации Na_2H_2edta более $5\cdot10^{-4}$ М трансформируется в пиковый ток. Появление анодного пика на ЦВА обусловлено нестационарной диффузией реагирующего вещества и очевидно, что с увеличением концентрации Na_2H_2edta токоопределяющим процессом становится окисление ионов H_2edta^{2-}, причем окисление H_2edta^{2-} и золота протекают в одной и той же области потенциалов. Рост концентрации Na_2H_2edta в растворе не оказывает заметного влияния на катодный процесс, можно отметить лишь слабое её влияние на величину катодного пика восстановления поверхностного оксида.

С увеличением щелочности раствора (pH 8,0) при одной и той же концентрации Na_2H_2edta ток анодного окисления уменьшается, катодный пик $К_1$ смещается в область менее анодных потенциалов, и его величина уменьшается. Эти изменения связаны с увеличением концентрации монопротонированной формы $Hedta^{3-}$, что приводит к увеличению степени адсорбции анионов благодаря росту их заряда и более сильному электростатическому взаимодействию с поверхностью золота. Значения диагностических критериев адсорбции, используемые в методе вольтамперометрии, подтверждают это предположение.

При дальнейшем защелачивании раствора в условиях преобладания депротонированного аниона $edta^{4-}$ действие этилендиаминтетраацетат-ионов нивелируется, и профиль ЦВА определяется, главным образом, окислением золота и воды. Пик катодного восстановления оксида $К_1$, связанный с восстановлением оксида золота AuO, исчезает, но возникает новый катодный пик $К_2$ ($Е_{к2}$ ~ 0,0 В), связанный с восстановлением оксида золота Au_2O_3, образование которого, согласно термодинамическим данным, возможно при потенциале E^o = 1,457 В. Выявленное влияние pH на скорость окисления этилендиаминтетраацетат-ионов может означать, что скорость-определяющей стадии переноса электрона предшествует химическая реакция с участием протонов.

О ВЗАИМОСВЯЗИ МИКРОТВЁРДОСТИ И СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-ФОСФОР

Петрушова О.Ю., [1] ***Цупак Т.Е.***[1]***, Крутских В.М.***[2]***, Жуликов В.В.***[2]***, Горюнов Г.Е.***[3]

[1]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, tsupak@mail.ru

[2]Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, krut_ipc@bk.ru

[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия, gge@plms.ru

В работе [0] показано, что сплав никель-фосфор, полученный из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита, обладает повышенной микротвёрдостью, которая увеличивается после термообработки в воздушной атмосфере при 400°С. Изменение механических характеристик предположительно связано с изменением химического и фазового состава сплава

В настоящей работе был исследован химический и фазовый состав сплава никель-фосфор после термообработки в вакууме. Сплав осаждали при плотностях тока 2–10 А/дм^2. Микротвёрдость определяли до и после термообработки на микротвёрдомере по Виккерсу «HVS–1000» при нагрузке 100г (толщина сплава 24 мкм). Термообработку покрытий сплава Ni-P проводили в вакууме ($1{,}3\cdot10^{-3}$ Па) при 400°С в течение 1ч.

Рентгенофазовый анализ сплавов Ni-P проводили на дифрактометре STOE STADI P[1]. Съемку выполняли на медном излучении Cu Kα. По данным РФА определяли размеры кристаллитов.

Микротвёрдость свежеосаждённого сплава никель-фосфор находится в интервале 5,5–6,1 ГПа. После термообработки в вакууме микротвёрдость увеличивается до 6,8–7,9 ГПа. Зависимость H□ от i_k и термообработки можно объяснить результатами рентгеноструктурного анализа.

Установлено, что свежеосаждённые сплавы, полученные при плотностях тока 2 и 3 А/дм^2 с содержанием фосфора 4,7 и 4,0 мас.% и микротвёрдостью 5,5–5,6 ГПа, рентгеноаморфны и представляют пересыщенный твёрдый раствор фосфора в никеле. Сплавы, полученные при плотностях тока 5, 7 и 10 А/дм^2 (2,6; 2,1; 1,7 мас. % P) характеризуются как мелкокристаллические с размерами кристаллитов 8–10 нм и имеют более высокую микротвёрдость 6,0–6,2 ГПа.

После термообработки в вакууме Ni-P сплавов происходит перераспределение атомов в решетке твёрдого раствора, связанного с движением вакансий. Происходит распад твердого раствора с образованием фаз фосфидов Ni_3P и Ni_5P_2. На всех рентгенограммах проявляются линии металлического никеля Ni (111) и (200).

Одновременное присутствие в составе сплава фазы никеля и более твёрдых фаз карбидов никеля приводит к увеличению микротвёрдости сплава. Кроме того по сравнению со свежеосаждёнными сплавами размеры ОКР возрастают на порядок и соответствуют 80 – 100 нм.

1. Петрушова О. Ю., Цупак Т. Е. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. Т. XXII. №1.С.16.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания.

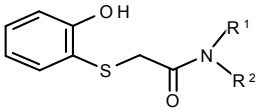
[1]Рентгеноструктурный анализ выполнен в Центре коллективного пользования физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ И СОД-ПРОТЕКТОРНАЯ АКТИВНОСТЬ АМИДОВ 2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛТИО)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Половинкина М.А.,[1] Осипова В.П.[2], Кудрявцев К.В.[3], Берберова Н.Т.[1]
[1]Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
[2]Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия,
e-mail: vposipova@rambler.ru
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

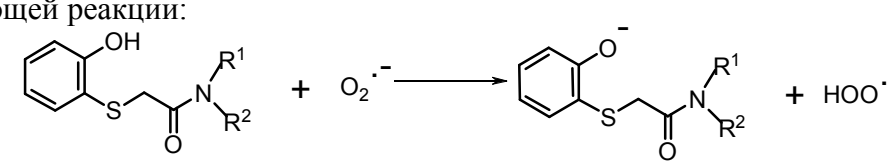
Определение активности супероксиддисмутазы (СОД), являющейся эндогенным антиоксидантом, позволяет не только контролировать состояние системы антиоксидантной защиты организма в физиологических условиях и при развитии патологического процесса, но и идентифицировать антиоксидантные свойства потенциальных ингибиторов окислительных процессов.

В работе исследованы редокс-свойства и электрохимические реакции амидов 2-(2-гидроксифенилтио)уксусной кислоты с $O_2^{\bullet-}$, а также их ингибирующая активность на скорость генерации $O_2^{\bullet-}$ на модельной системе хиноидного окисления адреналина в щелочном бикарбонатном буфере и на СОД-протекторную активность гомогенатов печени и гонад русского осетра в сравнении водорастворимым аналогом витамина Е тролоксом и с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил-фенолом (ионолом).



$R^1 = H$, $R^2 = CH(i\text{-Bu})COOMe$ (**1**)
$R^1,R^2 = (CH_2)_3CHCOOMe$ (**2**)
$R^1,R^2 = (CH_2)_2N(COCH_2S(o\text{-HOPh}))(CH_2)_2$ (**3**)

Электрохимические исследования проведены методом циклической вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC-Pro. Соединения **1** и **2** в ДМСО окисляются на Pt-электроде необратимо в двухэлектронную стадию при потенциале 1.2 В, а соединение **3** окисляется необратимо в трехэлетронную стадию, предположительно, благодаря двум фенольным группам, при потенциале 1.3 В до феноксильного радикала. Взаимодействие исследуемых соединений с $O_2^{\bullet-}$ сопровождается исчезновением обратимости стадии восстановления кислорода и появлением на ЦВА нового анодного пика при потенциале +0.2 В, что, по-видимому, связано с образованием фенолят-аниона в следующей реакции:



На модельной системе хиноидного окисления адреналина установлено снижение скорости генерации $O_2^{\bullet-}$ в присутствии соединений **1** и **3**, что свидетельствует о проявлении ими антирадикальной активности. Соединения **2** и **3** повышают СОД-протекторную активность биопрепаратов печени и гонад русского осетра на 40-50%. Соединение **1** способствует увеличению скорости утилизации $O_2^{\bullet-}$ только в присутствии биопрепарата печени. Установлено, что ионол не обладает СОД-протекторной и антирадикальной активностью, тролокс же проявляет прооксидантную активность, увеличивая скорость генерации $O_2^{\bullet-}$ как в присутствии, так и без добавки биопрепарата.

Таким образом, установлена антирадикальная активность амидов 2-(2-гидроксифенилтио)уксусной кислоты электрохимическим методом и повышение СОД-протекторной активности на гомогенатах печени и гонад русского осетра, что подтверждает антиоксидантные свойства исследуемых соединений *in vitro*.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 14-03-00578, 13-03-00487).

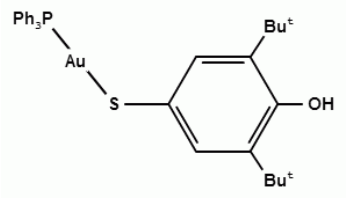
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДОКС-СВОЙСТВ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(I) НА ОСНОВЕ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-МЕРКАПТОФЕНОЛА

***Половинкина М.А.*[1], *Осипова В.П.*[2], *Мовчан Н.О.*[2], *Шпаковский Д.Б.*[3], *Милаева С.Р.*[3]**

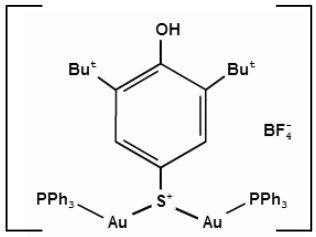
[1]Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
[2]Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия. e-mail: vposipova@rambler.ru
[3]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Для оценки реакционной способности потенциальных антиоксидантов рационально применение электрохимических методов исследования. Антиоксидантная активность соединений может быть оценена посредством измерения их редокс-потенциалов. Более легкое окисление исследуемого соединения свидетельствует о его более высокой эффективности в качестве антиоксиданта.

Синтезированы новые комплексы золота(I) **(1, 2**) и исследованы их редокс-свойства, а также их взаимодействие с супероксид анион-радикалом ($O_2^{\cdot-}$) в сравнении с хлор(трифенилфосфин)золотом(I) **(3)** и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенолом **(4)**.



1



2

2

Электрохимические исследования проведены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC-Pro, рабочая скорость развертки потенциала 0.2 В/с. Соединения **1**, **2** и **3** в ацетонитриле окисляются на Pt-электроде в одну одноэлектронную стадию необратимо при потенциале 1.6 В. Соединение **4** окисляется необратимо в две одноэлектронные стадии при потенциалах 1.2 и 1.7 В. Для соединений **1** и **2** на обратной ветви ЦВА зафиксирован пик восстановления протона, как в соединении **4**, идентифицированный добавкой в систему сильной кислоты $HClO_4$.

В ходе эксперимента супероксид анион-радикал ($O_2^{\bullet-}$) генерировался посредством электровосстановления кислорода на Pt электроде в ацетонитриле. Взаимодействие комплексов золота **(1, 2)** с $O_2^{\bullet-}$ сопровождается исчезновением обратимости стадии восстановления кислорода и появлением на ЦВА нового анодного пика при потенциале -0.4 В, что предположительно связано с образованием фенолят-аниона в результате отрыва протона от фенольного фрагмента в комплексе золота супероксид анион-радикалом. Аналогичное поведение в реакции с $O_2^{\bullet-}$ отмечено для 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенола.

В реакции с супероксид анион-радикалом наблюдается изменение электрохимического поведения комплексов золота при введении в молекулу хлор(трифенилфосфин)золота(I) группы 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенола. Полученные методом ЦВА значения окислительных потенциалов согласуются с результатами оценки их антиоксидантных свойств, что подтверждает корреляцию антиоксидантной активности исследуемых комплексов с их способностью связывать свободные радикалы за счет отрыва водорода по связи O-H фенольного кольца.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 14-03-00578, 13-03-00487) и РНФ №14-13-00483.

ЦИКЛИРУЕМЫЙ ПЛЕНОЧНЫЙ LIAL ЭЛЕКТРОД НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Попова С.С., Гусева Е.С., Альвиев Х.Х., Денисов А.В.
Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А.
Энгельс Саратовской обл., Россия, e-mail: tep@techn.sstu.ru

В последние годы пристальное внимание уделяется разработке литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) на полимерной основе. Это позволяет успешно решать не только экологические проблемы, но и проблемы, связанные с миниатюризацией ЛИА. Полимерная матрица обеспечивает не только невыливаемость электролита в любом пространственном положении, но и возможность создания очень тонких пленочных электродов (толщиной менее 100 мкм) с большой рабочей поверхностью, что открывает пути для заметного увеличения удельной разрядной мощности (до 200 Втч/кг).

Целью настоящей работы было исследование возможности циклирования пленочных алюминий-наполненных электродов на полимерной основе с проводимостью по ионам лития. Полимерную матрицу изготавливали из вторичного ацетата целлюлозы. Сопротивление и проводимость LiAl(ВАЦ)-пленок, использованных для изготовления LiAl(ВАЦ)-электродов, приведены в таблице 1.

Таблица 1.

C(Al),% масс.	0,5	2,6	10,4	16,0	26,6	50,0
R, Ом	196	128	227	245	269	370
σ, См/см▪10^3	2,6	5,6	3,59	5,29	6,2	9,2

Анализ кривых разряда LiAl(ВАЦ)-электрода в гальваностатическом режиме показывает, что в интервале плотностей анодного тока 0,01 – 0,250 мА/см^2 в момент замыкания цепи фиксируется пик потенциала, характеризующий величину перенапряжения кристаллизации $\Delta E_{кр.}$, которая возрастает по мере увеличения плотности анодного тока, и зависит от содержания алюминия в матрице: при содержании ~ 10%Al и ~ 40% Al в составе исходного пленочного Al(ВАЦ)-электрода фиксируется два минимума $\Delta E_{кр}$. Это позволяет предположить, что с увеличением плотности тока разряда i затруднение выхода ионов лития из структуры LiAl(ВАЦ)-электрода связано с перестройкой системы ионопроводящих путей. Действительно, анализ анодных поляризационных кривых E = *f(i)* показал, что в области потенциалов от $E_{б/т}$= -0,9 В до +0,1 В (относительно $E_{Li+/Li}$) зависимость углового коэффициента наклона ΔE/Δlgi поляризационных кривых от содержания алюминия в исходной наполненной алюминием ВАЦ-пленке характеризуется двумя максимумами аналогично зависимости *i(0) - % Al*. $xLi^+ + x\bar{e} + Al(ВАЦ) \leftrightarrow Li_XAl(ВАЦ)$. (1) Совокупность полученных данных позволяет предположить, что процесс интеркалирования – деинтеркалирования ионов лития (1) связан с образованием двух фаз: твердого раствора (α-LiAl) и интерметаллида (β- LiAl), накопление которых при заряде становится возможным после насыщения ионами лития полимерной матрицы Al(ВАЦ)-электрода и распределения по границам фаз частиц Al порошка/ВАЦ. Возникающий градиент концентрации по литию с накоплением лития на поверхности зерен алюминия способствует внедрению Li в глубь с образованием фазы α-LiAl. При насыщении поверхности межфазной границы фазой α-LiAl становится возможной реакция α-LiAl ↔ β- LiAl. (2) При этом фронт диффузии лития еще более смещается в глубь зерна и вместе с ростом толщины слоя α-LiAl растет, и толщина слоя β- LiAl. Расхождение между величинами i_A и $i_{КВ}$ может быть связано с переходом β-фазы в α-фазу. Образование α-фазы при разряде обеспечивает стабилизацию заряда без заметного изменения механических свойств.

ДЕПРЕССОРНОЕ ДЕЙСТВИЕ ВИСМУТА ПРИ РАФИНИРОВАНИИ ЧЕРНОВОГО ИНДИЯ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Рахымбай Г.С., Бейсенова Г.С., Авчукир Х., Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М.
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
Gulmira.Rakhymbay@kaznu.kz

Для глубокой очистки металов от примесей разработан весьма эффективный метод реакционного электролиза, в основе которого лежит принцип связывания примесей, содержащихся в очищаемом металле, в электрохимически неактивные соединения добавками некоторых элементов. Связывание примесей может быть осуществлено введением добавок в состав анода рафинируемого металла, приводящего к образованию интерметаллических соединений с примесными металлами. Очень важно, чтобы образующиеся интерметаллиды были устойчивы в электролите рафинирования. В работе [1] был использован метод реакционного электролиза для рафинирования индия, где в качестве активной добавки-депрессанта использована сурьма.

В данном исследовании в качестве депрессанта в черновой индий добавлен висмут, что приводит к образованию интерметаллических соединений висмута с примесными металлами. Соотношение индия и висмута в полученном сплаве соответствовало, минимальной температуре плавления, определенной из диаграммы плавкости этого сплава. Масса добавки составляла пятую часть от массы примесных металлов.

При электролизе индийсодержащих хлоридных электролитов анодом служил черновой индий (Ин 2) следующего состава (%): In-99.98; Fe-0.0010; Cd-0.0010; Cu-0.0010; As-0.00010; Ni-0.00050; Sn-0.0010; Hg-0.0010; Pb-0.0010; Tl-0.0010; Zn-0.0030. В качестве катода использован титановый электрод. Электролиз проводился в оптимальных условиях установленных в предшествующих исследованиях [2, 3]. Концентрация соли индия составляла 0,5 моль/л, pH раствора - 1,5; межэлектродное расстояние - 2 см, плотность тока – 0,010 А/см^2.

Полученные катодные осадки были подвергнуты ICP MS анализу, результаты которого свидетельствует о значительной очистке чернового индия. Содержание индия в очищенном металле составило 99,999 %. Результаты данной работы говорят о перспективности использования реакционного электролиза при электрохимическом рафинировании индия и необходимости продолжения этих исследований.

Литература:

1 Козин Л.Ф., Нагибин С.Н., Чабаненко Е.И. // Высокочистые вещества. 1996. № 5. С. 30.
2 Rakhymbay G.S., Jumanova R.J., Burkitbaeva B.D., Argimbaeva A.M., Kurbatov A.P., Nauryzbaev M.K. // International Journal of Biologyand Chemistry. 2014. V. 7. №1. P. 27.
3 Рахымбай Г. С. Разработка технологии электрохимического рафинирования индия из полиметаллического сырья Казахстана. Дис. … на соискание ученой степени доктора философии (PhD). Алматы, 2014. 108 с.

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ПАССИВАЦИИ ЖЕЛЕЗА В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ. МЕТОД КВАРЦЕВОГО РЕЗОНАТОРА

Рыбкина А.А.*, *Маршаков А.И.*, *Максаева Л.Б.*, *Петрунин М.А.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия
aa_rybkina@mail.ru

Анализ литературных данных показал, что изучению кинетики первичной пассивации железа, протекающей при потенциалах отрицательнее критического значения (область потенциалов предпассивации), уделялось мало внимания. Практически отсутствуют данные о толщине и скорости роста первичной пассивной пленки. Начальные стадии роста оксидной пленки при более положительных потенциалах, в области пассивности железа, также изучены недостаточно.

Цель настоящей работы – изучить формирование первичного пассивирующего слоя на железе в боратных буферных растворах с pH 6.7 и 7.4 и проследить влияние на этот процесс промотора наводороживания железа (тиоцианат ионов). Ранее показано [1], что абсорбированный атомарный водород ускоряет растворение металла при потенциалах его предпассивации.

Гравиметрические измерения *in situ* проводились с помощью кварцевого резонатора со слоем железа (QC-10-FeB, Elchema) и площадью рабочей поверхности S = 0,196 см^2. Регистрация частоты сигнала осуществлялась приборным комплексом Electrochemical Quartz Crystal Nanobalance EQCN-700, а электрохимические измерения – потенциостатом IPC – Pro MF. Подробно методика представлена в работе [2].

Изучен начальный период роста пассивной пленки на железе в боратных растворах совместным применением методов кварцевого резонатора и импульсной хроноамперометрии. Получены зависимости толщины поверхностного слоя от времени при потенциалах пассивности и предпассивности металла. Толщина пленки при потенциалах пассивности, измеренная с учетом площади «истинной» поверхности электрода (около1 нм), удовлетворительно совпадает с толщиной оксидного слоя, который образуется на металлургическом металле. При потенциалах предпассивации происходит образование первичной пассивной пленки, средняя толщина которой при менее отрицательных (-0,3 В) потенциалах достигает нескольких монослоев оксидных/гидроксидных соединений, а при более отрицательных (-0,4 В) - не превышает монослоя. На транзиентах анодного тока выделены участки, отвечающие разным стадиям формирования пассивного слоя, что позволило объяснить неоднозначное влияние атомарного водорода на кинетику растворения наводороженного железа. Показано, что промотор наводороживания металла предупреждает образование первичной пассивной пленки, ускоряя растворение железа при потенциалах предпассивации

1. Маршаков А.И., Рыбкина А.А., Малеева М.А., Рыбкин А.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 297.
2. Маршаков А.И., Рыбкина А.А., Максаева Л.Б., Петрунин М.А., Назаров А.П. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. в печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 14-03-00421.

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Re-Se-Cu ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Салахова Э.А., Ибрагимова К.Ф., Калантарова П.Э., Кулизаде Л.М., Хейбатова А.Ф.
Институт катализа и неорганической химии
Азерабайджанской национальной академии наук, Баку, Азербайджан,
e-mail: elza_salahova@mail.ru

Среди халькогенидов металлов селениды и сульфиды рения являются интересным узкозонным полупроводником, который используется в фотодетекторах и фотосопротивлениях. Тонкие пленки селенидов и сульфидов рения привлекают внимание многочисленных исследователей из-за дешевизны, доступности и полупроводниковых свойств. Одновременное электровосстоновление трех компонентов с целью получения соединения с заданным стехиометрическим составом является сложной задачей в связи с тем, что стандартные потенциалы электровосстановления ионов существенно различаются. Для ее решения необходимо подробное исследование в области электроосаждения многокомпонентных полупроводниковых материалов, что позволит создать новые материалы и новые структуры.

Цель работы состояла в установлении оптимальных режимов электроосаждения тройных сплавов рения из сернокислых электролитов.

Изучено образование тройных тонких пленок Re-Se-Cu на платиновом электроде при вольтамперметрическом циклировании. Кинетика процессов контролировалась при помощи измерений методом циклической вольамперметрии на приборе UVIUMSTAT. Для анализа состава и структуры использованы методы XRD (рентгеновский дифракционный анализ), а исследование морфологии пленок на платиновой и медной подложках выполнено на сканирующем электронном микроскопе (SEM). Для описания образования тройных систем предложен соотвествующий механизм электроосаждения. Химический состав полученных пленок определили при помощи метода атомной адсорбционной спектроскопии (ААС).

В качестве рабочего электрода был использован электрод с видимой поверхностью 0.15см^2. Трехэлектродная ячейка содержала исследуемый электрод, вспомогательный платиновый электрод площадью 4см^2 и хлорсеребряный электрод сравнения. Все значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Рабочие электроды промывали спиртом и водой. Использовали соли $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и SeO_2, $KReO_4$ марки ч.д.а. Вольт-амперные кривые снимали без перемешивания. Исследования выполнены при комнатной температуре. Осаждение пленок для исследования структуры и состава проводили на Pt, Cu, Ni подложках площадью 2.0см^2. Рабочая температура при электроосаждении 75°C, время осаждения от 30 до 60 мин. После осаждения образцы промывали дистиллированной водой. При исследовании совместного осаждения трех компонентов-Cu(II), Re(VII), Se(IV) из сернокислых растворов были проведены две серии экспериментов. Первая серия проведена при постоянных концентрациях ионов меди, селена и последовательном увеличении концентрации ионов рения. Вторая серия была выполнена путем электроосаждения из сернокислых электролитов, в которых поддерживали постоянную концентрацию ионов рения, селена и постепенно увеличивали концентрацию ионов меди. При совместном соосаждении трех компонентов с целью получения осадков соединения осадков соединения Re-Cu-Se выбор состава электролита основывался на данных двух вышеописанных серий экспериментов. Основная задача состояла в выборе соотношения концентраций и потенциала осаждения, при котором приоритетным являлся бы процесс осаждения тройного соединения Re-Cu-Se, в то же время процесс осаждения на электроде бинарных фаз был бы незначительным.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-2013-9(15)-46/19/4.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИКЕЛЯ ИЗ ГЛИЦИНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОМОЧЕВИНУ

Сапронова Л.В.*, *Соцкая Н.В.*, *Козадеров О.А.*, *Долгих О.В.*, *Струкова И.С.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
lynatikk@gmail.com

Целью работы являлось исследование кинетики нуклеации никеля из комплексных электролитов, содержащих $NiCl_2$, глицин (HGly) и тиомочевину ($CS(NH_2)_2$) различной концентрации.

Для определения механизма зародышеобразования и роста никелевых покрытий получали токовые транзиенты в соответствующих электролитах и обрабатывали их моделью, предложенной авторами работы [1]. Модель позволяет учесть вклад в суммарный ток осаждения никеля побочной реакции выделения водорода, получить парциальные кривые обоих процессов, а так же определить кинетические параметры нуклеации никеля, такие как скорость зародышеобразования (A), плотность числа активных центров на поверхности электрода (N_0), константу скорости выделения водорода (k_H).

Механизм зародышеобразования никеля из глицинатных растворов с тиомочевиной определяли сравнением парциальных кривых осаждения никеля, полученных по модели [1], с теоретическими кривыми, рассчитанными по моделям Шарифкера-Хиллса, отвечающим мгновенной и прогрессирующей нуклеации в условиях диффузионной кинетики [2]. Установлено, что концентрация тиомочевины не влияет на процесс зародышеобразования никеля, который происходит по механизму мгновенной нуклеации, однако оказывает существенное влияние на кинетические характеристики электрокристаллизации металла. Величины k_H и N_0 практически не изменяются для электролитов без органической добавки и при ее содержании $1\cdot10^{-3}$ М, но заметно возрастают при $C(CS(NH_2)_2)$ равной $5\cdot10^{-3}$ М и $1\cdot10^{-2}$ М. А вот скорость зародышеобразования в исследуемых системах снижается с увеличением $C(CS(NH_2)_2)$.

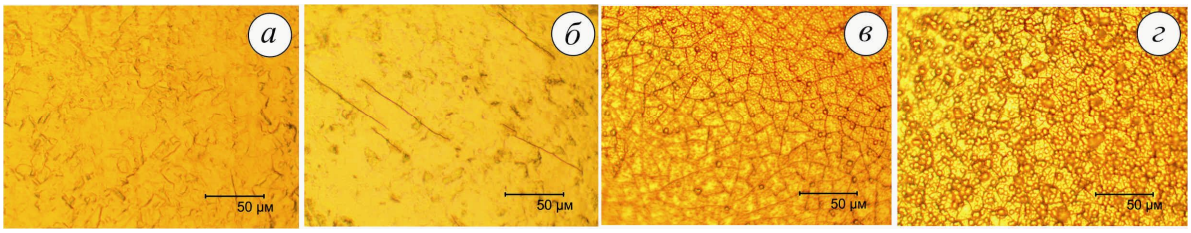


Рис. 1. Цифровые изображения поверхности Ni-покрытий, осажденных из электролитов с концентрацией тиомочевины: *а)* 0 М; *б)*$1\cdot10^{-3}$ *М* ; *в)* $5\cdot10^{-3}$ М; *г)* $1\cdot10^{-2}$ М

Присутствие органической добавки в малой концентрации практически не влияет на морфологию и структуру никелевых покрытий. На рентгенограммах наблюдаются дифракционные пики (111), (200) и (220). Добавление $5\cdot10^{-3}$ М и $1\cdot10^{-2}$ М тиомочевины значительно изменяет состояние поверхности Ni – покрытий (рис. 1) и инициирует рост плоскостей только в направлении (111).

Литература:

1. Palomar-Pardave M., Scharifker B.R., Arce E.M., [et al.] // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. P. 4736.
2. Scharifker B., Hills G. // Electrochim. Acta. 1983. V. 28. №7. P. 879.

Исследование выполнено при поддержке Министерства Образования и Науки РФ (проект 675).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ХЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Саргисян С.А., Геворкян К.В., Хизанцян К.М.
Национальный политехнический университет Армении (фонд), Ереван, Армения,
artsar86@mail.ru

Кроме сточных вод содержащих хлорфенолы, часто в природной воде обнаруживается фенол и другие органические соединения. Фенолы, в процессе обеззараживания питьевой воды хлорагентами трансформируются в более токсичные – хлорфенолы. Образование таких соединений является серьезной проблемой водоподготовки, т.к. повышенное содержание этих веществ ухудшает ее органолептические показатели, обуславливая появление специфического запаха.

Одним из перспективных методов очистки природных и сточных вод от хлорорганических соединений в частности от хлорфенолов является электрохимический метод.

Нами изучена электроокисление 2-хлорфенола на окисно-титановых, микропромотированных адсорбционно закрепленной платиной анодах в кислых (H_2SO_4) средах. В качестве катода использован стеклоуглерод.

Окисление 2-хлорфенола происходит как в объеме раствора в результате электрогенериции высокоактивных окислителей ($O^{\bullet}, O_3, H_2O_2, H_2S_2O_5$), так и на поверхности анода.

Установлено, что при электролизе 25%-ого раствора серной кислоты, содержащего 0,1-5 г/л 2-хлорфенола, при плотностях тока 0,05-0,4 А/см^2 в течение 60-80 мин, исходный 2-хлорфенол окисляется почти на 90-95%-ов. Не исключено, что на катоде 2-хлорфенол подвергается дегалогенированию с образованием фенола.

Изменением концентрации 2-хлорфенола следили по изменению характерной полосы поглощения при 276 нм в УФ спектрах. Повышение температуры электролита благоприятно влияет на процесс окисления 2-хлорфенола.

Таким образом, показана возможность применения электрохимического метода для электроокисления такого распространенного экотоксиканта, как 2-хлорфенол.

По всей вероятности электроокисления 2-хлорфенола, особенно после дегалогенирования, происходит по аналогично известной схеме, образуя последовательно следующие продукты окисления: р–бензохинон, дикарбоновые кислоты, диоксид углерода и т.д.

За ходом глубокого окисления 2-хлорфенола следили, используя метод УФ-спектроскопии и химическое потребление кислорода.

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СИСТЕМЫ Cu–Zn

Свашенко Ю.В.*, *Даценко В.В.
Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет,
Харьков, Украина, lilyaegorova11@mail.ru

В настоящее время латуни являются технически важными сплавами в машиностроительной, электронной, авиационной и других отраслей промышленности. Сложности, возникающие при анодной обработке поверхности медно-цинковых сплавов, требуют детального изучения анодного поведения латуней в растворах электролитов различного состава. Поэтому латуни до настоящего времени остаются одними из центральных объектов коррозионно-электрохимических исследований. Изучение анодных процессов в системах «сплав – поверхностная пленка – электролит» требует особого внимания, т.к. правильная их трактовка позволяет обосновать выбор электролита и режима анодной обработки металлов.

В работе использованы латуни состава $Cu_{39}Zn$ и $Cu_{38}Zn$ и растворы электролитов NaC1, $NaC1O_4$, Na_2SO_4, $NaNO_3$ различной концентрации. Составы образцов латуней определены методом электронно-зондового микроанализа. Элементные составы образцов следующие, %: для $Cu_{39}Zn$ Cu – 60,954; Zn – 38,99; для $Cu_{38}Zn$ Cu – 61,3; Zn – 37,97; Al – 0,24; Sn – 0,19. Согласно проведенному анализу образцы латуни полностью соответствуют марке α-латуни.

Анодное растворение латуней $Cu_{39}Zn$ и $Cu_{38}Zn$ в водных электролитах NaC1, $NaC1O_4$, Na_2SO_4, $NaNO_3$ исследовано поляризационными методами с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8. Параметры потенциодинамического режима: интервал изменения потенциала (E), В – $-0{,}2 \div +2{,}0$; скорость развертки потенциала (S), В/с – $2\cdot10^{-2}$; температура электролита (t), ^{0}C – 25; электрод сравнения – хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый. Значения потенциалов E электродов приведены относительно стандартного водородного электрода. Точность поддержания потенциала $\pm3\cdot10^{-3}$ В. Погрешность установления поляризующего тока ±2 %.

Согласно результатам проведенных исследований электрохимического растворения α-латуней в растворах NaC1, $NaC1O_4$, Na_2SO_4, $NaNO_3$ различной концентрации установлены следующие закономерности:

– изменение характера протекания анодного растворения сплава в зависимости от состава и концентрации электролита. Скорость анодного растворения α-латуни увеличивается во всей концентрационной области электролитов $NaNO_3$ и $NaC1O_4$ в отличие от электролитов NaC1 и Na_2SO_4, в которых наблюдается поверхностная пассивация сплавов. Обоснован ряд анионов по интенсификации активного анодного окисления α-латуни: $SO_4^{2-} < Cl^- < ClO_4^- < NO_3^-$, подтверждающий ингибирующее действие сульфат-ионов не только для чистых металлов, но и для α-латуней;

– значения потенциалов пассивации, при которых начинается переход металла из активного состояния в пассивное, при анодном растворении α-латуни в электролитах различной природы. Определено, что в хлоридных растворах с увеличением C_{Cl^-} наблюдается значительная пассивация латуни, для сульфатных растворов с ростом $C_{SO_4^{2-}}$ отмечено затруднение пассивации;

– природа поверхностных фаз: в растворе NaC1 – CuOHCl; в растворе Na_2SO_4 основными фазами являются тенардит Na_2SO_4, $Na_2Zn(SO_4)_2\cdot4H_2O$, кронкит $Na_2Cu(SO_4)_2(H_2O)_2$. В хлоридных растворах отмечается достаточно высокая полнота покрытия поверхности латуни пассивным слоем, с одновременным уменьшением рыхлости и пористости поверхностных слоев; для пассивного слоя, формирующегося в сульфатном растворе, характерно наличие множества пустот.

РЕКУПЕРАЦИЯ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ ИЗ СЛОЖНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Седнева Т.А.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
sedneva@chemy.kolasc.net.ru

Техника мембранного электролиза позволяет в трехкамерном электролизере с анионо- и катионо-обменными мембранами экстрагировать из раствора одновалентные ионы сильных электролитов Na^+, K^+, NO_3^-, Cl^-, с получением смесей одноосновных щелочей (NaOH+KOH) и кислот (HNO_3+HCl) по схеме:

– (Ti) H_2O, NaOH, KOH ||**МК**|| «солевой раствор» ||**МА**|| HCl, HNO_3, H_2O, (Pt) +

Суммарный процесс сводится к безреагентному получению электродных газов кислорода и водорода а также кислых в анодной и щелочных растворов в катодной камере.

$$NaNO_3 + KCl + 2H_2O \pm 2e \rightarrow ½O_2\uparrow + HNO_3 + HCl + NaOH + KOH + H_2\uparrow$$

анод анолит католит катод

Растворы кислот и щелочей могут быть возвращены в технологический процесс или найти самостоятельное применение.

Разрабатывается процесс рекуперации кислот и щелочей из отработанных «солевых растворов» сложного состава, примерно содержащих, г/л: до 200 Na^+, 100 K^+, 500 NO_3^-, 25 Cl^-, а также до 5 г/л Co^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+} и анионов SO_4^{2-} и PO_4^{3-}.

На основе изучения электромиграции ионов через различные мембраны отечественного производства МА-41 и МК 40, МА-40 и МФ-4СК при вариации плотности тока установлены основные закономерности процесса. Показан практически пропорциональный исходному соотношению электроперенос Na^+ с K^+ и NO_3^- с Cl^-. Перенос воды с гидратными оболочками мигрирующих ионов обеспечивает получение 20-24% щелочного раствора в пересчете на NaOH, и 40% кислоты в пересчете на HCl. При этом в средней камере в результате уноса H_2O происходит 3-х кратное концентрирование солей поливалентных ионов, что ведет к сокращению, подлежащих утилизации растворов из средней камеры после глубокой экстракции одновалентных ионов в анолит и католит.

Рекуперация кислот и щелочей из «солевого раствора» до степени извлечения в анолит 96% кислот и 90% щелочей в католит протекает с постепенным снижением скорости миграции ионов от 1.25 до 0.6 кг/м^2·ч с соответствующим снижением и выходов по току. Например, по HNO_3 от 100 до 50%.

Представленные результаты являются предварительными. Параметры электролиза могут быть оптимизированы по следующим направлениям:

-повышение выхода по току переноса одновалентных ионов в анолит и католит;

-достижение большей сбалансированности электродных процессов при концентрировании кислот и щелочей;

-отработка проточных режимов непрерывного получения растворов кислот и щелочей заданной концентрации с оптимальными показателями электролиза;

Выбранный метод является безреагентным, ресурсосберегающим и экологически привлекательным, поскольку его реализация предполагает сокращение объема сточных вод.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ 487.2014.3

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЦИНКА

Седнева Т.А., Локшин Э.П.
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
sedneva@chemy.kolasc.net.ru.

Высокодисперсные формы ZnO – важный функциональный материал, имеющий перспективы использования в катализе, фотоэлектронике, фотохимии. Новые оптоэлектрические свойства сильно зависят от состояния поверхности синтезируемого материала. Известные методы получения ZnO основаны на пиролизе аэрозолей, газофазном и более распространенном химическом осаждении термически нестабильных соединений в растворах и с их разложением в сложно контролируемых условиях

С развитием новых перспективных направлений синтеза нанопорошков оксидов металлов, в частности, электрохимическим, связывают возможность получения очень чистых гидроксидов и оксидов, а регулирование электрических параметров процесса электролиза позволяет формировать порошки с заданной дисперсностью, что еще более повышает его практическую ценность.

Исследуется процесс электрогидролиза солей цинка $Zn(CH_3COO)_2$, $ZnCl_2$ или $Zn(NO_3)_2$ в катодной камере электролизера с анионообменной мембраной. Так при электрогидролизе раствора $Zn(NO_3)_2$ по реакции:

$$Zn(NO_3)_2 + 2H_2O \pm 2e \rightarrow O_2\uparrow + 2HNO_3 + ZnO\downarrow + H_2\uparrow,$$

катодная камера анод анолит католит катод

в катодной камере получали белый осадок чистого ZnO, с одновременной рекуперацией в анодной камере HNO_3.

Сухие продукты электрогидролиза представляют собой порошки ZnO гексагональной сингонии дисперсностью 40-55 нм. Полиморфный характер с агрегацией наноразмерных частиц в пластинчатые образования отражают их РЭМ-микрофотографии (рис. 1). Изменение цвета порошков при прокаливании наряду с данными РФА свидетельствует об образовании при температурах выше 400°С нестехиометрических составов. Фотокаталитическая активность порошков ZnO_{1-x} подтверждена в реакции деградации ферроина при облучении видимым светом ($\lambda \geq 420$ нм).

Рис. 1. Фото продуктов электрогидролиза, обработанных при температурах 80, 400 и 600°С и РЭМ-микрофотография порошка ZnO гексагональной сингонии.

Вместе с этим решаются проблемы, требующие усовершенствования метода, направленного на преодоления адгезии к катоду осадка ZnO, повышение эффективности и стабильности процесса, а также оптимизации условий формирования ZnO различных модификаций, в частности – кубической, выявленной некоторыми поисковыми опытами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ 487.2014.3.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ CO-W ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРИМЫХ АНОДОВ

***Силкин С.А.*[1,2], *Готеляк А.В.*[1], *Данильчук В.В.*[1], *Дикусар А.И*[1,2]**
[1]Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь
[2]Институт прикладной физики АН Молдовы, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова,
dikusar@phys.asm.md, longamin@mail.ru

Электроосаждение нанокристаллических Co-W покрытий является возможной альтернативой хромированию с целью получения упрочняющих покрытий. Кроме того, такие покрытия могут быть использованы для совершенствования магнитных свойств материалов, а также в качестве катализаторов электрохимического получения водорода. За исключением работы [1] осаждение таких покрытий производится с использованием нерастворимых анодов (в [1] в качестве анодов использовался Co анод). Как показано в [2] на примере электроосаждения таких покрытий из глюконатного электролита работоспособность их ограничена вследствие истощения раствора компонентами, формирующими состав сплава. В работе представлены данные по использованию в качестве анодов W и Co. Показано, что растворение W в глюконатном электролите со
100 % выходом по току возможно при относительно низких потенциалах (активное растворение). Активное растворение ограничивается анодным предельным током. Превышение значений предельных токов приводит к пассивации. Наблюдаемые предельные токи являются диффузионными (ток пика на потенциодинамической кривой пропорционален квадратному корню из скорости наложения потенциала, зависит от температуры и увеличивается с ростом концентрации вольфрамата в электролите рис.).

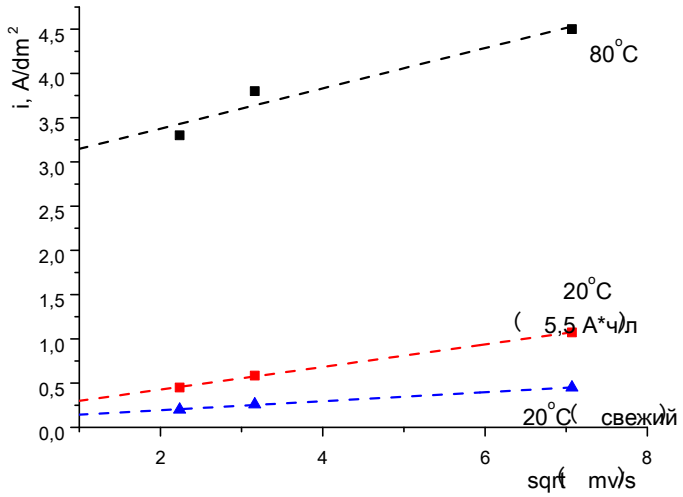


Рис. Зависимость тока пика анодного растворения от скорости изменения потенциала.

Анодное растворение Co в этом электролите происходит только в области активного анодного растворения и не ограничено наличием предельных токов. Использование растворимых Co и W анодов обеспечивает повышение работоспособности глюконатного электролита.

1. Weston D.P., Gill S.P.A., Fay M., Harris S.G., Yap G.N., Zhang D. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 236. P. 75.
2. Силкин С.А., Готеляк А.В., Данильчук В.В., Дикусар А.И. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 6. С. 78.

Работа выполнена в рамках проекта 15.817.02.05.А финансирования АН Молдовы и бюджетного финансирования ПГУ им. Т.Г.Шевченко.

МИКРОСТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ ПРОНИЦАЕМОГО ПО ВОДОРОДУ СПЛАВА $V_{53}TI_{26}NI_{21}$

***Сипатов И.С.*[1], *Сидоров Н.И.*[1], *Пивень В.А.*[2], *Габис И.Е.*[3]**
[1]Институт Металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» МО РФ, Краснодар, Россия
[3]Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
ivan.sipatov@gmail.com

С научной и технологической точки зрения задача создания сплавов для очистки водорода, не содержащих палладия, по-прежнему актуальна. Выбор металлов V группы объясняется тем, что они имеют высокую растворимость водорода (выше, чем у палладия) и являются перспективными материалами для мембранной сепарации водорода из газовых смесей. К мембранным материалам предъявляется ряд требований: по потоку водорода, по механической прочности, технологичности, долговечности, а также стоимости.

Нами был исследован сплав $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ (вес. %). Микротвердость образца измеряли на приборе Micromet-5103/A1K при нагрузке 25 г. Рентгенофазовый анализ проводили на образце из пластины 5 мм х 9 мм на дифрактометре Bruker D8 Advance. Фазовый состав определяли с использованием базы PDF-2 (ICDD). Согласно данным рентгено-фазового исследования сплав состоит из двух фаз: твердого раствора ванадия и никелида титана, первая фаза обеспечивает проницаемость водорода, а вторая – механическую прочность.

В связи с тем, что требуемый рабочий диапазон температур лежит в пределах 250-500 ^{o}C производили отжиг образца сплава в условиях вакуума 10^{-3}Па в течение 1 часа. На рисунке представлена зависимость изменения твердости фаз от температуры отжига. Данные по микротвердости фаз сплава $V_{53}Ti_{26}Ni_{21}$ (вес. %) оказались в соответствии с литературными данными близкого по составу сплава V-NiTi. Как отмечено в [1] сплав V53Ti26Ni21 (вес.%) имеет достаточно высокую проницаемость водорода. В исследуемом интервале температур высокие значения микротвердости фаз данного сплава с одной стороны обеспечивают механическую прочность, но с другой стороны могут привести к удорожанию изготовления мембран данного состава. Фазовых превращений в результате отжига не выявлено.

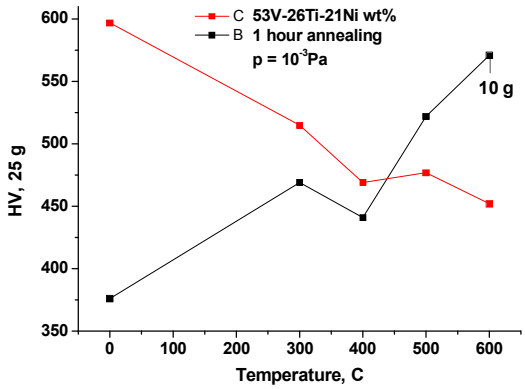


Рис. 1. Изменение микротвердости фаз в зависимости от температуры отжига. Vss – твердый раствор ванадия, NiTi – никелид титана.

Литература:

1. Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B. // Journal of Alloys and Compounds. 2015. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.01.242.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме № 0396 – 2014 – 0005 с применением оборудования ЦКП «Урал-М».

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НОВАЦИИ В ПОЛУЧЕНИИ ГАЛЛИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Скачков В.М., Пасечник Л.А., Рубинштейн Г.М., Яценко С.П.
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
yatsenko@ihim.uran.ru

Галлий является одним из основных материалов для современной оптоэлектроники и микроэлектроники. Это компонент для нитридных, арсенидных, фосфидных и других сложных соединений в тонкопленочных и нано- модификациях.

Электролиз на твердых катодах с носителем разработан в ИХТТ УрО РАН (патенты РФ № 2264481, 2127328, электролизер патент на модель № 106248) применен на ООО «Галлий» (УАЗ ОК СУАЛ) и в Гансийской алюминиевой компании Пин-Го КНР (контракт № Ga-2K-07). Низкий выход галлия по току даже из довольно богатых им щелочных растворов, как известно из практики, обусловлен малым перенапряжением выделения водорода и редокс-реакциями между ионами Ga(III) и металлическим галлием с образованием интермедиатов Ga(I), $Me(OH)_2$ и взаимодействию последних с окислителями. Существенно повышается выход галлия при его низких концентрациях (<0,5 г/дм^3) с использованием совместного осаждения Ga с дополнительно введенным в раствор цинком (≤1,0 г/дм^3). Определяющим в технологии выделения галлия на твердых катодах является температура процесса (≤ 40°С), влияние содержащихся в растворе примесей (ванадия, хрома, органических веществ, серы), а также возможности эффективного их удаления с желательным увеличением концентрации галлия. Для производства глинозема очень существенно повышение качества за счет удаления примесей, снижающих выход мелкодисперстного и дающего более чистый от примесей (железо, хром, цинк) гидроксид алюминия.

Значительно улучшить технологические показатели извлечения галлия удалось путем проведения дополнительной очистки исходного электролита, получаемого смешением части оборотного и маточного алюминатных растворов, предварительным цинкованием катодов тонким слоем, а также улучшением конструкции промышленного электролизера. Использование реверсивного тока также заметно повысило эффективность процесса. Извлечение галлия достигает 70% от исходного, а в отработанном электролите остается цинка не более 0,03 и галлия 0,05 г/дм^3. С катодов осадок удаляется бестоковым методом в синтетический щелочной раствор. Полученный богатый галлием щелочной раствор (Ga – 10-15, Zn – 5-10 г/дм^3) очищается от цинка электролитически или химически за счет реактивной карбонизации. Галлий выделяют цементационным способом на галламе алюминия. После очистки чернового галлия получают металл 99,9999%.

Наше предложение – создать галлиевое производство на 10-15 тонн Ga в год на Богословском алюминиевом заводе, в два этапа: I^{й} – на производительность 5 т с последующим расширением до 10-15 т/год. Вычисленная себестоимость 1 кг галлия при масштабе 5 т/год укладывается в 120 $/кг галлия марки N6. Существующая оптовая цена такого металла на начало 2015 года 362 $/кг. Капитальные вложения окупаются за 2,5 года даже по расчету на существующие демпинговые цены на галлий (в прошлые годы 2010-2013 цена составляла 502-688 $/кг).

ВОДОРОД ИЗ ВОДЫ – ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ С АКТИВИРОВАННЫМ АЛЮМИНИЕМ

Скачков В.М.*, *Пасечник Л.А.*, *Яценко С.П.
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
yatsenko@ihim.uran.ru

Применение водорода для двигателей внутреннего сгорания все больше привлекает машиностроителей – созданы двигатели на водороде. Водород в ДВС улучшает атмосферу городов. Водород также может быть использован при получении дешевых, удобных и экономичных источников энергии.

Известные способы получения водорода с использованием перегретого пара и электрополя высокого напряжения, мембраны: сплава AgBaMnSbZn и щелочно-термального разложения воды металлами, электролиз воды и некоторые другие.

В Институте создан способ получения водорода и аппарат для его осуществления (патент РФ №2397141). Водород получается разложением воды при ее взаимодействии с алюминием активированного галлием или его сплавами (олово, индий, цинк) в слабощелочном растворе. В качестве алюминия используются отходы (стружка, гранулы, куски). Аппарат для получения водорода рассчитан на длительную работу. Выделение водорода прекращается при закрытии вентиля. Предусмотрено автоматическое удаление гидроксидного осадка – продукта от взаимодействия воды и алюминия. Этот отход незначительно загрязнен галлием, поэтому он может быть возвращен на алюминиевый завод для получения первичного алюминия электролизом. В алюминии галлий в количестве от 0,009 до 1,0% играет роль положительной добавки. Например, в сплавах АМг6 он снижает окисляемость и улучшает качество поверхности слитка за счет образования прочной эластичной оксидной пленки. Примесь галлия до 0,1% не оказывает отрицательного влияния на технологические, механические и коррозионные свойства сплавов Мг6, АМг2 и др.

Количество получаемого водорода в пересчете на нормальные условия (101,3кПа, 18°С) из 1 кг алюминия составляет 1,145 м^3. Для проведения реакции на 1 кг Al требуется 2 дм^3 воды, при этом получается 2,89 кг гидроксида алюминия и выделяется 3650,7 ккал тепла.

Получение водорода разложением воды активированным алюминием по стоимости близко к хорошо отработанной технологии электролиза водного раствора и примерно всего в два раза превышает стоимость его получения в результате крекинга углеводорода [1]. Преимущества предлагаемого способа: отсутствие одновременного с водородом выделения кислорода, что создает взрывобезопасность; отсутствие источников тока; рециркуляция отхода – гидроксида алюминия; возможность использования значительного количества тепла [2].

Литература:

1. Stojic D.L., Sovilj S.P., Marceta M.P. et al. // J. Power Sources. 2003. V. 118. № 12. P. 315-319.
2. Яценко С.П., Скачков В.М., Шевченко В.Г. // Ж. прикладной химии. 2011. Т.84. Вып.1. С. 35-38

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОЗАМЕЩЕННЫХ 3,5-ДИ-*ТРЕТ*-БУТИЛПИРОКАТЕХИНОВ

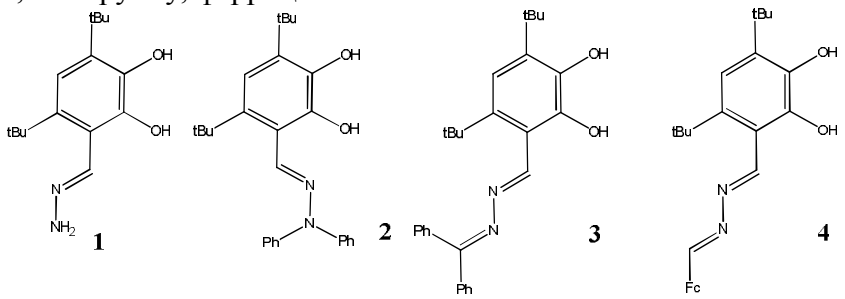
***Смолянинов И.В.*[1], *Арсеньев М.В.*[2], *Поддельский А.В.*[2], *Берберова Н.Т.*[1]**

[1]ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, Россия

[2]Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Н. Новгород, Россия

ivsmolyaninov@gmail.com

Методом циклической вольтамперометрии в дихлорметане на СУ-электроде были исследованы электрохимические свойства ряда новых азозамещенных 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехинов 1-4, содержащих несколько редокс-активных фрагментов: катехолатный, азо-группу, ферроценил.



(1)

Электрохимическое окисление соединения 1 на первой стадии имеет необратимый одноэлектронный характер и происходит при потенциале окисления свойственного алифатическим аминам. Катион-радикальный интермедиат подвергается депротонированию. Вторая стадия окисления имеет одноэлектронный квазиобратимый характер и отвечает, очевидно, окислению катехолатного фрагмента. На ЦВА соединения 2 фиксируются два анодных пика: первый – необратимый и двухэлектронный отвечает окислению катехолатного фрагмента, а второй – квазиобратимый характеризует окисление азосодержащего центра.

Электрохимическое окисление соединения 3 протекает двухстадийно: первый редокс-переход является необратимым одноэлектронным процессом, который приводит к генерированию нестабильного катион-радикального интермедиата ($QH_2^{\bullet+}$); второй отвечает окислению до дикатиона и последующему депротонированию. Особенностью соединений 3 и 4 является наличие квазиобратимой катодной стадии при отрицательных значениях потенциала ($E^{1red}_{1/2}$ = -1,60 – (-1,70) В). Рассчитанные коэффициенты обратимости указывают на образование относительно устойчивых во времени ЦВА эксперимента анион-радикалов.

Для соединения 4 электрохимическое окисление протекает в три стадии. Первый редокс-переход является квазиобратимым одноэлектронным процессом. Высокие показатели коэффициента обратимости и значение потенциала окисления предполагают участие ферроценового фрагмента. Второй квазиобратимый одноэлектронный редокс-процесс приводит к образованию относительно стабильного дикатион-радикала. Разность между первым и вторым редокс-переходами (ΔE = 0,32 В) указывает на высокую степень делокализации заряда и спина в системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 15-03-02967-а, 14-03-00578-а, 15-43-02170 р_поволжье_а, 14-03-31361-мол_а), гранта Президента РФ (МК-445.2014.3).

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Ni-Cu-БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ В ЭЛЕКТРОГИДРИРОВАНИИ *n*-НИТРОАНИЛИНА

Соболева Е.А.*, *Иванова Н.М.*, *Висурханова Я.А.
Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан
katya_6@mail.ru

Выполненными нами исследованиями [1] было установлено, что монометаллические композиты полианилина (ПАни), допированного солью никеля (II) или меди (II), проявляют электрокаталитическую активность в электрогидрировании *n*-нитроанилина (*n*-НА). При этом благодаря электрохимическому восстановлению катионов меди (II) и образованию частиц Cu^0 в этом процессе композиты ПАни+$CuCl_2$ являются каталитически более активными, чем Ni-содержащие ПАни-композиты, нанесённые на горизонтально расположенный Cu-катод.

В данной работе представлены результаты исследований электрокаталитической активности Ni-Cu-биметаллических композитов полианилина, синтезированных путём введения хлоридов никеля (II) и меди (II) в процессе окислительной полимеризации анилина (окислитель – пероксидисульфат аммония) в солянокислой среде без и с дальнейшим химическим восстановлением катионов металлов боргидридом натрия. Общее исходное соотношение хлоридов металлов к анилину составляло 1:1, соотношения $NiCl_2$:$CuCl_2$ были выбраны следующими: 1:1, 1:2, 1:3, 2:1 и 3:1 (композиты ПАни+ $NiCl_2$:$CuCl_2$, в соответствии с этими соотношениями можно обозначить **1**, **2**, **3**, **4** и **5**). Содержание металлов в синтезированных композитах определялось на основе данных по селективному комплексонометрическому титрованию растворов фильтратов после синтезов композитов.

Согласно рентгенофазовым анализам синтезированных композитов, полученных с химическим восстановлением, в их составе после применения в электрогидрировании *n*-НА присутствуют кристаллические фазы Cu^0, CuO и $Ni(OH)_2$, которым на рентгенограммах соответствуют пики различной интенсивности в зависимости от содержания металлов в композитах. Выполненные эксперименты по электрогидрированию *n*-НА показали, что скорости гидрирования, вычисленные по изменению объёма поглощенного водорода за период достижения степени превращения *n*-НА, равной 25%, являются выше при применении для активации Cu-катода композитов **1** и **4**: 6,8 и 6,4 мл H_2/мин, соответственно. Лучшие результаты по скорости гидрирования *n*-НА получены также для композитов **1** и **4**, синтезированных без химического восстановления: 6,2 и 6,0 мл H_2/мин, которые оказались более высокими, чем для монометаллических Ni- и Cu-содержащих ПАни-композитов. Максимальная конверсия *n*-НА была установлена для композитов **1** без и с химическим восстановлением: 98,8 и 99,0%, хорошо согласующаяся с выходами продукта гидрирования (*n*-фенилендиамина), определенными хроматографическими анализами экстрактов из католитов (экстрагент – хлороформ) после завершения гидрирования: 96,9 и 96,2%.

Эксперименты по электрокаталитическому гидрированию *n*-НА выполнены в диафрагменной электрохимической ячейке, в которой анолитом служил 20%-раствор NaOH, католитом – 2%-ый раствор NaOH с добавлением этилового спирта (2:1); анод – платиновая сетка, катод – медная пластина, плотно прилегающая ко дну электролизёра. Процессы гидрирования *n*-НА проводили при силе тока 1,5А и 30°С. Концентрация *n*-НА в католите составляла 0,066 моль/л, масса композита-катализатора – 1 г.

Литература:

1. Патент № 29408 РК / Иванова Н.М., Соболева Е.А., Избастенова Д.С., Висурханова Я.А., Тусупбекова Г.К. - Опубл. 25.12.2014, бюл. №12.

ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ НА ПЛАТИНЕ В РАСПЛАВЕ KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3

Суздальцев А.В.[1], ***Храмов А.П.***[1], ***Зайков Ю.П.***[1,2]
[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
suzdaltsev_av@mail.ru

Разработка технологии получения алюминия электролизом расплава KF–NaF–AlF_3–Al_2O_3 актуальна благодаря пониженной температуре (750–850 °C) и возможности использования кислород-выделяющих анодов [1, 2]. Во избежание быстрой коррозии таких анодов, необходимо подобрать оптимальные режимы электролиза, что предполагает установление закономерностей кинетики выделения кислорода на аноде при помощи электрохимических методов анализа. Наиболее близким к идеальному кислород-выделяющему аноду является платина. Ранее [3] был проведен сравнительный анализ экспериментальных и модельных стационарных поляризационных кривых для платины в расплаве KF–NaF–AlF_3–Al_2O_3 при 725–800 °C. Было показано, что первичный перенос заряда с образованием адсорбированных частиц $O_{адс}$ на платине сопровождается их десорбцией по физическому или электрохимическому механизму.

В данной работе методом хронопотенциометрии исследован нестационарный анодный процесс на платине в расплаве KF–NaF–AlF_3–Al_2O_3 при 750–780 °C в зависимости от длительности и величины анодной плотности тока (от 0.5 мА/см^2 до 2.0 А/см^2). Показано, что при анодных плотностях тока от 0.5 А/см^2 исследуемый процесс лимитируется диффузией электроактивных частиц к поверхности платинового анода, в то время как при низких плотностях тока фиксируется предшествующая стадия. Анализ зависимостей $it^{1/2}$ от i из кривых изменения потенциала платины при включении анодного тока по уравнениям, описывающим замедленную диффузию электроактивных частиц и рост оксидной пленки на поверхности электрода, указывает на электрохимическое окисление платины. Для высоких плотностей тока оценены значения коэффициента диффузии электроактивных частиц к платиновому аноду и емкость двойного электрического слоя, которые составили, соответственно, 0.7–1.5×10^{-5} см^2/с и 400–560 мкФ/см^2.

Полученные новые данные могут быть использованы для уточнения схемы исследуемого процесса и создания теоретической модели, позволяющей оценивать влияние параметров анодного процесса на платине и других кислород-выделяющих электродах в расплаве KF–NaF–AlF_3–Al_2O_3 и других оксидно-фторидных расплавах в широком интервале температур.

Литература:

1. Yang J., Hryn J.N., Davis B.R. et al. // Light Metals. 2004. P. 321.
2. Helle S., Pedron M., Assouli B. et al. // Corrosion Science. 2010. V. 52. P. 3348.
3. Некрасов В.Н., Лимановская О.В., Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. // Расплавы. 2014. №4. С. 71.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВА $CaCl_2$-CaF_2

Суздальцев А.В.[1]***, Храмов А.П.***[1]***, Зайков Ю.П.***[1,2]
[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
suzdaltsev_av@mail.ru

Спустя 15 лет с момента появления работы [1], в которой был предложен способ получения металлов прямым «электродеокислением» оксидов металлов в расплавах на основе хлорида кальция, было опубликовано свыше тысячи статей, посвященных получению различных металлов, сплавов и композиционных материалов. Несмотря на внимание со стороны исследователей из разных стран, заявляемый способ пока не нашел своего применения в реакторах, рассчитанных на крупнолабораторное или промышленное использование. На наш взгляд, отсутствие развития способа вызвано, в том числе, неполной и неточной трактовкой механизма восстановления металлов из оксидов. Так, согласно нашим представлениям [2], кристаллические непроводящие оксиды восстанавливаются растворенным в собственном хлориде кальцием (Ca^+), который образуется в католите при электролизе, либо в результате реакции металлического кальция с ионами Ca^{2+}. Наличие данной реакции объясняет природу расплавов, содержащих растворенный кальций в виде Ca^+ или Ca^0, которые представляют собой ионно-электронные жидкости [3].

Именно из-за природы используемого раствора-расплава реализация способа ограничивается лабораторными электролизными испытаниями. Появление в расплаве кальция в металлическом или растворенном виде приводит к перераспределению токовых линий. Высокая восстановительная способность кальция и электронная составляющая таких расплавов приводят к появлению побочной реакции окисления кальция на аноде и в анолите. Если в качестве анода применяется графит (в большинстве работ), то в расплаве образуются карбид-ионы, разряжающиеся на катоде до ультрадисперсного углерода, который, в свою очередь зашламляет расплав и, наряду с растворенным кальцием, шунтирует цепь между анодом и катодом.

Из выше написанного следует, что важную роль при осуществлении способа получения металлов и сплавов из оксидов при электролизе расплавов на основе хлорида кальция играет конструкция электролизера и наличие/отсутствие разделения католита и анолита.

В настоящей работе данное положение проверено из анализа результатов восстановления оксида алюминия кальцием, выделяющимся на катоде в двух разных конструкциях лабораторных электролизеров. В конструкции с изолированным в пористой алундовой диафрагме катодом получен ультрадисперсный углерод и майенит ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), в то время как в конструкции с изолированным графитовым анодом получены алюминий, его сплавы с кальцием (Al_2Ca, Al_4Ca) и майенит.

Литература:

1. Chen G.Z., Fray D.J. // Nature. 2000. V. 407. P. 361.
2. Шуров Н.И., Храмов А.П., Зайков Ю.П., Ковров В.А., Суздальцев А.В. // Изв. ВУЗов. Цвет. мет. 2015. № 2. С. 14.
3. Dworkin A.S., Bronstein H.R., Bredig M.A. // Discuss. Faraday Soc. 1961. V. 32. P. 188.

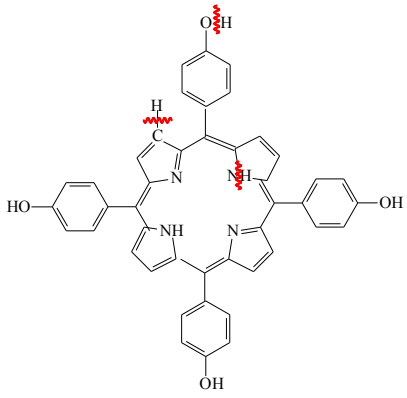
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА СО СВОБОДНЫМ РАДИКАЛОМ DPPH

Тесакова М.В.[1]***, Шилов А.Н.***[2]***, Парфенюк В.И.***[1]
[1]Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
[2]Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
mvt@isc-ras.ru, vip@isc-ras.ru

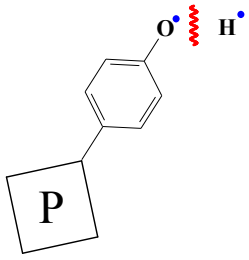
Изменение во времени ЦВА 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (DPPH), на которой имеются две обратимые волны, при добавлении порфирина свидетельствует об уменьшении концентрации DPPH и может служить для оценки антиоксидантной активности вступающего в реакцию вещества [1]. В настоящей работе методом циклической вольтамперометрии определены редокс-свойств порфиринов и изучения реакции взаимодействия между порфиринами и DPPH.

В качестве объектов исследования выступали тетрафенилпорфин и его производные: 5,10,15,20-тетракис(4’-гидроксифенил)порфин, 5,10,15,20-тетракис(3’-гидроксифенил)порфин, 5,10,15,20-тетракис(4’-гидрокси-3’5’-ди-трет-бутилфенил)порфин, 5,10,15,20-тетракис[4’-(2-гидроксиэтилокси)фенил]-порфин, 5,10,15,20-тетракис[4’-(2-гидроксибутилокси)фенил]-порфин, Zn(II)5,10,15,20-тетракис(4’-гидроксифенил)порфин, Zn(II)5,10,15,20-тетракис(3’-гидроксифенил)порфин и Zn(II)5,10,15,20-тетракис(4’-гидрокси-3’5’-ди-трет-бутилфенил)порфин.

Реакция взаимодействия между DPPH и порфиринами протекает с отрывом водорода от макрогетероциклического соединения и передачей его на свободный радикал с образованием 2,2-дифенил-1-пикрилгидразина. Для изученных порфиринов возможны несколько вариантов отрыва водорода:



Наличие антиоксидантных свойств у Zn-комплексов и отсутствие антирадикальных свойств по отношению к DPPH у тетрафенилпорфина исключает возможность отрыва водорода по связи С-Н. Для производных тетрафенилпорфина, имеющих гидроксильную группу, остается один возможный вариант отрыва водорода: по связи О-Н фенильного кольца. В этом случае, вероятнее всего, имеет место гомолитический отрыв Н:



Аналогичный механизм антиоксидантного действия установлен ранее для фенолов — взаимодействие с DPPH протекает по механизму гомолитического отрыва атома водорода от гидроксильной группы фенола [2, 3]. При добавлении растворов порфиринов на ЦВА DPPH наблюдается падение тока в пиках первой и второй волн окисления и сопряженных с ними волн восстановления DPPH, что свидетельствует о наличии антиоксидантных свойств у всех исследованных соединений, кроме тетрафенилпорфина. Введение металла в макрогетероцикл существенно не влияет на антиоксидантные свойства порфиринов. Изменение положения ОН-группы в фенильном кольце из *пара*-положения в *мета*- снижает антиоксидантную активность тетракис(гидроксифенил)порфина.

Литература:

1. Тюрин В. Ю., Чжан Ц., Моисеева А. А. и др. // Доклады академии наук. 2013. Т. 450. №5. С. 543.
2. Родионова Е. А., Иванов В. В., Чучалин В. С. и др. Бюллетень сибирской медицины. 2011. №5. С. 95.
3. Розанцев Э. Г., Шолле В. А. Органическая химия свободных радикалов. - М., 1979. 343 с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-00087 а.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК

***Тесакова М.В.*[1], *Шилов А.Н.*[2], *Парфенюк В.И.*[1]**
[1]Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, г. Иваново, Россия
[2]Ивановский государственный университет, Иваново, Россия
mvt@isc-ras.ru

Полипорфириновые пленки на основе 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина получены методом циклической вольтамперометрии из растворов дихлорметана, этанола и дихлорметана с добавлением паров NH_3. Электрополимеризация $H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ происходит в области положительных потенциалов в процессе электроокисления мономера порфирина подобно электрополимеризации простых ароматических соединений, имеющих функциональные группы, например анилина, фенола или пиррола [1].

Для изучения молекулярной структуры полученных полипорфириновых пленок, использовали спектральные методы. Методом ИК-спектроскопии получены спектры мономера и полипорфириновых пленок в таблетках KBr. Полученные спектры для полипорфириновых пленок, осажденных из разных растворителей, очень близки, но имеют отличия от спектра мономера. Исходя из анализа ИК-спектров можно предположить, что электрополимеризация 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина происходит через окисление NH_2-группы с образованием дигидрофеназиновых фрагментов [2]. В электронном спектре поглощения полипорфириновой пленки присутствует полоса поглощения при 428 нм, совпадающая с полосой Соре, характерной для молекулярной формы мономера в рабочем растворе, что свидетельствует о сохранении порфириновой платформы 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина в процессе электрополимеризации.

На рис. 1 представлены изображения поверхности полипорфириновых пленок, полученные методом атомно-силовой микроскопии. Пленки осаждали в течение 1 цикла из различных растворителей. Морфология поверхности пленок, полученных из дихлорметана, дихлорметана с добавлением паров NH_3 и этанола сильно отличается. Пленка, полученная из раствора дихлорметана более рыхлая, чем полученная из этанола и из ДХМ с добавлением NH_3. Поверхность пленки, полученной из ДХМ, образована округлыми структурами. Пленка *поли*-$H_2T(4'\text{-}NH_2Ph)P$, полученная из этанола, более плотная, визуально более тонкая. На АСМ изображениях отчетливо видны волокнистые микроструктуры длиной 2-3 мкм и толщиной 0.3 мкм и высотой до 350 нм (рис. 1 б).

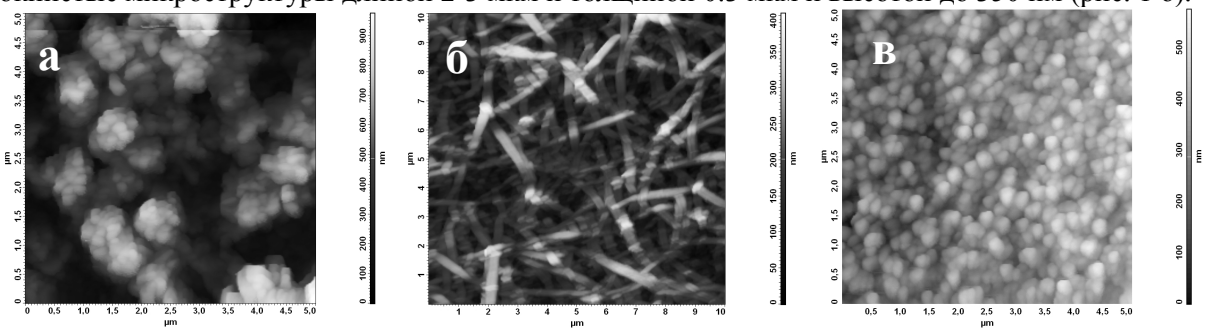


Рис. 1. АСМ-изображения *поли*-$H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ пленок, электроосажденных на электроде из растворов: а – дихлорметана, б – этанола, в – дихлорметана с добавлением паров NH_3.

Пленки, полученные из этанола и дихлорметана, обладают различным типом проводимости. Фото-ЭДС для электрода из стеклоуглерода, покрытого пленкой *поли*-$H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$, электроосажденной из этанола и дихлорметана с добавлением NH_3, дает фото-ответ отрицательного знака. Отрицательный знак фото-ЭДС свидетельствует о том, что пленка на поверхности электрода обладает полупроводниковыми свойствами n-типа. Пленка, осажденная из дихлорметана, дает фото-ответ положительного знака, что свидетельствует о полупроводниковых свойствах пленки p-типа. В виде рабочей гипотезы, можно предположить, что основным фактором является наличие (в этаноле) и ее отсутствие (в дихлорметане) воды.

Литература:

1. Bettelheim. A., White B.A., Raybuck S.A., Murray R.W. // Inorg. Chem., 1987, V. 26, p. 1009-1017.
2. Wheaton G., Stoel L., Stevens N., Frank C. // Appl. Spectrosc., 1970, V. 24, №3, p. 339–343.

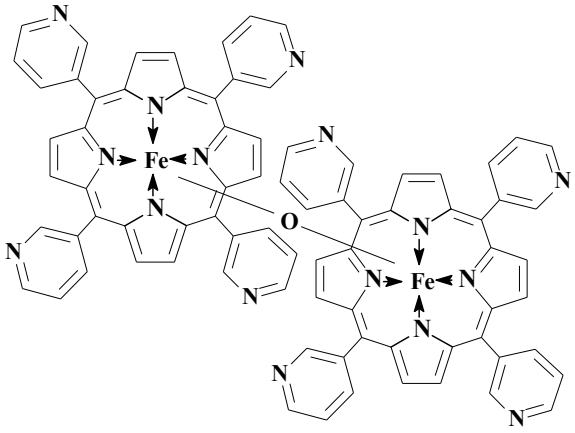
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-43-03006 р_центр_а.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО *МЕЗО*-ЗАМЕЩЕНИЯ В ПОРФИРИНАХ И ИХ КОМПЛЕКСАХ С Fe(III) НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

***Тихонова Ю.И.*, Березина Н.М., Семейкин А.С., Глазунов А.В., Базанов М.И.**
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Иваново, Россия, e-mail: sky_berezina@rambler.ru

Особые свойства молекул порфиринов общеизвестны. Исследования физико-химических свойств металлокомплексов Fe-порфиринов имеют особое значение, поскольку к ним принадлежит важнейшее биологически активное соединение – гем крови, функционирование которого в крови человека и животных определяет возможность их существования и развития. Достаточно высокая прочность и безграничные возможности варьирования структурой молекулы порфирина за счет заместителей, делает класс металлопорфиринов одним из наиболее перспективных для создания на их основе технических и биологических катализаторов.

Методом циклической вольтамперометрии изучено влияние природы функционального замещения Fe(III)-порфиринов на электрохимические свойства и электрокаталитическую активность в реакции электровосстановления молекулярного кислорода (РЭМК). В качестве заместителей были выбраны электрононодорные (фенильные) (*[FeTPhP]$_2$O*) и электроноакцепторные (пиридильные) группы *([FeT(4-Py)P]$_2$O и [FeT(3-Py)P]$_2$O)*. Представляло интерес оценить вклад собственно пиридильных фрагментов на значения редокс-потенциалов, связанных с процессами превращения иона железа(III) и π-системы макроцикла порфирина, а также активность в РЭМК. Отметим, что в условиях электрохимического эксперимента (слабо-щелочной раствор электролита), Fe-комплексы находятся в виде μ-оксодимеров, что доказано ЭСП.



Для изученных соединений *[FeTPhP]$_2$O и [FeT(3-Py)P]$_2$O* зафиксировано два процесса, связанного с электровосстановлением центрального иона металла ($Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ и $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{1+}$). Природа функциональных групп оказывает существенное влияние на электрохимическое поведение комплексов и их электрокаталитическую активность. Показано, что полная замена фенильных заместителей в молекуле порфина на пиридильные, приводит к значительному росту электрокаталитической активности и порфирин-лигандов и металлокомплексов. Таким образом, активность изученных соединений зависит от природы и изомерии *мезо*-заместителя и возрастает, согласно росту величины потенциала полуволны электровосстановления O_2 $E_{1/2}(O_2)$ (В) для лигандов: H_2(*ms*-Ph)$_4$P < H_2T(4-Py)P < H_2T(3-Py)P ; для комплексов - *[FeTPhP]$_2$O < [FeT(4-Py)P]$_2$O < [FeT(3-Py)P]$_2$O*.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦС и НИИ ТиК при финансовой пддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания.

АНАЛИЗ РОЛИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ Pt-ЭЛЕКТРОДОВ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Трунов А.М.
Одесса, Украина
trunov_am@paco.net

Для характеристики состояния поверхности Pt-электродов использованы четыре специальных параметра: ${}_{s,d}\Delta G^*$, ${}_{s,d}N_{Pt}$, ${}_{s,d}R$, $\boldsymbol{\eta_{mix}}$

Параметр ${}_{s,d}\Delta G^*$ является термодинамической характеристикой протекания электрохимических и химических реакций с участием поверхностных атомов платины. ${}_{s,d}Pt$. На основании оценки значений параметра ${}_{s,d}\Delta G^*$ сделан вывод, что в щелочной среде могут возникать поверхностные кислородсодержащие структуры ${}_{s,d}Pt^{I}(OH)$ и ${}_{s,d}Pt^{II}(OH)_2$. Параметр ${}_{s,d}N_{Pt}$ (количество атомов ${}_{s,d}Pt$ на 1 нм^2) характеризует плотность упаковки атомов Pt на поверхности монокристаллов Pt(hkl). Наиболее плотная упаковка атомов ${}_{s,d}Pt$ (${}_{s,d}N_{Pt}$ = 17) характерна для монокристалла Pt(111). Отмечается, что параметр ${}_{s,d}\Delta G^*$ для поликристаллических Pt-электродов близок к параметру ${}_{s,d}\Delta G^*$ для наиболее плотной упаковки в случае монокристаллов Pt(111). Параметр ${}_{s,d}R$ характеризует отношение атомов ${}_{s,d}Pt^{II}$ / ${}_{s,d}Pt^{I}$ на поверхности Pt электродов и отражает степень окисленности поверхности платины. В бестоковом состоянии на поверхности Pt-электродов преобладают атомы в состоянии ${}_{s,d}Pt^{II}$ (${}_{s,d}R>>1$). При потенциалах начала РВК параметр ${}_{s,d}R$ резко меняется и увеличивается количество атомов ${}_{s,d}Pt^{I}$ (${}_{s,d}R\approx1$). Такая ситуация интерпретируется как активация SBNO нанокластеров и возникновение условий для протекания РВК. Параметр $\boldsymbol{\eta_{mix}} = 1.23 - E_{старт}$ характеризует все виды поляризационных эффектов (например, смещение потенциала кислородного электрода за счет присутствия примесей в электролите, природа электролита, активация процесса РВК, методики подготовки поверхности электрода). Отмечена корреляция между величиной параметра $\boldsymbol{\eta_{mix}}$ и параметром ${}_{s,d}N_{Pt}$. Наименьшее значение параметра $\boldsymbol{\eta_{mix}}$ соответствует наиболее плотной упаковки поверхностных атомов монокристалла Pt(111). На гладкой платине величина параметра $\boldsymbol{\eta_{mix}}$ соответствует наиболее плотной поверхностной упаковки атомов платины.

Обоснована концепция, согласно которой стационарный (бестоковый) потенциал рассматривается как “mixed potential” двух реакций: электрохимического восстановления поверхностных атомов ${}_{s,d}Pt^{II}$ и последующего химического окисления атомов ${}_{s,d}Pt^{I}$ молекулярным кислородом. (стадия последующей гетерогенной химической реакции (ПсГХР) [1]). Соответственно в щелочной среде реализуется двух стадийная одноэлектронная реакция образования гидроксид - супероксида платины с донорно-акцепторной связью

$${}_{s,d}Pt^{II}(OH)_2 + O_2 + e^- \leftrightarrow [OO^-\rightarrow {}_{s,d}Pt^{II}(OH)] + OH^-.$$

Скорость ПсГХР (и соответственно, всего многостадийного процесса РВК) определяет образование поверхностного внутрикластерного переходного состояния $[OO^-\rightarrow {}_{s,d}Pt^{II}(OH)]$. Составлен редокс цикл многостадийной РВК с замедленной стадией ПсГХР. Стадия определяет нахождение кислородного Pt-электрода в квазиравновесном состоянии.

Литература:

1. Трунов А. М // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 4. С. 385.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 5-(ПИРИД-3-ИЛ)-10,15,20-ТРИФЕНИЛПОРФИНА И ЕГО Co(II)-КОМПЛЕКСОВ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

Туманова Н.Н., Березина Н.М., Семейкин А.С., Глазунов А.В., Базанов М.И.
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия, e-mail: sky_berezina@rambler.ru

Возможность применения металлокомплексов порфиринов в качестве катализаторов редокс-процессов, обуславливает необходимость поиска соединений, обладающих оптимальным набором физико-химических свойств.

В качестве объектов исследования выбраны 5-(пирид-3-ил)-10,15,20-трифенилпорфин (H_2(3-Py)triPhP), комплексы Co(3-Py)triPhP и (Py)Co(3-Py)triPhP. Методом циклической вольтамперометрии. Установлено, что объектов исследования наблюдается три процесса электровосстановления, включая восстановление пиридильной группы. Природа катиона кобальта оказывает значительное влияние (около 90-100 мВ) на электрокаталитическую активность соединений в реакции ионизации молекулярного кислорода в водно-щелочном растворе; замена в *мезо*-положении порфина одного фенильного заместителя на пиридильный, приводит к существенному росту электрокаталитической активности исследованных Co-комплексов (для Co(3-Py)triPhP $E_{1/2}(O_2)$= -0.17 В), по сравнению с ближайшими структурными аналогами – соединениями тетрафенилпорфина (для Co(*ms*-Ph)$_4$P $E_{1/2}(O_2)$ = -0.23 В).

Таблица. Значения потенциалов для наблюдаемых процессов электрохимического превращения и электрокаталитической активности. Скорости сканирования 20 мВ/с$^{-1}$

Соединение	$Co^{3+} \leftrightarrow Co^{2+}$	Процесс I $L \leftrightarrow L^{-\bullet}$	Процесс II $L^{-\bullet} \leftrightarrow L^{2-}$ (Py)	Процесс III $L^{2-} \leftrightarrow L^{3-}$	$E_{max}(O_2)$, В	$E_{1/2}(O_2)$, В
	$E_{red/ox}$, V	$-E^{I}_{red/ox}$, V	$-E^{II}_{red/ox}$, V	$-E^{III}_{red/ox}$, V		
H_2(*ms*-Ph)$_4$P		0.62	-	1.03	-0.34	-0.28
Co(*ms*-Ph)$_4$P	0.20	0.53	-	1.11	-	-0.23
H_2(3-Py)triPhP	-	0.44	0.76	0.87	-0.32	-0.27
Co(3-Py)triPhP	0.19	0.55	0.81	1.11	-0.21	-0.17
(Py)Co(3-Py)triPhP	0.26	0.49	0.88	1.18	-0.21	-0.18

Экстракоординация дополнительного лиганда на атоме металла оказывает влияние на электрохимическое поведение исследованных соединений, что проявляется в смещении потенциала окисления(восстановления) иона кобальта(II) в область положительных значений на 70мВ, а также в незначительном понижении электрокаталитической активности в реакции электровосстановления молекулярного кислорода (табл).

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦС при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31232 мол_а).

СРАВНЕНИЕ РЕСУРСА РАБОТЫ НЕРАСТВОРИМОГО АНОДА ИЗ Pt-Nb И PbO_2-Ti В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ЦИАНИД-СОДЕРЖАЩИХ ВАНН УЛАВЛИВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

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

Нерастворимые аноды из Pt-Nb известны своей электрохимической стойкостью. Несмотря на известный факт коррозионного действия расплавленных цианидов на платину [1], аноды из Pt-Ti используются в качестве нерастворимых анодов при золочении из слабокислых, нейтральных и щелочных цианистых электролитов, последние содержат свободный KCN 10-20 г/л [2]. В связи с этим необходимо выяснить возможность использования анода из Pt-Nb в качестве нерастворимого анода для обезвреживания ванны улавливания, содержащей цианид-ионы. В случае потери работоспособности анода из Pt-Nb необходимо определить его ресурс работы и найти ему замену. При использовании анода из Pt-Nb для обезвреживания ванны улавливания для ванны цианистого кадмирования было определено, что ресурс анода из Pt-Nb не превышает 2000 Ач, рис. 1. В этих условиях: $BT_{ан.}Pt$ ~0,013% ($n=2e^-$), $BT_{ан.}CN^-$ до 22% ($n=2e^-$).

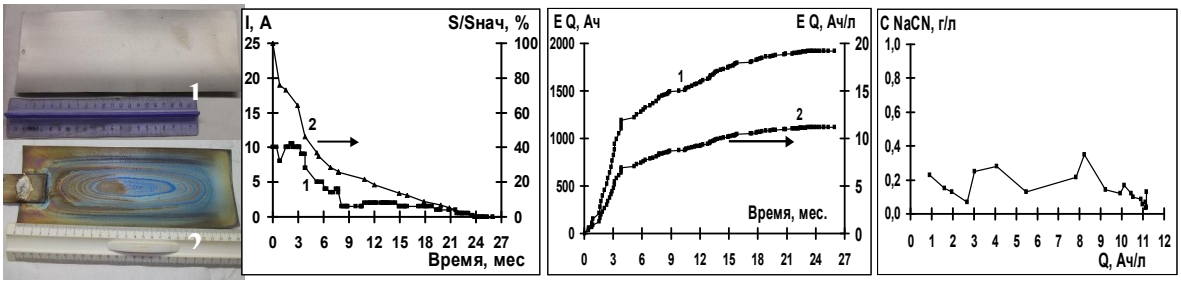


Рис. 1. Слева – направо: внешний вид нерастворимого анода из Pt-Nb при его испытании в растворе, содержащем 0,05-0,5 г/л NaCN, t=15-25°C, iан.=5-10 А/дм^2 в зависимости от времени, месяцы: 1 – 0; 2 – 24; потеря рабочей площади из платины и вызванное этим уменьшение силы тока, пропускаемого через анод из Pt-Nb от времени эксплуатации; количество Ач/л и Ач, пропущенных, соответственно, через ванну и анод из Pt-Nb до его полного выхода из строя, от времени; зависимость концентрации NaCN в ванне улавливания от удельного количества пропущенного электричества, Q, Ач/л.

В качестве нерастворимого анода, работающего при более высокой анодной плотности тока, в растворе, содержащем большую концентрацию NaCN, рекомендуется использовать анод PbO_2-Ti [3]. Анод PbO_2-Ti электрохимически стоек: после 2 лет эксплуатации (пропущено более 65000 Ач) не наблюдается его износа, препятствующего дальнейшей эксплуатации, рис. 2.

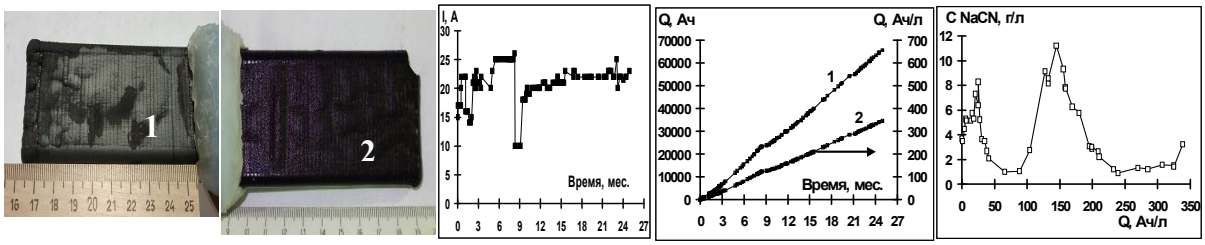


Рис. 2. Слева – направо: внешний вид нерастворимого анода из PbO_2-Ti при его испытании в растворе 1-11 г/л NaCN, t=15-25°C, iан.=20-25 А/дм^2 в зависимости от времени, месяцы: 1 – 2; 2 – 24; сила тока, пропускаемая через анод из PbO_2-Ti от времени эксплуатации; количество Ач/л и Ач, пропущенных, соответственно, через ванну и анод из PbO2-Ti (выход из строя не наблюдается!) от времени; зависимость концентрации NaCN в ванне улавливания от удельного количества пропущенного электричества, Q, Ач/л.

Электрохимическая стойкость нерастворимого анодного материала имеет большое значение в процессах очистки растворов в ваннах улавливания электролизом – выход из строя нерастворимого анода приводит к прекращению всех очистительных процессов.

Литература:
1. Руководство по неорганическому синтезу под ред. Брауэра Г. т. 5 М.Мир 1985, стр. 1806.
2. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. Под ред. М.А. Шлугера, Л.Д.Тока. - М. Машиностроение, 1985. Т.1, стр. 222-223.
3. Тураев Д.Ю. Способ изготовления электрода из диоксида свинца. Патент RU 2318080 C1 Россия. Заявлено 12.05.06. Опубликовано 27.02.08 Бюл. №6.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ НЕРАСТВОРИМОГО АНОДА ИЗ Pt-Nb И PbO_2-Ti В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ НЕКОТОРЫХ ВАНН УЛАВЛИВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

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

Электрохимическая стойкость нерастворимого анода из Pt-Nb, обусловлена электрохимической стойкостью Pt и материала основы, поскольку часто покрывается Pt одна сторона, а толщина слоя Pt равна 2-3 мкм. Известным растворителем Pt является смесь HNO_3 и HCI. Nb растворяется в смеси HNO_3 и HF. Одновременное присутствие анионов перечисленных кислот в обрабатываемых растворах приведет к разрушению Pt-Nb анода. Растворение Pt происходит при одновременном действии сильного окислителя и комплексообразователя. Роль окислителя при анодной поляризации может выполнить соответствующее значение анодного потенциала. О действии других анионов на Pt известно немного. В жестких условиях (присутствие щелочи и окислителей) Pt постепенно разрушается расплавленными цианидами. В более мягких условиях (0,05-1,0 г/л NaCN, t=15-25°C, iан. до 5 А/дм^2) оказалось, что нерастворимый анод из Pt-Nb полностью вышел из строя за 24 месяца, рис. 1, фото 1-4. В более мягких условиях, например, в анолите ванны улавливания для ванны сернокислого никелирования (раствор серной кислоты с примесью хлорид анионов) нерастворимый анод из Pt-Nb получил заметные повреждения за короткий срок службы, рис. 1, фото 5-6.

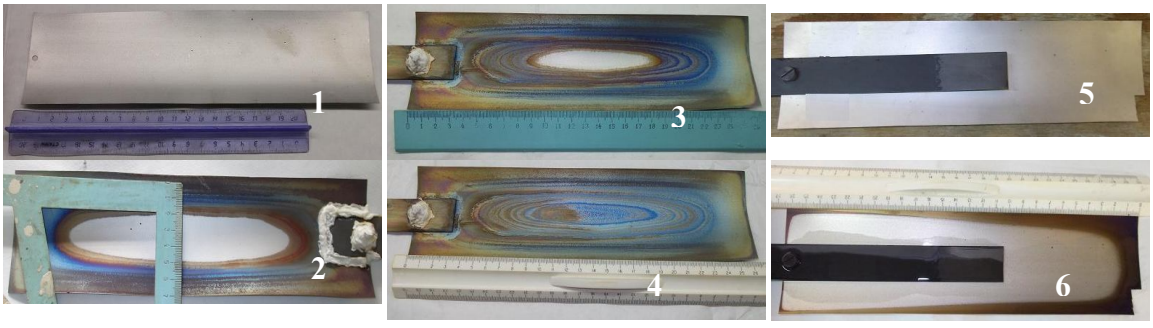


Рис. 1. Внешний вид нерастворимого анода из Pt-Nb при его испытании в растворе 0,05-1,0 г/л NaCN, t=15-25°C, iан. до 5 А/дм^2 в зависимости от времени, месяцы: 1 – 0; 2 – 12; 3 – 21; 4 – 24, а также при испытании в анолите (растворе серной кислоты) ванны улавливания для ванны сернокислого никелирования при t=15-25°C, iан. до 5 А/дм^2 в зависимости от времени, недели: 1 – 0; 2 – 11.

В качестве нерастворимого анода в растворе, содержащем цианид-анионы, рекомендуется использовать анод PbO_2-Ti [1], поскольку он электрохимически стоек и не разрушается при длительной эксплуатации при более высокой анодной плотности тока в растворах, содержащих большую концентрацию NaCN, рис. 2.

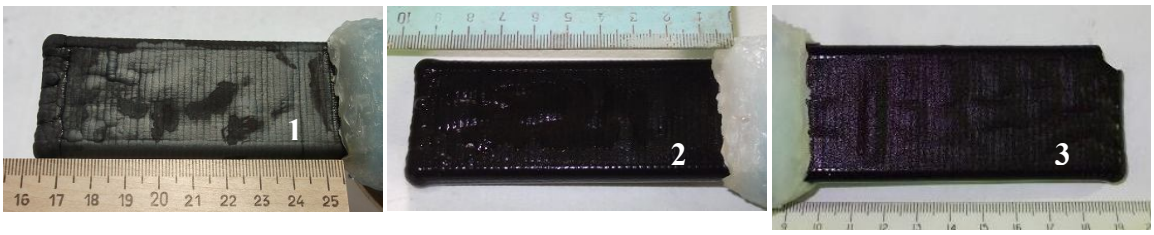


Рис. 2. Внешний вид нерастворимого анода из PbO_2-Ti при его испытании в растворе 1-10 г/л NaCN, t=15-25°C, iан.=20-25 А/дм^2 в зависимости от времени, месяцы: 1 – 2; 2 – 12; 3 – 24.

Электрохимическая стойкость нерастворимого анодного материала имеет большое значение в процессах очистки растворов в ваннах улавливания электролизом – выход из строя нерастворимого анода приводит к прекращению всех очистительных процессов.

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.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИ-О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА

***Писаревская Е.Ю.*[1], *Ефимов О.Н.*[2], *Эренбург М.Р.*[1], *Горбунов А.М.*[1], *Андреев В.Н.*[1]**
[1]Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия, elena_pisarevska@bk.ru
[2]Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

Проведены исследования, направленные на получение электродного материала с развитой поверхностью и выраженной электроактивностью путем синтеза композитнов на основе восстановленного оксида графена (ВОГ) и электроактивного полимера поли-о-фенилендиамина (ПФД). В рамках этой задачи изучались различные способы модифицирования электродной поверхности оксидом графена (ОГ) – нанесение ПФД на ВОГ, нанесение ОГ на пленку ПФД с последующим восстановлением ОГ до ВОГ и получение покрытия из ВОГ в тонкослойной ячейке с последующим электрохимическим модифицированием его электроактивным полимером.

Глубина восстановления ОГ до ВОГ контролировалось при помощи ИК спектров. Было обнаружено, что и химическое восстановление в аскорбиновой кислоте, и электрохимическое являются неполными. Гораздо лучше происходит восстановление ОГ при сочетании этих двух способов. На этом основании предложена методика подготовки проводящих пленок ВОГ для электрохимических исследований: комбинирование химического и электрохимического восстановления ОГ.

Показано, что увеличение емкости композитного электрода по сравнению с чистым ПФД проявляется при нанесении ПФД на ВОГ (ВОГ-ПФД). При другом порядке нанесения слоев композита (ПФД-ВОГ) подобное увеличение незначительно.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ t-Bu–ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ С 1,2,5-СЕЛЕНАДИАЗОЛ ФРАГМЕНТАМИ

Филимонов Д.А., Алексеева С.В., Базанов М.И., Койфан О.И., Ищенко Ю.Ю.
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново, Россия, bazanov@isuct.ru

Пиразинопорфиразиновые комплексы представляют интерес в качестве модельных соединений – катализаторов процесса электровосстановления молекулярного кислорода. В литературе имеется ряд научных работ по этому направлению, однако, нередко они ограничены по числу объектов и методов исследования, что затрудняет разработку теоретических основ подбора электрокатализаторов для электродов с воздушной (кислородной) деполяризацией.

В работе методом ЦВА в щелочном растворе впервые изучено окислительно-восстановительное поведение некоторых низкосимметричных t-Bu–замещенных пиразинопорфиразинов с 1,2,5-селендиазоловыми фрагментами.

Детально исследовано электрохимическое поведение данных соединений в щелочном растворе (0,1 М КОН) в интервале потенциалов 0,5 ÷ -1,5 В и скоростях сканирования от 5 до 100 мВ/с. Активная масса рабочего электрода включала: углерод технический элементный, фторопласт и исследуемый комплекс в соотношении 7:2:1.

Установлено, что для исследованных соединений существуют фиксированные области потенциалов протекания редокс-процессов, связанных с превращением органического лиганда и молекулярного кислорода. Процессы электровосстановления органической части молекулы протекают через ряд последовательных стадий образования радикальных и ионных форм. Выполнен расчет эффективного числа электронов для наблюдаемых процессов. Оценка электрокаталитического действия комплексов проведена с использованием значений потенциалов полуволны первой стадии процесса восстановления дикислорода ($E_{1/2}^{O_2}$).

Все из исследованных соединений проявляют значительный электрокаталитический эффект по сравнению с системой без катализатора.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ ИГХТУ и НИИ ТиК ИГХТУ.

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОН-РАДИКАЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ ДЕЙСТВИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

***Хлюстова А.В.*[1], *Хомякова Н.С.*[2]**
[1]Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
[2]Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
kav@isc-ras.ru

Зажигание электрического разряда над поверхностью или внутри объема водного раствора приводит к протеканию окислительно-восстановительных процессов с участием активных частиц, образующихся при неравновесной диссоциации молекул воды. Это радикалы H, OH, гидратированный электрон. Наибольший интерес представляет гидроксил-радикал, так как было доказано, что в большинстве случаев инициатором процессов разрушения органических соединений является именно OH-радикал.

Данная работа представляет результаты экспериментальных оценок скорости генерации и энергетических выходов (по аналогии с радиационной химией, это число образующихся активных частиц на 100 эВ вложенной энергии) гидроксил-радикалов в водном растворе при действии тлеющего разряда атмосферного давления. Электрический разряд возбуждали между металлическим анодом (Pt) и поверхностью раствора электролита. Рабочее напряжение составляло 1.5-2 кВ, ток варьировали в диапазоне 10-50 мА. Время эксперимента составляло 15 мин. Оценки скорости генерации и выходов OH-радикалов проводились с использованием метода ловушек (акцептора). В качестве акцептора активной частицы использовался водный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ с концентрацией 10^{-3} моль/л. В основе метода определения лежит протекание быстрой реакции окисления с участием гидроксил-радикалов. Изменения концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$ в растворе регистрировали спектрофотометрически по изменению интенсивности в максимуме полосы поглощения при 320 нм.

Проведенный анализ возможности протекания химических реакций с участием других активных частиц (H, $e_{гидр}$, H_2O_2) показал, что реакция гидроксил-радикалов с акцептором является основным процессом «захвата» активной частицы (при данном значении pH 6.8 и концентрации акцептора). Кинетические кривые изменения концентрации $K_4[Fe(CN)_6]$ в растворе хорошо описываются экспоненциальной функцией вида: $C=C_0\exp(-bt)$. Экспериментальные данные показали, что скорость генерации OH-радикалов растет с увеличением тока разряда. В диапазоне токов от 10 до 50 мА значения скорости генерации увеличиваются от 0.47×10^{-6} до 10.8×10^{-6} моль $л^{-1}$ $с^{-1}$. Значения энергетического выхода варьируются от 0.09 до 0.57 частиц/100 эВ и имеют экстремальный характер зависимости от вложенной энергии. Значения выходов оказались ниже радиационно-химических (2.7 частиц/100 эВ), но хорошо согласуются с литературными данными при воздействии электрических разрядов на водные растворы.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С МИКРОКАПСУЛАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ

Холкин О.С., Курбатов А.П., Галеева А.К.
ДГП "ЦФХМА" Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
g.freeman-17@mail.ru

Одной из важнейших задач современной техники является защита металлических конструкций от коррозии с помощью нанесения защитного слоя. Широкое применение получили гальванические покрытия благодаря их высоким эксплуатационным характеристикам.

Естественным развитием технологии защитных электрохимических покрытий являются композиционные электрохимические покрытия (КЭП), представляющие собой гальванические осадки металлов с внедрёнными в них частицами разнообразной природы [1]. Одним из основных недостатков данной технологии является низкая устойчивость покрытий к механическим повреждениям. При нарушении целостности нанесённого слоя большинство используемых покрытий утрачивает свои защитные свойства и начинается интенсивное коррозионное разрушение основы. Недавно была показана возможность [2] включения в покрытия ингибиторов коррозии или иных веществ гидрофобной природы. Данный метод является основой технологии самоингибирования. Когда микротрещины, образующиеся из-за внутренних напряжений или физического повреждения, проходят через покрытие, происходит разрыв микрокапсул с высвобождением восстанавливающих защиту веществ.

В работе исследуется влияние основных условий электроосаждения покрытий (концентрация микрокапсул в электролите, плотность тока осаждения) на состав, физико-химические и коррозионные свойства образующихся покрытий. Осаждение никелевых КЭП с органическими микрокапсулами производилось из электролита никелирования Уоттса. Микрокапсулы, содержащие ингибитор коррозии, были синтезированы методом жидкостного эмульгирования. Осаждение проводилось при 30 ^{o}C при постоянном перемешивании электролита. Коррозионная устойчивость покрытий определялась электрохимическим методом [3], а также по методу «Корродкот» [4].

Выход никеля по току понижается до 80% для никелевых композитов по сравнению с покрытием из чистого никеля, что связано со смещением потенциала восстановления никеля в катодную область из-за образования на катоде адсорбционных слоёв из продуктов частичного растворения микрокапсул в электролите.

Наиболее распространённая фракция в покрытиях представлена микрокапсулами с диаметром от 600 до 900 нм. Увеличение концентрации микрокапсул в электролите вызывает слабое монотонное увеличение их массовых долей с 1,1 до 2% по массе. Наибольший защитный эффект составляет 94%.

Литература:

1. Surender M., Balasubramaniam R., Basu B. // Surf. Coat. Tech. 2004. № 187. С. 93-97.
2. Roos J.R., Celis J.P., Fransaer J., Buelens C. // J. Met. 2006. № 42(11). С. 60-63.
3. ГОСТ 9.914-91 - 1991. Единая система защиты от коррозии и старения. Стали коррозионностойкие аустенитные. Электрохимические методы определения стойкости против межкристаллитной коррозии. - Введ. 01.01.1992. М.: Издательство стандартов, 1991. 17 с.
4. ГОСТ 9.308-85 - 1985. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний. - Введ. 01.01.1987. М.: Издательство стандартов, 1987. 21 с.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ $LiAsF_6$ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ - АЦЕТОНИТРИЛ

***Чекунова М.Д.*[1], *Тюнина Е.Ю.*[2]**
[1]ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет», Иваново, Россия
[2]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
marchekunova@mail.ru

Разработка новых электролитных систем для литиевых и литий-ионных аккумуляторов связана с исследованием и пониманием процессов, происходящих в электролитах. Важной эксплуатационной характеристикой электрохимических приборов хранения энергии является электропроводность растворов электролитов, высокие значения которой обеспечиваются растворителями для ионофоров с хорошей сольватирующей способностью, низкой вязкостью, высокой диэлектрической проницаемостью. Индивидуальные растворители, как правило, не обладают данными свойствами и не обеспечивают высокую электропроводность ионофора. В связи с этим, использование смешанных растворителей позволяет получать электролитные композиции с оптимальными физико-химическими свойствами. В данной работе исследована удельная электропроводность растворов $LiAsF_6$ в смешанном растворителе пропиленкарбонат (ПК) - ацетонитрил (АН) в широкой области концентраций, при температурах 283.15, 293.15, 303.15, 313.15 К по методике, описанной в [1].

Кондуктометрические данные в области больших разбавлений исследуемой системы были проанализированы с использованием модели Ли – Уитона [2], учитывающей диэлектрическое насыщение растворителя при его взаимодействии с электролитом. Рассчитаны предельные молярные электропроводности и константы ионной ассоциации. Определено, что во всем интервале состава смешанного растворителя отсутствует ассоциация ионов.

Концентрационная зависимость удельной электропроводности исследуемых растворов в области концентраций 0.1-1.6 моль/кг может быть описана уравнением Кастела-Амиса. В отличие от растворов с пропиленкарбонатом, в системе $LiAsF_6$ – АН наблюдается монотонное увеличение удельной электропроводности с ростом концентрации ионофора вплоть до насыщения. Электропроводность растворов $LiAsF_6$ в ацетонитриле выше, чем в растворах со смешанным растворителем ПК - АН, что связано с небольшим мольным объемом ацетонитрила по сравнению с пропиленкарбонатом [3]. Анализ значений энергии активации процесса переноса заряда в растворах $LiAsF_6$ в смесях пропиленкарбонат - ацетонитрил, позволяет сделать вывод о ион-миграционном механизме переноса заряда в исследуемых системах.

Литература:

1. Tyunina. E. Yu., Afanasiev V. N., Chekunova M. D. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 3222.
2. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1979. V. 75. P. 1128.
3. Casteel J. F., Amis E. S. // J. Chem. Eng. Data. 1972. V. 17. P. 55.
4. Карапетян Ю.А., Эйчис. В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. - М.: Химия, 1989. - 256 с.

ВРЕМЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ОБНОВЛЯЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ С РАСТВОРАМИ ПОВЕРХНОСТНО-НЕАКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Чоба М.А.*, *Сафонов В.А.*, *Стенина Е.В.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия, machoba@mail.ru

В литературе имеется значительное количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных вопросам преимущественного выхода отдельных компонентов сплавов в поверхностный слой и формирования равновесной границы металлов с вакуумом. Вместе с тем, по существу аналогичные вопросы, относящиеся к границе раздела металлических сплавов с растворами электролитов, представляют очевидный интерес с точки зрения электрохимии и ее практических приложений. Отметим, что к настоящему времени они изучены пока явно недостаточно.

Как показали наши предыдущие исследования, использование методики электрохимических измерений на электродах из сплавов, поверхность которых периодически обновляется срезом тонкого слоя металла (таким образом, уравниваются поверхностный и объемный составы), является очень удобной для изучения релаксационных процессов в поверхностных слоях металлической фазы на границе с растворами. С использованием этой методики было показано, что кинетика и механизм преимущественного выхода одного из компонентов бинарного сплава в поверхностный слой во многом определяются особенностями его фазовой диаграммы и электрохимических свойств компонентов сплава.

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 и циклической вольтамперометрии.

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-Cd); 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 № 15-03-05243а).

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК ИЗ РАСТВОРОВ ДМСО

Чуловская А.Л.[1], Кузьмин С.М.[2]
[1]Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
Москва, Россия.
[2]Институт химии растворов им. Г.А Крестова РАН, Иваново, Россия
smk@isc-ras.ru

Порфирины и материалы на их основе привлекают внимание исследователей благодаря перспективным для практического применения химическим свойствам. Материалы, полученные на базе порфиринов, успешно апробированы для создания молекулярных фотонных и электронных устройств, а также в системах преобразования энергии и сенсорах [1, 2]. Одним из имеющихся подходов к получению материалов на базе порфиринов является осаждение пленки на электропроводящей подложке в результате электрохимического процесса, позволяющим получать хорошо воспроизводимые полипорфириновые пленки контролируемой толщины.

В настоящей работе пленки на основе 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина получены из $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора порфирина в диметилсульфоксиде. Изучена морфология пленки методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver-47- Pro. Обработка изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения Nova RC.

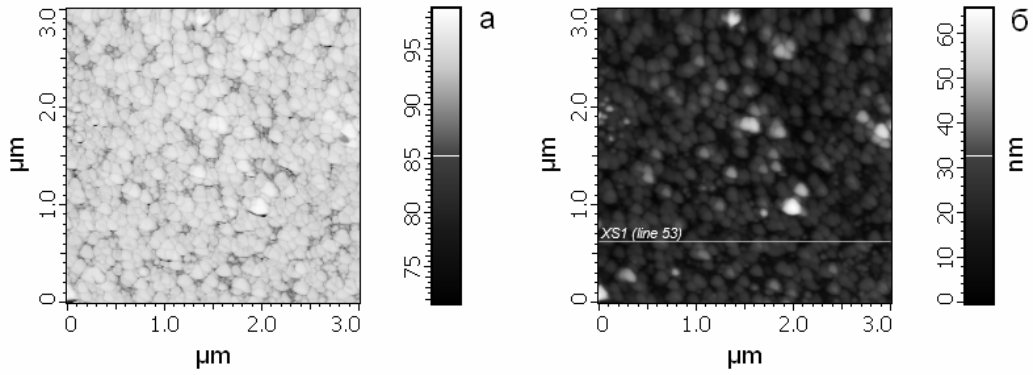


Рис. 1. АСМ-изображения полипорфириновой пленки: режим фазового контраста (а); режим топографии (б).

Изображение поверхности полипорфириновой пленки (рис. 1), полученной в режиме фазового контраста, совпадает с топографическим изображением. Это свидетельствует о том, что осажденная пленка имеет однородный химический состав и обладает однородной поверхностью с равномерным распределением округлых глобул с латеральным размером порядка 200 нм. Анализ распределения высот по выбранной линии дает основания утверждать, что глобулы состоят из более мелких частиц со средним размером около 40 нм.

Литература:

1. Jurow M., Schuckman A.E., Batteas, J.D., Drain, C.M. // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 254. P. 2297.
2. Di Natale C., Monti D., Paolesse R. // Mat. Today. 2010. V. 13. P. 46.
3. Ma Z.-F., Xie X.-Y., Ma X.-X., Zhang D.-Y., Ren Q., Heb-Mohr N., Schmidt V. M // Electrochem. Commun. 2006. V. 8. P. 389.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-43-03006 р_центр_а.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА С КРИВОЛИНЕЙНОЙ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

Шалимов Ю.В.[1], Винокуров С.Д.[2]
[1]АО «НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия
[2]ВУНЦ ВВС «ВВА», Воронеж, Россия
vinstadmi@yandex.ru

Для получения математической модели топливного элемента (ТЭ) и дальнейшего исследования влияния кривизны его ионообменной мембраны (ИОМ) на электрические характеристики были рассмотрены следующие физические процессы, протекающие в нем: электрические в токопроводящих частях; электрохимические, описывающие кинетику реакций; диффузионные в пористых электродах; перенос импульса в газовых каналах ТЭ. При моделировании электроды и ИОМ рассматривались как три различные области, в которых различают электронную проводимость в электродах и ионную проводимость в мембране.

При протекании тока на границах электрод-мембрана происходит полное преобразование ионного тока в электронный ток и, наоборот, в зависимости от электрода. Уравнения, описывающие данный физический процесс, подчиняются закону Ома. Электродный процесс в ТЭ состоит из диффузионной и электрохимической стадий. Первая стадия осуществляется за счет диффузии, возникающей вследствие разности концентраций ионов в объеме ИОМ и у наружной поверхности двойного слоя. Вторая стадия заключается в том, что на электродах происходят окислительно-восстановительные реакции. Скорость наиболее медленной стадии оказывает решающее влияние на скорость процесса в целом. В модели была рассмотрена электрохимическая кинетика, полагая, что диффузия протекает значительно быстрее, чем электродная реакция.

Скорость электродного процесса измеряется числом ионов, переходящих из одной фазы в другую с единицы поверхности в единицу времени. Скорость окисления и восстановления можно измерять плотностью тока, которые можно рассчитать согласно уравнениям электрохимической кинетики Батлера-Фольмера. Для описания процесса движения газообразных реагентов по каналам использовалось уравнение Навье-Стокса. Для описания процессов многокомпонентной диффузии использовалось уравнение Максвелла-Стефана. Электрод состоит из газодиффузионного слоя, представляющего собой тонкий слой пористого материала, поэтому для описания процесса движения реагента внутри электрода использовалось уравнение Бринкмана.

Полученная математическая модель ТЭ представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных. Для решения данной системы целесообразно применить метод конечных элементов. В процессе работы в мембранно-электродный блок поступают реагенты под давлением. В результате этого возникает вероятность изменения формы ИОМ, что может повлечь изменение характеристик ТЭ. Были рассмотрены вогнутые и выпуклые конфигурации ИОМ.

В результате моделирования установлено, что кривизна мембраны оказывает существенное влияние на характеристики ТЭ и ее необходимо учитывать при моделировании исследуемого процесса. Наиболее точно процесс влияния кривизны на изменение электрических характеристик ТЭ описывается кубическим уравнением; однако при 10% уровне значимости можно использовать наиболее простое квадратичное уравнение.

ГАЗОРАЗРЯДНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ И ДЕОДОРИРОВНИЯ ВОЗДУХА

***Шалимов Ю.Н.*[1,3], *Соколов С.А.*[2], *Макаров П.Н.*[3]**
[1]Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия
[2]ООО "ДИОДОСВЕТ", Воронеж, Россия
[3]ОАО НПП «Луч», Воронеж, Россия
shalimov_yn@mail.ru

Задача регенерации, очистки и деодорирования воздуха, как в замкнутом объеме, так и при обмене с окружающей средой является одной из важнейших в комплексе мер рационального природопользования. Для решения данной задачи важно соблюсти необходимый состав окисленных и восстановленных соединений для обеспечения процессов обезвреживания воздуха от бактериального фона. При этом при правильном выборе конструкции электродной системы создаются предпосылки для перемещения воздушных масс от одного электрода к другому. При этом исключается необходимость применения вентиляторов. Количество пар анод-катод определяется спецификой аппарата, а также требованиями к перемещению объемов регенерирования и деодорирования воздуха. При использовании кольцевых электродов (две пары анод-катод) удалось получить перепад давления, обеспечивающий скорость перемещения массы воздуха до 1,5 м/с. Использование электродов в форме игл дает наибольший эффект для реакции ионизации воздуха. Установлено, что в процессе эксплуатации происходит постепенное изменение контура иглы, в результате чего эффективность процесса резко снижается. И до сих пор одной из трудно решаемых задач является увеличение срока службы электродной системы, работающей в непрерывном режиме.

Нами предлагается комплексный подход к решению этой задачи. С одной стороны, правильный выбор материала электродов, обеспечивающий наименьшую скорость эрозии. В этом смысле, наиболее перспективными, с нашей точки зрения, являются материалы на основе сплава никель-бор [1]. С другой стороны, необходима предварительная механическая циклонная очистка обрабатываемой среды от пыли (твердых частиц малых размеров), являющейся в этих условиях жестким абразивом.

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

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

Литература:

1. Zvyagintseva A.V., Shalimov Y.N. // Surf. Eng. and Appl. Electrochem. 2014. V. 50. №6. P. 466.

ЭЛЕТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ В СИСТЕМАХ УПРАЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫМИ МАШИНАМИ

Шалимов Ю.Н[1,2], Макаров П.Н.[2], Соколов С.А.[3]
[1]Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, Воронеж, Россия, shalimov_yn@mail.ru
[2]ОАО НПП «Луч», Воронеж, Россия
[3]ООО "ДИОДОСВЕТ", Воронеж, Россия

В системах обратной связи, обеспечивающих работу в автоматическом режиме тепловых и электрических машин, используют, как правило, классические регуляторы синхронных оборотов турбины, исполнительный механизм которых регулирует расход пара (рабочего тела), подаваемого турбиной, в зависимости от электрической нагрузки генератора. В альтернативной энергетике, где в качестве рабочего тела используется горючий газ (смесь метана, водорода и CO), система автоматического регулирования имеет ряд недостатков, которые не позволяют поддерживать синхронное число оборотов приводного двигателя (обычно это ДВС). Поэтому, как правило, система регулирования предполагает частичное отключение потребителей при уменьшении объема вырабатываемого генераторного газа. Такая ситуация не является оптимальной с точки зрения энергообеспечения потребителей качественной энергии. Поэтому нами предлагается в систему обратной связи включить модули электрохимических преобразователей (ЭХП), которые должны обеспечить синхронность оборотов электрогенератора при изменении режима работы приводного двигателя.

При изучении процессов получения гидридов металлов, которые могут быть использованы в качестве аккумуляторов топлива (водорода), нами было установлено, что электрохимические преобразователи, работающие в цепи обратной связи системы Электрогенератор - Потребители - ЭХП, могут быть успешно использованы в качестве регулируемых по режимам накопителей [1]. Электрохимический преобразователь представляет собой электродную систему с разделением анодного и катодного пространств. При этом, на катоде протекают следующие процессы:

-реакция дегидратации иона гидроксония в прикатодном слое: $H_3O^+ - H_2O=H^+$ (1);

- реакция восстановления иона гидроксония: $H^+ + e = H^0$ (2);

- реакция образования гидрида металла: $Me^0 + H^0 = MeH$ (3).

На аноде протекает реакция окисления воды: $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$ (4).

Таким образом, энергия от источника (генератора) может быть израсходована на получение водорода (в виде гидрида металла) и свободного кислорода. ЭХП подключается к нагрузке генератора специальным коммутирующим устройством, работающим в режиме автоматического поддержания синхронных оборотов генератора. Число подключаемых ячеек выбирается автоматической системой и, фактически, таким образом сопрягаемые тепловая и электрическая машина, работают без отключения внешних потребителей при уменьшении тепловой нагрузки газогенератора.

Литература:

1. Шалимов Ю.Н., Койфман О.И., Теруков Е.И., Литвинов Ю.Н., Гусев А.А., Батаронов И.Л., Парфенюк В.И., Лутовац М., Тириченко Ю.С., Шалимов Д.Л., Токарева И.А., Павлов А.С., Трофимец И.Н., Голодяев А.И. // Ж. Альтернативная энергетика и экология. 2013. №5. 2013 С. 10.

ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТЕЙ ГЛУШЕНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ОБОРУДОВАНИЯ НЕФТЕГАЗОВЫХ СКВАЖИН

***Шевченко Р.А.*[1], *Сахненко Н.Д.*[2], *Сачанова Ю.И.*[2]**
[1]Украинский научно исследовательский институт природных газов,
Харьков, Украина, e-mail: rashevchenko@ukr.net
[2]Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Харьков, Украина, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Использование жидкостей глушения на основе неорганических солей связано с необходимостью решения ряда проблем, обусловленных их коррозионной агрессивностью по отношению к оборудованию нефтегазовых скважин [1].

Для установления скорости коррозии образцов-свидетелей размером 30х15х2 мм, изготовленных из стали Р 110, как материала насосно-компрессорных труб, в минерализованных технологических жидкостях использовали гравиметрический метод. В качестве модельных выбраны следующие среды: 26% раствор NaCl, раствор товарного бишофита Восточно-Полтавского месторождения, блокирующие жидкости БРО 1 и БРО 3.

Массовый показатель коррозии стали k_m, г/(см^{2}год) для разных модельных сред (табл.) существенно зависит от компонентного состава и концентрации. Так, из анализа результатов следует вывод о наибольшей агрессивности среды на основе NaCl, что объясняется значительным содержанием хлорид – ионов, которые выполняют роль активатора коррозии через депассивацию анодной реакции. Указанные обстоятельства подтверждаются образованием на поверхности металла пленки продуктов коррозии значительной толщины.

Таблица. Массовый показатель скорости коррозии k_m, г/(см^{2}год) образцов-свидетелей из стали Р 110

модельная среда			
26% NaCl	БРО 1	$MgCl_2$	БРО 3
0,0117	0,0093	0,0025	0,0001

Обращают на себя внимание процессы, которые происходят на поверхности стали в среде блокирующей жидкости БРО 1, которая представляет собой раствор неорганической соли плотностью 1,3 г/см^3. Скорость коррозии в среде БРО 1 весьма значительна, но на поверхности образца под слоем продуктов коррозии находится прочно сцепленная оксидная пленка чёрного цвета. Поэтому существует возможность уменьшения скорости коррозии во времени за счет пассивации металлической поверхности [2].

Наименьшее коррозионное разрушение образца-свидетеля отмечено в среде блокирующей жидкости БРО 3, которая представляет собой композицию растворенных в воде неорганических солей с удельным весом на уровне 1,6 г/см^3. Следует отметить, что при внешнем осмотре образца на его поверхности не обнаружены следы как общей, так и питтинговой коррозии. Такое поведение можно объяснить компонентным и концентрационным составом указанной блокирующей смеси, которые способствуют образованию на металлической поверхности стабильной оксидной пленки, в результате чего и достигается почти полная пассивация поверхности.

Литература:

1. Токунов В.И. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин / В.И.Токунов, А.З.Саушин – М.: Недра, 2004. – 711 с.
2. Сахненко М.Д. Основи теорії корозії та захисту металів / М.Д.Сахненко, М.В.Ведь, Т.П.Ярошок. – Харків : НТУ «ХПІ», 2005. – 240 с.

УСИЛЕНИЕ СПЕКТРОВ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО ОТРАЖЕНИЯ НАНОПОРИСТЫХ ПЛЁНОК АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ДВОЙНОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ И ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Шелковников В.В., Любас Г.А., Коротаев С.В.
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск, Россия, platon007@inbox.ru

Анодированный оксид алюминия (АОА) является предметом интенсивных исследований благодаря своей нанопористой природе. Особенный интерес этот материал представляет в качестве шаблона среды для создания наноструктур. Технологии электрохимического осаждения металлов внутри пор уделяется большое внимание в связи с простотой и высокой эффективностью. Различные металлы Au, Ag, Cu, Ni [1] были электрохимически осаждены в плёнки АОА. Однако последовательному электрохимическому и химическому осаждению металлов уделяется недостаточное внимание. Осаждение благородных металлов через их соли химическим восстановлением после первичного электроосаждения металлов в АОА, таких как Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Sn и других, вполне возможно. Целью исследования являлось выявление влияния последовательного электрохимического осаждения меди и химического осаждения благородных металлов золота и серебра на поверхности анодированного алюминия на спектральные характеристики интерференционного отражения пленок АОА.

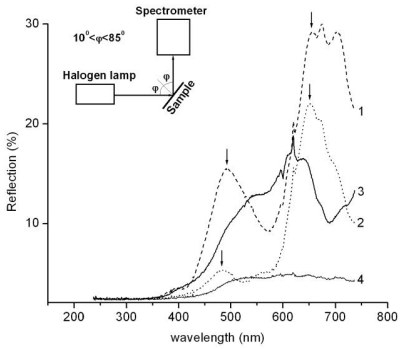


Рис. 1. Схема измерения спектров отражения (верхний левый угол рисунка) и спектры отражения цветной оксидной пленки, содержащей наночастицы золота (1), серебра (2), меди (3) и незаполненной оксидной пленки (4).

Обнаружен эффект усиления селективного цветового окрашивания АОА обусловленный усилением интенсивности и контраста интерференционных пиков в спектрах интерференционного отражения при последовательном электрохимическом и химическом осаждении металлических наночастиц в поры АОА (см. рис.1). Химическое осаждение благородных металлов приводит к повышению интенсивности селективного отражения и увеличению интерференционного контраста в отражённом свете. Измерены оптические спектры отражения при различных углах (10^0-85^0) металлизированной плёнки АОА и рассчитаны эффективный показатель преломления (n≈1.6) и толщина пленки, исходя из условия интерференции света в тонкой плёнке. Методом электронной микроскопии показано, что наночастицы серебра, восстановленные на меди, находятся на поверхности пористого слоя АОА. Предложена схема химических реакций, приводящая к перераспределению наночастиц серебра к поверхности пор. Эффект повышения интерференционного контраста отражённого света объяснен более эффективным разделением двух отражающих поверхностей воздух/Al_2O_3 в структуре плёнки подобной интерферометру Фабри-Перо.

Литература:

1. Alam K.M., Singh A.P., Bodepudi S.C.et al. // Surface science. 2011. V. 605. № 3-4. P. 441.

АНОДНАЯ АКТИВАЦИЯ H_2S В РЕАКЦИИ С 3-(3-ОКСО-1,3-ДИФЕНИЛПРОПИЛ)-ХРОМАН-2,4-ДИОНОМ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Шинкарь Е.В.*, *Уталиев Т.Г.*, *Берберова Н.Т.
Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия,
berberova@astu.org

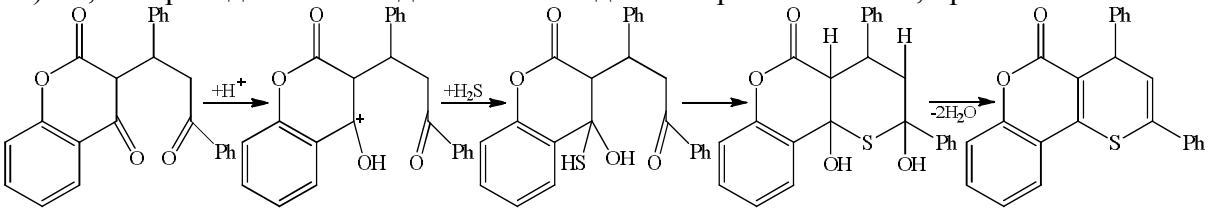
Изучению свойств тиопиранов и конденсированных производных, а также способам получения данных соединений на основе замещенных 1,5-дикетонов посвящен значительный ряд работ, что связано с перспективностью их применения в качестве полупродуктов для синтеза биологически активных веществ, лекарственных препаратов, фотоматериалов и др. Для реакции циклизации 1,5-дикетонов на серу с участием серосодержащих реагентов, в основном, используют сильные кислоты.

Ранее нами [1] были успешно проведены реакции H_2S с арилалифатическими 1,5-дикетонами в электрохимических условиях, протекающие через стадию окисления реагента до нестабильного катион-радикала:

$$H_2S \xrightarrow[-e]{\text{Pt-anode}} H_2S^{+\cdot} \xrightarrow[-H^+]{} HS^{\cdot}$$

В работе предложен новый способ конструирования гетероциклической системы с тиопирановым фрагментом на основе реакции 3-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)хроман-2,4-диона[2] с H_2S, предварительно активируемым на платиновом аноде в органических средах. Реакцию проводили в CH_3CN, CH_2Cl_2 и смеси CH_3CN:CH_2Cl_2 (1:1) при t=25°C. Варьирование природы растворителя необходимо для установления наиболее оптимальных условий электросинтеза продукта S-гетероциклизации субстрата.

В выбранных растворителях, отличающихся полярностью, растворимость 3-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)хроман-2,4-диона различна и наибольшая – в CH_2Cl_2. В CH_3CN на фоне *n*-NBu_4ClO_4 потенциал окисления 3-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)хроман-2,4-диона равен 2,24 В. Замена среды на CH_2Cl_2 затрудняет окисление субстрата и анодный потенциал смещается в положительную область. Электролиз смеси (субстрат+H_2S) проводили в течение 1,5ч в условиях окислительной активации реагента при варьировании потенциала (1,6-1,7 В) в зависимости от природы органического растворителя. Рециклизация 3-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)хроман-2,4-диона с участием H_2S в 2,4-дифенилтиопирано[3,2-c]хромен-5(4*H*)-он, который далее на аноде окисляется до тиопирилиевой соли, протекает по схеме:



В условиях электролиза донором протона выступает катион-радикал H_2S в отсутствии каталитических количеств кислот, традиционно необходимых для образования тиопиранов. Наиболее высокий выход по току серосодержащих гетероциклических соединений достигнут при проведении реакции 3-(3-оксо-1,3-дифенилпропил)хроман-2,4-диона с H_2S в смеси CH_3CN:CH_2Cl_2 (1:1).

Литература:

1. Берберова Н.Т., Летичевская Н.Н., Фоменко А.И., Милаева Е.Р., Шинкарь Е.В., Прокофьев А.И. // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 2. С. 203.

[2] Соединение синтезировано сотрудниками СГУ им. Н.Г. Чернышевского под руководством д.х.н., проф. Федотовой О.В.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ Cu_8GeS_6-Ag_8GeS_6

***Юсибов Ю.А.*[1], *Алвердиев И.Д.ж.*[1], *Аббасова В.А.*[1], *Бабанлы М.Б.*[2]**
[1]Гянджинский государственный университет, Гянджа, Азербайджан
[2]Институт катализа и неорганической химии НАНА, Гянджа, Азербайджан
Babanly_mb@rambler.ru

Применение твердых суперионных проводников в качестве твердых электролитов позволило значительно расширить возможности метода ЭДС – одного из наиболее широко применяемых экспериментальных методов химической термодинамики. Преимущество униполярных твердых электролитов состоит в том, что в них проводимость осуществляется посредством ионов одного элемента, причем строго определенного заряда. Это позволяет предотвратить протекание нежелательных побочных процессов в электрохимической цепи и открывает возможность непосредственного измерения активности соответствующего компонента в многокомпонентном сплаве независимо от того, является этот элемент наименее благородным металлом системы или нет [1].

Ранее нами было показана возможность применения в качестве твердого электролита соединения $Cu_4RbCl_3I_2$ с чистой Cu^+ проводимостью для термодинамического исследования медьсодержащих тройных систем [1-4].

В данной работе приводятся результаты термодинамического исследования системы Cu-Ag-Ge-S по разрезу Cu_8GeS_6-Ag_8GeS_6 измерением ЭДС концентрационных цепей типа

(-) Cu (тв) / $Cu_4RbCl_3I_2$ (тв) / (Cu в сплаве) (тв) (+)

в интервале температур 300-390 K. Правыми электродами служили предварительно синтезированные и отожженные сплавы системы Cu_8GeS_6-Ag_8GeS_6 с незначительным (~0,5 ат%) избытком серы. Методика составления электрохимических цепей и проведения измерений ЭДС подробно описаны в [1,2].

Из результатов измерений ЭДС вычислены парциальные термодинамические функции $(\Delta\overline{G}, \Delta\overline{H}, \Delta\overline{S})$ меди в сплавах. На основании анализа изотерм ЭДС и парциальных молярных функций меди установлено, что при комнатной температуре области гомогенности низкотемпературных модификаций исходных соединений составляют ~7 (Cu_8GeS_6) и 30 мол% (Ag_8GeS_6). В интервале составов 10-60 мол% Ag_8GeS_6 в системе образуется промежуточная фаза переменного состава.

Интегрированием уравнения Гиббса-Дюгема вычислены стандартные интегральные термодинамические функции образования и стандартные энтропии твердых растворов. При расчетах помимо собственных экспериментальных данных использовали соответствующие термодинамические данные для соединений Cu_2GeS_3 и Ag_2GeS_3, заимствованные из [2].

Литература:

1. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. - Баку, ЭЛМ. 2011. 306 с.
2. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Babanly N.B. Electromotive force and measurement in several systems. Ed. S. Kara. Intechweb.Org, 2011. P. 57.
3. Бабанлы М.Б., Гасанова З.Т., Машадиева Л.Ф., Зломанов В.П., Юсибов Ю.А. // Неорган. матер. 2012. Т. 48. №3. С. 276.
4. Бабанлы Н.Б., Салимов З.Э., Ахмедов М.М., Бабанлы М.Б. // Электрохимия. 2012. Т. 48. №1. С. 76.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Бурашникова М.М., Храмкова Т.С., Сапишева А.А., Казаринов И.А. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ ГЕРМЕТИЧНОГО СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА 5

Дикусар А.И. РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ 6

Иванищев А.В., Ушаков А.В., Гридина Н.А., Гамаюнова И.М., Чуриков А.В. РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ 7

Иванищев А.В., Чуриков А.В., Гамаюнова И.М., Акмаев А.С., Ушаков А.В., Гридина Н.А. КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ ФТОРФОСФАТА ВАНАДИЯ-ЛИТИЯ $LiVPO_4F$ 8

Колзунова Л.Г., Щитовская Е.В. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С ВКЛЮЧЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 9

Кривенко А.Г. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАНОФОРМ УГЛЕРОДА 10

Кузьмин С.М., Чуловская С.А, Тесакова М.В., Парфенюк В.И. ПОЛИПОРФИРИНОВЫЕ ПЛЕНКИ: ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА 11

Попова О.В., Сербиновский М.Ю. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛИГНИНОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМОЛИЗА 12

Сергиевский В.В., Рудаков А.М., Ананьева Е.А. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ГИДРАТНЫХ ТЕОРИЙ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ 13

Хоришко Б.А., Давыдов А.Д., Земляков Ю.Д., Шора О.И., Станиславчик К.В., Травин А.Л., Иванова О.В. МАГНЕТИТОВЫЕ АНОДЫ: КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ИННОВАЦИИ 14

Шалимов Ю.Н., Макаров П.Н. НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ 15

Янилкин В.В. МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В ОБЪЕМЕ РАСТВОРА 16

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Абаляева В.В., Ефимов О.Н. КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И УГЛЕРОДНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ 17

Абатуров М.А., Кременецкий А.Е., Сиротинский Ю.В., Цивадзе А.Ю. АКУСТИЧЕСКИЙ НИЗКОЧАСТОТНЫЙ МЕТОД РАЗВЕДКИ НЕФТИ И ГАЗА ОСНОВАННЫЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ ПРИ ЭМИССИИ МИКРОСЕЙСМОВ 18

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Желудкова Е.А. БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ 19

Булюкина В.А., Ушаков А.В., Чуриков А.В., Иванищев А.В., Гамаюнова И.М., Гридина Н.А., Акмаев А.С. ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ НЕКОТОРЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ 20

Буркат Г.К., Александрова Г.С., Сафронова И.В., Долматов В.Ю. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА АНОДИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ НАНОУГЛЕРОРДНЫХ ДОБАВОК 21

Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Гмызин Е.В. ДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ 22

НАНОУГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ХРОМИРОВАНИЯ
Бурков В.М., Котов В.Л., Донцов М.Г., Вишталюк А.А. АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ЛИНИЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВНУТРЕННИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТЕЛ ВРАЩЕНИЯ ИЗ ЛИТЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ 23
Винокуров Е.Г., Скопинцев В.Д. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО И ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ 24
Винокурова И.М., Шалимов Ю.Н. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В ИПУЛЬСНЫХ РЕЖИМАХ 25
Галанин С.И., Висковатый И.С. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФАКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА 925 ПРОБЫ 26
Галанин С.И., Висковатый И.С., Гладий Ю.П. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ДЕКОРАТИВНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА 925 ПРОБЫ 27
До Нгок Минь, Березина Н.М., Базанов М.И. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПИРИДИЛПОРФИРИНОВ С ЖЕЛЕЗОМ(III) 28
Долов М.С., Фишгойт Л.А., Сафонов В.А. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА С ФОСФОРОМ, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕМЕНТНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВОВ 29
Дьяков И.Г., Терешина С., Буров С. НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ СТАЛИ 12Х198Н10Т В УСЛОВИЯХ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ 30
Дьяков И.Г., Комиссарова М.Р., Гладий Ю.П. ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ ЦЕМЕНТАЦИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ-10 31
Епифанов А.В., Епифанов В.Д., Шалимов Ю.Н. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ, ПРОИСХОДЯЩЕЕ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ 32
Жиленко Д.Ю., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. ЗАЩИТНЫЕ Ti-СОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ 33
Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. НАПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗА, ПОВЫШАЮЩИЕ СТЕПЕНЬ ВОДОРОДОПОГЛОЩЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ 34
Звягинцева А.В. ВОДОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НИКЕЛЯ ПРИ НАЛИЧИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ИНДИЯ 35
Золотухина Л.В., Карунас А.В., Гончаренко Т.Е., Юрьев А.И. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОНИЦАЕМЫХ ДИАФРАГМ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ НИКЕЛЯ 36
Иванищев А.В., Чуриков А.В , Диксит А., Гамаюнова И.М., Акмаев А.С., Ушаков А.В., Гридина Н.А., Снеха М.Дж. РАЗРАБОТКА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СИЛИКАТОВ ЛИТИЯ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Li_2MSiO_4 (M = Fe, Mn, Co) 37
Калашнова А.В., Пантюхина М.И., Шерстобитова Е.А. МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ИОНОВ ЛИТИ В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ МЕТАЦИРКОНАТА ЛИТИЯ 38
Князев А.В. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА С ФОСФОРОМ 29
Котов В.Л., Ковкова Н.Ю., Кривцов А.К. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИХ СПЛАВОВ ИЗ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ Sn^{4+} 39

Крицкий В.Г., Стяжкин П.С., Софьин М.В., Николаев Ф.В. РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ОБОРУДОВАНИЯ АЭС, НАХОДЯЩЕГОСЯ В КОНТАКТЕ С ВОДНЫМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ 40
Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ 41
Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. МЕХАНИЗМ АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ 42
Кулова Т.Л., Скундин А.М., Грызлов Д.Ю., Исаков А.В., Зайков Ю.П., Халимуллина Ю.Р., Шашкин А.П. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРЕМНИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА 43
Курбатов А.П., Абдуахытова Д., Лепихин М.С., Галеева А.К. НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ В УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ 44
Кусманов С.А., Тамбовский И.В., Горохов И.С., Наумов А.Р., Белкин П.Н. СОВМЕСТНОЕ НАСЫЩЕНИЕ СТАЛИ БОРОМ И УГЛЕРОДОМ ПРИ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ 45
Кусманова Ю.В., Смирнов А.А., Котылева Е.В., Кусманов С.А., Белкин П.Н. АНОДНАЯ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ СТАЛИ В АММИАЧНО-АЦЕТОНОВОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ 46
Ланина Е.В., Пачуев А.В., Петров А.Н., Шельдешов Н.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИА 47
Лапина А.С., Рунов А.К., Кондриков Н.Б. ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СИСТЕМ, СФОРМИРОВАННЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ 48
Манжос Р.А., Доронин С.В., Кривенко А.Г. СТРОЕНИЕ ДЭС И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ОСАДКАХ СЕРЕБРА НА ЗОЛОТЕ 49
Мардашова Я.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ЧЕРНОГО ЦВЕТА 50
Марьева Е.А., Попова О.В., Тарасенко К.С. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НИТРИДОВ ТИТАНА В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ С ФОНОВОЙ ДОБАВКОЙ $LiClO_4$ И KF 51
Нафикова Н.Г., Калужина С.А., Петрова М.В. ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ПАССИВНОГО ЖЕЛЕЗА ПЕРХЛОРАТ-ИОНАМИ 52
Немов В.А., Ткаченко Т.А. ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НА СТАЦИОНАРНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ 53
Немов В.А., Хоришко Б.А., Иванова О.В., Румянцева К.Е., Мекаева И.В. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ 54
Носков А.В. ОСОБЕННОСТИ МАССОПЕРЕНОСА В УСЛОВИЯХ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ИОНОВ 55
Осипова В.В., Шавкунов С.П. ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ ДЛЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ 56
Панов И.В., Шавкунов С.П. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ТУННЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ 57
Петренко В.И., Ющенко С.П., Сидельникова С.П., Дикусар А.И. ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ЭХРО 58

ЖАРОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ
Плесков Ю.В.; Кротова М.Д., Елкин В.В., Екимов Е.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВОГО ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА-КОМПАКТА ИЗ ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА 59
Разяпова А.Ф., Саяпова В.В., Амирханова Н.А. КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДИСТЫХ И НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛЕЙ С УМЗ СТРУКТУРОЙ 60
Родзик И.Г., Колзунова Л.Г. МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛОЛАКРИЛАМИДА ХИТОЗАНОМ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 61
Саетова Н.С., Расковалов А.А. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЁКОЛ СИСТЕМЫ $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$ 62
Саяпова В.В., Разяпова А.Ф, Амирханова Н.А. КОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛЕЙ 63
Сидельникова С.П., Глоба П.Г., Конопко Л.А., Николаева А.А., Дикусар А.И. ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ МИКРОПРОВОДОВ В СТЕКЛЯННОЙ ИЗОЛЯЦИИ 64
Силкин С.А., Аксенов Е.Н. ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЖАРОПРОЧНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ ИМПУЛЬСАМИ МИКРОСЕКУНДНОГО ДИАПАЗОНА 65
Силкин С.А., Готеляк А.В., Дикусар А.И. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ МИКРОТВЕРДОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ВОЛЬФРАМОМ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ЦИТРАТНЫХ И ГЛЮКОНАТНЫХ РАСТВОРОВ 66
Смирнов А.А., Барашков В.Н., Тарасов П.В., Климов Н.С., Кусманов С.А. ПОВЫШЕНИЕ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА МОДЕРНИЗИРОВАНИЕМ РАБОЧЕЙ КАМЕРЫ УСТАНОВКИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ 67
Стенина Е.В., Свиридова Л.Н. СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АДСОРБАТОВ НА МЕЖФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ 68
Сырова В.И., Фролов Е.И. НАХОЖДЕНИЕ МЕТОДОМ ДТА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $NaF-NaBr-Na_2SO_4$ 69
Тамбовский И.В., Кусманов С.А., Наумов А.Р., Белкин П.Н. БОРИРОВАНИЕ СТАЛИ 45 В УСЛОВИЯХ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ 70
Тюрин А.Г., Бирюков А.И., Тронов А.П. ВЛИЯНИЕ АНИОНОВ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ 71
Ушаков А.В., Гридина Н.А., Чуриков А.В., Гамаюнова И.М., Махов С.В. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО КАТОДНОГО ЛИТИЙ-ИОННОГО МАТЕРИАЛА Li_4NiTeO_6 72
Ушаков А.В., Чуриков А.В., Иванищев А.В., Решетова Н.В., Акмаев А.С. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ЛИТИЯ В СИСТЕМЕ $Li_4Ti_5O_{12}$-$Li_7Ti_5O_{12}$ МЕТОДАМИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ, ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕРЫВИСТОГО ТИТРОВАНИЯ И СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА 73
Фишгойт Л.А., Князев А.В., Глатцель П., Lafuerza S., Сафонова О.В., Сафонов В.А. СОПОСТАВЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АМОРФНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ И АЛЬТЕРНАТИВНЫМИ МЕТОДАМИ 74
Шалимов Д.Л., Макаров П.Н., Шалимов Ю.Н., Шитов В.В. ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭКСТРАКЦИИ ВОДОРОДА С РЕЖИМАМИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ХРОМА 75

Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Алпатова Н.В., Ковалев Н.В., Акимова А.В. ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК И ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ДИССОЦИАЦИЮ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В БИПОЛЯРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ 76

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Козлов Д.Д. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ОЛОВО-НИКЕЛЬ 77

Шинкарь Е.В., Седики Д.Б., Швецова А.В., Абдулаева В.Ф., Берберова Н.Т. УЧАСТИЕ РЕДОКС-МЕДИАТОРА $Br^-/Br^{\cdot}$ В РЕАКЦИЯХ СЕРОВОДОРОДА С ЦИКЛОАЛКАНАМИ C_5-C_7 78

Щитовская Е.В., Колзунова Л.Г. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С ВКЛЮЧЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА 79

Эренбург М.Р., Молодкина Е.Б., Ботрякова И.Г., Руднев А.В., Солла-Гульон Х., Данилов А.И. СИНТЕЗ, ОХАРАКТЕРИЗОВЫВАНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КУБИЧЕСКИХ Pt НАНОЧАСТИЦ 80

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Karakurkchi A.V., Ved M.V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu., Zyubanova S.I. ELECTROPLATING AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF AMORPHOUS Fe-Mo(W) AND Fe-Mo-W COATINGS 81

Абатуров М.А. , Алексенко А.Е., Евсеев А.К. АЛМАЗНЫЕ ОВП ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕД 82

Абатуров М.А., Касаткин В.Э., Тытик Д.Л., Ревина А.А., Бусев С.А., Высоцкий В.В., Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Цетлин В.В. КВАЗИПЕРИОДИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ НАНОЧАСТИЦ АНОДА 83

Аксенова С.В., Владимирова С.В., Куншина Г.Б., Иваненко В.И. ИОННЫЙ ОБМЕН В СИНТЕЗЕ ПОРОШКОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ И ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ 84

Амирханова Н.А., Квятковская А.С., Исламова Р.С., Смирнова Е.А. УДАЛЕНИЕ ТОКСИЧНОГО ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД 85

Артемкина Ю.М., Загоскин Ю.Д., Кузнецов Н.М., Щербаков В.В. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДИМОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ 86

Бабанлы Н.Б., Машадиева Л.Ф., Мансимова Ш.Г., Гасанова З.Т., Юсибов Ю.А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ Ag-As(Sb)-S МЕТОДОМ ЭДС С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ Ag_4RbI_5 87

Барбин Н.М., Вискова Е.Г., Пащенко О.В. ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА ВЫХОД ПО ТОКУ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СВИНЦОВЫХ ОТХОДОВ 88

Березин Д.Б., Ву Тхи Тхао, Гусейнов С.С., Шухто О.В., Березина Н.М., Кумеев Р.С., Петрова Д.В., Семейкин А.С. СИНТЕЗ, УСТОЙЧИВОСТЬ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСОВ *β*-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИЦЕНА 89

Березина Н.М., Майзлиш В.Е., Базанов М.И. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *ТЕТРА*ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ КОБАЛЬТА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТЫ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ 90

Беспалова Ж.И., Паненко И.Н. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНО-КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СИЛИКАТНО-ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ 91

Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Володина Г.Ф., Кроитору Д.М., Дикусар А.И. ВЛИЯНИЕ pH И СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ 92

СВОЙСТВА СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ГЛЮКОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
Винокуров С.Д., Шалимов Ю.Н. АВТОМАТИЗАЦИЯ СИСТЕМ ПИТАНИЯ ВОДОРОДОМ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МОБИЛЬНЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК 93
Винокурова И.М., Шалимов Ю.Н. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ ПОВЫСИТЬ ТОЧНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АНОДНОЙ ОБРАБОТКИ 94
Висурханова Я.А., Иванова Н.М., Соболева Е.А. СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АНИЛИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА, ДОПИРОВАННОГО ХЛОРИДОМ МЕДИ 96
Воробьев А.Ю., Паписова А.И., Полякова Е.А., Паписов И.М., Богданов А.Г. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТА МЕДЬ-ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН 97
Гайдуков Е.Н., Колесников В.А., Колесников А.В. ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА (3+) 98
Гапон Ю.К., Ненастина Т.А., Сахненко Н.Д., Ведь М.В. КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ ТЕРНАРНЫЕ СПЛАВЫ КОБАЛЬТА С ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ 99
Герман В.Н., Егорова Л.М. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА БрБ2 В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА 100
Григорян Н.С., Абрашов А.А., Ваграмян Т.А., Демянюк И.Ю. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЧЕРНЕНИЕ СТАЛИ 101
Григорян Н.С., Абрашов А.А., Назарова А.А., Ваграмян Т.А. ЧЕРНЫЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНОКВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ 102
Груздева Т.И., Жиров А.В. МОДЕЛЬ ПРОВОДИМОСТИ ПАРОГАЗОВОЙ ОБОЛОЧКИ ПРИ АНОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТНОМ НАГРЕВЕ 103
Дегтярь Л.А. ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-КОЛЛОИДОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ 104
Дегтярь Л.А. ОПТИМИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА-КОЛЛОИДА 105
Демьянцева Н.Г., Кузьмин С.М., Балмасов А.В. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ ИМПУЛЬСНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НИКЕЛЯ И МЕДИ 106
Джафаров Я.И., Исмайлова С.А., Гарибов А.А., Бабанлы М.Б. ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ РАВНОВЕСИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФАЗ ВО ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Tl,Sb||S, Se МЕТОДОМ ЭДС 107
Дьяченко Д.И., Кравченко А.А., Фомичев В.Т. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗЕЛЕНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ХОЛИН ХЛОРИДА И МОЧЕВИНЫ 108
Евсеев Е.П., Ненно В.Э., Шалимов Ю.Н. ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ПУЗЫРЬКОВ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ФЛОТАЦИИ 109
Загоскин Ю.Д., Кузнецов Н.М., Артемкина Ю.М., Чумак В.Л., Щербаков В.В. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА И 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ТРИФТОРМЕТАНСУЛЬФОНАТА 110
Звонарёв Д.А., Шалимов Ю.Н., Шитов В.В., Епифанов А.В. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ 111
Звонарёв Д.А., Шалимов Ю.Н., Шитов В.В., Козенко И.П. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭВМ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ОЧИСКИ СТОЧНЫХ ВОД 112
Звягинцева А.В. ВОДОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛА ПРИ НАЛИЧИИ ПРИМЕСНЫХ ЛОВУШЕК 113
Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ С ВОДОРОДОМ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ 114

Земскова Л.А., Войт А.В. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА 115
Иванова О.В., Хоришко Б.А., Кизим Н.Ф., Шора О.И., Ермаков А.И., Хоришко С.А., Кабанова Т.Б. КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ МАГНЕТИТА В КИСЛЫХ СРЕДАХ 116
Имамалиева С.З., Гасанлы Т.М., Садыгов Ф.М., Бабанлы М.Б. ИЗУЧЕНИЕ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Tl_9GdTe_6 МЕТОДОМ ЭДС 117
Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А., Арбуз Г.С., Дербисалин М. РАЗРАБОТКА НОВЫХ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ 118
Клюев А.Л., Давыдов А.Д., Графов Б.М., Добровольский Ю.А., Укше А.Е. ШУМОВОЙ КОНТРОЛЬ ЗА РАЗВИТИЕМ КОРРОЗИОННОГО ПРОЦЕССА 95
Козенко И.П., Шалимов Ю.Н., Шитов В.В., Епифанов А.В., Епифанов В.Д. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В УСТАНОВКАХ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ 119
Козенко И.П., Шалимов Ю.Н., Шитов В.В., Епифанов В.Д. СПЕЦИФИКА ОБЕСПЕЧЕНИЯ СИСТЕМАМИ КОНТРОЛЯ ВОДООЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ 120
Кокумбаева М.И., Мальчик Ф.И., Агафонов Д.В. НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМ КИСЛОРОДНЫМ ПЕРЕНАПРЯЖЕНИЕМ 121
Колесников А.В. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ПАВ 122
Колесников А.В., Гайдуков Е.Н., Колесникова О.Ю. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГИДРОКСИДОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЦИНКА В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ 123
Конакбаева Э.Г., Наурызбаев М.К., Нефедов А.Н. К ВОПРОСУ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ЦИНКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ 124
Конарев А.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ 125
Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., ЧумакВ.Л., Щербаков В.В., Артемкина Ю.М. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ ТРИ-ГЕКСИЛТЕТРАДЕЦИЛФОСФОНИЙ БИС {(ТРИФТОРМЕТИЛ) СУЛЬФОНИЛ} АМИДА В АЦЕТОНИТРИЛЕ И В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ 126
Костров А.И., Кузьминых М.М., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИГЕРМАНИДА ЖЕЛЕЗА В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА 127
Костров А.И., Пантелеева В.В., Шеин А.Б. АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНОСИЛИЦИДА НИКЕЛЯ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ 128
Крицкий В.Г., Софьин М.В., Николаев Ф.В., Николаева Н.Р. ДАТЧИК ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ОБОРУДОВАНИЯ АЭС. ВЫБОР АЛГОРИТМОВ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ПЕРВИЧНОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ 129
Крицкий В.Г., Стяжкин П.С, Николаев Ф.В., Атаманова Н.А. ДАТЧИК ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОДА СРАВНЕНИЯ ИЗ СПЛАВА ЦИРКОНИЯ С НИОБИЕМ. ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ В СИСТЕМЕ КОНТРОЛЯ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ОБОРУДОВАНИЯ АЭС, НАХОДЯЩЕГОСЯ В КОНТАКТЕ С ВОДНЫМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ 130
Кудрякова Н.О., Гришина Е.П. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО $Ti|TiO_2$ЭЛЕКТРОДА МЕТОДОМ ИМПЕДАНСОМЕТРИИ 131
Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Пименова А.М., Афанасьев Д.А. 132

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКНО» СМЕСЕЙ [BMIm][N(Tf)$_2$] - ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ и [BMIm][N(Tf)$_2$] - γ-БУТИРОЛАКТОН
Кузнецова А.С., Исляйкин М.К. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АВАВ-ТИПА С *ТРЕТ*-БУТИЛЬНЫМ ГРУППАМИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РАБОЧИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ 133
Кузьмин В.В., Смолянинова С.А., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. РЕДОКС-МЕДИАТОР BQH$_2$/BQ В РЕАКЦИЯХ ТИОЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ 134
Куншина Г.Б., Иваненко В.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЙ-ИОННОГО ПЕРЕНОСА В ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ $Li_{1+x}Al_xTi(Ge)_{2-x}(PO_4)_3$ 135
Кусманов С.А., Домбаев Д.Д., Смирнов А.А., Джабиева А.С.к., Кусманова Ю.В. ВЛИЯНИЕ ВЫРАБОТКИ ЭЛЕКТРОЛИТА СОСТАВА АММИАК–АЦЕТОН–ХЛОРИД АММОНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДНОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ 136
Кусманов С.А., Комиссарова М.Р., Дьяков И.Г., Кусманова Ю.В., Белкин П.Н. ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПОСЛЕ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ 137
Кусманов С.А., Наумов А.Р., Белкин П.Н. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТАВ ПАРОГАЗОВОЙ ОБОЛОЧКИ 138
Кусманов С.А., Фролов И.С., Свистунов Р.Д., Захарова М.С., Кусманова Ю.В. ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АНОДНОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА, НИТРАТА И ХЛОРИДА АММОНИЯ 139
Кусманов С.А., Шадрин С.Ю., Миронова О.А., Кусманова Ю.В., Смирнов А.А. ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИФФУЗИИ АЗОТА И УГЛЕРОДА В СТАЛЬ ПРИ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ 140
Кусманова Ю.В., Лебедева О.Д., Баданина К.С., Тюрина Е.С., Кусманов С.А. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ ПОСЛЕ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ 141
Лисицын Ю.А., Сухов А.В. АМИНИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ H_2SO_4 и CH_3CN 142
Лисицын Ю.А., Сухов А.В. АМИНИРОВАНИЕ *ПАРА*- И *ОРТО*-ХЛОРАНИЛИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 12-16 М H_2SO_4 143
Макрушин Н.А., Рыбин А.А., Замуруев О.В., Дульнев А.В. СПЕКТРАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ СИНТАНОЛА С ИОНАМИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ В СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ 144
Маргарян К.С., Саркисян А.С., Саргисян С.А. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ С ВКЛЮЧЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА 145
Медведев Г.И., Рыбин А.А., Макрушин Н.А. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ОЛОВО - СУРЬМА ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА 146
Мельникова Е.А., Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е. КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СУЛЬФАТНО-ГЛИЦИНАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА 147
Михайлов В.С., Исмагилова Т.В. ПРИМЕНЕНИЕ БАЗАЛЬНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ 148
Молодкина Е.Б., Данилов А.И., Фелью Х.М. АДСОРБЦИЯ АДАТОМОВ МЕДИ НА Pt(100) И СТУПЕНЧАТЫХ ГРАНЯХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПЛАТИНЫ 149
Мухатова Е.М., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т. ПРИМЕНЕНИЕ МЕДИАТОРОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ СЕРОВОДОРОДА С НЕЗАМЕЩЕННЫМИ 150

ЦИКЛОАЛКАНАМИ C_5-C_7
Нгуен Ван Банг, Помогаев В.М., Винокуров Е.Г. РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ 151
Нгуен Ван Хуи, Помогаев В.М. РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕДНЕНИЯ 152
Некрасова Л.П. ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ ВОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ 153
Нечаев А.В., Динабурская Л.З., Тимина А.А. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДИЭЛЕКТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ 154
Нечаев А.В., Иванов М.Г., Остроухова О.И., Иванов Д.М. ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ АМИНЫ КАК ИНГИБИТОРЫ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МЕДИ 155
Носков А.В., Алексеева О.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ/ФУЛЛЕРЕН 156
Нурманова Р.А., Далбанбай А., Калтаев Н.А., Демеев Б.Б. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АНИОНА И ПАВ НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ В ВОДНО-ИЗОПРОПАНОЛОВЫХ РАСТВОРАХ 157
Овсянникова Е.В., Баулин В.Е., Калашникова И.П., Ширяев А.А., Андреев В.Н. ОКТА-[(БЕНЗО-15-КРАУН-5)-ОКСИ]ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ 158
Овчаренко О.А., Сахненко Н.Д., Ведь М.В. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni – Al_2O_3 159
Остаева Г.Ю., Паписов И.М., Перекрестов А.Е., Александров В.А. ПОЛУЧЕНИЕ МЕДЬ-ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 160
Охлобыстина А.В., Охлобыстин А.О., Летичевская Н.Н., Абдулаева В.Ф., Берберова Н.Т. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ 161
Пакальнис В.В., Белецкий Е.В., Агафонов Д.В. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ NH_4NO_3 И УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛАТОВ $LiNi_{1-x-y}Fe_xAl_yO_2$ ($0 < x, y < 0.09$) 162
Парфенюк В.И., Белкин П.Н. КОРРОЗИЯ ТИТАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ АММОНИЯ И КАЛИЯ 163
Петрова Т.П., Стародубец Е.Е., Шапник А.М. ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТ-ИОНОВ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ 164
Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е., Крутских В.М., Жуликов В.В., Горюнов Г.Е. О ВЗАИМОСВЯЗИ МИКРОТВЁРДОСТИ И СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-ФОСФОР 165
Писаревская Е.Ю., Ефимов О.Н., Эренбург М.Р., Горбунов А.М., Андреев В.Н. ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИ-О-ФЕНИЛЕНДИАМИНА 192
Половинкина М.А., Осипова В.П., Кудрявцев К.В., Берберова Н.Т. АНТИРАДИКАЛЬНАЯ И СОД-ПРОТЕКТОРНАЯ АКТИВНОСТЬ АМИДОВ 2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛТИО)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ 166
Половинкина М.А., Осипова В.П., Мовчан Н.О., Шпаковский Д.Б., Милаева С.Р. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕДОКС-СВОЙСТВ НОВЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(I) НА ОСНОВЕ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-МЕРКАПТОФЕНОЛА 167
Попова С.С., Гусева Е.С., Альвиев Х.Х., Денисов А.В. ЦИКЛИРУЕМЫЙ 168

ПЛЕНОЧНЫЙ LIAL ЭЛЕКТРОД НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ
Рахымбай Г.С., Бейсенова Г.С., Авчукир Х., Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М. 169
ДЕПРЕССОРНОЕ ДЕЙСТВИЕ ВИСМУТА ПРИ РАФИНИРОВАНИИ ЧЕРНОВОГО ИНДИЯ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА
Рыбкина А.А., Маршаков А.И., Максаева Л.Б., Петрунин М.А. НАЧАЛЬНЫЕ 170
СТАДИИ ПАССИВАЦИИ ЖЕЛЕЗА В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ. МЕТОД КВАРЦЕВОГО РЕЗОНАТОРА
Салахова Э.А., Ибрагимова К.Ф., Калантарова П.Э., Кулизаде Л.М., Хейбатова А.Ф. 171
ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ Re-Se-Cu ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА
Сапронова Л.В., Соцкая Н.В., Козадеров О.А., Долгих О.В., Струкова И.С. 172
КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИКЕЛЯ ИЗ ГЛИЦИНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОМОЧЕВИНУ
Саргисян С.А., Геворкян К.В., Хизанцян К.М. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА 173
СТОЧНЫХ ВОД ОТ ХЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
Свашенко Ю.В., Даценко В.В. АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СИСТЕМЫ Cu–Zn 174
Седнева Т.А. РЕКУПЕРАЦИЯ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ ИЗ СЛОЖНЫХ 175
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ
Седнева Т.А., Локшин Э.П. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 176
НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЦИНКА
Силкин С.А., Готеляк А.В., Данильчук В.В., Дикусар А.И ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ 177
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ CO-W ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРИМЫХ АНОДОВ
Сипатов И.С., Сидоров Н.И., Пивень В.А., Габис И.Е. МИКРОСТРУКТУРА И 178
МИКРОТВЕРДОСТЬ ПРОНИЦАЕМОГО ПО ВОДОРОДУ СПЛАВА $V_{53}TI_{26}NI_{21}$
Скачков В.М., Пасечник Л.А., Рубинштейн Г.М., Яценко С.П. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ 179
НОВАЦИИ В ПОЛУЧЕНИИ ГАЛЛИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ
Скачков В.М., Пасечник Л.А., Яценко С.П. ВОДОРОД ИЗ ВОДЫ – 180
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ С АКТИВИРОВАННЫМ АЛЮМИНИЕМ
Смолянинов И.В., Арсеньев М.В., Поддельский А.В., Берберова Н.Т. 181
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОЗАМЕЩЕННЫХ 3,5-ДИ-*ТРЕТ*-БУТИЛПИРОКАТЕХИНОВ
Соболева Е.А., Иванова Н.М., Висурханова Я.А. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ 182
АКТИВНОСТЬ Ni-Cu-БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ В ЭЛЕКТРОГИДРИРОВАНИИ *п*-НИТРОАНИЛИНА
Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ПРИ 183
ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВА $CaCl_2$-CaF_2
Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ НА 184
ПЛАТИНЕ В РАСПЛАВЕ KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3
Тесакова М.В., Шилов А.Н., Парфенюк В.И. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ 185
РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК
Тесакова М.В., Шилов А.Н., Парфенюк В.И. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 186
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНА СО СВОБОДНЫМ РАДИКАЛОМ DPPH
Тихонова Ю.И., Березина Н.М., Семейкин А.С., Глазунов А.В., Базанов М.И. 187
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО *МЕЗО*-ЗАМЕЩЕНИЯ В ПОРФИРИНАХ И ИХ КОМПЛЕКСАХ С Fe(III) НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ
Трунов А.М. АНАЛИЗ РОЛИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР НА 188

ПОВЕРХНОСТИ Pt-ЭЛЕКТРОДОВ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА
Туманова Н.Н., Березина Н.М., Семейкин А.С., Глазунов А.В., Базанов М.И. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 5-(ПИРИД-3-ИЛ)-10,15,20-ТРИФЕНИЛПОРФИНА И ЕГО Co(II)-КОМПЛЕКСОВ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ 189
Тураев Д.Ю. СРАВНЕНИЕ РЕСУРСА РАБОТЫ НЕРАСТВОРИМОГО АНОДА ИЗ Pt-Nb И PbO_2-Ti В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ЦИАНИД-СОДЕРЖАЩИХ ВАНН УЛАВЛИВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА 190
Тураев Д.Ю. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ НЕРАСТВОРИМОГО АНОДА ИЗ Pt-Nb И PbO_2-Ti В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ НЕКОТОРЫХ ВАНН УЛАВЛИВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА 191
Филимонов Д.А., Алексеева С.В., Базанов М.И., Койфан О.И., Ищенко Ю.Ю. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ t-Bu–ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНОВ С 1,2,5-СЕЛЕНАДИАЗОЛ ФРАГМЕНТАМИ 193
Хлюстова А.В., Хомякова Н.С. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ OH-РАДИКАЛОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ ДЕЙСТВИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ 194
Холкин О.С., Курбатов А.П., Галеева А.К. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С МИКРОКАПСУЛАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ 195
Чекунова М.Д., Тюнина Е.Ю. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ $LiAsF_6$ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ – АЦЕТОНИТРИЛ 196
Чоба М.А., Сафонов В.А., Стенина Е.В. ВРЕМЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ОБНОВЛЯЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ С РАСТВОРАМИ ПОВЕРХНОСТНО-НЕАКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ 197
Чуловская А.Л., Кузьмин С.М. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК ИЗ РАСТВОРОВ ДМСО 198
Шалимов Ю.Н., Винокуров С.Д. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА С КРИВОЛИНЕЙНОЙ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ 199
Шалимов Ю.Н., Соколов С.А., Макаров П.Н. ГАЗОРАЗРЯДНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОЧИСТКИ И ДЕОДОРИРОВНИЯ ВОЗДУХА 200
Шалимов Ю.Н, Макаров П.Н., Соколов С.А. ЭЛЕТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ В СИСТЕМАХ УПРАЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫМИ МАШИНАМИ 201
Шевченко Р.А., Сахненко Н.Д., Сачанова Ю.И. ВЛИЯНИЕ ЖИДКОСТЕЙ ГЛУШЕНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ОБОРУДОВАНИЯ НЕФТЕГАЗОВЫХ СКВАЖИН 202
Шелковников В.В., Любас Г.А., Коротаев С.В. УСИЛЕНИЕ СПЕКТРОВ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОГО ОТРАЖЕНИЯ НАНОПОРИСТЫХ ПЛЁНОК АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ДВОЙНОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ И ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ 203
Шинкарь Е.В., Уталиев Т.Г., Берберова Н.Т. АНОДНАЯ АКТИВАЦИЯ H_2S В РЕАКЦИИ С 3-(3-ОКСО-1,3-ДИФЕНИЛПРОПИЛ)-ХРОМАН-2,4-ДИОНОМ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ 204
Юсибов Ю.А., Алвердиев И.Д.ж., Аббасова В.А., Бабанлы М.Б. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ Cu_8GeS_6-Ag_8GeS_6 205

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Karakurkchi A.V. 81
Lafuerza S. 74
Sakhnenko N.D. 81
Ved M.V. 81
Yermolenko I.Yu. 81
Zyubanova S.I. 81

А

Абаляева В.В. 17
Абатуров М.А. 18, 82, 83
Аббасова В.А. 205
Абдуахытова Д. 44
Абдулаева В.Ф. 78, 161
Абрашов А.А. 19, 33, 50, 101, 102
Авчукир Х. 169
Агафонов Д.В. 121, 162
Акимова А.В. 76
Акмаев А.С. 8, 20, 37. 73
Аксенов Е.Н. 65
Аксенова С.В. 84
Алвердиев И.Д.ж. 205
Александров В.А. 160
Александрова Г.С. 21
Алексеева О.В. 156
Алексеева С.В. 193
Алексенко А.Е. 82
Алпатова Н.В. 76
Альвиев Х.Х. 168
Амирханова Н.А. 60, 63, 85
Ананьева Е.А. 13
Андреев В.Н. 158, 192
Арбуз Г.С. 118
Аргимбаева А.М. 169
Арсеньев М.В. 181
Артемкина Ю.М. 86, 110, 126
Атаманова Н.А. 130
Афанасьев Д.А. 132

Б

Бабанлы М.Б. 107, 117, 205
Бабанлы Н.Б. 87
Баданина К.С. 141
Базанов М.И. 28, 90, 187, 189, 193
Балмасов А.В. 77, 106
Барашков В.Н. 67
Барбин Н.М. 88
Баулин В.Е. 158
Бейсенова Г.С. 169
Белецкий Е.В. 162
Белкин П.Н. 45, 46, 70, 137,138, 163
Берберова Н.Т. 78, 134, 150, 161, 166, 181, 204
Березин Д.Б. 89
Березина Н.М. 28, 89, 90, 187, 189
Беспалова Ж.И. 91
Бирюков А.И. 71
Бобанова Ж.И. 92
Богданов А.Г. 97
Ботрякова И.Г. 80
Булюкина В.А. 20
Бурашникова М.М. 5
Буркат Г.К 21, 22
Буркитбаева Б.Д. 169
Бурков В.М. 23
Буров С. 30
Бусев С.А. 83

В

Ваграмян Т.А. 19, 33, 50, 101, 102
Ведь М.В. 99, 159
Винокуров Е.Г. 24, 151
Винокуров С.Д. 93, 199
Винокурова И.М. 25, 94
Вискова Е.Г. 88
Висковатый И.С. 26, 27
Висурханова Я.А. 96, 182
Вишталюк А.А. 23
Владимирова С.В. 84
Войт А.В. 115
Володина Г.Ф. 92
Воробьев А.Ю. 97
Ву Тхи Тхао 89
Высоцкий В.В. 83

Г

Габис И.Е. 178
Гадзаов А.Ф. 83
Гайдуков Е.Н. 98, 123
Галанин С.И. 26, 27
Галеева А.К. 44, 195
Гамаюнова И.М. 7, 8, 20, 37, 72
Гапон Ю.К. 99
Гарибов А.А. 107
Гасанлы Т.М. 117
Гасанова З.Т. 87
Геворкян К.В. 173
Герман В.Н. 100
Гладий Ю.П. 27, 31
Глазунов А.В. 187, 189
Глатцель П. 74

Глоба П.Г. 64
Гмызин Е.В. 22
Гончаренко Т.Е. 36
Горбунов А.М. 192
Горохов И.С. 45
Горюнов Г.Е. 165
Готеляк А.В. 66, 177
Графов Б.М. 95
Григорян Н.С. 19, 33, 50, 101, 102
Гридина Н.А. 7, 8, 20, 37, 72
Гридчин С.Н. 77
Гришина Е.П. 131, 132
Груздева Т.И. 103
Грызлов Д.Ю. 43
Гусева Е.С. 168
Гусейнов С.С. 89

Д

Давыдов А.Д. 14, 95
Далбанбай А. 157
Данилов А.И. 80, 149
Данильчук В.В. 177
Даценко В.В. 174
Дегтярь Л.А. 104, 105
Демеев Б.Б. 157
Демьянцева Н.Г. 106
Демянюк И.Ю. 101
Денисов А.В. 168
Дербисалин М. 118
Джабиева А.С.к., 136
Джафаров Я.И. 107
Диксит А. 37
Дикусар А.И. 6, 58, 64, 66, 92, 177
Динабурская Л.З. 154
До Нгок Минь 28
Добровольский Ю.А. 95
Долгих О.В. 172
Долматов В.Ю. 21, 22
Долов М.С. 29
Домбаев Д.Д. 136
Донцов М.Г. 23
Доронин С.В. 49
Дульнев А.В. 144
Дьяков И.Г. 30, 31, 137
Дьяченко Д.И. 108

Е

Евсеев А.К. 82
Евсеев Е.П. 109
Егорова Л.М. 100
Екимов Е.А. 59
Елкин В.В. 59
Епифанов А.В. 32, 111, 119
Епифанов В.Д. 32, 119, 120
Ермаков А.И. 116
Ефимов О.Н. 17, 192

Ж

Желудкова Е.А. 19
Жиленко Д.Ю. 33
Жиров А.В. 103
Жуликов В.В. 165

З

Заболоцкий В.И. 76
Загоскин Ю.Д. 86, 110
Зайков Ю.П. 43
Зайков Ю. П. 183, 184
Замуруев О.В. 144
Захарова М.С. 139
Звонарёв Д.А. 111, 112
Звягинцева А.В. 34, 35, 113, 114
Земляков Ю.Д. 14
Земскова Л.А. 115
Золотухина Л.В. 36

И

Ибрагимова К.Ф. 171
Иваненко В.И. 84, 135
Иванищев А.В. 7, 8, 20, 37, 73
Иванов Д.М. 155
Иванов М.Г. 155
Иванова Н.М. 96, 182
Иванова О.В. 14, 54, 116
Имамалиева С.З. 117
Исаков А.В. 43
Исламова Р.С. 85
Исляйкин М.К. 133
Исмагилова Т.В. 148
Исмайлова С.А. 107
Ищенко Ю.Ю. 193

К

Кабанова Т.Б. 116
Казаринов И.А. 5
Калантарова П.Э. 171
Калашникова И.П. 158
Калашнова А.В. 38
Калтаев Н.А. 157
Калужина С.А. 52
Камысбаев Д.Х. 118
Карунас А.В. 36
Касаткин В.Э. 83
Квятковская А.С. 85
Кизим Н.Ф. 116
Климов Н.С. 67

Клюев А.Л. 95
Князев А.В. 29, 74
Ковалев Н.В. 76
Ковкова Н.Ю. 39
Козадеров О.А. 172
Козенко И.П. 112, 119, 120
Козлов Д.Д. 77
Койфан О.И. 193
Кокумбаева М.И. 121
Колесников А.В. 98, 123
Колесников А.В. 122
Колесников В.А. 98
Колесникова О.Ю. 123
Колзунова Л.Г. 9, 61, 79
Комиссарова М.Р. 31, 137
Конакбаева Э.Г. 124
Конарев А.А. 125
Кондриков Н.Б. 48
Конопко Л.А. 64
Коротаев С.В. 203
Короткова Е.Н. 126
Костров А.И. 127, 128
Котов В.Л. 23, 39
Котылева Е.В. 46
Кравченко А.А. 108
Кременецкий А.Е. 18
Кривенко А.Г. 10, 49
Кривцов А.К. 39
Крицкий В.Г. 40, 129, 130
Кроитору Д.М. 92
Кротова М.Д. 59
Крутских В.М. 165
Кудрявцев К.В. 166
Кудрякова Н.О. 131, 132
Кузнецов Н.М. 86, 110
Кузнецова А.С. 133
Кузьмин В.В. 134
Кузьмин В.И. 83
Кузьмин С.М. 11, 41, 42, 106, 198
Кузьминых М.М. 127
Кулизаде Л.М. 171
Кулова Т.Л. 43
Кумеев Р.С. 89
Куншина Г.Б. 84, 135
Курбатов А.П. 44, 195
Кусманов С.А. 45, 46, 67, 70, 136, 137, 138, 139, 140, 141
Кусманова Ю.В. 46, 136, 137, 139, 140, 141

Л

Ланина Е.В. 47
Лапина А.С. 48
Лебедев К.А. 76
Лебедева О.Д. 141
Лепихин М.С. 44
Летичевская Н.Н. 161
Лисицын Ю.А. 142, 143
Локшин Э.П. 176
Любас Г.А. 203

М

Майзлиш В.Е. 90
Макаров П.Н. 15, 75, 200, 201
Макрушин Н.А. 144, 146
Максаева Л.Б. 170
Мальчик Ф.И. 121
Манжос Р.А. 49
Мансимова Ш.Г. 87
Маргарян К.С. 145
Мардашова Я.А. 50
Маршаков А.И. 170
Марьева Е.А. 51
Махов С.В. 72
Машадиева Л.Ф. 87
Медведев Г.И. 146
Мекаева И.В. 54
Мельникова Е.А. 147
Милаева С.Р. 167
Миронова О.А. 140
Михайлов В.С. 148
Мовчан Н.О. 167
Молодкина Е.Б. 80, 149
Мухатова Е.М. 150

Н

Назарова А.А. 102
Наумов А.Р. 45, 70, 138
Наурызбаев М.К. 124
Нафикова Н.Г. 52
Нгуен Ван Банг 151
Нгуен Ван Хуи 152
Некрасова Л.П. 153
Немов В.А. 53, 54
Ненастина Т.А. 99
Ненно В.Э. 109
Нефедов А.Н. 124
Нечаев А.В. 154, 155
Николаев Ф.В. 40, 129, 130
Николаева А.А. 64
Николаева Н.Р. 129
Носков А.В. 55, 156

Нурманова Р.А. 157

О

Овсянникова Е.В. 158
Овчаренко О.А. 159
Осипова В.В. 56
Осипова В.П. 166, 167
Остаева Г.Ю. 160
Остроухова О.И. 155
Охлобыстин А.О. 161
Охлобыстина А.В. 161

П

Пакальнис В.В. 162
Паненко И.Н. 91
Панов И.В. 57
Пантелеева В.В. 127, 128
Пантюхина М.И. 38
Паписов И.М. 97, 160
Паписова А.И. 97
Парфенюк В.И. 11, 41, 42, 163, 185, 186
Пасечник Л.А. 179, 180
Пачуев А.В. 47
Пащенко О.В. 88
Перекрестов А.Е. 160
Петренко В.И. 58, 92
Петров А.Н. 47
Петрова Д.В. 89
Петрова М.В. 52
Петрова Т.П. 164
Петрунин М.А. 170
Петрушова О.Ю. 147, 165
Пивень В.А. 178
Пименова А.М. 132
Писаревская Е.Ю. 192
Плесков Ю.В. 59
Плешкова Н.В. 126
Поддельский А.В. 181
Половинкина М.А. 166, 167
Полякова Е.А. 97
Помогаев В.М. 151, 152
Попова О.В. 12, 51
Попова С.С. 168

Р

Разяпова А.Ф. 60, 63
Расковалов А.А. 62
Рахымбай Г.С. 169
Ревина А.А. 83
Решетова Н.В. 73
Родзик И.Г. 61
Рубинштейн Г.М. 179
Рудаков А.М. 13
Руднев А.В. 80
Румянцева К.Е. 54
Рунов А.К. 48
Рыбин А.А. 144, 146
Рыбкина А.А. 170

С

Садыгов Ф.М. 117
Саетова Н.С. 62
Салахова Э.А. 171
Сапишева А.А. 5
Сапронова Л.В. 172
Саргисян С.А. 145, 173
Саркисян А.С. 145
Сафонов В.А. 29, 74, 197
Сафонова О.В. 74
Сафронова И.В. 21
Сахненко Н.Д. 99, 159, 202
Сачанова Ю.И. 202
Саяпова В.В. 60, 63
Свашенко Ю.В. 174
Свиридова Л.Н. 68
Свистунов Р.Д. 139
Седдон К.Р. 126
Седики Д.Б. 78
Седнева Т.А. 175, 176
Семейкин А.С. 89, 187, 189
Сербиновский М.Ю. 12
Сергиевский В.В. 13
Серикбаев Б.А. 118
Сидельникова С.П. 58, 64
Сидоров Н.И. 178
Силкин С.А. 65, 66, 177
Сипатов И.С. 178
Сиротинский Ю.В. 18
Скачков В.М. 179, 180
Скопинцев В.Д. 24
Скундин А.М. 43
Смирнов А.А. 46, 67, 136, 140
Смирнова Е.А. 85
Смолянинов И.В. 134, 181
Смолянинова С.А. 134
Снеха М.Дж. 37
Соболева Е.А. 96, 182
Соколов С.А. 200, 201
Солла-Гульон Х. 80
Софьин М.В. 40, 129
Соцкая Н.В. 172
Станиславчик К.В. 14
Стародубец Е.Е. 164
Стенина Е.В. 68, 197

Струкова И.С. 172
Стяжкин П.С. 40, 130
Суздальцев А.В. 183, 184
Сухов А.В. 142, 143
Сырова В.И. 69

Т

Тамбовский И.В. 45, 70
Тарасенко К.С. 51
Тарасов П.В. 67
Терешина С. 30
Тесакова М.В. 11, 185, 186
Тимина А.А. 154
Тихонова Ю.И. 187
Ткаченко Т.А. 53
Травин А.Л. 14
Тронов А.П. 71
Трунов А.М. 188
Туманова Н.Н. 189
Тураев Д.Ю. 190, 191
Тытик Д.Л. 83
Тюнина Е.Ю. 196
Тюрин А.Г. 71
Тюрина Е.С. 141

У, Ф

Укше А.Е. 95
Уталиев Т.Г. 204
Ушаков А.В. 7, 8, 20, 37, 72, 73
Фелью Х.М. 149
Филимонов Д.А. 193
Фишгойт Л.А. 29, 74
Фомичев В.Т. 108
Фролов Е.И. 69
Фролов И.С. 139

Х

Халимуллина Ю.Р. 43
Хейбатова А.Ф. 171
Хизанцян К.М. 173
Хлюстова А.В. 194
Холкин О.С. 195
Хомякова Н.С. 194
Хоришко Б.А. 14, 54, 116
Хоришко С.А. 116
Храмкова Т.С. 5
Храмов А.П. 183, 184

Ц, Ч

Цетлин В.В. 83
Цивадзе А.Ю. 18
Цупак Т.Е. 147, 165
Чекунова М.Д. 196
Чоба М.А. 197
Чуловская А.Л. 198
Чуловская С.А. 11, 41, 42
Чумак В.Л. 110, 126
Чуриков А.В. 7, 8, 20, 37, 72, 73

Ш

Шавкунов С.П. 56, 57
Шадрин С.Ю. 140
Шалимов Д.Л. 75
Шалимов Ю.Н. 15, 25, 32, 34, 75, 93, 94, 109, 111, 112, 114, 119, 199, 120, 200, 201
Шапник А.М. 164
Шашкин А.П. 43
Швецова А.В. 78
Шевченко Р.А. 202
Шеин А.Б. 127, 128
Шелковников В.В. 203
Шельдешов Н.В. 47, 76
Шерстобитова Е.А. 38
Шеханов Р.Ф. 77
Шилов А.Н. 185, 186
Шинкарь Е.В. 78, 150, 204
Ширяев А.А. 158
Шитов В.В. 75, 111, 112, 119, 120
Шора О.И. 14, 116
Шпаковский Д.Б. 167
Шухто О.В. 89

Щ, Э, Ю, Я

Щербаков В.В. 86, 110, 126
Щитовская Е.В. 9, 79
Эренбург М.Р. 80, 192
Юрьев А.И. 36
Юсибов Ю.А. 87, 205
Ющенко С.П. 58
Янилкин В.В. 16
Яценко С.П. 179, 180