

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ ИМ. Г.А. КРЕСТОВА РАН
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КОСТРОМСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н. А. НЕКРАСОВА
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**

«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ»

**VIII Всероссийская (с международным участием)
научная конференция**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

19 - 23 сентября 2016 г.

ПЛЕС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ

«Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», VIII Всероссийская (с международным участием) научная конференция, г. Плес, Ивановская обл., 19-23 сентября 2016 г. Тезисы докладов. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2016. - 182 с. **ISBN 978-5-9616-0519-8**

Редактор: Парфенюк В.И.

Компьютерная верстка: Тесакова М.В., Чуловская С.А.

Тезисы докладов публикуются в авторской редакции.



Спонсоры конференции:

фирма Bio-Logic SAS (Франция)

ЧП "ИлПа Тех" 220089 РБ, г. Минск, ул. Уманская, 54
тел. +375 17 328 18 02



ОАО «Электонд»

427968, Удмуртская Республика, г. Сарапул, ул.

Калинина, д.3,

тел./факс (34147) 4-27-53, 4-32-48

e-mail: elecond@elcudm.ru

Сайт: www.elecond.ru

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

Председатель:

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

Заместители председателя:

проф. Балмасов А.В. (ИГХТУ, Иваново)

проф. Белкин П.Н. (КГУ, Кострома)

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)

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. Кришталек Л. И. (ИФХЭ РАН, Москва)

акад. РАН Лунин В. В. (МГУ, Москва)

проф. Лутовац М. (Белград, Сербия)

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

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА МАГНЕТИТЕ

*Иванова О.В.¹, Хоришко Б.А.¹, Давыдов А.Д.², Станиславчик К.В.³,
Кизим Н.Ф.¹, Еремин К.А.¹*

¹Новомосковский Институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия, e-mail: bhorishko@rambler.ru

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

³ОАО «Нефтегазавтоматика», Москва, Россия

Оксид железа, магнетит (Fe_3O_4) является перспективным электродным материалом для электрохимического синтеза и систем катодной защиты от коррозии. В электрохимических технологиях (ЭХТ) он применяется с начала прошлого столетия. Однако различия в толковании механизмов процессов на поляризуемом магнетите не позволяют объяснить некоторые наблюдаемые экспериментальные данные. Это сдерживает эволюцию технологии материала и его применение в ЭХТ. Поэтому исследование механизмов электродных процессов на магнетите является достаточно важной проблемой.

Представляемая работа является попыткой приблизиться к решению указанной проблемы. При изучении процессов на магнетите применялись методы: термодинамический, рентгенофазовый, гравиметрический, квантовохимический, вольтамперометрический, температурно-кинетический, ФЭП. Эксперименты проводили в 0,5 М растворах H_2SO_4 , при $T=278\div 363$ К и $P \cong 101325$ Па. Исследовали плавленный магнетит с контролируемой кислородной нестехиометрией.

Установлено, что при контакте Fe_3O_4 с водными средами имеет место квазиравновесный обмен фаз по кислороду и коррозия катионной подрешётки. Поверхностный слой оксида обогащается кислородом и катионными вакансиями. Его граница со стороны раствора идентифицируется как маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Этот слой имеет объёмный заряд и является частью двойного электрического слоя (ДЭС). Процессы, формирующие эту часть ДЭС, определяют стационарный электродный потенциал магнетита.

Показано, что при анодной поляризации скорости переходов ионов железа в раствор и кислорода молекул воды в оксид возрастают и достигают предельных значений при потенциалах 0,8-1,4 В. Оба процесса контролируются транспортными стадиями. Выделение кислорода на магнетите происходит с высоким перенапряжением (~200 мВ). При этом имеет место окисление кислорода оксида и водной фазы с контролирующими кинетическими стадиями. Вблизи $E = 1,8$ В поверхность электрода становится вырожденной и электронная проводимость её возрастает. Смена механизма электродного процесса при $E > 1,9$ В связана с изменением контролирующего процесса и обусловлена преимущественным окислением молекул воды.

При катодной поляризации слой объёмного заряда твердофазной части ДЭС электрода расформировывается. Процесс является обратимым и протекает в смешанном режиме. В нём участвуют протоны водной фазы. Они образуют анионные и катионные дефекты в окисленном слое и понижают его термодинамическую устойчивость. Рост поляризации и понижение дефектности оксида определяют появление экстремума на катодной (анодной) поляризационной кривой при потенциале плоских зон ($E_{\text{пз}} = 0,3$ В). При $E < E_{\text{пз}}$ поверхность магнетита заполняется адсорбированными атомами водорода. Образование газообразного водорода протекает с кинетическим контролем при $E < -0,25$ В. Процесс сопровождается восстановлением и растворением оксида. В интервале потенциалов $-0,25 - +1,4$ В магнетит проявляет свойства совершенно поляризуемого электрода.

ПРОБЛЕМЫ ОРГАНИЗАЦИИ И РАЗВИТИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ БАЗ ПО СОЗДАНИЮ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Колодяжный С.А.¹, Парфенюк В.И.^{2,3}, Лутовац М.⁴, Шалимов Ю.Н.¹, Руссу А.В.¹

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
sakolod@vgasu.vrn.ru

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия, vip@isc-ras.ru

³Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия

⁴Белградский союзный университет, Белград, Сербия, lutovac@mail.ru,
shalimov_yn@mail.ru

Как отмечается многими экспертами в науке, состояние экспериментальной базы и диапазон научного поиска большинства ВУЗов не отвечает запросам современного производства в сфере технологий с высокой конкурентностью. Предлагаются различные пути выхода из сложившейся ситуации. Со своей стороны мы также попытаемся найти оптимальное решение этой проблемы.

Следует отметить, что система подготовки научных кадров России коренным образом отличается как по оснащению научным оборудованием, так и по методологии обучения от соответствующих систем Европы, Северной Америки и Азии. Но ведь смогли мы в кратчайшие сроки в послевоенные годы выполнить такие сверхсложные проекты, как запуск спутников и человека в космос, строительство атомных станций, создание ядерного щита. Этому способствовало то обстоятельство, что сразу же после войны на нужды подготовки инженерных кадров выделялись значительные средства, в том числе денежные, которые по своей величине в расчете на одного специалиста в несколько раз превосходили аналогичный показатель на Западе. Однако не это обстоятельство стало локомотивом прорывного развития отечественных технологий. Потому что решение сложной технической задачи зависит в первую очередь не от количества вложенных денег, а от творческих усилий, постоянной концентрации инженеров и ученых на процессе научного поиска. Именно поэтому и нам представляется, что успех в науке того или иного университета зависит главным образом от степени увлеченности наукой на кафедре, факультете, в ректорате.

В нынешних реалиях жесточайшей конкурентной борьбы за рынки сбыта, за ресурсы появление перспективных технологий требует от специалистов более фундаментальной подготовки, чем это предусмотрено современными программами. Поскольку число одновременно решаемых технических задач неуклонно растет, тенденция к этому росту сохраняется и, скорее всего, сохранится на ближайшие несколько поколений, а время на решение постоянно сокращается. Кроме того, как показывает практика вытеснения одних технологий другими, процесс старения технологий тоже значительно ускорился и приобрел турбулентный характер, когда маленькая высокотехнологичная компания, используя прорывную инновацию, может резко вытеснить лидеров с рынка.

Прежняя система подготовки научно-технических кадров практически исчерпала себя в реалиях высоких требований к компетенциям научно-технических специалистов дня сегодняшнего. Решение крупных многоаспектных, сверхсложных технологических и научно-технических проблем требует более высокой по качеству квалификации и как следствие иных подходов в образовательном процессе. Вовлечение студентов в исследовательскую и проектную деятельность должно происходить уже на младших курсах. Как можно раньше для них должны проводиться занятия по спецпрограмме, содержащей элементы как уже завершенных и успешно реализованных на производстве проектов, так и основы методологии научного поиска технических решений и историю инженерной мысли в России и за рубежом, а также обзор критических технологий ведущих промышленных предприятий. Данный курс (спецпрограмма) предусматривает участие студента в работах над текущими проектами уровня 1 лаборатории инновационного проектирования и наукоемких технологий, а также своевременное выполнение текущих заданий с последующим докладом на семинаре лаборатории, а затем и на научной конференции. При успешном выполнении практикума студент закрепляется за конкретной проектной группой и выполняет определенную часть работ, порученную ему, согласно

утвержденному плану исследований по уровню 2 и 3. Таким образом, должен быть сформирован творческий научно-исследовательский коллектив, состоящий из нескольких проектных групп, которые при необходимости могут объединиться для решения сообща сложной комплексной проблемы. В современных условиях время на выполнение инновационных проектов жестко ограничено периодом не более полугода, максимум год. Поэтому создание большого научно-исследовательского коллектива, реализующего завершенные проекты, является одной из ключевых задач по модернизации системы высшего технического образования.

Второй ключевой задачей является создание и постоянное пополнение базы данных по отдельным проблемам промышленных предприятий. Требования ко всем задачам следует разделить на три основные группы по степени сложности: а) оптимальное конструкторское и технологическое решение – 1 уровень; б) реинжиниринг, поиск технических решений и проведения экспериментальных работ – 2 уровень; в) фундаментальные исследования и глубокая теоретическая проработка – 3 уровень.

Третьей ключевой задачей является поиск и экспертная проработка технологий, которые пока неизвестны, но будут востребованы в ближайшее время. Решение этой задачи предусматривает реинвентинг технических решений конкурентов, техническое прогнозирование процессов развития и совершенствования технологий в заданной отрасли. А также предусматривает постоянный мониторинг наиболее развитых наукоемких технологий.

В связи с тем, что резко возросло число технологий на стыке наук, и количество ВУЗ'ов за последнее 25 лет тоже резко увеличилось, а связи между ними ослабли, стало целесообразным кооперировать группы ученых разных ВУЗ'ов для совместной разработки инновационных проектов. Предпочтительнее всего это делать на основе опорного ВУЗ'а, где можно сосредоточить основную экспериментальную базу для проектирования новых образцов оборудования, изделий и технологий, проводить их испытания и итоговую верификацию инновационных проектов. Так, например, в 1967г. в лаборатории акустики ВПИ (Воронежский политехнический институт) был разработан прибор для диагностики работы митрального клапана сердца на основе доплеровского эффекта, в котором были задействованы ученые Мединститута и ВПИ. Данный прибор был успешно внедрен в практике медицинских исследований кардиохирургом профессором Сафоновым Ю.Д.

Наиболее выдающиеся зарубежные компании, для которых постоянная реализация инновационных проектов – это необходимое условие для выживания в конкурентной борьбе, например, такие как Apple, General Electric, Gillette, Honda, Intel, Mitsubishi, Proctor & Gamble, Samsung, Siemens, Херох и многие другие используют на постоянной основе проектные команды, состоящие из специалистов различного профиля. Руководство данных компаний справедливо полагает этот опыт ключевым условием для своего развития. Этот опыт также усиленно стараются перенимать госкомпании, внедряя повсеместно учет эффективности инноваций в программах инновационного развития (ПИР): АЛРОСА, «Аэрофлот», РЖД, «Роснефтегаз», «Газпром», «Роснефть», «Ростех» [1].

Нынешний облик ведущего технического ВУЗ'а предусматривает наличие инновационного портфеля, содержащего программы развития и отдельные прорывные проекты. Неповоротливость в вопросе получения и внедрения результатов научных исследований в конкретные технологии и изделия ведет к резкому снижению качества компетенций выпускников, как будущих инноваторов. Создание и использование лабораторий, осуществляющих разработку наукоемких технологий, позволяет существенно продвинуться вперед в решении этой проблемы и формирует предпосылки для университетского образования принципиально нового качества, а также послужит положительным примером для стимулирования интереса к этой проблеме со стороны других ВУЗ'ов, а в конечном итоге у предприятий региона и страны.

"НАУЧНЫЕ МИФЫ – ДВИГАТЕЛЬ ПРОГРЕССА ?"

Кривенко А.Г.

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

С мифов началась литература и история. У каждой общности людей имеются свои мифы, свои легенды. Именно с их разрушения обычно начинается разрушение государств и обществ, и часто на это тратится гораздо более усилий и времени, чем на собственно реальные действия. Вот тут, как правило, и видно, какими могучими скрепами были эти мифические сказания и предания, а потому вслед создаются мифы новые, часто гораздо более фантастичные, чем предыдущие. Миф – «сказка, да в ней намек», в мифах квинтэссенция представлений предыдущих поколений, которые знали меньше нашего, но отнюдь не были глупее. В естественных науках свои мифы, и роль их достаточно велика. Они ведь тоже, как и исторические, основаны на неких реальных фактах, трактуемых, однако, однобоко, необъективно и порой конъюктурно.

В области электрохимии широко бытует миф о замечательных свойствах наноформ углерода. По сей день в преамбуле чуть ли не каждой из более чем 3000 ежегодных публикаций по электрохимии этих материалов содержится декларация об уникальных свойствах исследуемых объектов и – обязательно – о широчайшем спектре их возможного применения. Как положено, имеются и претенденты на роль Кассандры, отмечающие всё и вся, при этом отнюдь не являющиеся изгоями, а наоборот, отличающиеся очень высокой публикационной активностью благодаря поочерёдной критике трактовки результатов каждого из многочисленных направлений исследований. Однако караван идёт – число статей всё растёт, практического применения всё нет и нет, и возникает вопрос, вынесенный в заголовок данного доклада. Создалась странная ситуация, с одной стороны, уникальность многих свойств индивидуальных углеродных нанотрубок и листов графена неоспорима, и это и есть самая настоящая реальность. С другой – именно с индивидуальными наноформами углерода работает абсолютное меньшинство исследователей числом не более 10 – 20. Объективной причиной этого является склонность к агломерации этих образований за счёт сил Ван-дер-Ваальса, что порождает не решенную до сих пор проблему поиска простого и технологичного способа их диспергирования и индивидуализации при сохранении исходных свойств. По мнению автора, именно нерешенность этой проблемы, глубоко связанной с природой микромира, создаёт поле для самообмана. Очень многие исследователи вольно или невольно проецируют свойства индивидуальных наноформ на свойства их агломератов, таких как пучки нанотрубок или стопки графеновых листов. Однако объективный анализ показывает, электрохимические характеристики последних существенно не превосходят хорошо известные, но не такие «раскрученные материалы», как мелкодисперсный углерод (он же – сажа) или какой либо из видов графита, либо активированного угля.

Характерно, что во всех случаях возникновения научных мифов находились видные учёные, которые брали на себя роль вещателей, предсказателей невиданных результатов и успехов. Далее, как правило, начинался научный и параллельный ему квазинаучный бум. Так было с «дерягинской» водой, ролью фреонов в разрушении озонового слоя, «холодным термоядерным синтезом». Впрочем, отметим, что после всех «разборок», следующих валом за подобными сенсациями, остается все же полезный «сухой остаток» более полного понимания явлений. Как говорится, нет худа без добра. Будоражить научную мысль надо, а потому, при всей настороженности к таким шумным научным событиям на вопрос в заглавии доклада объективность требует ответить так: "Частично да!".

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ С КОБАЛЬТОМ, ЖЕЛЕЗОМ И ЦИНКОМ ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

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

Вследствие высокой катодной поляризации и незначительного перенапряжения водорода процессы электролитического осаждения никеля и других металлов подгруппы железа весьма чувствительны даже к небольшим изменениям кислотности. Чтобы предупредить резкие колебания концентрации ионов водорода, в соответствующие электролиты обычно вводят соединения, образующие буферные системы (ацетат натрия, борную кислоту и т.п.). Низкая растворимость гидроксидов металлов подгруппы железа существенно ограничивает область допустимых значений pH электроосаждения и вынуждает использовать кислые электролиты, обладающие низкой рассеивающей способностью и выходом по току. Перспективным способом увеличения рабочего интервала pH может служить введение в электролит оксалата аммония, способного образовывать с ионами d-металлов устойчивые оксалатные и аммиачные комплексы, препятствующие выпадению соответствующих гидроксидов. Немаловажными достоинствами этого соединения являются также дешевизна и возможность разложения оксалатных комплексов в сточных водах.

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения никеля, кобальта, железа и цинка, и разработан ряд комплексных электролитов на основе оксалата аммония для получения двойных сплавов Ni–Co, Ni–Fe и Ni–Zn.

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

При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения сплавов никель–кобальт, никель–железо и никель–цинк начальная концентрация $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ варьировалась от 0 до 54 г/л, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 50 г/л, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 6 г/л, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 5 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 200 г/л, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 10 г/л, B(OH)_3 – от 0 до 30 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – от 0 до 50 г/л, ZnCl_2 – от 0 до 60 г/л, NH_4Cl – от 0 до 200 г/л, KCl – от 0 до 10 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 60°C. Результаты выполненных исследований показывают, что введение в электролиты оксалата аммония обеспечивает получение равномерных мелкокристаллических покрытий сплавами Ni–Co, Ni–Fe, Ni–Zn, имеющих хорошее сцепление с основой и характеризующихся высокой микротвёрдостью и коррозионной стойкостью.

Работа выполнена в рамках НИИ ТуК ИГХТУ в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

NEW NON-DIAZONIUM PARADIGMS OF SURFACE FUNCTIONALIZATION VIA ELECTROCHEMICAL COVALENT GRAFTING

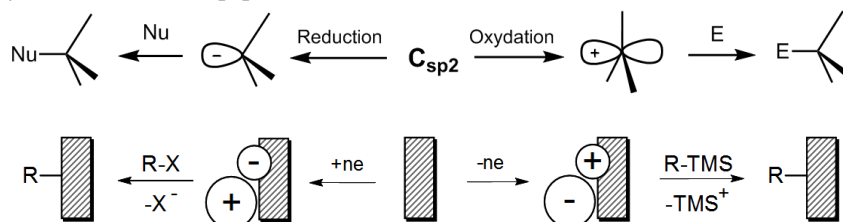
Jouikov V.V.

UMR 6226 Molecular Chemistry and Photonics, University Rennes 1, 35042 Rennes, France

E-mail: vjouikov@univ-rennes1.fr

Technological carbons and carbon nano-forms (GC, HOPG, CNT, graphene) are often seen as almost devoid of own reactivity and their electroreduction usually concerns the remnant carboxy, carbonyl and epoxy groups [1]. A recent review even stated, "graphite exhibits no inherent electrochemistry" [2]. Yet the C_{sp2} network common to all these materials makes it surprising that low-side aromatics are both reducible and oxidizable, while these carbonaceous materials - their higher congeners - are not. In this paradoxical situation, we have recently shown that cathodic charge of graphite, first reported in 70's [3], transforms this material into a powerful *poly-nucleophilic* reagent [4]. These extremely reactive carbon interfaces were derivatized with a palette of electrophilic reagents (COOH, OOR, CH_2CH , Fc, silyl, germyl, silatranyl, 9,10-anthraquinonyl, 4-nitrobenzyl etc) filling the monolayer ($\Gamma \approx 10^{-9}$ mol cm^{-2}). Similar methodology was successful for graphene modification, as a standalone material [5] or deposited at a conductive support (GC, metals) [6,7]. Carboxylation of graphene (up to one COOH group per 35 Ph units of graphene) in the presence of CO_2 , enhances its hydrophilicity and permits further reactions with appropriate electrophiles [6].

On the anodic side, the oxidation of graphite and GC at $E = 1.5...2$ V affords highly reactive *poly-electrophilic* interfaces that can be functionalized with appropriate nucleophiles via an S_E2 -like process (e.g. Me_3Si -substituted allyl and benzyl derivatives) providing a very high surface density of the grafted units, $(7-9) \times 10^{-8}$ mol cm^{-2} [8].



Inherent unsaturation of carbon materials was exploited with new methods of *radical production* at such interfaces. Thus, one-electron cleavage of C-I (or C-Br or even C-Cl [9]) bonds at carbon electrodes doped with sub-nanomolar amounts of transition metals (Pd, Pt, Au, Cu and Ni at $\Gamma \approx 10^{-10}...10^{-9}$ mol cm^{-2}) produces alkyl or silyl radicals permitting to anchor various functional groups (Fc, AQ, silatrane) at $\Gamma \approx 5 \times 10^{-9}$ mol cm^{-2} [9,10]. This methodology was used for silylation (Si-C bonds) of carbons, the less prone for silanization [11].

Preparation of these functionalized interfaces in beyond diazonium-based processes and examples of their use for catalysis, sensing, for electrochemical spin-writing and for building an electromechanical muscle will be presented.

1. McCreary R. L. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 2646.
2. Pumera et M. all. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 7150.
3. Simonet J., Lund H. // J. Electroanal. Chem. 1977. V. 77. P. 719.
4. Jouikov V., Simonet J. // Electrochem. Comm. 2014. V. 45. P. 32.
5. Jouikov V., Simonet J. // Electrochem. Comm. 2014. V. 46. P. 132.
6. Jouikov V., Simonet J. // Electrochem. Comm. 2014. V. 43. P. 67.
7. Jouikov V., Simonet J. // Electrochim. Acta. 2015. V. 172. P. 28.
8. Jouikov V., Simonet J. // Langmuir. 2013. V. 29. P. 5556.
9. Jouikov V., Simonet J. // Electrochem. Comm. 2013. V. 27. P. 180.
10. Jouikov V., Simonet J. // ChemPlusChem. 2013. V. 78. P. 70.
11. Peureux C., Jouikov V. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 9290.

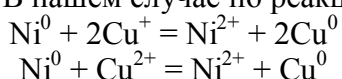
ПОИСК АЛЬТЕРНАТИВНОГО РЕАГЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ОТ МЕДИ

Большакова О.В.¹, Саверская Т.П.¹, Карпушова Д.Д.¹, Белоусова Н.В.²

¹Центр инженерного сопровождения производства Заполярного филиала Публичного акционерного общества «Горно-металлургическая компания «Норильский никель», Норильск, Россия

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
saverskayatr@nk.nornik.ru

Очистку никелевых растворов от меди производят, в основном, методом цементации. Процесс цементации основан на электрохимическом замещении металлов более электроположительными ионами. В нашем случае по реакциям:



Цементационную очистку выполняют обычно специально изготавливаемым активным никелевым порошком. Однако вывод из эксплуатации устаревших производственных мощностей ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», осуществляемый в настоящее время, сделает невозможным получение данного реагента в Норильске. В связи с этим возникла необходимость поиска другого эффективного реагента (из числа имеющихся в контуре ЗФ промпродуктов).

Предварительно, с использованием оптического поляризационного микроскопа Axio Scope.A1 (Karl Zeiss, Германия), исследовали образцы измельченных никельсодержащих материалов: файнштейна, никелевого концентрата, магнитной фракции файнштейна и анодного скрапа.

По результатам исследований было установлено, что по фазовому и химическому составу ближе всего к стандартному реагенту-цементатору находится образец измельченного скрапа (содержание основных компонентов, %: Ni 85-87; Cu 5-6; Co 1,0-1,5; Fe 3,0-4,2).

На следующем этапе изучали цементационную способность измельченного скрапа при очистке сульфат-хлоридного никелевого электролита. Для эксперимента была отобрана проба электролита, используемого в процессе электрорафинирования никеля в ЗФ, с содержанием основных компонентов, г/дм³: Ni 77,0; Cu 1,0; Co 0,36; H₂SO₄ 5,5; Cl⁻ 37,8. Опыты были осуществлены в диапазоне температур 80-95°C; при изменении скорости перемешивания от 500 до 700 мин⁻¹ и крупности частиц измельченного скрапа 50-90 % по классу -45 мкм.

Удовлетворительная степень очистки электролита от меди (остаточное содержание Cu - 6 мг/дм³) была получена при расходе скрапа 3 - 5 г/г меди в электролите, что в 2 раза и более превышает расход активного никелевого порошка.

Для каждого эксперимента были построены кинетические кривые, рассчитаны константы скорости процесса, определена энергия активации. Величина кажущейся энергии активации (40,1 кДж/моль) позволяет предположить, что цементация протекает в кинетической области, лимитирующей стадией процесса является электрохимическая реакция.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА СТАЛИ 12Х18Н10Т

Буров С.В., Дьяков И.Г.

Костромской государственной университет им. Н.А.Некрасова, Кострома, Россия,
igdyakov@mail.ru, kesawan@yandex.ru

Сталь 12Х18Н10Т относится к классу аустенитных сталей и получила наибольшее распространение в промышленности из-за высокой коррозионной стойкости в ряде жидких сред. Она устойчива против межкристаллитной коррозии после сварочного нагрева, сравнительно мало охрупчивается в результате длительного воздействия высоких температур и может быть применена в качестве жаропрочного материала при температурах ~600 °С. Также эта сталь нашла применение в текстильной промышленности. Однако сталь 12Х18Н10Т имеет весьма низкие механические свойства и обладает низкой износостойкостью, что ограничивает круг её применения. Было показано положительное влияние анодной электролитно-плазменной нитроцементации этой стали в водном растворе на основе карбамида в качестве донора легких элементов. В данной работе рассматривается влияние массовой доли карбамида на изменение свойств поверхности стали 12Х18Н10Т.

В качестве рабочего электролита использовался водный раствор хлорида аммония и карбамида. Концентрация хлорида аммония составляла 10% (масс.), концентрация карбамида варьировалась от 6% (масс.) до 18 % (масс.). Температура обработки составляла 800 °С с последующей закалкой. Трибологические свойства изучались на машине трения УМТ-01 по схеме «палец по диску», а в качестве контртела 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, 0,1 Н сульфата натрия и в растворе Рингера.

Было установлено, что микротвёрдость образцов возрастает с 210 HV₅₀ до 311 HV₅₀ при росте концентрации карбамида в растворе от 6% (масс.) до 12% (масс.). Дальнейшее увеличение концентрации карбамида снижает значения микротвёрдости до 280 HV₅₀.

Коэффициент трения необработанных образцов составляет 0,3, а массовый износ достигает $1,37 \cdot 10^{-3}$ мг/(Н·м). После обработки было выяснено, что коэффициент трения снижается по мере увеличения концентрации карбамида в рабочем растворе. Массовый износ уменьшается от $2,397 \cdot 10^{-4}$ мг/(Н·м) до $1,507 \cdot 10^{-5}$ мг/(Н·м) при достижении концентрации карбамида 15% (масс.). Дальнейшее увеличение концентрации карбамида увеличивает массовый износ до $3,973 \cdot 10^{-5}$ мг/(Н·м).

По данным EDX анализа при росте концентрации карбамида от 6 до 9% (масс.) содержание углерода уменьшается от 0,37 до 0,31%, затем увеличивается до 0,78%, однако на данном этапе исследования точной зависимости выявить не удалось. Содержание азота в поверхностном слое по мере увеличения концентрации карбамида снижается от 1,74 до 1,23%, а при концентрации карбамида 18% (масс.) содержание азота составляет 1,72%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОДЕКОРАТИВНЫХ ФАКТУР НА СЛОЖНОПРОФИЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА СЕРЕБРО-МЕДЬ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ ТОКОВ

Галанин С.И., Висковатый И.С.

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

Формирование высокодекоративных фактур на сложнопрофилированных поверхностях и тонкостенных изделиях из сплавов серебра является достаточно сложной и актуальной технической задачей. Создание их с помощью литья по выплавляемым моделям проблематично из-за их возможной деградации в процессе последующих технологических операций. Ручное формирование трудоёмко и затратно. Альтернатива – электрохимическое декоративное фактурирование.

Формирование анодной поверхности повышенной шероховатости в процессе электрохимической обработки на неконтролируемых межэлектродных расстояниях процесс относительно малоизученный. Нами исследованы особенности электрохимического фактурирования поверхности сплава СрМ 92,5 в тиосульфатном электролите с использованием униполярных и биполярных импульсов тока на неконтролируемых межэлектродных расстояниях в условиях перемешивания электролита.

Экспериментально показано следующее.

1. Использование импульсного тока по сравнению с постоянным позволяет проводить управляемый процесс формирования высокодекоративных фактур.

2. Процесс фактурообразования во многом схож с электрохимическим полированием: он возможен только при протекании параллельных процессов электрохимического растворения и формирования на поверхности пассивных оксидно-солевых плёнок.

3. При варьировании технологическими параметрами процесса фактурирования (продолжительностью обработки, амплитудно-временными параметрами импульсов технологического тока, температурой электролита, введением или исключением перемешивания электролита) возможно формирование фактур, обладающих различными декоративными свойствами: блеском, полуматовостью, матовостью и размерностью (шероховатостью).

4. Существуют оптимальные параметры процесса, при котором удельный съём металла минимален, что особенно важно при обработке драгоценных сплавов, к которым относится и сплав СрМ 92,5.

5. При использовании импульсных биполярных токов основное влияние на результат фактурирования оказывает не микроструктура сплава, а режим электролиза и амплитудно-временные параметры импульсов технологического тока.

6. На декоративность поверхности влияет соотношение скоростей конкурирующих между собой процессов – пассивация поверхности анода (образования плёнки, частично экранирующей анодную поверхность) и активация поверхности (анодное растворение металла).

Под декоративностью понимается набор следующих эстетических и утилитарных особенностей поверхности: размерность (шероховатость по R_z), развитость поверхности, обеспечивающую визуальное восприятие, отражательную способность (блеск).

Разработанный технологический процесс может быть рекомендован для промышленного использования при декорировании поверхности тонкостенных и обладающих сложнопрофилированной поверхностью ювелирно-художественных изделий из наиболее распространённого ювелирного сплава серебро-медь 925 пробы.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ДЕКОРАТИВНЫХ ПЛЁНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ЮВЕЛИРНОГО СПЛАВА СЕРЕБРО-МЕДЬ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ ТОКОВ

Галанин С.И., Висковатый И.С.

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

В ювелирной промышленности широко используются декоративные покрытия, придающие изделию различные визуальные эффекты. Одним из наиболее распространённых способов является формирования анодных конверсионных плёнок – декоративное электрохимическое анодирование (ЭХА), составляющее серьёзную конкуренцию другим методам за счёт высокой производительности, простоты и возможности обработки тонкостенных сложнопрофилированных поверхностей большой площади. Нами экспериментально доказана возможность формирования плёнок на поверхности серебра 925 пробы в тиосульфатном электролите при использовании импульсного тока. Импульсный ток позволяет стабильно поддерживать обрабатываемую поверхность на границе «пассивность–активность», что способствует осуществлению ЭХА.

Представлены результаты исследований анодного электрохимического формирования декоративных плёнок на поверхности сплава серебра 925 пробы (Ag 92,5%, Cu 6,5%, Zn 1%) с использованием униполярного и биполярного импульсных токов.

Под декоративными свойствами формируемой плёнки понимается её цвет и устойчивость к истиранию.

Экспериментально показано следующее.

1. Использование импульсного тока по сравнению с постоянным позволяет проводить управляемый процесс формирования высокодекоративных анодных декоративных плёнок на поверхности сплава серебра.

2. Процесс плёнокообразования возможен только при протекании параллельных процессов электрохимического растворения и формирования на поверхности пассивных окисно-солевых плёнок. Параллельно с плёнокообразованием протекает процесс фактурирования поверхности. Далее плёнка нарастает и полностью покрывает собой сформированную фактуру. При увеличении продолжительности обработки возрастает толщина плёнки. Также происходит изменение цветовой гаммы плёнок в сторону увеличения насыщенности оттенков.

3. В состав плёнок входят кристаллические фазы Ag_2S , ZnO и ZnO_2 , CuO и Cu_2O .

4. При варьировании технологическими параметрами процесса анодирования (продолжительностью обработки, амплитудно-временными параметрами импульсов технологического тока, температурой электролита, введением или исключением перемешивания электролита) возможно формирование плёнок, обладающих различными декоративными свойствами.

5. На декоративность плёнки влияет соотношение скоростей конкурирующих между собой процессов – пассивации и активации поверхности анода.

6. В процессе плёнокообразования последовательно формируется несколько слоёв: первый – тонкий, устойчивый, плотно сцеплённый с поверхностью металла, устойчивый к истиранию и удаляемый только при механическом полировании; второй – толщиной около 1 мкм, устойчивый к истиранию, но при полировке удаляется; третий – относительно толстый и легко удаляемый протиранием; четвёртый – неустойчивый, смываемый при промывке.

Разработанный технологический процесс может быть рекомендован для промышленного использования при декорировании поверхности тонкостенных и сложнопрофилированных ювелирно-художественных изделий из сплава серебра 925 пробы.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДА В АКТИВНОЙ МАССЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА НА ЕГО РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Данилова В.О., Гриценко С.Д., Самсонов М.А., Бурашникова М.М.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия
danilowa.veronica@yandex.ru

При эксплуатации герметизированного свинцово-кислотного аккумулятора (ГСКА) в условиях высоко скоростного частично заряженного состояния происходит ускоренная потеря емкости, что связывают с накоплением сульфата свинца в отрицательной активной массе [1]. Было обнаружено, что добавка углерода снижает сульфатацию отрицательных пластин и значительно улучшает циклируемость и заряжаемость ГСКА [2-6]. В качестве таких добавок в свинцово-кислотных аккумуляторах используют графиты, сажи и активированные угли. В то время как все они являются формами элементарного углерода, методы их изготовления, а также их свойства и характеристики совершенно различны [7,8].

Целью данного исследования явилось изучение концентрации добавок различных типов углерода на разрядные характеристики отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора. В качестве добавок использовались: ГАК - 2 (графит для изготовления активных масс щелочных аккумуляторов, ГОСТ 10273 – 79); RFL - 99,95 (Langheinrichstr.194051 Hauzenberg); углерод наноструктурированный НСУ«С» (ООО «Перспективные исследования и технологии», РБ:ТУ ВУ 690654933.001-2011). Характеризация углеродных добавок по удельной поверхности и размеру частиц показала, что образец углерода НСУ «С» обладает наиболее высокой удельной поверхностью и малым размером частиц ($65 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и 6-10мкм, соответственно). Концентрации углеродных добавок в отрицательной активной массе варьировались в диапазоне от 0.5 до 1.5 мас.%. Разрядные характеристики отрицательных электродов определялись гальваностатическим методом в макетах свинцово-кислотных аккумуляторов.

Проведенные исследования показали, что наиболее высокие разрядные емкости и коэффициенты использования отрицательной активной массы были получены при использовании в качестве добавки углерода НСУ «С» в количестве 1мас.%.

Список литературы.

1. D.A.J. Rand, P.T. Moseley, J. Garche, C.D. Parker. Valve-regulated Lead-Acid Batteries // ELSEVIER. 2004.
2. P.T. Moseley // J. Power Sources. 2009. T.191. P.134.
3. D. Pavlov, T. Rogachev, P. Nikolov, G. Petkova. // J. Power Sources. 2010. T.95. P.58.2008. T.
4. D. Pavlov, P. Nikolov, T. Rogachev. // J. Power Sources. 2010. T.195. P.4444.
5. M. Fernandez, J. Valenciano, F. Trinidad, N. Munos. // J. Power Sources. 2010. T.195. P.4458.
6. D.P. Boden D.V. Loosemore, M.A. Spense, T.D. Wojcinski. // J. Power Sources. 2010. T.195. P.4470.
6. Power Sources. Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties. // John Wiley&Sons. New York. 1988. P.1-19.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Дроздов В.И.

Воронеж, Россия, droz2511@yandex.ru

Проблема элементарного акта электродного процесса в электрохимии остаётся не решённой до настоящего времени. Однако непродуктивные усилия вынудили специалистов уйти от фундаментальных задач.

Связано это с тем, что потенциал электрода определён тремя факторами:

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 - 13,6, \text{ где}$$

φ_1 - определён энергией ионизации (A) валентного электрона,

φ_2 - определён электронной структурой атома,

φ_3 - описывается аналитическим уравнением: $0,95 (10,27 - A)$

Тогда формула потенциала в частности, как сумма первого и третьего факторов:

$$\varphi = A + \dots + 0,95 (10,27 - A) - 13,6$$

после раскрытия скобок

$$\varphi = A + \dots + 9,7565 - 0,95A - 13,6$$

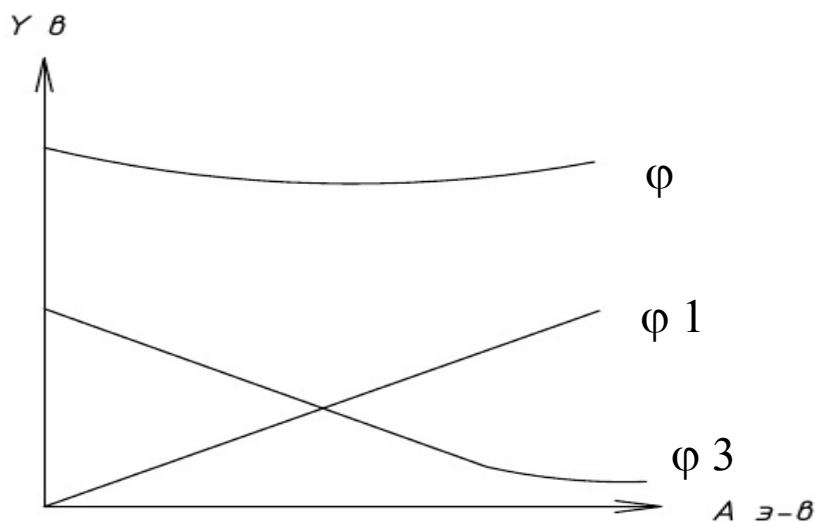
после приведения подобных:

$$\varphi = 0,05A + \dots - 3,8465$$

Из уравнения видно, что зависимость потенциала от энергии ионизации слабая, что породило непонимание их связи.

В действительности потенциал определён энергией ионизации, но из-за наложения двух функций, её роль не видна для экспериментальной электрохимии.

Так первый фактор φ_1 имеет линейную зависимость, а третий фактор φ_3 имеет обратную зависимость. Суммарно φ представляет собой почти горизонтальную линию, которая и породила непонимание процесса.



Наука потратила так же значительные усилия на поиск абсолютного потенциала, который определяется в пределах от -3,8 В до -4,85 В. В частности С. Трасатти доказал, что его значение должно быть -4,44В.

Полученная в уравнении константа -3,8465 свидетельствует, что является разностью двух функций, видимый для экспериментальной электрохимии остаток, и не может быть абсолютным потенциалом.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ СТАЛИ 35

Дьяков И.Г., Севостьянова В.С.

Костромской государственной университет имени Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
igdyakov@mail.ru

Сталь 35 в силу её дешевизны является широко распространенной маркой стали. Вместе с тем, качественный состав стали 35 обуславливает её низкую износостойкость, коррозионную стойкость, которые зачастую являются необходимыми технологическими свойствами. Известно, что метод анодной электролитно-плазменной обработки в 10%-ном растворе карбамида, например, стали 12Х18Н10Т, позволяет создавать азотированный диффузионный слой с концентрацией азота до 3%, что снижает коэффициент трения в 3 раза по сравнению с необработанной поверхностью [1]. Настоящая работа направлена на изучение режимов анодной электролитно-плазменной нитроцементации (АЭН) в 10%-ном растворе карбамида и влияния параметров режима АЭН на микротвердость и трибологические свойства модифицированной поверхности.

Образцы в виде цилиндров диаметром 10 мм и высотой 12 мм обрабатывали методом АЭН в 10%-ном растворе карбамида в течение 5-ти минут при постоянной температуре (650/700/750/800/900 °С), затем температура резко поднималась и 30 секунд образец обрабатывается при 850 °С, последующая закалка проводилась в электролите посредством отключения напряжения в системе.

Установлено, что микротвердость модифицированной поверхности зависит как от глубины образца, так и от температуры обработки. На краю образцов у поверхности наблюдалась самая высокая твердость, убывающая вглубь образца. С уменьшением температуры обработки от 950 до 600 °С максимальное значение твердости монотонно убывало от 906 до 480 HV.

Трибологические испытания, проведенные на машине трения УМТ-1М при нормальной нагрузке 208.6 Н по схеме палец-диск, показали, что коэффициент трения и массовый износ образцов после обработки становятся меньше соответственно в 2 и в 20 раз. Они также зависят от температуры обработки, если при низких температурах обработки коэффициент трения составлял 0,12, то для 900 °С его значение равнялось 0,22. Массовый износ также возрастает с увеличением температуры обработки и если при 500 и 600 °С убыль массы составляла 4,5 мг, то для температуры обработки 900 °С – 12,5 мг на пути трения в 500 м. Таким образом, образцы, обработанные при низких температурах из исследованного интервала, обладали лучшими износостойкими свойствами и меньшей твердостью (480 HV).

Шероховатость поверхности ст 35 после обработки уменьшается относительно исходной и зависит от температуры, убывая с увеличением температуры обработки до значения $Ra=0,3$, что связано процессами анодного растворения железа, а также диффузией ионов из электролита в анод и образованием на поверхности диффузионного слоя.

Список литературы:

1. Ilya Dyakov, Semen Burov. // 5-th International Conference on Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces. Kostroma, Russia, May 16-20, 2016: abstracts / comp. S. A. Kusmanov, P.N.Belkin. 2016. - 85 p.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (контракт № 15–13–10018) Костромскому государственному университету им. Н.А. Некрасова.

ЭНЕРГЕТИКА И ЭЛЕКТРОХИМИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Епифанов А.В.¹, Епифанов В.Д.¹, Шалимов Ю.Н.²

АО «НКТБ «Феррит», Воронеж, Россия

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

Авторы ставят перед собой задачу на основе уже известных достижений биологии и физиологии строения клетки, а также результатов собственных экспериментов предложить новые технологии переработки отходов, исключая процессы захоронения продуктов переработки.

Необходимыми требованиями к технологиям утилизации отходов производства должны быть следующие: а) технология не должна иметь незавершенных циклов (отсутствие переработанных продуктов); б) должна быть энергетически малозатратна и обеспечивать энергоресурс за счет технологии переработки; в) не ухудшать экологии среды; г) экономически целесообразна.

Энергия, содержащаяся в биомассе, имеющейся на сегодняшний день на поверхности Земли (90% этой биомассы составляют деревья), эквивалентна всем нашим разведанным запасам ископаемого топлива, т. е. угля, нефти и газа; а эти запасы по запасенной в них энергии приблизительно соответствуют чистой продукции фотосинтеза всего лишь за 100 лет.

Редокс-энергия, связанная с образованием высоковосстановленных соединений, энергия электрохимического потенциала, обусловленная образованием электрических и протонных градиентов на сопрягающей мембране, энергия фосфатных связей АТФ и других макроэргических соединений, которая затем преобразуется в свободную энергию органических молекул. Все эти виды химической энергии могут быть использованы в процессе жизнедеятельности для поглощения и трансмембранного переноса ионов и в большинстве реакций метаболизма, т. е. в конструктивном обмене.

Главное значение фотосинтеза состоит в генерации электронов с высоким энергетическим и восстановительным потенциалом.

Исследования кинетических закономерностей работы ЭТЦ (электрон-транспортная цепь) показывают, что скорость транспорта электронов на отдельных участках ЭТЦ хлоропластов варьирует в широких временных пределах. Наиболее быстрые процессы проходят в реакционных центрах, где первичное разделение зарядов достигается за 1 — 3 пс. Перенос электронов на других участках ЭТЦ идет значительно медленнее, чем в реакционных центрах (за время порядка нано-, микро- и миллисекунд). Наиболее медленная стадия переноса электронов (5 мс) находится на участке ЭТЦ между двумя фотосистемами, она связана с окислением пластохиноловцитохромным комплексом. На втором участке цепи, где скорость переноса электронов также оценивается в миллисекундном интервале, происходит перенос электронов от восстановленного ферредоксина к НАДФ+. В связи с этим общая скорость переноса электронов в ЭТЦ хлоропластов, очевидно, будет определяться скоростью потока электронов именно на этих двух участках.

Различия в скорости транспорта электронов на отдельных участках связаны с реализацией разных физических механизмов переноса электронов. В мультипептидных комплексах наиболее вероятен резонансный механизм, когда перенос электрона от донора к акцептору предполагает резонансные взаимодействия редокс-центров с белковой молекулой, при которых возникает эффект туннелирования электрона через энергетический барьер. Скорость переноса электронов при этом определяется физическим контактом компонентов. Особое значение в этом случае приобретают электронно-конформационные взаимодействия в комплексах, создание особого конформационного состояния белка в ходе окислительно-восстановительных реакций. Перенос электронов между комплексами предполагает миграцию подвижных низкомолекулярных переносчиков в мембране или по ее поверхности и осуществляется по диффузионному механизму. Диффузионные процессы – более медленные, чем резонансные, поэтому именно они являются скоростью-лимитирующими в ЭТЦ.

ВОДОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УРОВНЯ И ХАРАКТЕРА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Звягинцева А.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

E-mail: zvygincevaav@mail.ru

В перспективе для водородной энергетики необходимо разработать такие материалы, которые легко принимали бы и отдавали водород при незначительных изменениях внешних условий (например, температура и давление). Здесь явно высвечивается возможность управления водородной проницаемостью металлов путем всевозможных структурных изменений. Физическая природа различных типов внутренних напряжений, возникающих при структурной перестройке, в конечном итоге определяет водородную проницаемость металлов. Внутреннее давление, создаваемое внутренними напряжениями, описывается соотношением $\sigma_u/3$, где σ_u – первый инвариант тензора внутренних напряжений. К числу наиболее важных типов внутренних напряжений относятся температурные, концентрационные, остаточные, в окрестностях структурных несовершенств металла. В качестве конструктивной схемы рассматривается полый цилиндр (цилиндрическая оболочка).

Появление концентрационных напряжений обусловлено неоднородным распределением концентрации атомов примеси. Количественное определение концентрационных напряжений осуществляли в соответствие с изменением параметра кристаллической решетки за счет единичной концентрации атомов примеси. Его выражение имеет вид:

$$\sigma_u = \frac{2\beta(c_1 - c_2)(1 + \nu)}{(1 - \nu)\ln \frac{R}{r_0}} \left\{ 1 + 2 \ln \frac{r}{R} + \frac{2\left(\frac{r_0}{R}\right)^2}{1 - \left(\frac{r_0}{R}\right)^2} \ln \frac{r_0}{R} \right\}.$$

где c_1 и c_2 – концентрации атомов примеси на поверхности полого цилиндра ($c_1 > c_2$), $\beta(c_1 - c_2)$ – неоднородная концентрационная деформация. Физический смысл коэффициента β поясним на примере системы Ni-B-H. Коэффициент показывает изменение объема металла при замещении одного атома Ni, например атомом бором. Концентрационные напряжения оказывают влияние на кинетику диффузии атомов водорода. Это существенно при низких температурах, так как при повышении температуры концентрационная неоднородность «расплывается» и напряжения исчезают. Однако при комнатных температурах неоднородная концентрация примесей замещения остается неизменной и оказывает заметное влияние на диффузию атомов водорода. Это обусловлено тем, что при комнатных температурах коэффициент диффузии атомов водорода в металлах на несколько порядков превышает эту характеристику для примесей замещения и других примесей внедрения [1].

Таким образом, в работе рассмотрена водородная проницаемость металла в зависимости от уровня и характера распределения внутренних напряжений (растягивающих и сжимающих). Получены соответствующие аналитические зависимости для поля концентрации атомов водорода.

Список литературы

1. Власов Н.М., Звягинцева А.В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов / Монография. Воронеж: ВГТУ, 2012. 247 с.

СТРУКТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОРОДОМ

Звягинцева А.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

E-mail: zvygincevaav@mail.ru

При эксплуатации изделий различного функционального назначения происходит изменение структуры, что сопровождается изменением теплофизических и прочностных характеристик материала. Эксплуатационная надежность изделий снижается со всеми вытекающими последствиями. Поэтому представляет интерес рассмотреть влияние атомов водорода на структурную стабильность металлов. Необратимые структурные изменения материала начинаются, как правило, в окрестности структурных несовершенств: дислокаций, дисклинаций, границ зерен различной угловой разориентации. Именно эти дефекты служат источником структурных изменений металла при тепловом нагружении элементов конструкций. Количественное описание (математическое моделирование) поведения данных дефектов структуры осуществлено в [1].

Для иллюстрации сказанного достаточно привести температурную зависимость модуля сдвига металлов:

$$\mu = \mu_0 \left\{ 1 + \left(\frac{T_M}{\mu_0} \frac{d\mu}{dT} \right) \frac{(T - 300)}{T_M} \right\},$$

где T_M – температура плавления металла по абсолютной шкале, μ_0 – модуль сдвига при 300 К и атмосферном давлении. Коэффициент $\frac{T_M}{\mu_0} \frac{d\mu}{dT}$ принимает, как правило, отрицательное значение и имеет свою величину для конкретного материала. Так, например, для Ni этот коэффициент равен (-0,64).

Атомы водорода взаимодействуют с термонапряжениями и в области растягивающих термонапряжений возникает повышенная концентрация водорода. При определенной концентрации (предел растворимости) водорода образуются гидриды металлов (например, NiH_2), нарушается структурная стабильность металла.

Таким образом, структурная стабильность металла зависит от его взаимодействия с атомами водорода. Последние являются примесями внедрения и потому при своем размещении увеличивают параметр кристаллической решетки металла. Это приводит к упругому взаимодействию атомов водорода с дефектами кристаллического строения металла. Конечным результатом такого взаимодействия является образование примесных сегрегаций из атомов водорода и гидридных фаз в некоторых металлах при достижении предела растворимости. Приведенные эффекты играют двоякую роль. С одной стороны примесные сегрегации и гидридные фазы аккумулируют водород и препятствуют его дальнейшей диффузионной миграции, то водородная проницаемость материала снижается, и эксплуатационная надежность изделий повышается. С другой стороны в окрестности гидридных фаз (в основном на межфазных границах) происходит нарушение сплошности материала вследствие образования микротрещин. При этом нарушается структура материала, и вероятность проникновения водорода в объем увеличивается. В реальных условиях эксплуатации изделий необходимо анализировать каждый конкретный случай.

Список литературы

1. Звягинцева А.В. // Альтернативная энергетика и экология. 2015. Т. 185. №21 С. 145.

ДИНАМИКА ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛАМИ ПРИ КАТОДНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ

Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

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

Изучение динамики процесса поглощения водорода металлами позволяет оценить степень насыщения различных по толщине слоев катодного осадка водородом. Причина отклонения характера насыщения от линейной зависимости может быть объяснена рядом факторов [1].

Первый фактор вероятность взаимодействия водорода с металлом тем больше, чем выше потенциал, образующийся металлической структуры. Величина потенциала определяется степенью дефектности металлической структуры. Основанием для такого заключения послужили результаты эксперимента по экстракции водорода из образцов, полученных методом электрокристаллизации, от толщины слоя образца. Первоначально было зафиксировано относительное уменьшение объемного содержания водорода с увеличением толщины покрытия. Далее нами были проведены сравнительные исследования: определения содержания водорода в образцах композита Ni-B различной толщины от 4 до 32 мкм и в одном образце толщиной 32 мкм по слоям. Результаты эксперимента показали их несоответствие. Экспериментальное определение водорода послойной экстракцией в одном образце показало, что объемное содержание водорода возрастает по мере увеличения его толщины. В отличие от определения содержания водорода в образцах различной толщины. Этот факт служит подтверждением наших выводов о том, что взаимодействие водорода с металлами наиболее вероятно по дефектам металлической структуры. Степень насыщенности валентных связей атомов никеля, находящихся на локальных искажениях решетки, различна, а, следовательно, неодинакова их способность к взаимодействию с атомами водорода. Свободная энергия взаимодействия атомов примеси с дислокациями в кристалле W определяется как работа, которую совершают напряжения, создаваемые дислокациями, при введении атома примеси в кристалл. Результирующая сила, действующая на атом примеси, определяется по формуле:

$$F = - \text{grad } W .$$

Пусть C_0 концентрация атомов примеси в кристалле вдали от дислокаций, тогда в случае значений C и C_0 можно воспользоваться простым выражением Коттрела:

$$W \cong KT \ln \frac{C_0}{C} .$$

Таким образом, если в кристалл с определенной плотностью дислокаций ввести атомы примеси, то на них будет действовать сила, направленная к дислокации.

Вторым фактором, объясняющим нелинейность зависимости V_{H_2} от продолжительности электролиза, является вероятность образования водородных ловушек различного рода, но при этом их способность к удержанию водорода зависит от условий протекания электрохимического процесса восстановления металлической фазы.

Список литературы:

1. Zvyagintseva A.V. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2014. V. 50. N.6. P. 466.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

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

Материалы данной работы направлены на рассмотрение возможности применения электрохимических систем для аккумуляирования водорода. Впервые исследования возможности электрохимических систем к поглощению водорода проводили по двум направлениям:

1. Формирование структуры металла и сплава с определенной степенью дефектности: за счет введение в основной металл примесей неметаллов в электролит, способствующих получению мелкокристаллической структуры с оптимальной степенью дефектности формируемой электрохимической системы, которые являются местами закрепления водорода.

2. Дополнительное введение изотопа водорода дейтерия в металлическую матрицу методом ионной имплантации.

Получены следующие электрохимические композиты:

1. Nix-Bu-Hz, в которых варьируя содержание примеси неметалла – бора, можно увеличить содержание включаемого водорода [1]. Нами были получены образцы композита никель-бор-водород толщиной слоя 8 мкм площадью 0,12 дм² содержащие порядка 3 % вес. Это без допирования водорода. Геометрическая форма – лента.

2. Nix-Iny-Hz, которые имеют структуру, способную удерживать допированный водород, а также осуществлять последующую термодесорбцию водорода. Получены образцы с содержанием водорода порядка 8-10 % вес. [2].

Возможности электрохимических систем на основе никеля по обратимой сорбции водорода рассматривались с учетом полей напряжения, создаваемых структурными дефектами. Для описания кинетики сегрегации водорода около структурного дефекта, если определяющий вклад в кинетику процесса дает градиент поля напряжений соответствующие зависимости, будут иметь следующий вид:

$$N_1(\tau) = B_1 \tau^{2/3} \quad (\text{краевая дислокация})$$

$$N_2(\tau) = B_2 \tau^{4/5} \quad (\text{вершина микротрещины})$$

$$N_3(\tau) = B_3 \tau \quad (\text{клиновое дисклинация})$$

Приведенные соотношения показывают способность различных дефектов захватывать атомы водорода из твердого раствора [1]. Такой вывод позволяет предположить, что для аккумуляирования водорода в структуре электрохимической системы необходимо формировать структуры с оптимальным числом дефектов в единице объема металла.

Список литературы

1. Звягинцева А.В. // Альтернативная энергетика и экология». 2015. Т. 185. №21. С. 150.
2. Звягинцева А.В., Морозов А.Н., Кирьян И.М. // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'14. Сборник докладов Пятой Международной конференции и Девятой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова /Под ред. Д-ра техн. наук А.А. Юхимчука. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2015. С. 106-119.

ПРОБЛЕМЫ МЕДНЕНИЯ СТАЛЕЙ

Ившин Я.В., Горшков А.Н.

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

Обычно непосредственное меднение сталей проводят из цианидных электролитов, однако их использование создает массу проблем. Покрытия, полученные из нецианидных электролитов, часто имеют недостаточно хорошее сцепление меди с основой вследствие протекания процесса контактного обмена, который является сложным комплексом сопряженных электрохимических реакций восстановления ионов меди и окисления стали. Катодное восстановление ионов меди определяется природой лигандов и константой устойчивости комплексов, анодное растворение железа в значительной мере определяется кислотностью электролита. Разработано множество составов электролитов на основе различных комплексов меди. Однако, в большинстве случаев, они не обеспечивают надежного сцепления покрытия с основой.

Рассмотрим причины этого явления на примере этилендиаминового электролита, который можно считать классическим бесцианидным электролитом меднения. На поляризационной диаграмме катодная кривая восстановления меди пересекает анодную кривую окисления стали на различных ее участках в зависимости от состава и pH раствора. В случае слабокислых электролитов, пересечение происходит в области активного растворения стали, при этом ток контактного обмена велик; в щелочных - в переходной и пассивной областях, ток контактного обмена мал.

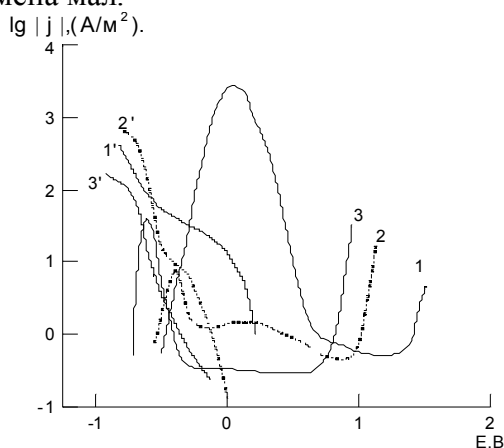


Рис. 1. Поляризационная диаграмма процесса контактного обмена на стали 08 кп в этилендиаминовом электролите меднения, содержащем (моль/л): $0,4\text{CuSO}_4 + 0,4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,15\text{Na}_2\text{SO}_4 +$ этилендиамин (en) до pH раствора: 1, 1' - 6; 2, 2' - 9; 3, 3' - 11.

Анализ поляризационной диаграммы процесса контактного обмена позволяет определить причины плохого сцепления меди со сталью. В слабокислых электролитах ток контактного обмена велик, покрытие имеет низкую адгезию вследствие растравливания основы. В щелочном электролите сталь переходит в пассивное состояние, ток контактного обмена мал, но наличие разделительного оксидного слоя на стали также приводит к недостаточной адгезии покрытия. В нейтральном электролите меднения сталь находится в активном состоянии, ток контактного обмена относительно мал, сцепление осадка с основой может быть хорошим. Однако, такое состояние не отличается стабильностью из-за невысокой буферной емкости раствора, поскольку в нейтральном электролите при небольшом отклонении соотношения концентрации этилендиамина и меди от стехиометрического происходит значительное изменение pH электролита.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ПОЛИПОРФИНА КОБАЛЬТА С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ СШИВКИ МАКРОЦЕПЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Истакова О.И.^{1,2}, Конев Д.В.^{1,2}, Воротынцев М.А.^{1,2,3}

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
oistakova@gmail.com

Электроактивные покрытия, получаемые путем введения порфиринового макроцикла в состав пленки сопряженного полимера в виде противоиона или его ковалентным связыванием, представляют большой практический интерес в силу сочетания ценных качеств проводящего полимера и каталитически активного центра MeN_4 . Недавно был разработан высокоэффективный метод синтеза незамещенного порфирина – порфина магния MgP [1], благодаря чему впервые были получены гомополимеры порфина магния pMgP с оригинальными свойствами [2]. Найденные способы замены центрального иона в полипорфиновых пленках открывают перспективы получения бесплатиновых катализаторов электровосстановления кислорода благодаря присутствию в этих полимерах активного центра MeN_4 ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Co}$). Использование самого распространенного метода металлизации тетрапиррольного гетероцикла – препаративной обработки свободного основания раствором соли желаемого иона – позволило нам получить полипорфины цинка и кобальта [3]. Однако для подобных препаративных методов металлизации имеется ряд недостатков: возможное загрязнение покрытия продуктами гидролиза солей, нарушение адгезии электроактивного слоя, высокая температура и вытекающие из этого повышенные требования к термической стабильности подложки.

Цель настоящей работы – разработка альтернативного метода металлизации полипорфиновой пленки, заключающегося в замене термообработки электрохимической поляризацией электрода с металлируемой пленкой в растворе соли металла (в данной работе – кобальта). В рамках данной работы были получены пленки полипорфина магния pMgP , которые подвергались затем деметаллированию в растворе трифторуксусной кислоты согласно методике [3]. Далее пленки подвергались металлизации (рис.1) в ацетонитрильном растворе перхлората кобальта при комнатной температуре. Полученные пленки были охарактеризованы комплексом электрохимических и спектральных методов.

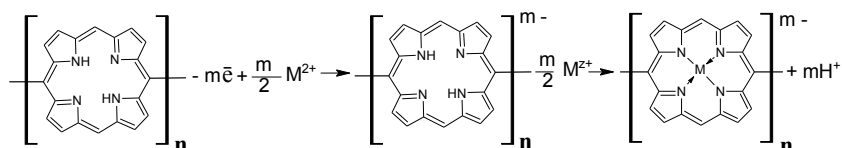


Рис. 1. Схема введения иона металла в полипорфиновую пленку в форме свободного основания посредством электрохимической поляризации.

Также в данной работе был исследован процесс окислительной трансформации пленок полипорфина кобальта, приводящий к получению материалов с конденсированной структурой. Путем применения комбинации электрохимических и спектроскопических методов изучены процессы зарядного и массообмена, протекающие в процессе электроокисления полипорфина кобальта.

Список литературы:

1. Dogutan D. K. et al. // J. Org. Chem. 2007. V. 72. P. 5008-5011.
2. Vorotyntsev M.A. et al. // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 6703-6714.
3. Konev D. V. et al. // Electrochimica Acta. 2014. V. 122. P. 3-10.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 14-13-01244).

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МЕТАЦИРКОНАТА ЛИТИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ

Калаишнова А.В., Саетова Н.С., Плаксин С.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
tsuaya@el.ru

Огромные усилия в последние десятилетия направляются на создание и развитие литиевых источников тока. Одной из основных задач успешного создания твердофазного источника тока является получение твердого электролита со строго определенными свойствами: устойчивость к литию и достаточная ионная проводимость при заданной температуре.

Метацирконат лития является перспективным литий-проводящим твердым электролитом. Его применение в этом качестве обусловлено высокой термодинамической устойчивостью по отношению к металлическому литию и униполярной литий-ионной проводимостью. Однако существуют ряд недостатков, препятствующих практическому применению твердых электролитов на основе метацирконата лития, такие как высокая пористость и большое сопротивление по границам зерен [1]. В связи с этим целью данной работы являлось получение высокоплотной керамики на основе Li_2ZrO_3 .

Получение высокоплотной керамики на основе Li_2ZrO_3 осуществлялось двумя способами: путем подбора оптимальной методики синтеза ограничивающей температуру и длительность спекания керамики (для обеспечения на выходе мелкодисперсного однородного порошка заданного состава); путем введения модифицирующих добавок.

В настоящей работе были синтезированы однородные порошки состава Li_2ZrO_3 путем совместного соосаждения из жидких прекурсоров исходных материалов (Li_2CO_3 , ZrO_2) при непрерывном перемешивании реагентов, с последующим синтезом по керамической технологии. Преимущество данного метода состоит в том, что перемешивание смеси исходных компонентов осуществляется на молекулярном уровне в растворе, что активизирует химическое взаимодействие исходных компонентов уже при более низкой температуре синтеза. Была установлена корреляция метод синтеза - плотность керамики - электропроводность.

В качестве модифицирующих добавок в Li_2ZrO_3 вводили MgO [2] и стекло системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [3]. Была установлена взаимосвязь: модифицирующая добавка - плотность керамических образцов на основе Li_2ZrO_3 - электропроводность.

Измерения электропроводности образцов были выполнены методом импедансной спектроскопии на электрохимической рабочей станции Autolab PGST302N в температурном интервале $200^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$. Измерение электронной составляющей проводимости было проведено поляризационным методом.

1. Sherstobitova E.A. et al. // *Electrochimica Acta*. 2016. V. 209. P. 574.
2. Pantyukhina M.I., Shchelkanova M.S., Plaksin S.V. // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2010. V. 46. №. 7. P. 780.
3. Saetova N.S. et al. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016. V. 443. P. 75.

МД МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В Li-ВОЗДУШНЫХ БАТАРЕЯХ

Кисленко С.А.¹, Павлов С.В.^{1,2}

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия
kislenko@ihed.ras.ru

Работа посвящена молекулярно-динамическому (МД) моделированию влияния морфологии углеродного катода на структуру межфазной границы электрод/электролит и кинетику катодной реакции восстановления кислорода с целью поиска путей повышения эффективности Li-воздушных систем. Рассмотрены апротонные растворители ацетонитрил и диметилсульфоксид в контакте с несколькими модельными углеродными поверхностями: 1) нанотрубка малого диаметра ~ 0.5 нм; 2) графит с разной ориентацией относительно поверхности (базальные плоскости параллельны либо перпендикулярны поверхности); 3) нанополоска графена. Показано, что тип поверхности существенно влияет на структуру межфазной границы электрод/электролит и профили свободной энергии ключевых реагентов Li^+ и O_2 . Т.о., изменение морфологии катода позволяет управлять распределением реагентов Li^+ и O_2 в приэлектродной области и кинетикой реакции восстановления кислорода. Найдено, что на краю графена свободная энергия ионов Li^+ ниже, а скорость адсорбции выше, чем вблизи плоскости графена, что может объяснять повышенное образование продуктов реакции на краях графенов при разрядке Li-воздушных батарей [1].

Литература:

1. Yongliang Li, Jiajun Wang, Xifei Li, Dongsheng Geng, Ruying Li, Xueling Sun // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 9438–9440.

Работа выполнена за счет средств гранта Президента Российской Федерации № МК-7873.2016.3.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ 4-АЦЕТИЛАМИНО-2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИН-1-ОКСИЛА

Клушин В.А., Кашпарова В.П., Смирнова Н.В., Чернышев В.М.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

vitja-klushin@rambler.ru

Глобальное уменьшение ископаемых ресурсов вынуждает мировое сообщество искать альтернативные источники сырья для химического производства и топлива, которые обеспечат устойчивое развитие общества [1]. В настоящее время биомасса считается наиболее важным углеродсодержащим возобновляемым ресурсом и наиболее перспективной альтернативой нефти, природному газу, углю и другим ископаемым углеродсодержащим ресурсам [2]. Поэтому разработке эффективных и экологически чистых процессов для конверсии биомассы в химические вещества и различные виды топлива уделяется в последние годы большое внимание [3].

Одним из продуктов конверсии растительных углеводов является 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ). Спектр применения этого вещества достаточно широк: производство полимеров, фармацевтическая и пищевая промышленности, получение добавок к моторным топливам, тонкий органический синтез [4]. Важнейшим продуктом переработки 5-ГМФ является 2,5-диформилфуран (2,5-ДФФ), который может быть использован в качестве мономера для производства смол, электропроводящих полимеров, а также сшитых пористых органических структур, которые используются как адсорбенты CO_2 . 2,5-ДФФ является ценным строительным блоком для получения флуоресцентных веществ, фармацевтических препаратов, макроциклических и координационных соединений.

Электрохимическое окисление 5-ГМФ представляет собой альтернативный подход к синтезу 2,5-ДФФ. В последнее время были изучены прямое [5] и ТЕМПО–медиаторное [6] электрохимическое окисление 5-ГМФ в водных средах, где основным продуктом была фурандикарбоновая кислота. Важно отметить, что селективное окисление спиртов в альдегиды, катализируемое ТЕМПО, обычно проводят в органических растворителях или в двухфазных системах. Поэтому мы проводили электрохимическое окисление 5-ГМФ в среде водный электролит / CH_2Cl_2 в присутствии медиатора 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (4-АсNH-ТЕМПО).

В результате проведенных исследований нами разработан новый эффективный метод непрямого электрохимического синтеза 2,5-ДФФ из 5-ГМФ с выходом 65% (селективность по 2,5-ДФФ 98%).

Список литературы:

1. Besson M.; Gallezot P.; Pinel C. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 1827.
2. Caes B. R.; Teixeira R. E.; Knapp K. G.; Raines R. T. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2015. V. 3. P. 2591.
3. Wang L.; Xiao F.S. // Green Chem. 2015. V. 17. P. 24.
4. Тарабанько В.Е., Смирнова М.А., Челбина Ю.В., Черняк М.Ю. // Химия растительного сырья. 2011. №1. С. 87.
5. Vuyyuru K.R.; Strasser P. // Catal. Today 2012. V. 195. P. 144.
6. Cha H.G.; Choi K.S. // Nat. Chem. 2015. V. 7. P. 328.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00078).

КИНЕТИЧЕСКАЯ ЭКЗАЛЬТАЦИЯ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В МЕТАЛЛО-СУЛЬФАТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Колесников А.А., Юдина Н.С.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
wisekaa@bk.ru

На конференциях «Кинетика и механизм кристаллизации» 2006–16 г.г., проводимых ИХР РАН (<http://crystal.isc-ras.ru/>), нами обсуждались эффекты резонансной синхронизации автоколебательных диссипативных структур (ДС) в конденсированных реакционно-диффузионных средах воздействием на них регулярной последовательности ультраслабых импульсов давления (тензоимпульсов), не превосходящих $\sim 10^{-8}$ средней интенсивности регулируемых ими физических и химических процессов. Характерные эффекты тензоимпульсной регуляции (ТИР) – синергетическое возрастание и пространственное выравнивание скоростей целевых химических реакций и массотеплообмена на резонансной частоте следования импульсов, пространственная параметрическая однородность продуктов превращений. При этом ни механизм, ни термодинамика, ни кинетическая топология контролируемых процессов не затрагивается [1].

Весьма продуктивно метод ТИР реализуется в электрохимических исследованиях и технологиях процессов, где скорость окислительно-восстановительных реакций задаётся гальваническим электротоком и пропорциональна ему, когда маршрут процесса уже не определяется однозначно квазистатическим электродным потенциалом слаботочного режима (в котором формирование ДС спорадично и фрагментарно, и регуляция малоэффективна [2]). Именно высокоинтенсивные стационарные электрохимические процессы всегда откликаются на ТИР, позволяя притом получать специфическую информацию, не доступную в приложении апробированных инструментальных методов [2].

Одним из первых объектов ТИР-анализа стала технология электрохимического хромирования катодов в кислых хромото-сульфатных ваннах, показывающая самую низкую в практике гальваностегии материало- и энергоэффективность. Разрешение полуторавековых споров касательно механизма хромирования было найдено в ревизии традиционных моделей строения жидких электролитов, «поверхностных» электродных реакций с привлечением концепции эмитированных электронов как агентов объёмных окислительно-восстановительных и транспортных процессов, что позволило согласовать все описанные в литературе параметризуемые эффекты этого «enfant terrible» гальваностегии [3].

Приложение метода ТИР к медно-сульфатной гальванике помимо ожидаемого получения плотных, пространственно однородных медных покрытий позволило объяснить на базе теории [2, 3] самоорганизацию конвективных ДС, предсказать и экспериментально обнаружить аналогичный хромото-сульфатному [3] эффект кинетической экзальтации – синергетического сочетания конкурентных электрохимических маршрутов и в этой, казалось бы, беспроблемной и досконально изученной хроматийной системе.

Обсуждаемые материалы могут быть полезными как в анализе реальных электрохимических технологий, так и в теоретическом естественнонаучном аспекте [4].

1. Колесников А.А., Зарембо В.И. // Альтернативная энергетика и экология. 2010. №10 (90). С. 172.
2. Колесников А.А., Зарембо В.И., Дёмин В.А., Зарембо Д.В. // *Ibid.* 2011. №6 (98). С. 90–98.
3. Колесников А.А., Зарембо В.И., Зарембо Д.В. // *Ibid.* 2015. №4 (168). С. 86–101.
4. Колесников А.А., Зарембо В.И., Зарембо Д.В. // Материалы X Междунар. совещания по физико-химическому анализу: Том 1. – Самара: Самар. гос. тех. у-нт. 2013. С. 126.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИННОВАЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Колодяжный С.А.¹, Бабкин В.Ф.², Шалимов Ю.Н.¹

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
sakolod@vgasu.vrn.ru, shalimov_yn@mail.ru

²Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж, Россия

Классические представления в науке о возможных принципах действия технических систем при разработке новых технологий могут стать сдерживающим фактором в условиях инновационного развития отдельных отраслей. Поскольку программы технических ВУЗов не акцентируют внимание на некоторых тонкостях и особенностях получения наукоемких технологий. При изучении какого-либо явления изложение вопроса чаще всего ограничивается объяснением описательного характера, в том числе с использованием формул, но не содержит практических примеров, наглядно иллюстрирующих как указанная закономерность или эффект уже реализованы в технике и технологии, не содержит идей как указанная закономерность или эффект могут быть еще использованы.

Поставленная Президентом и Правительством России задача активного вовлечения в сферу научных исследований и конструкторских разработок и как следствие значительный рост рейтинга наших ВУЗов тем более побуждает в корне переосмыслить не только методы подготовки студентов, но и по новому принципу сформировать научные структуры учебных заведений. Технические и технологические задачи нашего времени осложнены еще и тем, что мы просто вынуждены работать на упреждение и продуцировать свои технические решения и соответствующие им технологии, а не слепо копировать технологии Запада, наводя лишь внешний «лоск». Кроме того существуют и некоторые методологические особенности. Так называемые «парадоксы» в науке не нарушают основных законов естествознания, а пока лишь не находят подтверждения из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных.

В условиях надвигающегося энергетического кризиса многие страны расширяют поиск альтернативных источников энергии, активно переходя к возобновляемым источникам. В настоящее время это направление следует считать наиболее наукоемким. Вот почему другим серьезным затруднением для успешного развития инноваций в топливно-энергетической сфере народного хозяйства следует считать приверженность нашей энергетики к углеводородным энергоносителям. Эта особенность, вероятно, еще долго будет оказывать влияние на наши представления о системах преобразования энергий.

Альтернативой данному положению является успешное решение одной из главных проблем водородной энергетики – безопасное и энергетически выгодное хранение водорода без давления в компактной форме. При этом необходимо учитывать возникновение следующей весьма важной задачи, а именно возможность преобразования водорода непосредственно в один из видов энергии. Важно отметить, что при использовании молекулярного водорода в качестве энергоносителя могут возникать некоторые ограничения в организации процесса трансформации одних видов энергии в другие. Разработка данной технологии продолжается. Пока на данный момент для преобразования молекулярного водорода и кислорода воздуха в электрическую энергию в топливном элементе необходимо произвести целый ряд дополнительных операций. В результате этого коэффициент полезного действия топливного элемента снижается. Вот почему поиск путей более эффективного преобразования должен быть продолжен. В этом направлении уже получены серьезные наработки – есть работающая технология получения топливных элементов на твердых электролитах.

С другой стороны специфика взаимодействия водорода с кислородом при определенной концентрации компонентов, когда процесс протекает при очень малой энергии

инициирования, необходимо использовать технические решения, исключающие возможность взрыва с последующим разрушением системы накопителя.

Кроме проблемы накопления водорода в накопителе другой ключевой проблемой водородных технологий является создание и реализация системы управления процессом в широком диапазоне скоростей взаимодействия элементов водорода с окислителем.

Для создания условий выделения энергии за бесконечно малый промежуток времени возникает необходимость одновременного возбуждения всех элементов системы хранения. В существующей технологии получения гидрида алюминия химическим способом образуется продукт гидрида алюминия, представляющий собой структуру, возбуждение элементов которой одновременно осуществить невозможно. Причина этого запрета в том, что для теплового возбуждения необходимо определенная скорость диффузии температурного поля, а электрически возбудить систему не представляется возможным вследствие высокого потенциала запрещенной зоны. Формируемый по нашей технологии [1,2] гидрид алюминия на фольге из сплава бор-алюминий представляет собой систему иного типа, где возбуждение ячеек хранения водорода (гидридов алюминия) может быть осуществлено одновременно, так как нагрев ячеек осуществляется одновременно за счет электрического тока. То есть фактически возможна организация процесса взрывного характера, а не быстрое горение водорода как в случае технологии химического получения гидридов алюминия.

Предлагаемая нами технология получения водородных накопителей базируется на идеях, связанных с получением совершенных по структуре материалов на основе гальванопокрытий. В процессе электролитического восстановления металлов на катоде одновременно с восстановлением атомов металлов восстанавливается и ионы водорода. В результате этого образуются гидридные соединения в структуре металла, приводящие к охрупчиванию самого покрытия (водородная хрупкость). Именно в работе [1] было показано, что преимущественное взаимодействие водорода с металлом осуществляется по дефектам структуры. Поэтому получения материалов с высокой степенью аккумуляирования водорода можно осуществить, целенаправленно формируя металлические структуры с заданным числом дефектов в единице объема. Таким образом нежелательный эффект в одной технологии (получение металлов совершенной структуры) является преимущественным способом для реализации другой технологии (накопление водорода). Данный принцип может служить одним из примеров инновационного проектирования новых технологий.

В электрохимических технологиях существует целый ряд подобных примеров: эффект Сорэ, неравномерность распределения плотности тока по электроду, эстафетная проводимость электролитов, температура приэлектродного слоя и другие, изучение которых будущими исследователями создаст возможность для реализации инновационных технологий и позволит сформировать новый политехнический образ мышления инженера-исследователя, взамен монотехнического.

1. Гранкин Э.А. Влияние условий электролиза и термической обработки на внутреннее трение и коррозионную стойкость электролитического хрома. Дис. канд. технических наук. Воронеж: ВПИ, 1973. - 116 с.
2. Шалимов Ю.Н. Влияние тепловых и электрических полей на электрохимические процессы при импульсном электролизе. Дис. д-ра технических наук. Воронеж: ВГТУ, 2006. - 354 с.

ПРОЕКТ ПО ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ ТЕХНОЛОГИЙ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ ДЛЯ МОДЕРНИЗАЦИИ СИСТЕМЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

*Колодяжный С.А.¹, Лутовац М.², Шалимов Ю.Н.¹, Бабкин В.Ф.³, Кудряш В.И.⁴,
Евсеев Е.П.³, Захаров П.Д.³, Руссу А.В.¹*

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
shalimov_yn@mail.ru

²Белградский союзный университет, Белград, Сербия, lutovac@mail.ru

³Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж, Россия

⁴Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия,

Проект реконструкции очистных сооружений нацелен на реализацию безреагентного способа устранения неприятного запаха и дает возможность переработать содержимое иловых карт в тепловую и электрическую энергию, которая может быть использована для последующей более глубокой и эффективной очистки стоков. Освобождающиеся карты хранения могут быть преобразованы в дополнительные водоемы, насыщенные живыми биологическими культурами (водоросли типа хлорелла), позволяющие дополнительно улучшить степень очистки воды перед последующим сбросом.

Авторы предлагают использовать иловые отложения в качестве топливного компонента в системе газогенерации. Несмотря на то, что данный способ широко использовался в нашей России в период Великой Отечественной войны, в настоящее время он оказался незаслуженно забытым. Хотя такие системы имеют достаточно высокий КПД на уровне современных ДВС (около 40%). Кроме того при использовании газогенераторов значительно сокращается выброс в атмосферу углекислого газа (CO₂). По данным экспериментов при условии газификации топлива в генераторе обращенного типа из 1 кг сухого илового компонента можно получить 1 кВт*ч электрической энергии и около 2,6 Мкал – тепловой энергии.

Система газовой генерации, дополненная электрогенератором, где в качестве привода является турбина или газопоршневая машина, и системой обратной связи на водородных накопителях, образует единый комплекс, который устойчиво работает в автономном режиме. Такой энергетический комплекс позволяет обеспечить стабильную работу газогенератора при изменении внешней нагрузки в пределах от 20 до 120%.

При газификации сухого топлива мы получили примерный процентный состав горючей газовой смеси (газоэнергосители): метан - до 8%, моноокись углерода (угарный газ) – до 25 % и водород - до 7%. Наибольшую концентрацию водорода в газе дают остатки переработки полей фильтрации ЖКХ.

Основной узел газогенераторной установки – фурменный пояс. Именно в зоне фурменного пояса происходит разложение твердого топлива на газообразные компоненты. Материал этого узла работает в наиболее сложных термических условиях, поэтому нами предлагается использовать металлокерамическую (композитную) конструкцию фурменного пояса, позволяющую значительно увеличить рабочую температуру и соответственно снизить процент выхода вредных веществ в атмосферу. При введении катализаторов в компоненты материала фурменного пояса можно дополнительно повысить процент содержания водорода в газовой смеси. При работе газогенератора диоксины в атмосферу не попадают, поскольку при температуре 1200 градусов они полностью разлагаются на фурменном поясе. В этом особенность конструкции предложенного нами газового генератора. Это позволит получить систему так называемой «чистой трубы», из которой в атмосферу будут поступать только продукты окисления водорода: вода и ее производные. В результате значительно улучшится состояние воздуха в этом микрорайоне. То есть процесс газогенерации является уникальным еще и с точки зрения экологии.

Наша разработка имеет замкнутый цикл: отходы полей фильтрации и продукты очистки воды мясокомбинатов (фуза) формируются в виде топлива для газогенераторов. Процесс формирования топлива для газогенераторов представляет собой технологию высушивания и прессования содержимого иловых карт и фузы. Получаемые в результате топливные брикеты имеют повышенную теплотворную способность (она сопоставима с тяжелыми топочными мазутами), влагоустойчивы, не подвержены процессам деструкции (разрушения) даже при хранении на открытом воздухе в течение 3-5 лет.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В УСЛОВИЯХ АДСОРБЦИИ КАРКАСНЫХ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТЕНКАХ

Комарова Н.С.¹, Кривенко А.Г.¹, Стенина Е.В.², Свиридова Л.Н.²

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

komarova@icp.ac.ru

Впервые методом циклической вольтамперометрии проведены систематические исследования по влиянию конденсированных адсорбционных слоев, образованных каркасными (камфора, борнеол), а также макроциклическими (кукурбит[7]урил, криптофикс) структурами, на кинетику реакций электронного переноса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ на исходных гидрофобных и окисленных углеродных наностенках. Ранее было показано, что каркасные соединения, обладающие высокой поверхностной активностью, заметно увеличивают емкость углеродных электродов. Этот экспериментальный факт был объяснён проявлением, т.н. эффекта Ребиндера, суть которого заключается в возникновении расклинивающих сил при образовании адсорбционных слоёв на боковых поверхностях углеродных объектов, благодаря чему происходит увеличение поверхности наноструктурированного углерода, доступной для электролита.

На исходных гидрофобных углеродных электродах образование адсорбционных слоев сопровождается неполным торможением реакций электронного переноса для всех редокс-систем. Следует отметить, что больший коэффициент торможения электронного переноса в системах $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ на исходных углеродных объектах наблюдается при адсорбции кукурбит[7]урила (в 5–6 раз). В остальных случаях изменение константы электронного переноса варьируется в пределах 1,5–3. Экспериментально полученное торможение изучаемых процессов можно объяснить компактностью, близким расположением наностенок, вследствие чего на графеновой поверхности и на их краях легко формируются адсорбционные слои, которые затрудняют реакции переноса электрона.

Картина меняется при замене исходных гидрофобных рабочих электродов на окисленные углеродные наностенки. Формирование адсорбционных слоев на функционализированных наностенках не влияет на скорость переноса электрона используемых редокс-систем. Объяснением отсутствия влияния адсорбатов на электронный перенос на окисленных поверхностях электрода может быть нарушение целостности и компактности конструкции наностенок за счет появления полярных групп в результате электрохимической функционализации, которое приводит к расширению пространства между одиночными углеродными наностенками. Вследствие этого края графеновых плоскостей становятся менее доступными для молекул адсорбатов, и таким образом тормозящий эффект адсорбции ослабевает, благодаря чему беспрепятственно осуществляются реакции электронного переноса на краях графеновых плоскостей.

Таким образом, прививка функциональных групп на вертикально ориентированные наностенки не дает возможность отрицательно влиять адсорбционным слоям камфоры, борнеола, кукурбит[7]урила, криптофикса на кинетику рассматриваемых редокс-процессов.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА ПРИ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ

Комиссарова М.Р., Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Парфенюк В.И., Белкин П.Н.

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

Исследовано влияние составов электролитов с ацетоном, глицерином, сахарозой, этиленгликолем и хлоридом аммония на структуру и свойства технического титана при анодной электролитно-плазменной цементации.

Обработке подвергались цилиндрические образцы из титанового сплава BT1-0. Насыщение поверхностного слоя осуществлялось в водном растворе хлорида аммония (10 мас. %) с добавлением одного из органических компонентов (10 мас. %) при температуре 850°C в течение 5 мин с последующим охлаждением образцов в электролите.

Показано, что анодная цементация титановых образцов приводит к образованию твердого раствора углерода в титане с наружным оксидным слоем (TiO_2 – рутил) во всех изученных электролитах. Согласно данным рентгеновского анализа наибольшее окисление характерно в электролите, содержащем глицерин и сахарозу, наименьшее в растворе с этиленгликолем. Предполагается, что интенсивность окисления определяется концентрацией паров воды в оболочке. Чем больше продуктов разложения органических компонентов образуется в оболочке, тем меньше окисляется титановый образец. Образование твердого раствора в титане подтверждается увеличением микротвердости диффузионного слоя. Максимальная микротвердость цементованного титана (340 HV) достигается в электролите с ацетоном, примерно такая же с глицерином, меньшая с сахарозой и наименьшая с этиленгликолем.

Помимо окисления поверхности образца-анода и диффузии углерода в структуру титанового сплава в процессе цементации происходит анодное растворение, результатом которой является выравнивание профиля поверхности и снижение шероховатости от $1,13 \pm 0,01$ мкм до $0,04 \pm 0,01$ мкм.

Результаты трибологических испытаний показали, что наибольшее снижение коэффициента трения (от $0,30 \pm 0,01$ до $0,1 \pm 0,01$) достигается анодной цементацией в ацетоновом электролите. Обработка в водном растворе хлорида аммония и сахарозы обеспечивает снижение интенсивности изнашивания на 2–3 порядка, что связано с совместным влиянием оксидного слоя с хорошей прирабатываемостью и диффузионного слоя с повышенной микротвердостью.

Анодная цементация титана во всех изученных электролитах приводит к уменьшению плотности тока коррозии в растворе сульфата натрия. Наилучший результат получен при цементации в сахарозном электролите, где плотность тока коррозии снижается в 18 раз благодаря пассивирующему влиянию оксидного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-20027) Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова.

ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ22 В КАРБАМИДНО-ХЛОРИДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Кораблева С.С., Тамбовский И.В., Кусманов С.А., Парфенюк В.И., Белкин П.Н.

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

Исследована возможность нитроцементации поверхности титанового сплава ВТ22 с помощью анодной электролитно-плазменной обработки.

Обработка титанового сплава ВТ22 проводилась в течении 5 минут при температурах от 850 до 1020 °С в электролите на основе карбамида (15 мас.%) и хлорида аммония (10 мас.%).

В результате анодной нитроцементации на поверхности обрабатываемого материала за счет высокотемпературного окисления образуется оксидный слой, толщина которого растет от 10 до 170 мкм с увеличением температуры обработки. Под оксидным слоем при температурах 850-950 °С микроструктурно выявляется диффузионный слой азота и углерода, толщина которого растет до 70 мкм. При более высоких температурах диффузионный слой не обнаружен. В данном случае диффузия атомов насыщающих элементов с увеличением температуры возрастает, но при высоких температурах большая толщина оксидного слоя оказывает тормозящий эффект.

Образование твердого раствора под оксидным слоем приводит к повышению микротвердости от 380 до 460 НВ после обработки при 900 °С. При других температурах обработки происходит незначительное упрочнение диффузионного слоя. Микротвердость оксидного слоя более высокая, чем диффузионного и достигает до 560 НВ.

Результаты профилометрических исследований показали снижение шероховатости поверхности в результате анодного растворения. Наибольшее снижение шероховатости (от 1,0 для контрольного образца до 0,4 мкм) происходит при меньших температурах обработки (850-950 °С), а при 1000 и 1020 °С она начинает расти до 0,75 и 0,9 мкм соответственно.

Образование прочного оксидного и диффузионного слоев способствует повышению износостойкости. Наибольшее снижение коэффициента трения и массового износа от 600 до 1,1 мг (при трении по схеме «палец по диску» со смазкой по стали 45 (HRC 50), нагрузке 208,6 Н, скорости скольжения 0,49 м/с на пути 500 м) наблюдается после обработки при 950°С, что, вероятно, связано с высокой твердостью оксидного слоя и подложки и плотной структурой оксидного слоя. При более высоких температурах массовый износ незначительно увеличивается до 4,0-4,4 мг, в то время как при меньших температурах износостойкость значительно снижается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-20027) Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

Кудряш В.И.¹, Лутовац М.², Шалимов Ю.Н.³, Захаров П.Д.⁴, Руссу А.В.³

¹Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия,

²Белградский союзный университет, Белград, Сербия, lutovac@mail.ru

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

⁴Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
Воронеж, Россия

Интерес к такому виду взаимодействия, когда в электрохимической системе возможно проявление эффектов, определяемых воздействием одновременно электрического и магнитного полей поскольку в этом случае возможно организация движения электролита в любом направлении без участия электромеханических систем. Отсутствие механических частей является неоспоримым преимуществом данного типа систем. Принцип действия заключается в следующем. Поскольку ионы сложного электролита в составе которого имеются как компоненты ионов высокой проводимости так и полярные молекулы органических веществ находятся в броуновском движении в интервале температур от 0 до 100 С, то при направленном действии магнитного поля и наличие системы из двух электродов анода и катода может быть организовано направленное перемещение массы электролита с заданной угловой скоростью. Это дает возможность осуществить интенсивное перемешивание объема электролита, обеспечивающее более эффективное взаимодействие между компонентами электролита. В частности этот принцип может быть использован в больших объемах электролита, например, в очистных сооружениях, в отстойниках, для обеспечения эффективной работы илов.

Направленное действие магнитного поля может быть обеспечено системами соленоидов, помещенных посекционно внутри объема отстойника. В качестве электродов могут быть использованы конструкции из стеклографита или другого типа проводящих полимеров. Основой ротора является сам электролит. При одновременном взаимодействии электрического и магнитного поля возникает эффект усиления энергетического обмена между отдельными компонентами, приводящими к увеличению скорости таких процессов: образование активных илов, интенсификация процесса очистки, а также позволит осуществить сепарацию твердых частиц и извлечение их из общей массы электролита. Таким образом процесс очистки воды подразделяется как бы на две стадии в результате вращения электролита твердые частицы, находящиеся в сточных водах сепарируются и перемещаются по отдельным каналам в сборники, где после накопления они обезвоживаются и сухой остаток прессуется в виде компонентов топлива для газогенерации.

Такая система позволяет максимально использовать объем отстойника, исключает механические тела вращения, отказаться от подшипников и приводов. Она является классическим примером превращения статической системы в динамическую за счет взаимодействия магнитного и электрического полей. Несмотря на большой коэффициент скольжения при вращении объема электролита, это движение происходит асинхронно по отношению к угловой скорости внешнего магнитного поля соленоида. Однако при этом не происходит разрыва структуры электролита и не возникает нежелательный эффект – спонтанная генерация пузырьков. Тем более что если в процессе образования илов возникают продукты жизнедеятельности бактерий – метан, то этот газ аккумулируется в конусе диффузора и подается в качестве газа энергоносителя в систему преобразования энергии. Поскольку магнитная восприимчивость различных ионов может значительно различаться, то в системе вращения образуется распределение по скоростям частиц с разной магнитной восприимчивостью, что обеспечивает более эффективное перемешивание общей массы электролита. В результате этого скорость основных химических и биохимических реакций может возрасть на 1,5-2 порядка [1, 2].

1. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. – М.: Атомиздат, 1979. – 416 с.

2. Смирнов Д.Н. Автоматическое регулирование процессов очистки сточных и природных вод. – М.: Стройиздат, 1974. – 256 с.

МЕХАНИЗМЫ ТЕРМОКИНЕТИКИ И ТЕПЛОФИЗИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ АНОДНОЙ ОБРАБОТКЕ АЛЮМИНИЯ

Кудряш В.И.¹, Шалимов Ю.Н.², Руссу А.В.³

¹Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия

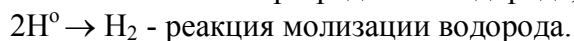
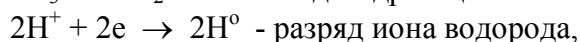
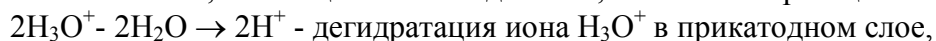
²Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
shalimov_yn@mail.ru

³Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

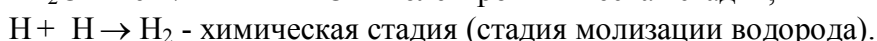
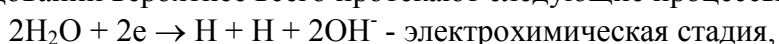
Исследованиями анодного растворения алюминия в электролитах различного химического состава, отличающихся природой аниона, установлено, что рельеф поверхности и скорость растворения алюминия зависят от целого ряда факторов. Одной из аномалий процесса электрохимического окисления алюминия является весьма большая вероятность осуществления реакций с отрицательным дифференц-эффектом. Согласно результатам, определения массы металла, растворенного по электрохимическому и химическому механизмам, ОДЭ с увеличением продолжительности электролиза несколько уменьшается.

Мы предполагаем, что уменьшение доли алюминия, окисленного по механизму ОДЭ, связано с формированием более плотного "барьерного" слоя на поверхности электрода. Для подтверждения этого предположения, а также установления истинной температуры на поверхности фольги нами были проведены электротермографические исследования процесса электрохимического растворения алюминия.

Полученные зависимости имеют вид кривой насыщения. Для количественной оценки величины термокинетического эффекта необходимо определить возможные электрохимические и, являющиеся их следствием, химические реакции на катоде:



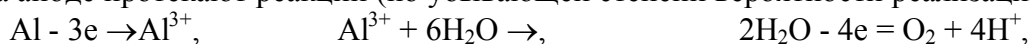
Электрохимическая стадия разряда иона H^+ сопровождается незначительным выделением тепловой энергии, реакция дегидратации иона H^+ составляет довольно значительную величину, энергия гидратации, составляет $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + 265 \text{ ккал/моль}$. В прикатодном слое по нашим данным из анализа результатов электротермографических исследований вероятнее всего протекают следующие процессы:



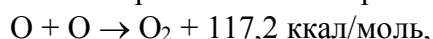
При этом процесс молизации водорода (то есть его энергетический эффект) будет подавлен отрицательным (эндотермическим) тепловым эффектом реакции дегидратации ионов H_3O^+ :



На аноде протекают реакции (по убывающей степени вероятности реализации):



и, наконец, одной из особенностей анодного растворения алюминия является вероятность взаимодействия ионов водорода на аноде со свободными атомами алюминия, то есть, возможно, выделение тепловой энергии как за счет реакции:



так и за счет реакции образования гидроксида алюминия при миграции иона H^+ через «барьерный слой» и дальнейшем его взаимодействии со свободными атомами металла.

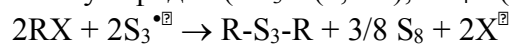
Тепловой эффект реакции гидратации ионов Al^{3+} составляет – 1122 ккал/моль, и его вклад в тепловой баланс системы электрод-электролит представляет довольно значительную величину.

РЕДОКС-АКТИВАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА И СЕРЫ В РЕАКЦИЯХ С ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИКЛОАЛКАНАМИ

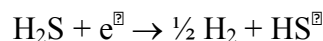
Кузьмин В.В., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
beewon@mail.ru

В работе изучено взаимодействие электрохимически активированных форм H_2S и S_8 с галогензамещёнными циклоалканами $\text{C}_5\text{--C}_8$. Катодная активация S_8 в CH_2Cl_2 при потенциале первого катодного пика ($-1,30$ В) в присутствии галогенциклоалканов приводит к образованию органических полисульфидов (RS_3R ($1,8$ В), RS_4R ($2,0$ В)):



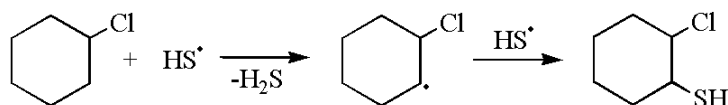
Суммарный выход по току продуктов реакции изменяется от 46 до 92,5%. Увеличение времени электролиза с 1,5 до 3 часов приводит к диспропорционированию полисульфидов с преимущественным образованием RS_4R . Электрохимическое восстановление H_2S в дихлорметане при потенциале $-1,6$ В способствует генерации тиолат-аниона в растворе:



В присутствии галогензамещённых циклоалканов протекает реакция нуклеофильного замещения галогенид-анионов с электрогенерированным тиолат-анионом. В качестве побочных продуктов реакции наблюдается образование неорганических полисульфанов, обусловленное реокислением $\text{HS}^{\bullet-}$ -аниона на вспомогательном электроде, которое приводит к генерированию тиильных радикалов в приэлектродной области.

На состав и выход продуктов реакции оказывает влияние природа субстрата: максимальный выход по току продуктов реакции наблюдался для бромциклогептана, наименьшей реакционной способностью по отношению к серосодержащим реагентам обладает хлорциклопентан. Суммарный выход продуктов реакции по току значительно снижается по сравнению с результатами катодной активации серы, где выход органических полисульфидов превышал 50%.

Анодная активация H_2S ($1,8$ В) в присутствии галогенциклоалканов приводит к образованию смеси циклоалкантиолов и органических полисульфидов. Электрохимическое окисление сероводорода в апротонном растворителе приводит к генерации соответствующего катион-радикала:



Образующиеся тиильные радикалы вступают во взаимодействие с галогенциклоалканами. Рекомбинация тиильного и циклоалкильного ведет к образованию целевых продуктов реакции:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда Проект № 14-13-00967.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ АМИНОФЕНИЛПОРФИРИНОВ

Кузьмин С.М.^{1,2}, Чуловская С.А.¹, Парфенюк В.И.^{1,3}

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

²Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Россия

³Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия

Порфирины и материалы на их основе привлекают возрастающее внимание исследователей благодаря перспективным технологическим применениям в качестве компонентов молекулярных фотонных, электронных или оптоэлектронных устройств [1]. Порфирины и материалы на их основе были исследованы также для применений, связанных с системами хранения информации, топливными элементами и сенсорами [2, 3]. Одним из привлекательных подходов к получению материалов на основе порфиринов является электрополимеризация.

В настоящем исследовании изучено электрохимическое осаждение и свойства пленок на основе аминифенилпорфиринов. Проведено электрохимическое осаждение пленок аминифенилпорфиринов при циклировании потенциала в диапазоне $-1.6 \div +0.8$ В. В качестве активирующего воздействия впервые применено насыщение раствора кислородом. Процесс формирования пленки поли-5,10,15,20-тетракис(4'-аминифенил)порфирина в аэрированных растворах ДМСО изучен методом электродного импеданса. Моделирование спектров импеданса позволило определить емкость межфазной границы и фрактальную размерность поверхностной пленки. Кинетика изменения параметров импеданса указывает на стадийность формирования пленки.

Методом атомно-силовой микроскопии показано, что поверхность пленки сформирована из близких по размеру округлых глобул и является однородной по химическому составу.

Сопоставление колебательных спектров исходного порфирина и полученной

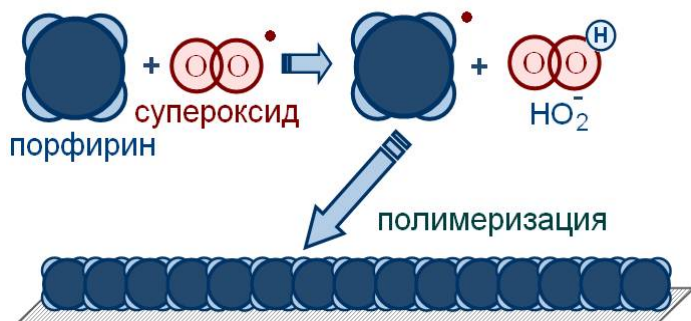


Схема 1. Активация процесса осаждения пленки супероксид анион-радикалом.

полипорфириновой пленки позволило определить тип связывания порфиринов в пленке и механизм активированного образования полимера в ДМСО. Активация процесса осаждения пленки в присутствии кислорода связана с генерацией в этой системе супероксид анион радикала, взаимодействие которого с порфирином приводит к образованию радикалов порфирина (схема 1). При рекомбинации радикалов порфирина происходит последовательное увеличение длины полимерной цепи и

формирование пленки. В случае аминифенилпорфиринов связь порфирин-порфирин представлена феназиновыми и гидрофеназиновыми фрагментами.

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.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №15-43-03006 p_центр_a).

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ДИАМИНОМАЛЕОДИНИТРИЛА НА КАЧЕСТВО ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Ларионов А.В.¹, Андреева Н.П.², Балмасов А.В.¹, Графов О.Ю.², Голубчиков О.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
golubch@isuct.ru

В работе исследовано влияние добавок диаминомалеодинитрила на качество никелевых покрытий, полученных электрохимическим способом. Изучена структура поверхности осадков и физические свойства покрытия.



В ходе работы были получены высококачественные блестящие никелевые покрытия из сульфатного электролита с добавкой ДАМН. Установлено, что ДАМН, введенный в стандартный серноокислый электролит никелирования при концентрациях от 10 до 50 мг/л является эффективным блескообразователем. Светоотражательная способность гальванического осадка достигает 82%. При введении добавки шероховатость поверхности снижается в 2,5 раза и рассеивающая способность электролита увеличивается в 2 раза.

В ходе исследования катодных процессов показано, что при введении ДАМН в серноокислый электролит никелирования имеет место увеличение катодной поляризации на 100 мВ. Затруднение процесса разряда ионов никеля обусловлено адсорбцией добавки на активных центрах поверхности электрода, что способствует формированию мелкокристаллического осадка, обладающего высокой отражательной способностью.

Введение в состав серноокислого электролита добавки ДАМН оказывает влияние и на ход как анодных поляризационных кривых. В присутствии добавки наблюдается уменьшение анодного максимума тока. Это обусловлено, по-видимому, блокировкой активных центров анодного растворения адсорбированными молекулами органической добавки.

Адсорбцию ДАМН на поверхности никеля исследовали методом эллипсометрии в боратном буферном растворе с $\text{pH} = 7.4$ при потенциале $E = -0.65$ В (н.в.э.), где на поверхности нет оксида, и при $E = 0.2$ В на предварительно сформированном оксиде NiO толщиной $0.6 \div 0.7$ нм. Получены изотермы адсорбции. В области средних заполнений экспериментальная изотерма может быть описана логарифмической изотермой Темкина.

На окисленной поверхности свободная энергия адсорбции равна $(-\Delta G_A^0) = 66.2 \pm 3$ кДж/моль, при $E = -0.65$ В $(-\Delta G_A^0) = 39.7 \pm 3$ кДж/моль. Высокие значения энергий адсорбции указывают на хемосорбцию ДАМН на поверхности никеля.

Поверхность также была изучена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС). Была построена многослойная модель, учитывающая присутствие на поверхности металла оксида, гидроксида и диаминомалеодинитрила.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВАРИАНТА КАТИОН-РАДИКАЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

Лисицын Ю.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия
Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

В кислых водных и водно-органических средах основными продуктами химического катион-радикального аминирования ароматических субстратов с помощью гидроксиламина и соединений переходных металлов являются соответствующие изомерные моноаминосоединения [1]. Их выходы по источнику аминорадикалов, как правило, не очень высоки (до 40%) вследствие одновременного протекания процессов как его восстановления, так и окисления компонентами редокс-системы. При использовании же редокс-пары $Ti(IV)/Ti(III)$, окисленная форма которой не окисляет NH_2OH , на первый план выступает проблема разбавления эмульсии или раствора субстрата водой, вносимой с коммерческим кислым водным раствором $Ti(III)$ в ходе эксперимента. Разбавление приводит к возрастанию доли аминильных радикалов, исчезающих в конкурентной аминированию реакции образования аммиака из-за снижения мольного отношения кислота/вода, а также концентрации органического растворителя в случае водно-органических сред.

Принципиальное отличие электрохимического варианта аминирования от химического – наличие стадии катодного генерирования $Ti(III)$ из $Ti(IV)$, позволяющей использовать незначительные количества медиатора и не изменять состав электролита. В электрохимических процессах, выполняемых в сернокислых средах [1-4], повышение содержания воды является исключительно следствием восстановления NH_2OH титаном(III). Данный факт даёт возможность проводить исследования во всём диапазоне концентраций серной кислоты.

Электрохимическое аминирование ароматических соединений в растворах разбавленной H_2SO_4 даёт монозамещённые продукты. Использование в этих условиях малых плотностей тока и высоких концентраций органического растворителя, CH_3CN или CH_3COOH , позволяет получать моноамины с выходами по NH_2OH более 80% [2-4].

В католитах с содержанием H_2SO_4 более 7 М протекает более глубокое замещение, и наряду с моно-, в значительных количествах образуются диаминосоединения. В водно-органических средах общие выходы аминов по току и гидроксиламину могут достигать 100% [1]. При аминировании анилина и некоторых его производных в водных сернокислых электролитах вышеупомянутые выходы соответствующих изомерных фенилендиаминов составляют около 60% при полной конверсии NH_2OH . Возможен селективный синтез ряда 1,3-фенилендиаминов.

1. Лисицын Ю.А., Бусыгина Н.В., Каргин Ю.М. // Росс. хим. журн. 2005. Т. 49. № 5. С. 121.
2. Лисицын Ю.А., Сухов А.В. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 10. С. 1262.
3. Лисицын Ю.А., Сухов А.В. // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 1. С. 100.
4. Лисицын Ю.А., Сухов А.В. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 11. С. 1229.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-01061).

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ПОТЕНЦИАЛ ОКИСЛЕНИЯ 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИН-N-ОКСИЛОВ

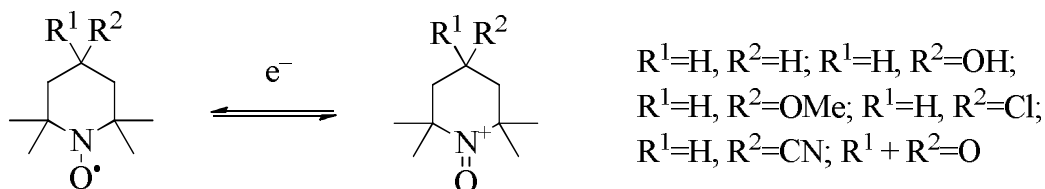
*Лужков В.Б.¹, Мендкович А.С.², Сень В.Д.¹,
Сыроешкин М.А.², Харций Д.И.², Русаков А.И.³*

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

³Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия
syroeshkin@ioc.ac.ru

Реакция переноса электрона в паре пиперидиноксилы (ТЕМРО) – оксопиперидиниевые катионы характеризуется более низкими величинами энергии ионизации и реорганизации, чем большинство других циклических нитроксильных радикалов. Это обеспечивает пиперидиноксилам преимущества при использовании их в качестве антиоксидантов, снижающих окислительный стресс в биологических объектах, деполяризаторов в литий-ионных батареях, селективных окислителей спиртов и пр. [1].



Термодинамика данной реакции была исследована нами методами электрохимии и квантовой химии. Методом циклической вольтамперометрии было изучено влияние природы растворителя (ДМФА, MeCN и вода) и заместителя на формальный потенциал окисления (E°) 4-производных ТЕМРО на стеклоуглеродном электроде с использованием Bu_4NClO_4 в качестве фонового электролита. Было показано, что для всех выбранных сред наблюдается линейная зависимость E° от констант заместителей σ^+ : $E^\circ = \rho \sigma^+ + b$. Величины ρ при этом близки по величине и довольно велики, что указывает на аномально сильное влияние заместителя, удаленного от реакционного центра. Значения b уменьшаются с ростом сольватирующей способности растворителя.

Для расчета свободной энергии (ΔG) реакции были использованы методы DFT B3LYP и MP2 в базисе aug-cc-pVTZ, а также континуальная поляризационная модель растворителя РСМ. Было показано, что экспериментальные значения E° линейно коррелируют с величинами свободной энергии реакции: $E^\circ = \Delta G/nF + E_{\text{эс}}$. Наклон корреляционной зависимости близок к единице (0.97), а $E_{\text{эс}} = -4.4$ В – к теоретическому значению абсолютного потенциала использованного электрода сравнения (нас.к.э., -4.5 В). Таким образом, показано, что использованные методы позволяют корректно описать термодинамику исследованной реакции как в апротонных растворителях, так и в воде.

Анализ электронной структуры 4-производных ТЕМРО и оксопиперидиниевых катионов показал, что природа заместителя практически не влияет на распределение спиновой плотности и заряда на связи N-O, и аномально сильная зависимость E° от природы заместителя связана с влиянием заместителя на заряд на атоме C^4 .

1. Sen' V.D., Tikhonov I.V., Borodin L.I., Pliss E.M., Golubev V.A., Syroeshkin M.A., Rusakov A.I. // J. Phys. Org. Chem. 2015. V. 28. N 1. P. 17.

ОКИСЛЕНИЕ ГИДРОЛИЗНЫХ ЛИГНИНОВ ВО ФТОРИД-СОДЕРЖАЩИХ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Мальцева Т.А., Попова О.В.

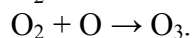
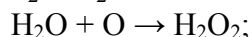
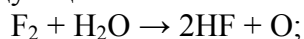
Инженерно-технологическая академия Южного федерального университета,
Таганрог, Россия, ovporova@sfnedu.ru

Окисленный лигнин известен, прежде всего, как сорбирующий материал. В медицине окисленный лигнин применяется в качестве энтеросорбента. Окисленный лигнин может выступать в качестве огнетушащего средства и пропитывающего эко-антипирена для древесных и бумажно-целлюлозных изделий. В полимерных композиционных материалах порошки окисленных лигнинов одновременно могут выполнять функции антипиренов, наполнителей и отвердителей.

Лигнины с высоким содержанием кислородсодержащих функциональных групп получают, как правило, в щелочных средах и при окислении озоном или другими окислителями в различных средах. Перспективными, на наш взгляд, являются способы окисления гидролизных лигнинов в кислых средах, в которых лигнины не растворяются. То есть, электролит в режиме корректирования можно использовать многократно. Одновременно с процессами окисления лигнина и накопления в его составе реакционных групп (гидроксильных, карбоксильных и др.) в структуру лигнина внедряются анионы этих кислот, то есть происходит хлорирование, бромирование, нитрование, сульфирование и т. д. Однако известно, что в плавиковой кислоте преимущественно протекают процессы гидроксирования лигнина, и в результате мы получаем окисленный лигнин, содержащий только три элемента: углерод, кислород и водород.

Электрохимическое модифицирование лигнинов, как правило, проводят при плотности тока $\sim 0,1 \text{ А/см}^2$. В этом случае процессы окисления протекают достаточно мягко. В водном электролите 40% $\text{KF} \cdot \text{HF}$ лишь длительный электролиз ($Q = 21600 \text{ Кл/г лигнина}$) приводит к уменьшению средних молекулярных масс лигнина. Содержание COOH групп в препаратах окисленных лигнинов при этом достигает 38% (в пересчете на лигнин Класона).

Потенциал электрода при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ не превышает 2-2,2 В. Окисление лигнина происходит, в основном, за счет кислорода, образующегося при окислении воды на аноде. При плотностях тока $0,3 \text{ А/см}^2$ потенциал анода превышает потенциал окисления фторид-ионов (2,87 В отн. н.в.э.), и на аноде происходит выделение молекулярного фтора с последующими возможными химическими реакциями в растворе электролита:



То есть, по-видимому, в растворе электролита в реакции с F_2 образуются другие сильнейшие окислители, такие как H_2O_2 и O_3 , которые активно взаимодействуют с макромолекулами лигнина, что и приводит к получению окисленных лигнинов с более высоким содержанием функциональных групп, чем при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ при одинаковом количестве пропущенного электричества ($Q = 3600 \text{ Кл/г}$).

Способ получения окисленного лигнина (сорбента, эко-антипирена) в кислой среде является ресурсосберегающим. Ресурсосбережение заключается, во-первых, в применении в качестве исходного сырья отхода производства, во-вторых, в многократном использовании кислого электролита в режиме его корректирования. Предложенный электрохимический способ модифицирования ГЛ отличается простотой процесса, низкими затратами на материалы и оборудование.

АНОДНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT22

Мамченкова С.И., Смирнов А.А., Силкин С.А., Колесникова И.А., Кусманов С.А., Парфенюк В.И., Белкин П.Н.

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

Целью данной работы является изучение возможности анодного электролитно-плазменного азотирования титанового сплава VT22 в электролитах, содержащих аммиак и хлорид аммония, включая исследование износостойкости и коррозионной стойкости азотированных титановых образцов.

Азотирование двухфазного титанового сплава в аммиачном электролите приводит к образованию поверхностного слоя, насыщенного оксидом титана (рутилом) и азотом в виде твердого раствора. Содержание оксида титана растет при увеличении температуры, что указывает на высокотемпературное окисление титана и подтверждается данными рентгеновского и энергодисперсионного анализов.

Микротвердость поверхностного слоя увеличивается до 520 HV при температуре азотирования 800 °С. При более высоких температурах микротвердость снижается, что может быть связано с насыщением поверхности оксидами, тормозящими диффузию азота, или появлением мягкой α -фазы титана.

Шероховатость поверхности снижается при всех температурах азотирования. Минимальная шероховатость (в 4 раза ниже исходной) достигается при температуре азотирования 800 °С, что обычно объясняется анодным растворением титана.

Коэффициенты трения азотированных образцов снижаются при всех условиях испытаний. При более высоких значениях скорости скольжения и нагрузки (208,6 Н, 0,49 м/с) наблюдаются меньшие значения коэффициента трения вплоть до 0,12–0,14, соответствующие более низким температурам азотирования до 750 °С или 0,15–0,16 при более высоких. Здесь влияние температуры обработки выражено слабо.

При меньших скоростях скольжения и нагрузке (105 Н, 0,144 м/с) коэффициенты трения выше, но влияние температуры азотирования более значимо. Наибольшее снижение коэффициента трения от 0,89 (контрольный образец) до 0,31–0,32 наблюдается у образцов, азотированных при более высоких температурах, что, по-видимому, связано с пористым оксидным слоем, удерживающим смазку.

Интенсивность изнашивания также в меньшей степени зависит от температуры азотирования при быстром скольжении с большей нагрузкой. Наилучший результат достигается именно здесь, когда интенсивность изнашивания уменьшается на 4 порядка по сравнению с контрольным образцом. Более низкие значения нагрузки и скорости скольжения менее способствуют повышению износостойкости азотированного титанового сплава. Минимальные массовый износ и коэффициент трения достигаются после азотирования при более высоких температурах.

Образование оксидного слоя на поверхности титанового сплава смещает потенциал коррозии в более положительную область по сравнению с необработанным образцом и, таким образом, повышает сопротивление коррозии в растворе Рингера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-20027) Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА ДЛЯ РЕДОКС-СИСТЕМЫ $\text{Fe}^{3+/2+}$ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ И МОНОСЛОЙНОМ ОСАДКЕ СЕРЕБРА

Манжос Р.А., Доронин С.В., Кривенко А.Г.

Институт проблем химической физики Российской академии наук
Черноголовка, Россия, rmanzhos@icp.ac.ru

Наночастицы из сплавов золота с серебром 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 проанализирована электрохимическая активность чистого Au и монослойного осадка Ag на примере модельной редокс-системы $\text{Fe}^{3+/2+}$.

Для получения монослоя Ag осаждение серебра на золотой электрод проводили в два этапа. Сначала из раствора 10^{-3} М Ag_2SO_4 + 0.5 М H_2SO_4 осаждали осадок, содержащий несколько слоёв серебра. Затем все избыточные слои, кроме первого, непосредственно контактирующего с золотой подложкой, удаляли в ходе линейной развёртки потенциала со скоростью 50 мВ/с и анодным пределом сканирования 1100 мВ (отн. хлоридсеребряного электрода сравнения).

Данные по кинетике переноса электрона для рассматриваемой редокс-системы были получены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в растворе 5 мМ Fe_2SO_4 + 0.5 М H_2SO_4 . При переходе от золота к монослойному осадку серебра наблюдается уменьшение разности потенциалов пиков на измеряемых ЦВА. Анализ зависимостей разности потенциалов анодного и катодного пиков от скорости развёртки потенциала позволил оценить величину гетерогенной константы скорости, которая составила: в случае золотого электрода $(1.5\text{--}2) \cdot 10^{-2}$ см/с, а для осадка серебра $(4\text{--}4.5) \cdot 10^{-2}$ см/с. Следовательно, после нанесения Ag на поверхность Au-электрода скорость переноса электрона для рассматриваемой модельной редокс-системы увеличивается в 2–3 раза. Следует отметить интересную особенность полученных методом ЦВА данных: при переходе к осадку Ag потенциалы катодных пиков изменяются на 1–4 мВ, а анодных – на 10–15 мВ. Это может быть вызвано тем, что при сдвиге потенциала в анодную сторону в случае чистого золота увеличивается количество адсорбированных сульфат-анионов на поверхности электрода. На монослое серебра адсорбция сульфат-анионов не происходит или незначительна, что подтверждается ЦВА-измерениями в фоновом растворе серной кислоты. Можно предположить, что адсорбция анионов фонового электролита на Au-электроде затрудняет электронный перенос, причём этот эффект наиболее выражен для анодного процесса.

Таким образом, было показано, что кинетика переноса электрона для модельной редокс-системы $\text{Fe}^{3+/2+}$ чувствительна к наличию монослоя серебра на поверхности золотого электрода. Вероятным объяснением увеличения скорости окисления ионов Fe^{2+} при переходе к осадку серебра является уменьшение количества сульфат-анионов, адсорбированных на поверхности электрода.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ (СО) ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ

Маргарян К.С.¹, Саргисян А.С.¹, Саргисян С.А.²

¹Ереванский государственный медицинский университет им. Мхитара Гераци,
Ереван, Армения

²Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения
artsar86@mail.ru

Полимеры и сополимеры на основе 1-винил-1,2,4-триазола (ВТр) обладают такими уникальными свойствами, как биосовместимость, гидрофильность, химическую и термическую стабильность и т.д. Водорастворимые (со)полимеры метакриловой кислоты (МАК), также находят широкое применение в качестве коагулянтов, поверхностно-активных веществ и лакокрасочных материалов.

Сополимеризация ВТр с МАК дает возможность синтезировать многофункциональные сополимеры, сочетающих ценных свойств обоих мономеров. Особенно перспективно формирование полимерных пленок на электродной поверхности электрохимическим методом.

Электрохимическая сополимеризация осуществлялась на чисто железных, медных и стеклоуглеродных электродах в водных и водно-этанольных растворах в присутствии солей фенилдиазония (ФД) с заместителями в р-положении общей формулы ($p - RC_6H_4N_2^+BF_4^-$, $R = H, CH_3$).

Образование полимерной пленки практически начинается после включения тока ($j=1-20$ мА/см²), со временем увеличиваются масса и толщина (5-50 мкм) покрытий, но при $\tau_{эл} = 4-6$ мин увеличение массы и толщины, вследствие блокировки электрода полимером замедляется.

Состав и структуру сополимеров определяли по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах сополимеров имеются полосы поглощения соответствующие валентным и деформационным колебаниям триазольного кольца (см⁻¹) 3110(C-H), 1510 (C=N), 1435 (C-N), 1278 (N-H), 1000 (C-H), 660 (C-N), а также группы C=O МАК (1710 см⁻¹) отсутствуют полосы поглощения C=C винильной группы при 1655 см⁻¹.

При изучении диэлектрических свойств покрытий, обнаружили сильное влияние остаточной влаги на положение ветви дипольно-сегментальных потерь.

Диэлектрические характеристики, образуя, стабилизируются после третьего цикла термообработки, в частности, $\text{tg} \delta_{20}$ снижается от 0,07 для исходного образца до 0,03 для термообработанного. Диэлектрическая проницаемость (ϵ) для этих полимеров находится в пределах 1,7-2,5.

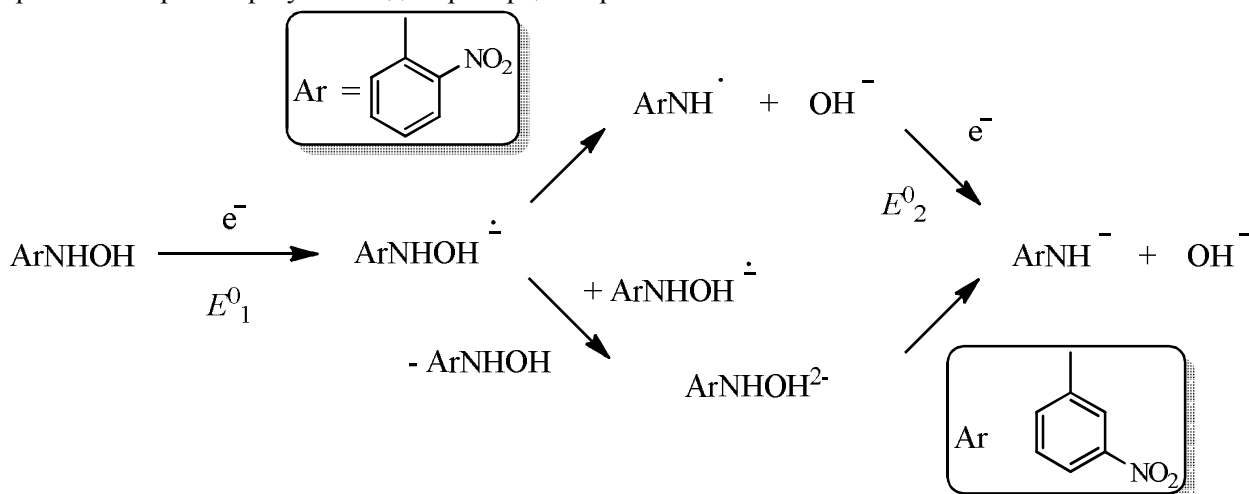
МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ N-ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНОВ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ: N-(2-НИТРОФЕНИЛ)- И N-(3-НИТРОФЕНИЛ)ГИДРОКСИЛАМИНЫ

Мендкович А.С.¹, Сыроешкин М.А.¹, Русаков А.И.²

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия
asm@free.net

Несмотря на то, что реакция разрыва связи является одной из типичных реакций органических анион-радикалов (АР), из литературы известно лишь сравнительно небольшое число работ, в которых в результате переноса электрона происходит отщепление ОН-группы (цит. в [1]). Ранее нами было изучено электровосстановление (ЭВ) N-(4-нитрофенил)гидроксиламина (4-НФГА) в апротонной среде, в результате которого было показано, что данный процесс протекает по *ECE* механизму, включающему стадию разрыва связи N-OH в его АР и осложненному реакциями продуктов с исходным соединением, а также реакциями замещения гидроксильной группы [2]. Выполненное в данной работе исследование ЭВ изомерных 2- и 3-НФГА показало, что АР последнего из них, в отличие от 2-НФГА, механизм ЭВ которого аналогичен наблюдающемуся для 4-НФГА, довольно стабилен и не подвергается реакции элиминирования гидроксид-аниона. В то же время указанная реакция наблюдается для его дианиона, образующегося при потенциалах переноса первого электрона в результате диспропорционирования АР:



Методами хроноамперометрии, циклической вольтамперометрии и численного моделирования определены термодинамические и кинетические параметры указанных выше гетерогенных и гомогенных реакций в ДМФА на фоне Bu₄NClO₄.

1. Mendkovich A.S., Syroeshkin M.A., Nasybullina D.V., Mikhailov M.N., Gulyai V.P., Elinson M.N., Rusakov A.I. // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 191. P. 962.

2. Mendkovich A.S., Syroeshkin M.A., Ranchina D.V., Mikhailov M.N., Gulyai V.P., Rusakov A.I. // *J. Electroanalyt. Chem.* 2014. V. 728. P. 60.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00034 а.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОНДЕНСАТОРНОЙ ФОЛЬГИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ С РАСШИРЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ИНТЕРВАЛОМ

Мехряков А.Я.^{1,2}, Балмасов А.В.¹, Фофанов С.А.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²ОАО «Электонд», Сарапул, Россия

a_mekhriakov@mail.ru

В настоящее время ощущается потребность в разработке алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов с расширенным диапазоном рабочих температур. Температурный интервал функционирования конденсатора определяется, преимущественно, свойствами рабочего электролита на основе органических растворителей. Расширение интервала осуществляется за счет применения растворителей с высокой температурой кипения и низкой температурой замерзания. От взаимодействия алюминиевой фольги с компонентами электролита зависит срок службы конденсаторов. Данный вопрос наиболее актуален для высоковольтных конденсаторов рабочим напряжением 400 В и выше.

Целью настоящей работы являлось исследование коррозионного поведения анодной фольги марки Alpha 994 с напряжением формовки 630 В в рабочих электролитах на основе различных растворителей.

Для определения коррозионного поведения алюминиевой фольги в рабочих электролитах и исследования их устойчивости в условиях циклирования потенциала были получены циклические потенциодинамические поляризационные кривые. Исследования проводили с использованием трехэлектродной электрохимической ячейки и потенциостата-гальваностата Р-301.

Определение коррозионной устойчивости анодной фольги в рабочих электролитах проводили с помощью циклирования потенциала алюминиевого электрода в течение не менее 15 циклов. Алюминиевая фольга подвергалась предварительному анодированию в соответствующих рабочих электролитах. При каждом последующем цикле наблюдалось снижение значений тока по сравнению с каждым предыдущим циклом.

Значения тока на поляризационных кривых, характеризующего коррозионную устойчивость алюминиевой фольги, зависят от состава растворителей рабочих электролитов. Так, в электролите, содержащем пропиленкарбонат, значение анодной плотности тока достигает 650 мкА/см^2 , а в электролите, содержащем N,N – диметилформамид – 400 мкА/см^2 .

Кроме природы растворителя, существенное влияние на коррозионное поведение алюминия оказывают компоненты электролита, обеспечивающие его электропроводность и кислотно-основные свойства. В частности, для электролитов, в состав которых входит борная кислота, получены меньшие значения анодного тока на поляризационных кривых, чем для электролитов, содержащих дикарбоновые кислоты и/или их соли.

При добавлении фосфорной кислоты в электролит, в состав которого входит борная кислота, имеет место экстремальная зависимость – с ростом концентрации фосфорной кислоты значения тока проходят через минимум, что позволяет определить оптимальную концентрацию фосфорной кислоты в рабочем электролите для снижения токов утечки конденсатора.

ОЦЕНКА СТОЙКОСТИ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ Cr-Ni-Mn-N СТАЛЕЙ

Мушникова С.Ю., Парменова О.Н.

Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов
«Прометей» им. академика И.В. Горынина, Санкт-Петербург, Россия
npk3@crism.ru

Нержавеющие аустенитные стали повышенного уровня прочности, устойчивые к общей коррозии по сравнению с традиционно используемыми конструкционными сталями, находят все большее применение при строительстве морских объектов, сооружений, инфраструктуры. Увеличение прочностных характеристик Cr-Ni сталей аустенитного класса возможно за счет легирования азотом и марганцем, понижающих энергию дефектов упаковки, и применения специальных упрочняющих обработок, вызывающих изменение исходной практически бездефектной структуры сталей. В связи с этим требуется проведение комплексных исследований влияния внутренних факторов (химического и структурно-фазового состава, оценки неметаллических включений) сталей на коррозионную стойкость.

Особенностью коррозионных разрушений нержавеющей сталей в растворах хлоридов, к которым относится и морская вода, является локализация коррозии в виде питтингов, вследствие наличия пассивной пленки. Опасность питтинговой коррозии (ПК) заключается в том, что поражения не всегда можно наблюдать визуально, а их значительное углубление может вызывать потерю герметичности конструкции или даже приводить к ее разрушению.

В качестве материала для исследования применялись стали в закаленном состоянии с переменным содержанием легирующих элементов: 18÷20% Cr, 0÷14% Ni, 0÷11% Mn, 0÷0,47% N. Для каждого состава проводили предварительную оценку стойкости к ПК, рассчитывая индекс питтингостойкости $PRE = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N$.

Экспериментальные исследования включали измерения потенциала коррозии в 3,5% NaCl в течение 720 часов и оценку стойкости к ПК электрохимическим методом (путем снятия анодных поляризационных кривых в 3,5% растворе NaCl) и химическим методом (согласно ASTM G48 с выдержкой в 6%-водном растворе $FeCl_3$ ($10\% \cdot FeCl_3 \cdot 6H_2O$)).

Показано, что в соответствии с индексом питтингостойкости PRE повышение содержания хрома, молибдена и азота снижает склонность сталей к питтинговой коррозии, сдвигая потенциал питтингообразования в положительную область и уменьшая массовые потери образцов в $FeCl_3$. Также выявлено благотворное влияние Mn+N и Ni на сопротивляемость образованию локальных поражений. В то время, как значения потенциалов коррозии не позволяют ранжировать исследуемые стали по склонности к ПК, находясь в интервале $-0,15 \div +0,25$ В (н.в.э.) практически независимо от химического состава сталей.

Упрочнение сталей при старении и холодной деформации приводит к увеличению склонности к ПК: в первом случае - из-за обеднения хромом и азотом твердого раствора аустенита при выделении нитридов, во втором – за счет повышения дефектности структуры при формировании скоплений дислокаций и двойников деформации. Катастрофическое снижение сопротивляемости ПК обнаружено для высокоуглеродистой сенсibilизированной Cr-Ni-Mn-N стали.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. ИЗ ОПЫТА СОЗДАНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБЪЕКТА

Нагула П.К.

Государственное научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
nagulapk@mail.ru

Более 30-ти лет в ГНУ «Объединенный институт ядерных и энергетических исследований – Сосны» НАН Беларуси проектируют и изготавливают установки для электролитно-плазменной обработки электропроводимых материалов. Ведутся исследования физико-химических процессов, происходящих в электролитах и на поверхностях деталей.

Накопленный опыт работ (как практический, так и теоретический) в этой области позволяет сделать заключения:

- Наиболее подходящими составами электролитов для полировки нержавеющей стали типа 08X18H10T (ASI 321), 08X18H10 (AISI 304), 10X17H13M2T (AISI 316) 20X13...40X13, 14X17H2 по ГОСТ 5632-72 являются: 4...6% раствор сернокислого аммония или хлористого аммония или их смеси. Эти же электролиты дают отличные результаты при полировке меди и медных сплавов. Для полировки алюминия и алюминиевых сплавов хорошие результаты достигаются в водных растворах хлористых соединений: HCl, NaCl, KCl, NH₄Cl, FeCl₃ с добавлением C₂H₂O.

- Геометрия обрабатываемой детали играет существенную роль для обеспечения выполнения самой функции полировки. Площадь поверхности детали должна быть в несколько раз меньше задействованной поверхности ванны. Если при полировке плоских предметов трудностей обычно не возникает, то при обработке объемных – наблюдается непредсказуемые циркуляции электролита в ванне с выбросами пара через отверстия и патрубки. Потребляемая энергия возрастает в несколько раз по сравнению с той, которая необходима из расчета обрабатываемой площади.

- Форма и толщина изделий в значительной степени определяют тепловые и гидродинамические характеристики процесса обработки. Внутри глубоких отверстий (когда глубина превышает диаметр отверстия) образуются застойные зоны и полирование стенок не происходит. Перед обработкой отверстия, штуцера, патрубки необходимо закрывать заглушками, поскольку они вносят существенную нестабильность в формирование гидродинамических потоков электролита вокруг обрабатываемой детали. Отверстия с небольшой глубиной полностью обрабатываются.

- Немаловажную роль играет скорость погружения объектов полирования в рабочую ванну и его первоначальная температура. Температура образца для полировки должна быть одинаковой с температурой раствора в ванне, поэтому образец предварительно подогревают в рабочей ванне без подачи напряжения.

Наряду с огромным опытом и полученными знаниями до настоящего времени природа многих явлений до конца не выяснена. Исследования затрудняются многообразием факторов, влияющих на процесс обработки: высокие температуры, электрическое напряжение, агрессивная среда, геометрия изделий, химический состав электролитов и изделий, время обработки и многое другое.

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Нафикова Н.Г.¹, Калужина С.А.¹, Санина М.Ю.²

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

²Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия
nng2110@mail.ru

Коррозионно-электрохимическое поведение железа, основного компонента оборудования систем водо- и теплоснабжения, в слабощелочных средах с фиксированным значением $pH=8,4$ является сложным и определяется: 1) качественным и количественным составом раствора; 2) исходным состоянием поверхности металла; 3) спецификой начальных стадий процесса; 4) гидродинамическим и термическим режимами на межфазной границе. Сравнительные результаты действия перечисленных факторов на модели из железа Армко были проанализированы с применением комплекса электрохимических, электроаналитических и физических методов на стационарном электроде из при температуре поверхности металла $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и на установке с вращающимся дисковым теплопередающим электродом [1] в диапазоне температур поверхности диска – $20-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и положительных тепловых потоков, направленных от металла к раствору – $Q=(7,3\div 21,6)\cdot 10^4\text{ Вт/м}^2$ на термодинамическом с раствором (ТРЭ) и на теплопередающем (ТПЭ) электродах.

Установлено, что в боратном буферном растворе ($pH=8,4$) железо пассивно [2,3]. При этом пассивирующая плёнка имеет фазовый окисно-гидроксидный характер, а находящиеся в хемосорбированном виде на поверхности окисленного железа бораты стабилизируют ее защитные свойства. В то же время при соответствующем значении pH в гидрокарбонатных системах коррозионно-электрохимическое поведение железа существенно меняется с изменением концентрации гидрокарбонат-ионов. Так, в разбавленных гидрокарбонатных электролитах поверхность железа локально активируется в области потенциалов $(-0,450)\div(0,200)\text{ В (н.в.э.)}$, а рост температуры ТРЭ лишь частично защищает металл от локальных поражений, чего не происходит на ТПЭ. Напротив, в концентрированных гидрокарбонатных средах железо пассивно, и повышение температуры поверхности как ТРЭ, так и ТПЭ сопровождается увеличением стабильности пассивирующего слоя. Граничной концентрацией является $C(\text{NaHCO}_3) = 0,075\text{ М}$. Вместе с тем следует учитывать и тот факт, что в последнем случае пассивирующая пленка сохраняет фазовый окисно-гидроксидный характер, но на поверхности железа одновременно возникают стабилизирующие его пассивное состояние кластеры карбонатов [4], доля которых увеличивается с ростом температуры поверхности металла. Полученные результаты показали, что при потенциалах свободной коррозии железо в разбавленных гидрокарбонатных средах растворяется из активного состояния, а повышение солесодержания в них переводит металл в устойчивое пассивное состояние.

Литература

1. Калужина С.А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж.: Издательство Воронежского университета. 1988. 192 с.
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).
4. Калужина С.А., Зибер И.В. // Коррозия: материалы, защита. 2006. №1. С. 8-13.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ УСТОЙЧИВОСТИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Носков А.В.

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

E-mail: avn@isc-ras.ru

В соответствии с представлениями Я.М. Колотыркина, анодное растворение металлов сопровождается адсорбционно-химическим взаимодействием поверхности электрода с агрессивными компонентами раствора электролита, в результате чего образуются промежуточные комплексы (интермедиаты), которые при переходе в раствор могут распадаться с освобождением анионов. Наличие заряженных продуктов (как устойчивых, так и неустойчивых) искажает электрическое поле в диффузионном слое и тем самым изменяет условия массопереноса.

При теоретических исследованиях анодного растворения, осложненного комплексообразованием, система диффузионно-миграционных уравнений переноса решается совместно с уравнениями материального баланса и электронейтральности с учетом краевых условий на внешней границе диффузионного слоя. В результате могут быть получены соотношения, описывающие пространственные распределения концентраций компонентов и электрического потенциала, а также вольтамперные характеристики рассматриваемого процесса.

В настоящем сообщении рассмотрен случай анодного растворения металла в 2-1 электролите, которое сопровождается образованием отрицательно заряженных интермедиатов. Рассчитаны распределения концентраций компонентов и электрического потенциала в диффузионном слое, а также вольтамперные характеристики процесса.

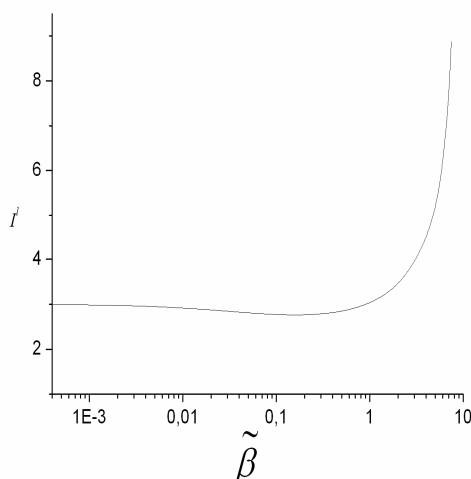


Рис. 1. Зависимость предельного тока анодного растворения от константы устойчивости интермедиатов

Проведенный анализ показал, что в системе возможно наступление предельного тока из-за дефицита электроактивных анионов в приэлектродном слое. Выявлен немономотонный характер зависимости предельного тока от константы устойчивости интермедиатов (рисунок).

ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ЭХО И СНИЖЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ

Рыбалко А.В., Тифой Р.А., Деревянченко С.А., Бурцева О.А.

АО СП «завод «Топаз», Кишинев, Республика Молдова

topaz@topaz.md

В основу эффекта повышения локализации процесса импульсной электрохимической обработки (ЭХО) заложена зависимость запаздывания формируемой величины рабочего потенциала растворения от параметров импульсного тока. Параметры импульсного тока (кроме длительности импульса) определяются величинами сопротивления каждого сегмента площади межэлектродного зазора и свойствами электролита. Большему межэлектродному зазору соответствует большее сопротивление и меньшая величина локального тока, а значит и меньшая скорость нарастания потенциала растворения, что обеспечивает меньшую величину достигаемого рабочего потенциала растворения.

Управляя величиной амплитуды импульсного тока, динамикой его нарастания, а также его длительностью, можно организовать различные скорости нарастания потенциала и различные достигаемые амплитуды текущих рабочих потенциалов растворения в зависимости от величин локального зазора, тем самым достигая условий когда на наиболее удаленных участках межэлектродного зазора, величина потенциала растворения вообще не будет достигнута, то есть не будет растворения.

Достижения указанной возможности реализуется только в случае, когда каждый последующий импульс тока подается в момент, когда за время паузы произойдет не только восстановление свойств электролита в межэлектродном зазоре, но и будет обеспечен спад величины рабочего потенциала растворения до стационарной величины. Время спада величины рабочего потенциала электрохимической реакции до стационарного достаточно длителен и может превышать время на восстановление свойств электролита в межэлектродном зазоре в десятки раз. То есть, выполнение условий по обеспечению спада потенциала растворения до стационарного, весьма значительно снижает производительность процесса растворения. Поэтому, с целью недопущения этого явления, необходимо искусственно обеспечить скоростной спад величины рабочего потенциала растворения до стационарной величины, подав на межэлектродный зазор сразу после окончания основного импульса, противоимпульс тока определенных параметров. Параметры противоимпульса должны быть подобраны таким образом, чтобы не приводили к растворению формообразующего электрода и исключили возможность образования постоянной величины потенциала растворения с наложенной на нее пульсирующей составляющей несмотря на импульсную подачу тока.

Все вышесказанное по повышению локализации процесса при импульсной ЭХО оказывается справедливым и для чистовых режимов шлифования деталей после ЭХО под размер. Причем все это выполняется в одной технологической операции без смены электролита и без вытаскивания детали из зоны обработки. Эффект достигается только путем изменения необходимых параметров импульсного тока. Технологический процесс выполняется за три этапа: 1 — снятие разброса в размерах заготовки за счет повышенной локализации процесса ЭХО; 2 — импульсная обработка с повышенной плотностью тока для увеличения производительности процесса; 3 — шлифование, снижение шероховатости поверхностей.

ЗАРЯДНО-РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ Ga-Ag | Li₇La₃Zr₂O₁₂ | СТЕКЛО V₂O₅- Li₂O-B₂O₃

Саетова Н.С., Расковалов А.А., Ильина Е.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
n.saetova@yandex.ru

В последнее время активно ведутся исследования по созданию полностью твердотельных батарей. В данной работе представлены зарядные и разрядные характеристики полностью твердотельной электрохимической ячейки. В качестве анодного материала была использована Ga-Ag паста, в качестве электролита – допированный алюминием Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLAZ) и стекло состава 30Li₂O·25B₂O₃·47.5V₂O₅ было использовано как катодный материал. Состав стекла был выбран, опираясь на данные работы [1], где стекло состава 25Li₂O·25B₂O₃·50V₂O₅ использовалась для тех же целей. Стекло было получено методом закаливания расплава между стальными пластинами. LLAZ был выбран в качестве электролитного материала, благодаря своей высокой для твёрдых тел электропроводности: около $\sim 3 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 25 °C [2]. Синтез LLAZ проводился золь-гель методом; полученный порошок подвергали изостатическому прессованию и отжигали при температуре 1150 °C [2]. Ячейка была сделана следующим образом: стеклообразный ванадат был нанесён на один торец таблетки электролита, припечён, после чего Ga-Ag паста была нанесена на другой торец.

Процессы заряда/разряда, а так же импедансная спектроскопия, были проведены при температуре 300 °C. Начальный потенциал при данной температуре составлял 0.8 В. Полученная ячейка была заряжена в потенциостатическом режиме (5 В), после чего разряжена (10 мкА) и снова заряжена (50 мкА) в гальваностатическом режиме (Рис. 1). Ток, протекавший через ячейку в процессе заряда в потенциостатическом режиме, превышал 100 мкА; зарядовый потенциал не превышал 5 В в гальваностатическом режиме. Потенциал в процессе разряда неограниченно рос и достиг значения 10 В в течение 4 часов. Вероятно, это может быть связано с обратной интеркаляцией катионов лития в ванадатную матрицу, возникающей в процессе разряда ячейки.

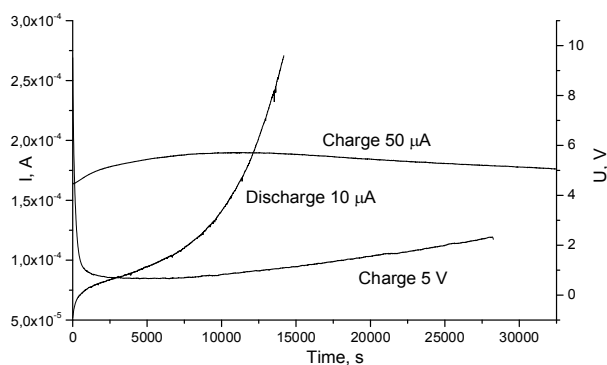


Рисунок 1 – Зарядно – разрядные кривые

Список литературы

1. S. Afyon, F. Krumeich,, C. Mensing,, A. Borgschulte, R. Nesper // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 1.
2. A.A. Raskovalov, E.A. Il'ina, B.D. Antonov // J. Power Sources. 2013. V. 238. P. 48.

РАЗРАБОТКА ФОРМОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Санишева А.А., Бурашникова М.М., Шалаева В.С.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия.
anya.sapisheva@yandex.ru

Эксплуатационные характеристики герметизированного свинцово-кислотного аккумулятора (ГСКА) во многом зависят от свойств сепаратора. В качестве сепараторов в ГСКА наиболее широко применяются абсорбтивно-стеклянные матрицы (АСМ). Одним из путей модифицирования АСМ является использование многослойного сепаратора на основе стекловолоконной матрицы и полимерной мембраны. Перспективным методом получения полимерных волокнистых материалов, которые могут быть использованы в качестве сепараторов в химических источниках тока, является процесс электроформования (ЭФВ-процесс). Электроформование обладает достаточной воспроизводимостью и удобством, позволяет прогнозировать и контролировать размер получаемых волокон, и, соответственно, размер пор получаемого материала.

Целью настоящего исследования было разработка формовочных растворов для получения полимерной волокнистой мембраны на основе фторполимера Ф-42 и изучение ее пористой структуры.

На процесс электроформования волокнистых материалов оказывает влияние ряд факторов, главными из которых являются динамическая вязкость, поверхностное натяжение, удельная объемная электропроводность, относительная диэлектрическая проницаемость и температура кипения формовочного раствора.

Было изучено влияние концентрации полимеров Ф-42Л (литьевой) и Ф-42В (волокнистый) на динамическую вязкость и электропроводность формовочных растворов. В качестве растворителя использовался диметилформамид (ДМФА) в смеси с бутилацетатом (БА), в качестве электропроводной добавки – хлорид лития. Было получено, что при концентрации выше 8% для полимера Ф-42Л и выше 6 мас.% для Ф-42В происходит резкое увеличение вязкости раствора, при чем вязкость растворов Ф-42В значительно выше по сравнению с растворами полимера Ф-42Л при одних и тех же концентрациях. На электропроводность растворов концентрация полимера практически не оказывает влияние, т.е. электропроводность раствора определяется электропроводностью добавки хлорида лития и растворителя.

На характер электроформования волокнистых материалов и в конечном итоге на их пористую структуру помимо свойств формовочных растворов также оказывает влияние технологические параметры процесса электроформования, такие как геометрия межэлектродного пространства, объемный расход формовочного раствора, напряжение и величина электрического тока. Было получено, что изменение напряжения не оказывает значительного влияния на пористую структуру полимерной мембраны. В большей степени на размер пор полимерной мембраны оказывает влияние вязкость формовочного раствора. Было получено, что при электроформовании из растворов с вязкостью от 0.14 до 1.6 Па·с формируются мембраны близкие по пористой структуре и основной размер пор менее 1 мкм. При электроформовании из раствора с вязкостью 2.8 Па·с была получена полимерная мембрана с более крупным размером пор в диапазоне от 1 до 3 мкм.

АНОДНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 40Х В АММИАЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Смирнов А.А., Кусманов С.А., Силкин С.А., Мочан А.С., Белкин П.Н.

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

В данной работе исследуются свойства низколегированной стали 40Х, полученные после анодного электролитно-плазменного азотирования в растворе аммиака (5 мас. %) и хлорида аммония (10 мас. %) с последующей закалкой в том же электролите.

Специфика азотирования в аммиачном электролите заключается в заметно более слабом окислении по сравнению с использованием нитратного электролита. Оксид железа выявляется с помощью рентгеновского анализа, но содержание кислорода в слое не превышает 0,26 мас.%. Азотированные образцы содержат оксидно-нитридный слой (Fe_{2-3}N и Fe_3O_4), нитридно-мартенситный (Fe_{2-3}N , мартенсит, остаточный аустенит) и мартенситно-перлитный.

Распределение микротвердости в модифицированном слое соответствует его фазовому составу. Микротвердость оксидно-нитридного слоя низкая, что может сыграть положительную роль при трении. Максимальное значение микротвердости, наблюдаемое на границе оксидно-нитридного и нитридно-мартенситного слоев, достигает 740–780 HV при низких температурах обработки (650–750 °С), при этом толщина упрочненной зоны растет с ростом температуры от 650 до 750 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению максимальной микротвердости при сохранении глубины упрочненной зоны.

Шероховатость поверхности может быть снижена от 1,39 мкм у контрольного образца до 1,07 мкм при температуре азотирования 650 °С. С увеличением температуры шероховатость увеличивается, вероятно, из-за оксидирования образца в парах воды.

Азотирование стали 40Х при всех температурах приводит к увеличению износостойкости. Минимальная убыль массы образца после испытаний наблюдается при температуре азотирования 650 °С, то есть при минимальной шероховатости образца и максимальной твердости нитридно-мартенситного подслоя. При дальнейшем повышении температуры обработки происходит снижение микротвердости и сопротивления износу.

Плотность тока коррозии уменьшается после азотирования при всех температурах обработки. Наибольшее снижение (в 7,7 раз) достигается при температурах 800–850 °С, что можно объяснить увеличением концентрации оксидов железа в модифицированном слое согласно данным рентгеновского анализа. При нагреве до указанных температур концентрация азота убывает, следовательно, оксидный слой обладает большим защитным действием, нежели нитридный слой. Установлено, что толщина оксидного слоя возрастает при повышении температуры азотирования из-за окисления стального образца в парах воды. Незначительное повышение плотности тока коррозии при повышении температуры до 850 °С может быть связано с частичным разрушением оксидного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова.

РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ *o*-, *p*-БЕНЗОХИНОНОВ

Смолянинов И.В.^{1,2}, Поддельский А.И.³, Смолянинова С.А.¹, Берберова Н.Т.¹

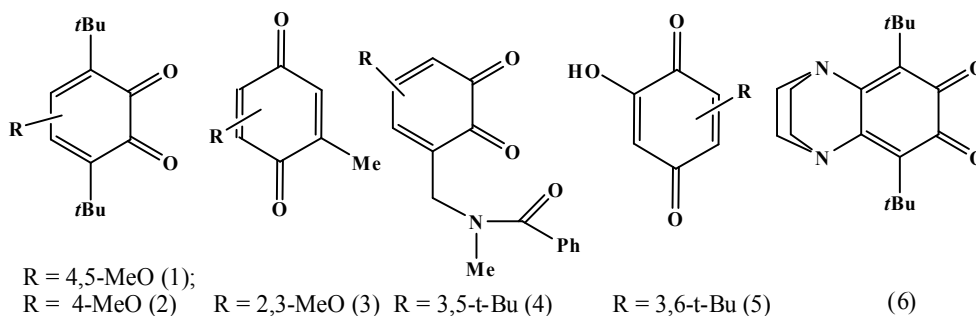
¹Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

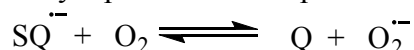
³Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева, Н. Новгород, Россия

ivsmolyaninov@gmail.com

Многогранность функциональных свойств хинонов возникает благодаря различию в потенциалах восстановления, которые зависят от природы заместителей, используемого растворителя. Методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические превращения *o*-, *p*-бензохинонов (1-6), а также коэнзима Q₁₀ в апротонных средах (MeCN, ДМФА).



Значения потенциалов перехода хинон/*o*-семихинон варьируются в диапазоне от -0,44 до -0,72В (MeCN) и -0,38-(-0,63 В) в ДМФА. Исходя из полученных значений коэффициента обратимости, образующиеся анион-радикалы, являются устойчивыми во времени ЦВА эксперимента. Пики восстановления хинонов 1 и 6 с донорными метокси-группами и пиперазиновым циклом смещены в катодную область. Вторым редокс-переход для *o*-хинонов является необратимым. В то же время для хинона 3 и коэнзима Q₁₀ регистрируются две квазиобратимых одноэлектронных катодных стадии. Электрохимическое восстановление хинона 5 происходит необратимо, что обусловлено протеканием реакции самопротонирования и генерированием моноаниона в растворе. Исследовано взаимодействие *o*-хинонов 1 и 6 с электрогенерированным супероксид анион-радикалом. Смещение равновесия реакции определяется во многом скоростью побочных превращений *o*-семихинонового и супероксид анион-радикалов.



Фиксируемые изменения на ЦВА-кривых указывают на то, что исследуемые хиноны могут потенциально проявлять, как антиоксидантную активность, взаимодействуя с супероксид анион радикалом, так и прооксидантные свойства в результате образования гидропероксильных радикалов. Изучено влияние хинонов 1-6 на процесс пероксидного окисления липидов на примере олеиновой и линолевой кислот, гомогенат мозга крыс Wistar, эритроцитов крови подопытных животных и спермы рыб. Обнаружено, что большинство хинонов проявляют выраженную антиоксидантную активность в проведенных экспериментах *in vitro*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (16-33-00027), гранта Президента РФ (МК-5285-2016.3).

АДСОРБЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ЛИГАНДА КУКУРБИТ[7]УРИЛА С КАТИОНОМ КРАСИТЕЛЯ ДИЭТИЛКАРБОЦИАНИНИОДИДА

Стенина Е.В., Свиридова Л.Н.

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

Кукурбитурилы являются макроциклами. Их молекулы представляют собой наноразмерные контейнеры тыквообразной формы, сформированные из гликольурильных фрагментов, соединенных метиленовыми мостиками. Порталы кавитандов обрамлены кислородными группами, а внутренняя полость является гидрофобной. Это позволяет формировать комплексы как с неорганическими катионами, которые связаны кислородными группами порталов, так и инклюзивные комплексы с органическими катионами и нейтральными молекулами.

Ранее нами было исследовано адсорбционное поведение кукурбит[*n*]урилов с разным числом гликольурильных фрагментов в молекуле (CB[*n*]) (*n* = 5-7) в растворах Na₂SO₄. Обнаружена их высокая поверхностная активность на межфазной границе электрод/электролит и выраженная зависимость структуры адсорбционного слоя от потенциала (заряда) электрода. В области отрицательных зарядов поверхности адсорбционный слой имеет бислойную структуру, формирующуюся в результате ион-дипольного взаимодействия катиона натрия с кислородными порталами сразу двух молекул кавитандов, один из которых расположен на поверхности электрода. При положительных зарядах электрода имеет место монослойное заполнение поверхности частицами адсорбата.

В настоящей работе методом импедансметрии исследована адсорбция комплексов включения CB[7] с катионом красителя диэтилкарбоцианиниодида (DTC⁺). Как и в случае комплексов CB[5] - CB[7] с катионами натрия, зафиксирована очень высокая поверхностная активность этого комплекса и существенное влияние заряда электрода на структуру адсорбционного слоя. При отрицательных зарядах формируется бислой адсорбата, чему способствуют электростатические взаимодействия. Как для ранее исследованных катионных комплексов (CB[5]Na⁺ - CB[7]Na⁺), так и для комплекса включения [CB[7]DTC⁺], характерно гораздо более сложное адсорбционное поведение при положительных зарядах электрода. В этой области в равновесных условиях для всех изученных катионных комплексов емкость возрастает в два раза. Полученные результаты могут быть объяснены формированием при положительных зарядах поверхности монослойного заполнения частицами адсорбата. В случае CB[5], образующего наименее прочный комплекс с катионом натрия (*lgK*=1.85), при положительных зарядах поверхности, вероятно, формируется монослой из нейтральных молекул лиганда, о чем свидетельствует расширение области адсорбции в сторону более высоких положительных зарядов. Наиболее прочный из исследованных катионных комплексов – изученный в данной работе комплекс включения [CB[7]DTC⁺] (*lgK*=7). В этом случае более вероятным является формирование при положительных зарядах электрода монослоя из этих супрамолекулярных комплексов. Частицы адсорбата катионной природы (хотя и с сильно делокализованным зарядом) десорбируются при гораздо меньших (по сравнению с нейтральными адсорбатами) положительных зарядах электрода, на что указывает обнаруженное экспериментально сужение на 0.15 – 0.2 В области адсорбции [CB[7]DTC⁺]. С использованием регрессионного анализа экспериментальных данных получены параметры адсорбции исследованного супрамолекулярного комплекса [CB[7]DTC⁺].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00706).

НАНОПОРИСТЫЕ АНОДНЫЕ ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИДА ТИТАНА

Степанова К.В.¹, Яковлева Н.М.¹, Кокатев А.Н.¹, Петтерссон Х.²

¹Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

²Университет г. Хальмштад, Хальмштад, Швеция

lady.cristin4ik@yandex.ru

Работа посвящена проблеме наноструктурирования поверхности сплава Ti-40вес.%Al при электрохимическом анодировании во фторсодержащих электролитах. Объектами исследования являлись нанопористые анодно-оксидные пленки (АОП), сформированные анодированием плоских (группа I) и прессованных порошковых образцов с удельной поверхностью 1600 см²/г (группа II) сплава Ti-40вес.%Al в растворах 10% H₂SO₄+0.15% HF и в C₂H₆O₂ + 0.25% NH₄F.

Было установлено [1], что анодирование образцов группы I в водном электролите 10%H₂SO₄+0.15%HF при напряжении U_a=20В в течение 20 мин приводит к образованию самоорганизованной нанопористой АОП толщиной δ~500 нм с открытыми порами со средним эффективным диаметром <d_п> ≅ (50±10) нм. В органическом электролите C₂H₆O₂+0.25% NH₄F при U_a=28В также формируется пористая оксидная пленка с <d_п> = (65±15) нм. После анодирования в течение 6 часов толщина оксидного слоя составляла около 20 мкм. Рентгенографически была подтверждена рентгеноаморфность формируемых АОП. Согласно данным ЭДС анализа химический состав оксидных пленок представлен в основном Al, Ti, O, а структура АОП соответствует совокупности TiO₂ и Al₂O₃ в примерно равном соотношении, что согласуется с данными [2].

При анодировании образцов группы II в 10% H₂SO₄ + 0.15%HF было показано [3], что при оптимальных условиях (гальваностатический режим, j_a=0.2мА/см², t_a=85 мин) как на торцах так и сломках образцов формируется нанопористая оксидная пленка толщиной δ≅300-350 нм с диаметром пор <d_п> = (70±10) нм. С помощью ЭДС-анализа установлено, что химический состав оксидной пленки представлен в основном Al, Ti, O, присутствия F не обнаружено, а ее структура соответствует совокупности TiO₂ и Al₂O₃ в соотношении, близком 1:1, что согласуется с результатами, полученными при анодировании образцов группы I. Оценка, сделанная исходя из размера пор и толщины оксидного слоя, показывает, что в результате анодирования во фторсодержащем электролите происходит увеличение площади поверхности образцов порошкового сплава Ti-40вес.%Al примерно в 20 раз. Таким образом, анодирование сплава Ti-40вес.%Al во фторсодержащих электролитах при оптимальных условиях приводит к формированию нанопористого оксидного слоя с высокой механической прочностью и отличной адгезией к металлической подложке, применение которого весьма перспективно для создания новых каталитически активных наноматериалов.

1. Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Степанова К.В., Яковлев А.Н., Чупахина Е.А., Шульга А.М., Васильев С.Г. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18. № 1. С. 6.
2. Tsuchiya H., Berger S., Macak J.M., Ghicov A., Schmuki P. // Electrochem. Comm. 2007. V. 9. P. 2397.
3. Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. // Уч. зап. ПетрГУ. 2015. Т. 147. № 2. С. 81.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭДС ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ Fe-TiSe₂

Суслов Е.А.¹, Брежестовский М.С.¹, Бушкова О.В.¹, Титов А.Н.²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

suslov-ea@mail.ru

Дихалькогениды переходных металлов со слоистой структурой являются предметом многочисленных исследований, т.к. представляют как научный, так и технологический интерес, который связан с их способностью интеркалировать широкий круг атомов и молекулярных частиц. Интеркаляция разных частиц в Ван-дер-Ваальсовую щель этих материалов дает возможность получить разнообразные необычные свойства: сверхпроводимость, повысить электронную проводимость, изменить магнитные свойства и другие характеристики.[1]

TiX₂ (X=S, Se, Te) – это изоморфные соединения с кристаллической слоистой структурой - 1T-CdI₂ (P3m1). Их структура состоит из сэндвичей X-Ti-X, связанных между собой Ван-дер-Ваальсовыми силами. Между этими слоями есть Ван-дер-Ваальсова щель, в которой имеются два сорта позиций для заселения [1].

Введение 3-d металлов в Ван-дер-Ваальсову щель порождает интересное семейство интеркалатных соединений типа M_xTiX₂. Физические свойства таких интеркалатов отличаются от свойств матрицы TiX₂ из-за сильного влияния взаимодействия между решеткой матрицы и атомами интеркаланта, а также из-за взаимодействия атомов интеркаланта между собой. Например, интеркаляция Mn, Fe, V, Cr, Co, Ni изменяет магнитное состояние соединений. Атомы 3-d металлов частично занимают октаэдрические позиции в межслоевом пространстве. При высокой концентрации металла $x > 0.25$ в M_xTiSe₂ наблюдаются различные типы упорядочения вакансий или образование сверхструктур [2].

Было установлено, что интеркалирование 3-d металлов приводит к гибридным состояниям 3-d электронов интеркаланта и решетки матрицы. Степень участия 3-d состояний в формировании новых молекулярных орбиталей зависит от природы металла и халькогена. Образование гибридных состояний сопровождается искажением кристаллической решетки и изменением электропроводности и эффективного магнитного момента [3].

Ранее мы применяли метод ЭДС для изучения системы Li-TiS₂ [4], где была использована электрохимическая ячейка Li|Li⁺|Li_xTiS₂. Однако подобную ячейку затруднительно использовать для системы Fe-TiSe₂. Поэтому в нашем исследовании была использована модифицированная электрохимическая ячейка. Это позволило оценить достаточно простым методом ЭДС электронное состояние системы Fe-TiSe₂. Было выявлено необычное поведение зависимости уровня Ферми от концентрации железа, что говорит о различии природы химической связи при разном содержании железа. Этот эффект был прояснен рентгеновскими фотоэмиссионными спектрами, рентгеновскими спектрами поглощения, и резонансным фотоэмиссионным спектром.

Нами было установлено, что при содержании железа $x < 0.40$ возникает перенос заряда от атомов железа к решетке TiSe₂, а также отмечено изменение природы химической связи при увеличении содержания железа. Это может происходить по причине разрыва связей типа Ti-Fe-Ti и формирование вместо них связи и цепочки Fe-Fe. При этом происходит переход системы в начальное состояние близкое к TiSe₂ с точки зрения электронной структуры.

1. Subba-Rao, G. V.; Shafer, M. W. // Intercalated Layered Materials. 1979, V.5, P.99-199.

2. Friend R.H., Yoffe A.D. // Adv. Phys. 1987 № 1. P.1.

3. Titov A.N. and all // Physics of the Solid State. 2004 V. 46. N 9. P. 1681.

4 Суслов Е.А., Антонов Б.Д., Бушкова О.В., Титов А.Н., Суриков В.Т. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. №7. С. 1106.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА ХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА

Сюгаев А.В., Маратканова А.Н., Лялина Н.В.

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия, syual@mail.ru

Пленки на основе полианилина находят широкое применение для решения различных технических задач, они используются в качестве защитных и антиэлектростатических покрытий, мембран, сенсоров, конденсаторов и т.д. Несмотря на большой интерес к пленкам полианилина, недостаточно изучено влияние условий электрохимического синтеза на химическую структуру пленок и их физико-химические свойства. В данной работе методами колебательной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также NEXAFS-спектроскопией (околопороговая тонкая структура спектров рентгеновского поглощения) изучена химическая структура пленок полианилина, выращенных электрохимическим методом на пластинках железа из растворов щавелевой кислоты с добавками анилина в различных условиях. Изучалось влияние таких параметров электрохимического синтеза, как потенциалы поляризации; режимы поляризации (потенциостатическая, циклическая); рост из неподвижного/перемешиваемого раствора. Рентгеноэлектронные и NEXAFS-исследования выполнены с использованием синхротронного излучения на российско-германской станции синхротрона BESSY II (Берлин).

Показано, что наибольшее влияние на толщину и химическую структуру пленок оказывает перемешивание электролита. В неподвижном растворе формируются пленки большей толщины по сравнению с пленками, растущими из перемешиваемого раствора. Для пленок, растущих из неподвижного раствора, установлено, что при увеличении времени выдержки или потенциала поляризации происходит накопление пернигранилиновых фрагментов в составе пленки. В случае перемешивания электролита формируются пленки с меньшим содержанием таких фрагментов, с более высокой степенью протонирования иминных групп. Химическая структура этих пленок в меньшей степени зависит от продолжительности и потенциала электрохимического синтеза.

Поляризационные зависимости NEXAFS-спектров показали, что в большинстве случаев имеется преимущественная пространственная ориентация макромолекулярных цепей полианилина в поверхностном слое пленок. В зависимости от условий получения пленки по-разному упорядочены. Например, на начальных этапах осаждения пленки в потенциостатических условиях при перемешивании электролита большая часть ароматических колец полимерных молекул расположены вдоль поверхности пленки. С увеличением времени осаждения ориентация молекул в пленке исчезает. Для пленок, полученной в тех же условиях, но в неподвижном электролите, наблюдается значительный поляризационный эффект, свидетельствующий о том, что ароматические кольца расположены перпендикулярно поверхности образца, причем сами полимерные цепи при этом расположены вдоль поверхности образца. Такое расположение молекул может быть связано с захватом растущей пленкой макромолекулярных фрагментов и олигомеров из приэлектродного слоя, где они накапливаются в отсутствие перемешивания электролита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-43-180228.

УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT22 С ПОМОЩЬЮ АНОДНОГО БОРИРОВАНИЯ

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

Исследована возможность упрочнения поверхности титанового сплава VT22 с помощью анодного электролитно-плазменного борирования.

Обработке подвергались цилиндрические образцы из титанового сплава VT22 в растворе борной кислоты (5 мас. %) и хлорида аммония (15 мас. %) в течение 5 мин при варьировании температуры обработки от 850 до 1050 °С.

После анодного борирования структура поверхности титанового сплава включает оксидный слой, толщина которого растет с увеличением температуры обработки за счет интенсификации высокотемпературного окисления и достигает до 150 мкм. При невысоких температурах (850-950 °С) оксидный слой имеет плотную структуру, а при 1000 и 1050 °С увеличивается его пористость и рыхлость. Под оксидным слоем после обработки при 850-950 °С выявляется диффузионный слой толщиной до 30-40 мкм, имеющий характерное для боридных слоев игольчатое строение. При более высоких температурах диффузионный слой микроструктурно не обнаружен. В данном случае диффузия бора с увеличением температуры возрастает, но при высоких температурах большая толщина оксидного слоя оказывает тормозящий эффект.

Микротвердость диффузионного слоя повышается от 380 до 570 HV с увеличением температуры обработки от 850 до 1000 °С и далее снижается до 440 HV. Микротвердость оксидного слоя значительно выше, чем подложки и достигает до 930 HV. После обработки при 900-1000 °С наблюдается наибольшее снижение шероховатости поверхности от 1,0 до 0,7 мкм, что связано с анодным растворением поверхности. Прочная структура поверхностного слоя способствует повышению износостойкости. Наибольшее снижение коэффициента трения и массового износа от 600 до 2,3 мг (при трении по схеме «палец по диску» со смазкой по стали 45 (HRC 50), нагрузке 208,6 Н, скорости скольжения 0,49 м/с на пути 500 м) наблюдается после обработки при 950 °С, что, вероятно, связано с высокой твердостью оксидного слоя и подложки и плотной структурой оксидного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-20027) Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова.

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОМ ПОЛИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Третинников Д.Л.

Государственное научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
trdl@list.ru

Механизм электролитно-плазменной обработки (ЭПО) металлов сложен и в настоящее время до конца не изучен. Не исследованы гидродинамические процессы в электролите, которые оказывают значительное влияние на устойчивость процесса ЭПО и качество обработки поверхности. Движение электролита является турбулентным. Однако, причины, вызывающие турбулентность, изучены недостаточно и требуют рассмотрения. Решение данных вопросов позволит выявить новые закономерности процесса ЭПО, расширить область его применения, а также обеспечить требуемый комплекс свойств обрабатываемых поверхностей. Поэтому вопрос разработки теоретических основ процесса ЭПО является актуальным и имеет как научное, так и практическое значение.

В настоящее время наиболее распространенным способом моделирования процессов, происходящих в электрохимических системах, является подход Нернста-Планка. Однако, данный подход к моделированию диффузионно-электрогидродинамических явлений в электролитах при ЭПО имеет ряд недостатков: 1) в качестве исходных данных необходимо знать следующие параметры: молекулярные коэффициенты диффузии и заряд ионов; степень диссоциации электролита; ток обмена катода и анода; фактор симметрии; электрический потенциал у поверхностей электродов. Эти параметры сложно определить на практике; 2) модель не учитывает изменение температуры электролита в процессе ЭПО. Автором предложен подход на основе феноменологической электродинамики, который позволяет подойти к описанию процессов переноса в электролите с помощью меньшего количества параметров и позволяет учесть изменение температуры электролита. При этом подходе описание диффузионно-электрогидродинамических явлений происходит без явного выделения ионных носителей.

Такой подход реализован в двух предложенных физико-математических моделях: в первой модели электролит рассматривается как однофазная среда; во второй электролит представляет собой смесь, в которой присутствует как основная жидкая фаза, считающаяся сплошной, так и рассредоточенная в ней вторая фаза (парогазовая смесь).

Разработаны методики компьютерной реализации предложенных моделей: для реализации первой модели использовался программный комплекс COMSOL Multiphysics; для второй – программный комплекс ANSYS. Предложенные методики позволяют учитывать при расчетах влияние сложности геометрии поверхности обрабатываемых изделий. Таким образом, с помощью предложенных моделей можно установить нестационарные поля концентрации электролита, температуры, электрического поля и скорости движения электролита.

Для каждой из предложенных моделей проведены тестовые расчеты системы ЭПО с учетом геометрий натурального образца и рабочей ванны, построены эпюры распределений основных параметров в электролите. Полученные результаты расчетов хорошо согласуются с практическими данными.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПО РЕАКЦИИ С 2,2'-ДИФЕНИЛ-1- ПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ

Тюрин В.Ю., Милаева Е.Р.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
tyurin@med.chem.msu.ru

Предложен новый электрохимический подход к оценке антиоксидантной активности соединений по скорости реакции переноса атома водорода на стабильный радикал 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ), мониторинг которой осуществляется с использованием циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода [1-7]. Метод обладает преимуществами перед спектрофотометрическим ДФПГ-тестом, так как позволяет оценивать активность окрашенных соединений с полосой поглощения, близкой к 517 нм, и проводить измерения в широком интервале концентраций. С помощью данного подхода охарактеризованы антиоксидантные свойства ряда объектов: порфиринов и металлопорфиринов с объемными алкильными заместителями; замещенных ферроценов; фосфонатов и их комплексов с оловоорганическими соединениями; комплексов биометаллов с лигандом на основе дипиколиламина, содержащим фрагменты ферроцена и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола; замещенных имидазолинов. Установлена связь между редокс-свойствами соединений и их активностью, предложены схемы редокс-превращений и взаимодействия с ДФПГ. Данные электрохимического исследования согласуются с результатами, полученными спектрофотометрическими и биологическими методами, что подтверждает надежность предложенного способа оценки антиоксидантной активности.

1. Tyurin V.Yu., Moiseeva A.A., Shpakovsky D.B., Milaeva E.R. // J. Electroanal. Chemistry. 2015. V. 756. P. 212.
2. Тюрин В.Ю., Яохуань У, Прищенко А.А., Шпаковский Д.Б., Грачева Ю.А., Антоненко Т.А., Тафеев В.А., Альбов Д.В., Асланов Л.А., Милаева Е.Р.// Известия АН. Серия химическая. 2015. V. 64. P. 1419.
3. Rocheva T., Tyurin V., Belykh D., Moiseeva A., Zhang J., Buravlev E., Chukicheva I., Kutchin A., Milaeva E.// American J. Anal. Chem. 2014. V. 5. P. 1028.
4. Тюрин В. Ю., Чжан Ц., Моисеева А. А., Милаева Е. Р., Белых Д. В., Буравлев Е. В., Рочева Т. К., Чукичева И. Ю., Кучин А. В. // Докл. АН. 2013. Т. 450. С. 543.
5. В. Ю. Тюрин, У. Яохуань, А. В. Долганов, Е. Р. Милаева. // Докл. АН. 2011. Т.436. С. 641.
6. Тюрин В.Ю., Мелешонкова Н.Н., Долганов А.В, Глухова А.П., Милаева Е.Р. // Известия АН. Серия химическая. 2011. Т. 60. С. 633.
7. Тюрин В.Ю., Чжан Ц., Глухова А.П., Милаева Е.Р. // Макрогетероциклы. 2011. Т. 4, №3. С. 211

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 15-03-03057-а.

МЕТИЛВИОЛОГЕН-МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

Фазлеева Р.Р.¹, Насретдинова Г.Р.², Настапова Н.В.², Осин Ю.Н.¹, Янилкин В.В.²

¹Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия, rezeda_f92@mail.ru

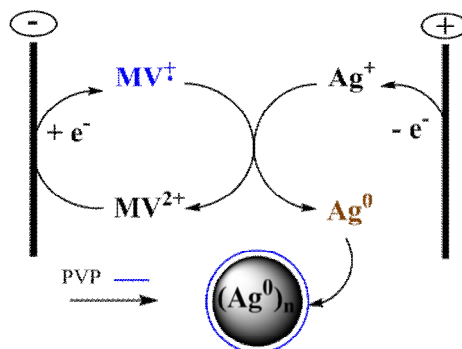
²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН, Казань, Россия

В настоящее время во всем мире активно развиваются и совершенствуются всевозможные методы синтеза наночастиц металлов (НЧМ). Металлические частицы размером 1-100 нм представляют большой научный интерес благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам, а также широкому разнообразию возможного применения в катализе, электронике, медицине и др.

Электрохимический метод в основном используется для получения НЧМ на поверхности подложки и редко применяется при осуществлении синтеза наночастиц в объеме раствора. Это, прежде всего, связано с тем, что генерируемый металл осаждается на поверхности электрода.

Один из подходов к реализации электрохимического способа получения наноразмерных частиц металлов и их сплавов в растворе был предложен в нашей лаборатории. В данном методе восстановление ионов металлов или их комплексов осуществляется путем перевода реакции с поверхности электрода в объем раствора, используя медиаторы.

В данном сообщении показано, что метилвиологен при потенциале редокс-пары MV^{2+}/MV^{+} при комнатной температуре является эффективным медиатором электрохимического восстановления ионов Ag^+ до Ag^0 в объеме раствора в средах ДМФА/0.1 М KPF_6 , ДМФА (40 об. %)- H_2O /0.1 М KNO_3 , H_2O /0.1 М KNO_3 . При непосредственном восстановлении Ag^+ на стеклоуглеродном электроде генерируемое металлическое серебро во всех средах практически полностью осаждается на электроде как в отсутствие, так и в присутствии стабилизатора Ag-НЧ (PVP). При медиаторном процессе металл на катоде не осаждается и весь Ag^+ , генерируемый *in situ* в ходе бездифрагменного электролиза растворением серебряного анода, количественно переводится в полидисперсные Ag-НЧ в объеме раствора.



Во всех средах образуются сферические Ag-НЧ, инкапсулированные в оболочке PVP. Природа растворителя не отражается на эффективности медиаторного процесса, на форме НЧ и проявляется только во влиянии на средний размер частиц и, как следствие, на длину волны (λ_{max}) их полосы поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-00405).

ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ СПЛАВЫ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛОИД. СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Фишигойт Л.А., Князев А.В., Сафонов В.А., Филиппова С.Е., Чернавский П.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

Исследованы магнитные свойства серии электрохимически осажденных сплавов системы Ni-P. Определены в исходном и термообработанном состояниях: коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность, проведены калориметрические исследования и исследован процесс расстекловывания аморфных сплавов Ni-P. Показано влияние химического состава сплава и термообработки на эволюцию магнитных свойств сплавов Ni-P.

Целью данной работы был синтез нескольких серий сплавов Ni-P с различным содержанием фосфора методом электроосаждения, изучение поведения магнитных свойств полученных сплавов при изменении содержания фосфора и в процессе термообработки, а также объяснение полученных на сплавах магнитных свойств при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученные результаты позволят в дальнейшем анализировать влияние различных факторов на магнитные свойства систем, содержащих несколько ферромагнитных элементов и аморфизатор и прогнозировать их магнитные свойства.

Показано, что исходные электроосажденные покрытия становятся парамагнитными при содержании в них фосфора более 12 ат.%, что связано с отсутствием возможности реализации обменного взаимодействия из-за флуктуаций химического состава и образования сетки из парамагнитных обогащенных фосфором областей. Парамагнитные аморфные сплавы Ni-P после термической обработки, которая приводит к их расстекловыванию, проявляют ферромагнитные свойства за счет выделения ферромагнитной фазы Ni, причем с увеличением концентрации фосфора происходит и увеличение коэрцитивной силы за счет увеличения размеров зерна и увеличения доли парамагнитной фазы. Остаточная намагниченность и намагниченность насыщения сплавов с ростом концентрации фосфора уменьшаются в случае и исходных, и термообработанных сплавов.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, грант 15-03-05927.

ОЦЕНКА СВОЙСТВ КЛАСТЕРОВ МАГНЕТИТА

Хоришко Б.А.¹, Ермаков А.И.¹, Станиславчик К.В.², Земляков Ю.Д.¹, Иванова О.В.¹,
Кабанова Т.Б.³

¹Новомосковский Институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия, e-mail: bhorishko@rambler.ru

²ОАО «Нефтегазавтоматика», Москва, Россия

³«Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина» РАН, Москва, Россия

Магнитный оксид железа (Fe_3O_4) применяется в современных электрохимических технологиях как электродный материал. Особенности поведения магнетита в кислых средах связывают с протонированием его подрешёток и образованием связей О-Н и Fe-Н. Однако относительная доля этих состояний не ясна, что затрудняет полное понимание механизма протолиза Fe_3O_4 . Кроме того, нет данных об относительной устойчивости образующихся при этом комплексов. Для получения необходимых сведений о протолизе магнетита и составе образующихся комплексов осуществлены квантовохимические расчеты пространственного и электронного строения протонированных кластеров состава $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n\text{H}^+$, где $n = 1, 2, \dots, 8$.

В работе были применены результаты исследования минимального по составу кластера $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_1$, полученные ранее и обсуждённые на III Международной научно-технической конференции. При поиске оптимальных геометрических параметров кластеров $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ в качестве стартовых структур использовались фрагменты кристаллической решетки (ФКР) магнетита: примитивная ячейка $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_2$ со структурой ромбоэдрического параллелепипеда и элементарная ячейка $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_8$ со структурой обращенной шпинели.

Оптимизация геометрической структуры кластеров осуществлялась методом функционала электронной плотности в приближениях PBE/sbk и PBE/3z по программе Природа.

Установлено, что увеличение размеров $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ сопровождается закономерным ростом длины химических связей. Полная энергия кластера понижается, и он становится более стабильным. Расчеты способом экстраполяции полных энергий кластеров, полученных методами PBE/sbk и PBE/3z, приводят к значениям энергии диссоциации магнетита на атомы (E_d) при 0 К, равным 3083 и 3318 кДж/моль, соответственно. Это удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением $E_d = 3342$ кДж/моль.

Методом PBE/sbk рассчитаны и кластеры $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n\text{H}^+$, содержащие связи: О-Н и Fe-Н при $n = 1, 2$ и 8. Обнаружено, что полные энергии протонированных кластеров изменяются с ростом n так, что комплексы $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n\text{H}^+$ становятся менее стабильными. Это может быть объяснено большей координационной ненасыщенностью атомов меньших по размерам кластеров. Установлено, что протонированный комплекс с образованием связи О-Н при $n = 1$ более устойчив, чем комплекс с образованием связи Fe-Н. С увеличением размера кластера устойчивость комплекса со связью О-Н уменьшается, а со связью Fe-Н – увеличивается.

Рассматривались случаи координации протона на различные атомы кислорода и железа. Была осуществлена попытка расчета протон-содержащего кластера с искусственным внедрением протона во внутренние слои кластера. Однако это привело к менее стабильному состоянию, которое при последующей оптимизации геометрии привело к постепенному выходу протона к поверхности кластера. Поэтому механизм влияния протона на электрохимические процессы, вероятно, следует связывать с его координацией на поверхности магнетита.

ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-ГИДРОКСИ-3,5-ДИ-ТРЕТ-ТРЕТБУТИЛФЕНИЛ)ПОРФИНА И ЕГО ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА

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

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

Порфирины и их тетрапиррольные производные широко применяются в различных системах, как природных, так и искусственных. В частности, за счет своей универсальности, с точки зрения светопоглощения, окислительно-восстановительных свойств, электронной проводимости, высокой реакционной способности, они широко используются в оптоэлектронных устройствах для преобразования энергии света в электрохимический потенциал, в области искусственного фотосинтеза, медицинской визуализации и лечения, а так же в смежных областях.

В представленной работе исследованы окислительно-восстановительные свойства и проведена электрополимеризация производных тетрафенилпорфина методом циклической вольтамперометрии (ЦВА): 5,10,15,20-тетракис(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-третбутилфенил)порфина ($H_2T(4-OH-3,5-di-t-BuPh)P$) и $Zn_{5,10,15,20}$ -тетракис(4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-третбутилфенил)порфина ($ZnT(4-OH-3,5-di-t-BuPh)P$). Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата Р-30SM, фирмы Elins (г. Черноголовка). Вольтамперометрические кривые снимали скорости развертки потенциала 10, 20, 50...500 мВ/с. В начальный момент развертка потенциалов проводилась в сторону отрицательных значений. В качестве рабочих электродов использовались стержень из стеклоуглерода (Glassy Carbon, Siggardur) и плановая пластинка. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод, который отделяли от основного объема раствора капилляром Лuggина. Противоелектродом служила платиновая проволока. Исследования электрохимических свойств порфиринов проводили в свежеприготовленных растворах дихлорметана и этанола с добавлением фонового электролита (0.02 М тетрабутиламмония перхлората (ТВАР)). Концентрация исследуемого порфирина составляла 10^{-3} моль/л. Перед измерением редокс-потенциалов для удаления кислорода через раствор пропускали аргон в течение 40 минут, во время измерений аргон пропускали над раствором. Все электрохимические измерения проводили при комнатной температуре.

Электрохимические свойства $H_2T(4-OH-3,5-di-t-BuPh)P$ и $ZnT(4-OH-3,5-di-t-BuPh)P$ изучались в дихлорметане и этаноле. Показано, что при циклировании растворов порфиринов в области потенциалов от 0 до 2 на ЦВА наблюдаются обратимые и необратимые пики окисления.

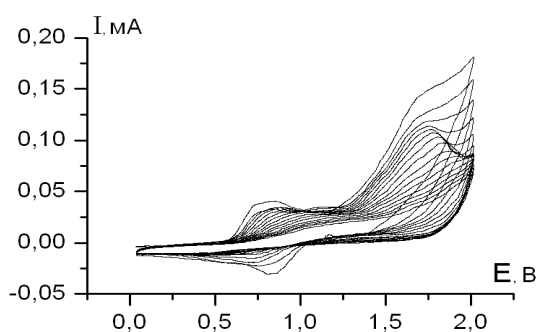


Рис. 1 ЦВА раствора $H_2T(4-OH-3,5-di-t-BuPh)P$ в дихлорметане при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

Циклирование растворов порфиринов при разных скоростях развертки потенциала (от 10 до 200 мВ/с) показало, что увеличении скорости приводит к увеличению предельных диффузионных токов и смещению пиков окисления. При циклировании растворов порфиринов в этаноле в положительной области потенциалов осаждения пленки на электроде не происходило. При циклировании порфиринов в дихлорметане происходит уменьшение предельных диффузионных токов катодных и анодных пиков, что является следствием образования электрохимически неактивной полипорфириновой пленки.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРАХ

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Щербина Е.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия,
e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

В настоящее время в России для хромирования цинковых покрытий применяются преимущественно растворы на основе соединений шестивалентного хрома. Растворы хромирования 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° (т.н. термошок) защитная способность покрытий резко снижается, что негативно сказывается на деталях, работающих в таких условиях, например, в подкапотном пространстве и других горячих точках автомобиля).

Альтернативой хромированию являются процессы бесхроматной пассивации цинка в молибдатных растворах.

Был разработан раствор, содержащий молибдат натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и уксусную кислоту.

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

Исследования показали, что оптимальные значения pH растворов находятся в интервале 4–5 единиц, а температура в интервале 40–55°C. При более высоких температурах раствора формируются несплошные покрытия с низкой защитной способностью.

Выявлено, что продолжительность процесса заметно влияет не только на защитную способность, но и на цвет получаемых покрытий. Установлено, что в течение 0,4–1 мин формируются бесцветные слои с защитной способностью 7 мин, в течение 2–5 минут осаждаются слои радужных цветов с защитной способностью 11–15 мин. После 5 минут процесса формируются слои оливкового цвета, следует отметить, что защитная способность полученного молибдатного покрытия снижается до 2 минут.

Были проведены циклические коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана. Установлено, что время до появления первых очагов белой коррозии на молибдат-содержащих покрытиях составляет 76 час без предварительного термического шока и 64 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.

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

ЗАЩИТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ АДГЕЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Пастухов А.С., Мазурова Д.В., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия,
e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Магниевого сплавы представляют большой интерес как конструкционный материал благодаря сочетанию малой плотности и относительно высоких механических свойств. Применение в летательных аппаратах деталей из магниевых сплавов позволяет существенно повысить весовую отдачу, а, следовательно, увеличить дальность, высоту полетов, грузоподъемность авиационной техники.

Однако эти сплавы обладают сравнительно низкой коррозионной стойкостью. Возможность применения магниевых сплавов для изготовления деталей машин, подвергающихся в условиях эксплуатации коррозионному воздействию, обеспечивается применением методов надежной защиты от коррозии. Наиболее распространенным из них является формирование на поверхности металла сплошных, имеющих хорошую адгезию к металлу, фосфатных покрытий с последующим нанесением лакокрасочных покрытий.

В качестве объекта исследования был выбран широко применяющийся в настоящее время раствор адгезионного фосфатирования (г/л): Zn^{2+} 7,98; PO_4^{3-} 18,40; NO_3^- 7,8; Ni^{2+} 0,06; $K_{св}$ 4,4÷4,3; $K_{общ}$ 34÷40,0; pH 2,0; t 70°C.

Исследована зависимость массы фосфатного слоя ($m_{ф}$), массы стравившегося металла ($m_{стр}$) и защитной способности (ЗСА) покрытий от концентрации фторида натрия в фосфатирующем растворе.

Установлено, что адгезионные фосфатные слои с наибольшей защитной способностью (60 сек.) формируются при содержании в растворе 1-2 г/л фторида натрия. Масса покрытий в этом интервале концентраций равна 3,0-3,5 г/м², что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к адгезионным фосфатным слоям. Отношение $m_{ф}/m_{стр}$ также находится в допустимом интервале 0,4-0,6.

Выявлено, что в присутствии фторида натрия формируются плотноупакованные слои с меньшими размерами зерен кристаллов по сравнению с раствором, не содержащим NaF, что и приводит, по-видимому, к возрастанию ЗСА покрытий.

Было установлено, что введение в фосфатирующий раствор 10 г/л гидроксиламина сернокислого позволяет осаждать при температуре 70°C покрытия массой 2,5 г/м² и защитной способностью 100 с соответственно.

Проведены циклические коррозионные испытания (ASTM B117) окрашенных магниевых образцов с адгезионным фосфатным покрытием. Испытания показали, что все фосфатные покрытия, по защитной способности удовлетворяют предъявляемым требованиям, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза во всех случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний.

Определена адгезия лакокрасочного покрытия с адгезионным фосфатным подслоем методом поперечных насечек с помощью тестера адгезии.

Установлено, что покрытие обладает очень хорошей адгезией – класс 0 по стандарту ASTM D3359, которая не ухудшилась и после коррозионных испытаний

ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИНДИЯ НА ТИТАНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ХЛОРИДНЫХ И ХЛОРИДНО-БРОМИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Авчукир Х., Бейсенова Г.С., Буркитбаева Б.Д., Рахымбай Г.С., Аргимбаева А.М.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
avchukir9@gmail.com

Структура электроосаждённых металлов является одним из существенных признаков, определяющих нормальное течение, а в некоторых случаях и возможность проведения электрометаллургического процесса. В процессе электролитического рафинирования металлов в первую очередь приходится считаться с расходом электрической энергии, но не менее важной является структура металла. При рафинировании металлов необходимо получать плотные, не осыпающиеся с катодной поверхности осадки и не допускать образования дендритов, которые могут вызывать короткие замыкания. Известно, что характер роста кристаллов существенно зависит от природы металла, состава электролита и всех остальных условий электролиза, которые и должны обеспечивать получение плотных мелкокристаллических осадков. Найдено, что использование смешанных галогенидных электролитов при рафинировании индия позволяет повысить степень очистки черногого индия от примесных металлов. При длительном электроосаждении индия на титановом электроде из смешанных галогенидных электролитов трудно добиться получения плотных осадков.

В данной работе хроноамперометрическим методом исследован механизм нуклеации и кинетика электровосстановления индия из хлоридных (ХЭ) и хлоридно-бромидных (ХБЭ) электролитов следующего состава: 0,125 - 0,5 М InCl_3 на фоне 1,0 М NaCl для ХЭ и на фоне 1,0 М NaBr для ХБЭ. Хроноамперометрические измерения проводили в интервале температур 25 – 55 °С, значение рН растворов составляло 1,5. Циклические вольтамперограммы (при $C_{\text{In}^{3+}} = 0,5$ М, $v = 5$ мВ/с, $T = 25$ °С) показали, что электровосстановление индия начинается из ХЭ и ХБЭ при потенциале -0,68 В и -0,65 В (отн. ХСЭ), соответственно. Хроноамперограммы получены при потенциале -0,75 В и -0,70 В для ХЭ и ХБЭ, соответственно. Коэффициенты диффузии иона индия ($D_{\text{In}^{3+}}$) рассчитаны из линейной области зависимости $i - t^{-1/2}$ (уравнение Коттрела). На основании закона Аррениуса из зависимости $\ln D_{\text{In}^{3+}} - (1/T)$ были найдены значения энергии активации (E_a) процесса восстановления ионов индия, которые составляют для ХЭ и ХБЭ при $C_{\text{In}^{3+}} = 0,5$ М, 19,8 кДж/моль и 22,1 кДж/моль, соответственно. При больших значениях катодной поляризации, как видно из значений E_a , электровосстановление индия из ХЭ и ХБЭ контролируется диффузией.

Для определения механизма нуклеации были построены транзистентные кривые ($I/I_{\text{max}} - t/t_{\text{max}}$) электровосстановления индия при вышеуказанных значениях потенциалов. Соответствие практических транзистентных кривых с рассчитанной транзистентной кривой по модели Шарифкера-Хилла для мгновенной нуклеации позволило рассчитать плотность числа активных центров (N_0). Установление типа трехмерного зародышеобразования соответствующего мгновенной нуклеации позволило рассчитать значения плотности числа активных центров при различных $C_{\text{In}^{3+}}$ и температурах. Повышение температуры увеличивает плотность числа активных центров, тогда как увеличение концентрации ионов индия приводит к уменьшению этого параметра. Повышение температуры выше 45 °С, как для ХЭ так и для ХБЭ, резко увеличивает плотность числа активных центров. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что использование хлоридных электролитов дает возможность получать более плотные осадки в сравнении с хлоридно – бромидными.

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ НЕКОТОРЫМИ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Айнабеков И.Ж., Мамутова Д.А., Есалы Н.Н., Буркитбаева Б.Д.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
Ainabekov.islam@gmail.com

За последние годы достигнуты значительные успехи в научной разработке проблемы защиты металлов от коррозии ингибиторами. Применение ингибиторов коррозии требует тщательного анализа всех факторов этого сложного явления. Необходим учет природы металла, коррозионной среды и всех условий эксплуатации металлического оборудования. Очень важно знать предполагаемый механизм действия веществ, используемых в качестве потенциальных ингибиторов. Чаще всего органические ингибиторы - это ароматические амины или алифатические соединения, в составе которых имеется сера, азот и кислород. Их действие связано с образованием адсорбционных и пассивирующих слоев на поверхности металла, замедляющих его коррозионное разрушение.

В данной работе гравиметрическим методом изучены защитные свойства следующих гетерофункциональных органических соединений: 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана (соединение I) и азотогетероциклического амида аминфталевой кислоты (соединение II). Весовой метод определения скорости коррозии отличается простотой реализации и достоверностью результатов. Для испытаний использована сталь марки СтЗ, обладающая низкой коррозионной стойкостью. Коррозионной средой в случае соединения I служил 0,05н раствор серной кислоты, а в опытах с соединением II – 3% раствор хлорида натрия. Гравиметрические измерения проводили по унифицированной методике. По полученным экспериментальным результатом рассчитаны значения скорости коррозии стали в фоновом электролите и в ингибированных исследуемыми соединениями средах, а также величины защитных эффектов, проявляемых вышепредставленными гетерофункциональными органическими веществами. Защитный эффект соединения I при 1% концентрации его в растворе составил 76,9% . Для соединения II при его 1% концентрации в коррозионной среде наблюдается увеличение массы образцов стали, что однозначно свидетельствует о хемосорбционном взаимодействии этого вещества с поверхностными атомами металла и образовании защитной пленки на стальной поверхности.

Таким образом, исследованный азотогетероциклический амид аминфталевой кислоты может быть рекомендован в качестве эффективного ингибитора коррозии стали в хлоридсодержащей водной среде.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА В КРУПНОЗЕРНИСТОМ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СОСТОЯНИЯХ

Амирханова Н.А., Адашева С.Л.

Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия

Использование сплавов на основе никелида титана в медицине и технике стимулировало широкие исследования электрохимического поведения и коррозионной стойкости этих материалов в различных агрессивных средах. Целью работы являлось изучение электрохимического и коррозионного поведения никелида титана в различном структурном состоянии (КЗ и УМЗ) с составом $Ni_{49,6}Ti_{50,6}$ -мартенсит.

Потенциалы без тока для УМЗ никелида титана в мартенситном состоянии в растворах серной кислоты сдвинуты в область более положительных значений по сравнению с крупнозернистым аналогом.

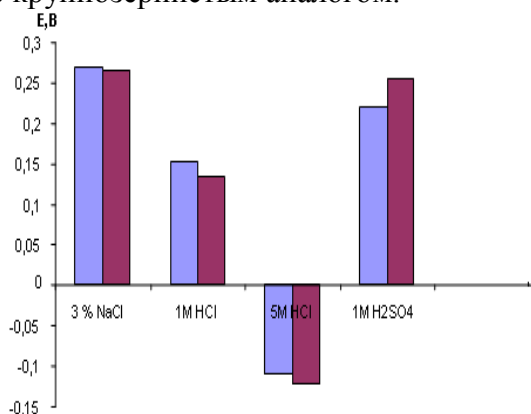


Рис. 1. Потенциалы без тока сплава никелида титана ($Ti_{50,6}Ni_{49,4}$) с КЗ (□) и УМЗ (■) структурой в растворах электролитов.

В мартенситном состоянии в растворе соляной кислоты потенциалы без тока $NiTi$ с УМЗ структурой смещены в область более отрицательных значений по сравнению с КЗ структурой (рис. 1).

В таблице 1 приводятся скорости коррозии в различных средах для никелида титана с КЗ и УМЗ структурой.

Из полученных данных видно, что сплав с УМЗ структурой в растворе соляной кислоты более активен, а в растворах серной кислоты различной концентрации сплав с УМЗ структурой растворяется медленнее, чем сплав с КЗ структурой.

Таблица 1.

Скорость коррозии ($г/м^2 \cdot ч$) никелида титана в мартенситном состоянии с различной структурой в нижеприведенных электролитах

Среда	Скорости коррозии, $г/м^2 \cdot ч$	
	КЗ	УМЗ
0,5 M NaCl	$5,48 \cdot 10^{-3}$	$6,33 \cdot 10^{-3}$
1M HCl	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$
5M HCl	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$
1M H ₂ SO ₄	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
3M H ₂ SO ₄	$2,0 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
5M H ₂ SO ₄	10^{-2}	$1,22 \cdot 10^{-2}$

Для сплава с УМЗ структурой плотности токов анодного растворения в активной области выше, чем для сплава с КЗ структурой. В растворах соляной кислоты область активного анодного растворения сплава с УМЗ структурой характеризуется большими плотностями тока, чем для КЗ структуры.

Из полученных результатов следует вывод, что в активирующих электролитах коррозия УМЗ никелида титана происходит с большей скоростью по сравнению с КЗ. В растворах серной кислоты, в связи с глубокой пассивацией сплавов, резкого различия в поведении $NiTi$, как с КЗ, так и с УМЗ структурой не наблюдается, сплав пассивируется до потенциала 1,8 – 2 В. Пассивация сплава с УМЗ структурой наблюдается при более положительных потенциалах, чем сплава с КЗ структурой.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ТРИГЕКСИЛТЕТРАДЕЦИЛФОСФОНИЙ ХЛОРИДА В АЦЕТОНИТРИЛЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Артекина Ю.М.¹, Щербаков В.В.¹, Плешкова Н.В.², Седдон К.Р.²

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

²Королевский университет Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия, UK

В интервале температур 20 – 65 °С измерена удельная электропроводность (ЭП) концентрированных растворов тригексилтетрадецилфосфоний хлорида ([P66614]Cl) в ацетонитриле (АН), рис. 1.а и диметилсульфоксиде (ДМСО), рис. 1б.

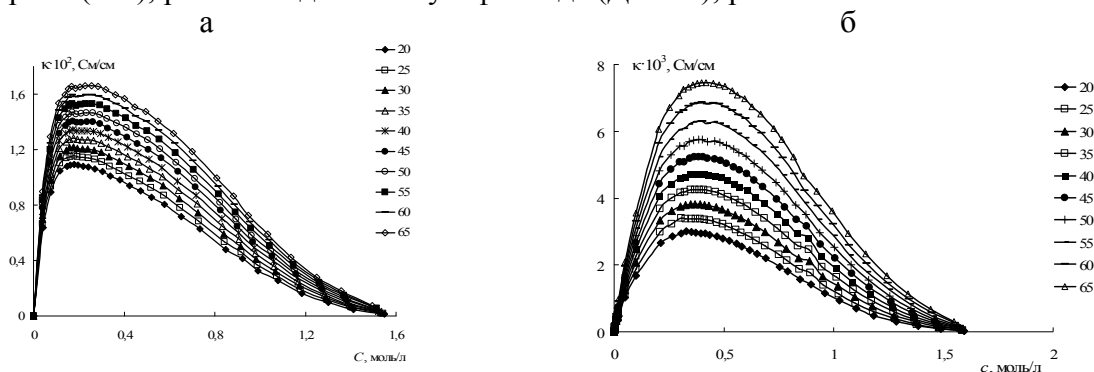


Рис. 1. Удельная ЭП растворов [P66614]Cl в АН (а) и ДМСО (б)

Для обобщения значений удельной ЭП растворов [P66614]Cl в АН и ДМСО были использованы приведенная ЭП (отношение $\kappa/\kappa_{\max}$) и приведенная концентрация – отношение концентрации раствора к её значению, соответствующему максимальной при данной температуре величине удельной ЭП ($c/c_{\max}$). Для всех концентраций и температур в работе были рассчитаны значения приведенной ЭП $\kappa/\kappa_{\max}$ и приведенной концентрации $c/c_{\max}$ для растворов [P66614]Cl в АН и ДМСО, рис. 2.

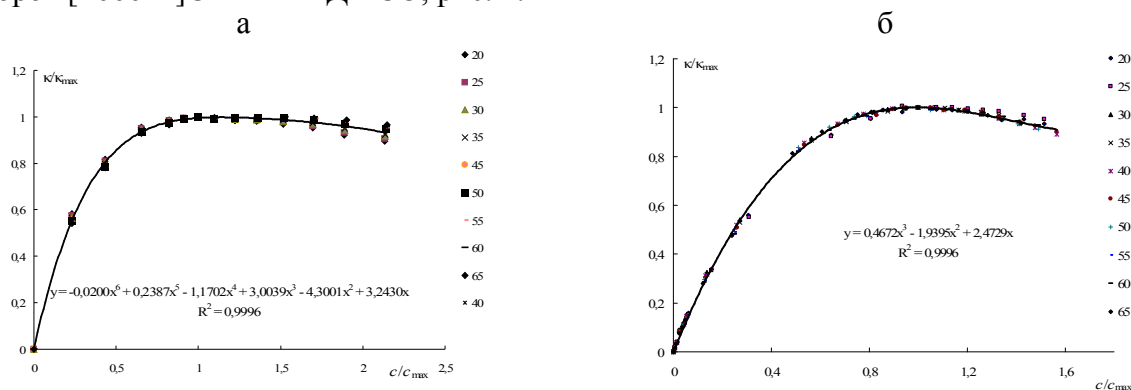


Рис. 2. Приведенной ЭП растворов [P66614]Cl в ацетонитриле (а) и ДМСО (б)

Из представленных на рис. 2 данных следует, что во всем исследованном интервале температур и концентраций на единую кривую в координатах $\kappa/\kappa_{\max}$ – $c/c_{\max}$ укладываются все значения приведенной ЭП для растворов [P66614]Cl в АН (рис. 2а) и ДМСО (рис. 2б).

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

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ Mn —ПОРФИРИНОВ

Базанов М.И.¹, Березина Н.М.¹, Ключева М.Е.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Ивановская государственная медицинская академия Минздрава России, Иваново, Россия,
e-mail: klyuevame@list.ru

Интенсивное изучение электрохимических свойств порфириновых соединений имеет большое научное и практическое значение. Это обусловлено участием представителей этого класса соединений в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в окружающем мире. Изменение свойств порфириновых комплексов в первую очередь определяется природой центрального иона металла. При всём многообразии синтезированных в настоящее время соединений, комплексы с марганцем можно рассмотреть особо. Связано это с тем, что порфирины марганца и их производные характеризуются способностью к образованию устойчивых форм со степенью окисления металла от +2 до +5. Большинство высоковалентных порфиринов марганца (+4 и +5) обладают высокой реакционной способностью, и это создаёт большие сложности и неопределённости в изучении их свойств [1,2].

В докладе собраны и проанализированы данные по электрохимическим исследованиям окислительно-восстановительного поведения различных производных Mn -порфирина. Указаны методы и условия проведения электрохимических измерений. На примере большого числа комплексов показаны основные закономерности по влиянию степени окисления центрального иона металла, строения порфиринового лиганда и его возможных модификаций на окислительно-восстановительные свойства молекул. Особое внимание уделено результатам исследований электрохимических и электрокаталитических свойств порфиринов, синтезированных в Ивановском государственном химико-технологическом университете и институте химии растворов РАН.

Установлено, что значения редокс-потенциалов и место локализации электронов для каждой электродной реакции может зависеть от основности собственно порфиринового кольца или аксиальных лигандов, планарности молекул, стерических эффектов, природы растворителя и противоиона на $Mn(III)$.

Показаны преимущества и возможные проблемы при изучении порфириновых соединений и их комплексов в водных щелочных растворах и в твердой фазе.

Показаны перспективные направления в исследовании электрохимических, и электрокаталитических свойств этого класса соединений.

1. K.M. Kadish, E.V. Caemelbecke, G. Royal Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media// In: The Porphyrin Handbook / Eds. K.M. Kadish et al. – Academic Press: San Diego. – 2000. – V. 8. – Chapter 55. – P. 1-114.

2. Успехи химии порфиринов / Под ред. Голубчикова О.А. Изд. НИИ ХИМИИ СПбГУ. С.-Петербург, 1997, 1999, 2001, 2004, 2007. Т. 1-5.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦС и НИИ ТуК при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ВТОРИЧНОГО МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Байконуров Е.Г.¹, Чернышова О.В.², Усольцева Г.А.¹

¹ НАО Казахский национальный исследовательский технический университет
им. К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

² Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
erden_baikonurov@mail.ru

В настоящее время в мире накопилось большое количество вторичного металлосодержащего сырья на основе жаропрочных никелевых сплавов. Высокая стоимость компонентов таких сплавов обуславливает необходимость их возврата в сферу промышленного производства [1].

В работе изложены результаты электрохимической переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ состава (масс.%): Re-4,0; Co-9,3; W-8,6; Y-0,005; La-0,005; Al-6,0; Cr-5,0; Ta-4,0; Nb-1,6; Mo-1,1; C-0,16; B-0,15; Ce-0,025, Ni-60,05, проводимой в гальваностатическом режиме в кислых электролитах с добавкой сульфосалициловой кислоты. В качестве электролитов были выбраны растворы: азотная кислота HNO_3 (100 г/л); азотная кислота HNO_3 (100 г/л) + 10 г/л сульфосалициловая кислота; серная кислота (100 г/л) + 10 г/л сульфосалициловая кислота. Критерием эффективности электрохимического растворения явился максимальный переход никеля и кобальта в электролит при электрохимическом растворении ЖС32-ВИ с последующим получением катодного металлического осадка с целью упрощения дальнейшей переработки. Показано, что для азотнокислого электролита характерна более высокая скорость растворения сплава ЖС32-ВИ по сравнению с сернокислым: 0,056 и 0,035 г/ч*см² при плотности тока 0,25 А/см² соответственно. Добавка сульфосалициловой кислоты на скорость растворения сплава практически не влияет.

В соответствии с данными рентгенофазового анализа следует, что полученные катодные осадки представляют механическую смесь индивидуальных порошков никеля и кобальта. Величина зерен катодных осадков, полученных в указанных электролитах практически одинакова: 99 % зерен катодных осадков находится в диапазоне от 0,040 до 0,598 мкм. Основное отличие заключается в незначительном увеличении количества мелкой фракции при добавлении в состав электролита сульфосалициловой кислоты. При этом влияние сульфосалициловой кислоты на дисперсность получаемого осадка отмечено как для азотнокислого, так и сернокислого электролитов.

Выбор азотнокислого электролита для дальнейшей переработки сплава ЖС32-ВИ обусловлен тем, что он обеспечивает максимальную скорость растворения сплава и высокие показатели выхода по току для никеля. В результате исследований при плотности тока 0,15 А/см² получен катодный осадок, представляющий собой металлический никель-кобальтовый концентрат, с суммарным содержанием никеля и кобальта 98,50 %. Размер частиц катодного осадка составляет от 0,040 до 0,598 мкм, причем доля таких частиц – 99,22 %.

Литература

1. Байконуров Е.Г., Чернышова О.В., Дробот Д.В., Усольцева Г.А. // Журнал Промышленность Казахстана. 2015. №1. С. 90.

РАЗВИТИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА БИОГАЗЕ

Баклан В.Ю.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина
baklan@ukr.net

Высокотемпературные топливные элементы (ВТТЭ) на основе циркония, в котором электролит – двуокись циркония, стабилизированный скандием и церием – $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}-(\text{CeO}_2)_{0,01}$, анод – кермет Ni-ZrO_2 , катод – перовскит из смеси оксидов лантана, стронция и марганца – $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$, являются наиболее перспективными для Украины, которая занимает первое место в Европе и третье в мире по добыче циркониевой руды. Украина имеет также скандий, необходимый для обеспечения активности циркония.

Кроме того, перспектива ВТТЭ над другими топливными элементами (ТЭ) заключается в том, что топливом в нем вместо дорогого водорода может быть: метан, пропан, метанол, этанол, окись углерода и другие носители энергии с большим содержанием водорода. ВТТЭ могут потреблять различные виды топлива, такие как природный газ, уголь, древесина, отходы сельскохозяйственного производства, биогаз.

Биогаз получают из органики, например, из зерна или с полигонов твердых бытовых отходов в энергетических целях. Емкость (яма, бочка, цистерна), куда загружается самая разнообразная органика и где она потом бродит без доступа воздуха и выделяет биогаз, называется биореактором, ферментатором. Наиболее эффективным с точки зрения количества выделяемого биогаза является сахарный буряк.

Биогаз представляет собой смесь газов с продуктов обмена веществ метановых бактерий, которые образуются за счет растворения органической массы. Основные компоненты биогаза - ~70 % CH_4 (метан), ~30 % CO_2 (углекислый газ) и небольшое количество H_2S , H_2 и N_2 . Таким образом, биогаз - это газоподобное топливо, которое состоит в основном из метана, который производится при работе микроорганизмов.

Теплотворная способность биогаза – от 5000 до 8000 ккал/м³, что фактически отвечает используемым в народном хозяйстве и в быту газовым смесям. ВТТЭ на биогазе, как альтернативные источники энергии, способны использоваться в производстве, независимо от центральной электросети, а это очень перспективное направление для Украины и для всего Одесского региона.

Важнейшим является изготовление электродных материалов для ТЭ на биогазе без использования в них драгоценных и дефицитных материалов (платины, серебра). Создание из отечественного сырья электролита и катализаторов процессов электроокисления и электровосстановления для ВТТЭ, реагентами которых является биогаз (топливо) и кислород (из воздуха) является экономически притягательным. Коэффициент полезного действия такого элемента достигает 48 % и главное – отсутствие выбросов CO и угарного газа, поэтому ВТТЭ могут стать отличной альтернативой для автономного энергообеспечения домов с мини электростанциями (домашняя малая энергетика), а также использоваться в электромобилях. Следует отметить, что через некоторое время ВТТЭ могут быть конкурентоспособными на рынке малой и средней энергетики.

Надеемся, что ситуация изменится уже в ближайшее время. Поиск альтернативных источников энергии и создание предприятий, независимых от центральной электросети – это необходимо делать сейчас, потому что все равно этим придется заниматься, несмотря на то, когда на земле закончится нефть и природный газ.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЫХОД ПО ТОКУ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СВИНЦОВЫХ ОТХОДОВ

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

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 помещали в тигель из оксида бериллия, выдерживали при 823 К 2 – 3 ч для удаления влаги. Проводили электролиз при $i = 0,05 - 0,1 \text{ А/см}^2$, чтобы освободиться 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. %.

Опыты проводили в интервале температур 673...833 К. Наиболее высокий выход по току получен при температурах от 753 до 823 К, а максимальный – при 783...813 К (рис.). Понижение температуры менее 753 К ведет к уменьшению растворимости PbO и повышению вязкости расплава. Мелкие капли свинца "запутываются" в нем и не попадают на катод. Это подтверждается экспериментально наличием в расплаве при данных условиях эксперимента большого количества мелких капель свинца.

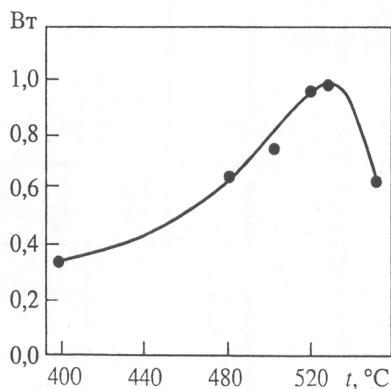


Рис. Зависимость выхода по току от температуры

Список литературы:

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. 152с.
4. Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф., Ватолин Н.А. Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: УрОРАН, 2002, 180 с.

ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИИ МАГНИЯ В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТА МАГНИЯ

Бахытжан Е.Ф., Кайдар А.А., Аргимбаева А.М.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
eldana.bahytzhan@mail.ru

Магний и его сплавы обладают самым отрицательным электродным потенциалом среди металлов после лития, используемых в технике, этим обусловлено его широкое применение в качестве анодных материалов при протекторном способе защиты от коррозии и в химических источниках тока. Одной из серьезных проблем при использовании магния, является его сравнительно высокая скорость коррозии, как в условиях естественной коррозии, так и в условиях анодной поляризации.

Известно, что вода является сильным активатором коррозии, поэтому, в данной работе изучались закономерности переноса заряда через коррозионную пленку, образованную на поверхности магния в электролитах на основе соли перхлората магния ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) с разной концентрацией в водном растворе и в неводном диметилформамиде (ДМФА).

Микрофотографии, полученные с помощью оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии показали, что электрод в водном растворе электролита полностью покрыт белой неоднородной пленкой, тогда как пленка электрода в неводном растворе менее заметна. Причиной сильной коррозии в водном растворе являются хлорид ионы, которые по всей видимости образуют кислую среду.

Из полученных поляризационных кривых рост плотности тока в водном растворе показал, что анодное растворение магния протекает интенсивнее, чем в неводном диметилформамиде. Так как дальнейший перенос заряда идет через коррозионную пленку, это сильно осложняет рассмотрение наблюдаемых закономерностей. Поэтому для рассмотрения переноса заряда через пленку твердого электролита был использован закон переноса заряда в полях высокой напряженности. Из полулогарифмических поляризационных кривых была проведена оценка толщины пассивирующей пленки. В случае с водным электролитом толщина пленки во много раз превышает, чем в ДМФА. Это связано с тем, что коррозия магния в водном растворе протекает с большей скоростью и способствует образованию большего количества продуктов коррозии.

Для объяснения процессов, протекаемых при коррозии магния были применены сложные эквивалентные схемы с использованием трех основных законов переноса заряда: омический, соответствующей линейной зависимости $i - \eta$; перенос в сильных полях напряженности, соответствующий зависимости $\eta - \ln i$; перенос, сопровождающийся образованием объемного заряда (ток, ограниченный пространственным зарядом - ТОПЗ), когда наблюдается пропорциональность $i - \eta^2$. Было установлено, что только параллельное соединение омического элемента и элемента с переносом заряда в полях высокой напряженности наиболее точно описывают экспериментальные данные в водных и неводных растворах.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ С АЗОТНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ НА КОРРОЗИОННЫЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 20X13

Белихов А.Б., Бойко И.И., Дьяков И.Г., Примак Д.Ю.

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

Сталь 20X13 применяется для изделий, подвергающихся воздействию слабоагрессивных сред (атмосферные условия, кроме морских, водные растворы солей органических кислот при комнатной температуре, растворы азотной кислоты слабой и средней концентрации при умеренных температурах и т. д.).

Цель работы – повышение износостойкости изделий при нитроцементации и азотировании без ухудшения коррозионной стойкости. Сведения о возможности таких видов химико-термической обработки данной марки стали в условиях электролитно-плазменного нагрева в настоящее время отсутствуют.

Согласно ГОСТ 5949-75, прутки из этой стали в состоянии поставки подвергаются закалке от температуры 1000-1050 °С с охлаждением в масле с последующим отпуском при температуре 660-770 °С.

Образцы цилиндрической формы диаметром 10 мм подвергались анодному нагреву в электролитах, содержащих 10% хлорида аммония и 20% карбамида, а также 15 % хлорида аммония и 5 % нитрата аммония.

Испытания на трение проводились при нагрузке 0,500 кг, путь трения составлял 1000 м, при наличии смазки (средство «ЛИТОЛ»), контр тело – сталь 45 с закалкой до 55 HRC₃.

Испытания на коррозионную стойкость проводились в децинормальном растворе сульфата натрия.

Также исследовалось распределение углерода и азота на поперечных сечениях образцов энергодисперсионным рентгенфлуоресцентным спектрометром (EDX анализ).

После обработки в электролите с нитратом аммония максимальный массовый износ наблюдался при температуре обработки 700 °С, что приблизительно в 5 раз больше износа как при температуре обработки 600 °С, так и 850 °С. Этой же температуре обработки – 700 °С соответствует и минимальное значение плотности тока коррозии – 3,4 мкА/см². Как повышение, так и понижение температуры на 50 °С приводит к трех – четырехкратному увеличению плотности тока коррозии.

При этом, по данным EDX анализа, непосредственно в приповерхностном слое, именно при температуре обработки 700 °С обнаружена максимальная концентрация азота (0,72 % по массе). При меньших температурах обработки, насыщение азотом не обнаружено вообще. При более высоких температурах, максимальная концентрация азота определяется не в приповерхностном слое, а на расстоянии 4 – 8 мкм от поверхности, что, вероятно, связано с интенсивным окислением образцов.

Аналогичные закономерности обнаружены у образцов, обработанных в электролите с карбамидом. На образцах с отсутствующим или удаленным оксидным слоем, обнаружено экспоненциальное снижение плотности тока коррозии с увеличением температуры обработки.

В качестве рабочей гипотезы, выдвинуто предположение, что при электролитно-плазменной обработке образцов из стали 20X13 в электролитах с азотным потенциалом конкурируют два процесса: диффузионное насыщение азотом с образованием нитридных и карбонитридных фаз, с одной стороны, и окислением поверхностного слоя, с другой стороны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (контракт № 15-13-10018) Костромскому государственному университету им. Н.А. Некрасова.

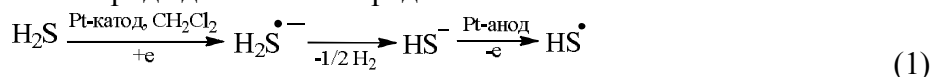
ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ НА ОСНОВЕ СЕРОВОДОРОДА И НАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Берберова Н.Т., Шинкарёв Е.В., Седики Д.Б., Швецова А.В.

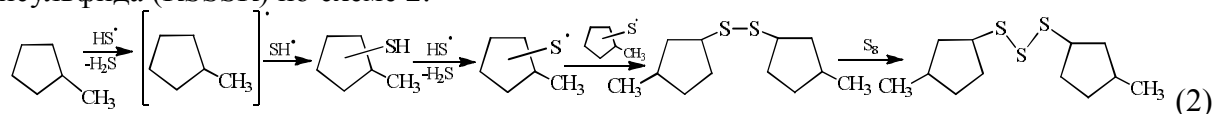
Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
nberberova@astu.org

Органические соединения серы ввиду высокой биологической активности играют ключевую роль во многих физиологических процессах и способствуют осуществлению ряда важных функций в живых организмах. К таким процессам относят расслабление гладких мышц сосудов, нейротрансмиссию, ингибирование передачи сигналов инсулина и регулирование некоторых воспалительных процессов. Разработка методов синтеза данных соединений представляет большой практический интерес из-за перспектив их широкого применения.

Реакцию метилциклопентана с H_2S проводили в CH_2Cl_2 при 1 атм. и 25°C в анаэробной (I) и аэробной (II) средах. Для повышения реакционной способности H_2S использовали метод прямой активации на Pt-катоде в диапазоне от 0,3 до -1,7В (в импульсном режиме). На первой стадии реакции образуется тиолат-анион (-0,1В), который далее окисляется на противозлектроде до тиольного радикала по схеме 1:



Радикальная реакция тиолирования метилциклоалкана протекает постадийно с образованием соответствующих тиола (RSH), дисульфида (RSSR), сульфида (RSR) и трисульфида (RSSSR) по схеме 2:



Условия электролиза	Общий выход по току RSH, RSSR, RSR, RSSSR, %	Выход по току RSH, %	Конверсия субстрата, %	Селективность по RSH, %
I	75,1	12,5	30,6	16,6
II	25,2	6,6	12,3	26,1

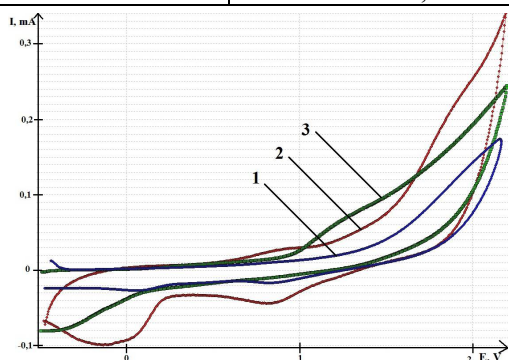


Рис. ЦВА окисления: 1 - фоновый электролит; 2 – продуктов реакции метилциклопентана с H_2S в анаэробной среде, 3 – в аэробной среде (CH_2Cl_2 , Pt-анод, Ag/AgCl, 0,1M- Bu_4NClO_4 , $\nu = 0,2 \text{ В/с}$)

Как видно из табл., присутствие O_2 воздуха в электрохимической ячейке значительно снижает реакционную способность H_2S по отношению к метилциклоалкану, что приводит к уменьшению выхода органических производных серы. Этот факт обусловлен генерированием супероксид анион-радикала $\text{O}_2^{\bullet-}$ в рассматриваемых условиях электролиза.

Активная форма кислорода катализирует побочную реакцию – превращение H_2S в неорганические сульфаны (рис.) и элементную серу. Присутствие O_2 воздуха также негативно сказывается на выходе сульфида, способного легко окисляться до соответствующего сульфоксида.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 14-13-00967).

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ТРИФЕНИЛКОРРОЛОВ

Березина Н.М.¹, Ву Тхи Тхао¹, Майорова Л.А.¹, Березин Д.Б.¹, Базанов М.И.¹,
Койфман О.И.^{1,2}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия

²Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия
sky_berezina@rambler.ru

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

Для сравнительного анализа электрокаталитического поведения мезо-замещенного трифенилкоррола и его Cu-комплекса в активной массе и в тонких пленках, нами получены тонкопленочные наноматериалы для их применения в электрокатализе реакции восстановления молекулярного кислорода. Методом Ленгмюра-Блоджетт получены плавающие на поверхности раздела вода-воздух слои трифенилкоррола и его комплекса из раствора в CH_2Cl_2 . Структура слоев анализировалась в рамках модели наноструктурированного М-монослоя с помощью количественного метода анализа изотерм сжатия (π -А) [2] (рис. 1). Линейные участки изотермы соответствуют стабильному состоянию слоя. Сравнение спектров раствора и полученных пленок Ленгмюра-Шефера свидетельствует о формировании в пленках J-агрегатов с батохромным сдвигом полос ЭСП (для $\text{CuCor} \approx 4$, $\text{H}_3\text{Cor} \approx 9$ нм).

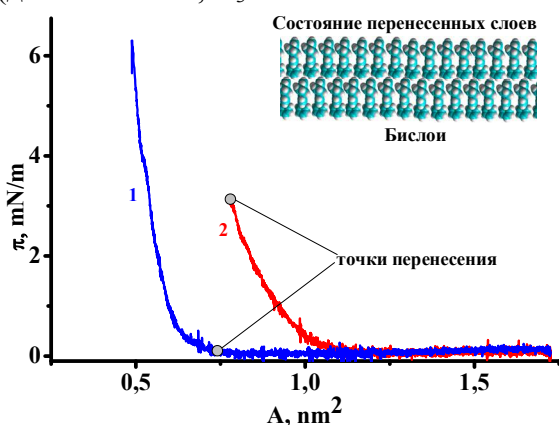


Рис. 1. π -А - изотермы $\text{H}_3[(\text{ms-Ph})_3\text{Cor}]$ (1) и $\text{Cu}[(\text{ms-Ph})_3\text{Cor}]$ (2), полученные при $\nu=2.3 \text{ cm}^2/\text{мин.}$ и исходной степени покрытия поверхности $\text{c}_{\text{edge}} = 58\%$, $\text{C} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ (CHCl_3).

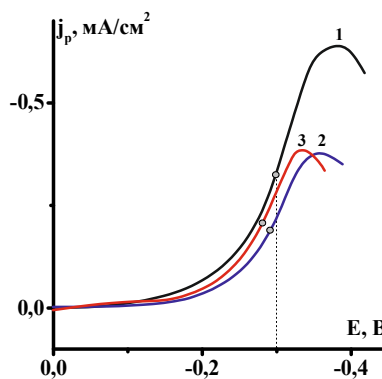


Рис. 2. Фрагменты I/E -кривых для процесса восстановления O_2 : 1- углерод технический элементный, 2- 15 бислоев $\text{H}_3(\text{ms-Ph})_3\text{Cor}$ ($\pi=0.1 \text{ мН/м}$), 3- 15 бислоев $\text{Cu}(\text{ms-Ph})_3\text{Cor}$ ($\pi=3.1 \text{ мН/м}$).

Исследование каталитической активности полученных пленок порфириноидов (при нанесении всего 15 слоев, рис. 2) в реакции восстановления молекулярного кислорода показывают возможность использования их в качестве материалов для электрокатализа.

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

2. Valkova L., Zyablov S., Erokhin V., Koifman O. // J. Porphyrins and Phthalocyanines. 2010. N 14. P. 513.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания и гранта РФФИ 15-42-03211-а.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Co-W ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГЛЮКОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

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

Применение концентрированных глюконатных электролитов для получения Co-W покрытий способствует повышению стабильности процесса осаждения и более длительному сохранению их работоспособности. Представлены результаты исследования влияния такого электролита на состав и физико-механические свойства Co-W сплава.

Использовали электролит состава, М: глюконат натрия - 0,55, борная кислота-0,65, хлорид натрия - 0,51 рН = 6,5 при концентрации кобальта сернокислого - 0,05–0,5 М и вольфрамата натрия-0,05–0,5 М. Плотность тока осаждения 1–5 А/дм². Состав покрытий и морфологию изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN-VEGA и системы элементного анализа INGA Energy DX. Структуру сплавов изучали методом рентгеновского анализа.

Содержание W в покрытии, ВТ по току зависят от концентрации основных компонентов раствора, отношения концентраций солей металлов и лиганда. Увеличение концентрации сернокислого кобальта и вольфрамата натрия в растворе от 0,05 М до 0,5 М приводит к уменьшению содержания W в покрытии и повышению ВТ по току. При этом зависимость ВТ имеет экстремальный характер, с максимумом при $C = 0,25M$.

С ростом концентрации основных компонентов содержание W в сплаве возрастало до 30 %, а кривые зависимости ВТ – $C_{Na_2WO_4}$ проходили через минимум. Содержание вольфрама в покрытиях, осажденных при плотности тока 1 А/дм² из электролитов с концентрацией вольфрамата натрия 0,05 – 0,25 М, сохраняется постоянным, что свидетельствует о возможности получения сплавов со стабильным составом из концентрированных глюконатных электролитов.

Состав электролита влияет на содержание W в покрытии, что определяет структуру получаемых сплавов. Можно выделить характерные типы фазового состава: кристаллическую фазу Co_3W , аморфную фазу, смешанную структуру с кристаллической и аморфной фазами. При содержании W в сплаве ~ 30% в покрытии образуется аморфная фаза, которая имеет состав близкий к стехиометрическому для соединения Co_3W с размером кристаллитов 16–20 Å и текстурой (00.1). При концентрации W ~ 14–16 % в покрытии образуется кристаллическая фаза Co_3W с текстурой (00.1), которая с увеличением плотности тока перестраивается в текстуру (20.1). При концентрации W ~ 8–9 % при $i \sim 2$ А/дм² формируются 2 фазы: в твердом растворе W в α -Co, текстурированном по плоскостям (00.1) и (10.0) соосаждается мелкокристаллическая фаза Co_3W , размер кристаллитов которой с ростом тока до 5 А/дм² уменьшается от 60 Å до 41 Å. В осадках сплава Co-W, полученных при $i = 1$ А/дм², образуется Co_3W с поликристаллической структурой и с текстурой (00.1) и (10.0).

Изучение морфологии поверхности показало, что в сплавах, где имеется кристаллическая фаза наблюдается пирамидальный рост кристаллов, а для аморфной фазы характерно образование кристаллитов, форма которых приближается к сфере.

Показано, что при использовании концентрированного глюконатного электролита возможно управление свойствами осаждаемого сплава и повышение интенсивности осаждения путем варьирования концентрацией компонентов.

Работа выполнена при поддержке Академии Наук Молдовы (проект №15.817.02.05.А).

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ВАНАДИЕМ ПО ПОДРЕШЕТКЕ ТИТАНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ИНТЕРКАЛЯЦИЮ ЛИТИЯ В ДИСУЛЬФИД ТИТАНА TiS_2

Брежестовский М.С.¹, Суслов Е.А.¹, Бушкова О.В.¹, Титов А.Н.²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

ikel892@rambler.ru

Нарастающая потребность в миниатюризации и адаптации источников тока под нужды промышленной электроники инициируют поиск новых систем, материалов аккумуляторов, создание новейших герметичных переносных источников питания. Дальнейшая тенденция к снижению габаритов, веса, повышению энергетических характеристик, а также ограниченность характеристик ранее изученных систем возобновили интерес к литиевым источникам тока (ЛИТ). Очевидно, что повышение удельных энергетических характеристик возможно лишь с повышением удельных характеристик анодного и катодного полуэлементов. В работе [1] выполнен анализ, в результате которого установлена возможность повышения общей энергоёмкости ячейки исключительно за счет катодного материала. Обзор доступных коммерциализованных катодных материалов [2] показывает ограниченность их удельной энергоёмкости (не более 180-200 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$), что в свою очередь инициирует поиск новых перспективных катодных материалов.

В настоящее время TiS_2 вновь привлекает большое внимание исследователей как перспективный средневольтный катодный материал с высокой удельной емкостью. Возможность повышения реальной удельной энергоёмкости TiS_2 (240 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$) связана с гетеровалентным замещением по подрешетке Ti и получением материалов общей формульной записи $\text{M}_y\text{Ti}_{1-y}\text{S}_2$.

Ранее нами был исследован изоструктурный дисульфиду титана диселенид титана TiSe_2 , в работе [3] показана эффективность гетеровалентного замещения с точки зрения существенного повышения удельной энергоёмкости TiSe_2 .

В настоящей работе нами был исследован идентичный работе [3] ванадий замещенный дисульфид титана $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{S}_2$, проведено кулонометрическое титрование указанного материала в диапазоне концентрации лития $x=2$ (в $\text{Li}_x\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{S}_2$) (рис. 1). Согласно этим данным, ожидаемая реальная энергоёмкость $\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{S}_2$ составит 472 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, что почти в два раза превышает одноименную характеристику незамещенного TiS_2 .

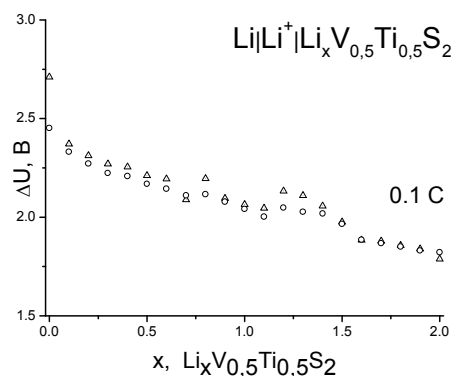


Рис. 1. Зависимость равновесной ЭДС от количества электрохимически интеркалированного лития x в $\text{Li}_x\text{V}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{S}_2$

1. Dimov N., Development of metal Alloy Anodes, in: M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa (Eds.) // Lithium-Ion Batteries: Science and Technology, Springer. New York. 2009. P. 241-266.
2. Whittingham M. S. //Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4271.
3. Брежестовский М.С., Суслов Е.А., Бушкова О.В., Меренцов А.И., Титов А.Н. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. Вып. 10. С. 2023.

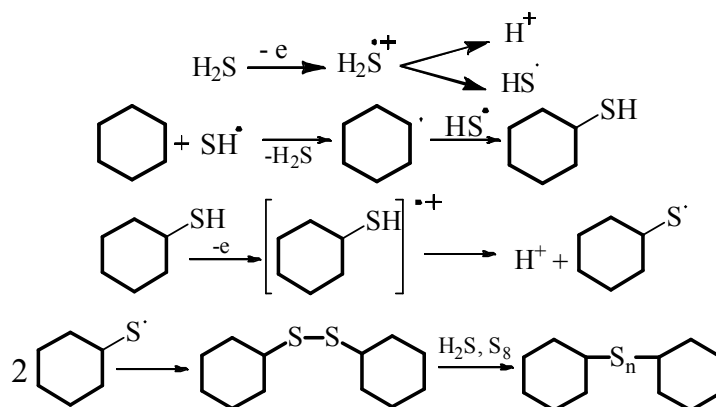
АНОДНАЯ АКТИВАЦИЯ H₂S В РЕАКЦИЯХ С ЦИКЛОГЕКСАНОМ И 1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОМ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ

Бурмистрова Д.А., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
burmistrova.da@gmail.com

Актуальным направлением современного электросинтеза является разработка эффективных методов получения практически полезных органических производных серы в мягких условиях, соответствующих требованиям «зеленой» химии. Существующие методы синтеза циклоалкантиолов на основе инертных циклоалканов представляют собой высокотемпературные или каталитические процессы, базирующиеся на активации С-Н связи в субстрате.

В работе предложен способ прямой анодной активации H₂S (CH₂Cl₂, Pt-анод, Ag/AgCl, 1,7 В) для тиолирования циклогексана и 1,2-диметилциклогексана при комнатной температуре и атмосферном давлении. Рассмотрена также эффективность применения системы «H₂S-S₈», обеспечивающей более высокую скорость генерирования тиольных радикалов из молекулы сероводорода [1]. Механизм изученных превращений описывается схемой:



На первой стадии реакции образуется нестабильный катион-радикал H₂S, фрагментирующий с отрывом протона и образованием тиольного радикала. Реакция тиолирования протекает по радикальному механизму и приводит к получению соответствующих тиолов (RSH), превращения которых в условиях электролиза при потенциале окисления реагента способствуют дальнейшему образованию сульфидов (RSR) и дисульфидов (RSSR) (табл.)

Субстрат	H ₂ S			система «H ₂ S – S ₈ »		
	Выход по току, %			Выход по току, %		
	RSH	RSR	RSSR	RSH	RSR	RSSR
циклогексан	2,1	5,3	9,1	6,4	10,2	13,3
1,2-диметилциклогексан	6,2	18,2	2,2	15,8	26	19,1

В результате исследования установлено, что проведение электросинтеза с использованием системы «H₂S-S₈» увеличивает выход целевых продуктов реакции, причем тиолирование 1,2-диметилциклогексана протекает легче, чем незамещенного аналога.

1. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Пашенко К.П. // ДАН. 2015. Т. 465. №6. С. 683.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 14-13-00967).

ЭЛАСТИЧНЫЕ АЛЮМООКСИДНЫЕ НАНОМЕМБРАНЫ

Васильев С.Г., Кокатев А.Н., Терлецкая М.А., Яковлева Н.М., Чупахина Е.А.

Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

e-mail: step254@yandex.ru

Работа посвящена разработке методики получения плоской эластичной наномембраны на основе пористого оксида алюминия.

Объектами исследования являлись образцы алюминиевой фольги (А99) толщиной 100 мкм. Перед анодированием образцы отжигались при $T=450^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин и химически очищались в растворе щелочи.

Одностороннее формирование оксидной пленки осуществлялось двухступенчатым анодированием (ДСА). Первая стадия анодирования производилась в водном растворе щавелевой кислоты. Вторая стадия анодирования проводилась в многокомпонентном электролите, водном растворе щавелевой, лимонной, борной кислот с добавлением изопропилового спирта.

Изучение поверхности пористого и барьерного слоев оксидных пленок осуществлялось с помощью атомно-силового микроскопа СЗМ «Солвер-некст» после отделения металлической подложки.

По окончании второй стадии ДСА производилось утонение барьерного слоя оксида уменьшением напряжения процесса до достижения близкого к нулю значения тока. Далее удалялась металлическая подложка в растворе на основе CuCl_2 . На заключительной стадии процесса проводилось одновременное травление остатков барьерного слоя и уширение пор в растворе H_3PO_4 .

АСМ-исследование поверхности барьерного слоя после заключительной стадии (рис.1а) подтвердило факт создания проницаемой мембраны. Полученные при таких условиях алюмооксидные наномембраны обладают повышенной эластичностью и способны были выдерживать угол изгиба до 120° (рис. 1б), в отличие от мембран, сформированных в однокомпонентных электролитах, угол изгиба которых, как правило, не превышает 10° .

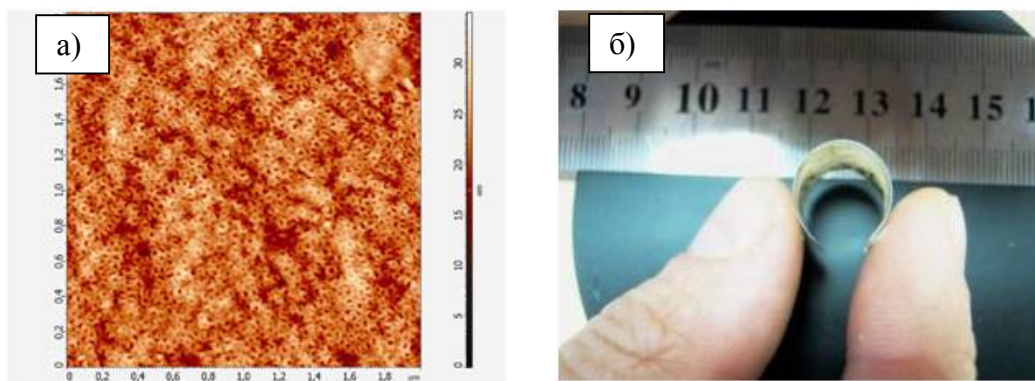


Рис.1. а) АСМ – изображение поверхности барьерного слоя пористого оксида алюминия после процедуры утонения; б) иллюстрация эластичности сформированных пористых анодно-оксидных пленок.

Достаточно однородного травления барьерного слоя оксида удалось достичь сочетанием процедуры электрохимического утонения барьерного слоя на границе оксид/электролит с химическим травлением на границе оксид/металл.

Таким образом, двухступенчатое анодирование алюминия с применением на второй стадии многокомпонентного электролита позволяет получить проницаемые АОНМ с высокой эластичностью.

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ АНИЛИНО-МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА, ДОПИРОВАННОГО CuCl_2 и CuO

Висурханова Я.А., Избастенова Д.С., Иванова Н.М., Павленко Н.А., Соболева Е.А.

Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан
yakhashovda@mail.ru

Совместным использованием сополимеров анилина и меламина для синтеза полимерной основы с увеличенным количеством функциональных групп по сравнению с полимерами отдельных мономеров предполагалось получить электрокаталитически активные металлополимерные композиты с лучшим наполнением катионами металлов или их микро- и наночастицами.

Анилино-меламиноформальдегидные полимеры (АМФП) были получены в процессе параллельной поликонденсации мономеров с формальдегидом, совмещая синтез меламиноформальдегидного полимера (МФП) в щелочных условиях с синтезом анилиноформальдегидного полимера (АФП) в солянокислой среде. При этом соотношение исходно взятых мономеров составляло 1:1. Для получения медьсодержащих АМФП-композитов был использован метод *in situ* – введение хлорида меди (II) и её оксида CuO в реакционную среду в процессе поликонденсации полимеров. Остаточное содержание меди в фильтрах было определено методом комплексонометрического титрования, по разнице с исходным – вычислено содержание меди в композитах. Следует отметить, что в АМФП-композитах после их синтеза в заданных условиях количество меди сохраняется практически полностью от исходно введённых допантов.

Согласно рентгенофазовым анализам, в составе композитов АМФП+ CuCl_2 , синтезированных с соотношениями 2мономер/ CuCl_2 = 1:0,5; 1:1, 1:1,5 и 1:2 (по массе), присутствуют чёткие кристаллические фазы оксида меди CuO , очевидно образующегося при окислении металлической меди при промывании и высушивании на воздухе. В свою очередь формирование Cu^0 возможно в результате химического восстановления катионов Cu^{2+} формальдегидом, который был взят для синтеза АМФ-полимера в избытке. Аналогичный состав имеет АМФП+ CuCl_2 -композит, полученный с применением стадии химического восстановления боргидридом натрия. При введении в полимер оксида меди (II), предварительно подвергнутого ультразвуковой обработке, образуется композит, в составе которого имеются кристаллические фазы CuO , Cu_2O и Cu^0 (с пиками малой интенсивности). После применения Cu -содержащих АМФП-композитов в электрогидрировании органического соединения в их составах появляются кристаллические фазы Cu^0 , как результат электрохимического восстановления катионов меди, главным образом, из её оксида CuO .

Электрокаталитическая активность синтезированных АМФП-композитов изучена в процессе электрогидрирования *o*-нитроанилина (*o*-НА) в спиртово-водно-щелочной среде катода при силе тока 1,5 А. Электрохимическое восстановление *o*-НА на Cu -катоде проходит с невысокой скоростью (3,3 мл H_2 /мин) и степенью его превращения 86%. При использовании для активации катода композитов АМФП+ CuCl_2 скорость гидрирования повышается до 8,5 мл H_2 /мин с увеличением содержания меди в композитах. При этом конверсия *o*-НА достигает 100%. В случае композита АМФП+ CuO (1:1) скорость гидрирования *o*-НА возрастает до 4,7 мл H_2 /мин при незначительном повышении конверсии гидрируемого вещества по сравнению с его электрохимическим восстановлением. Можно заключить, что введение хлорида меди (II) в АМФ-полимер методом *in situ* позволяет получить металлополимерные композиты, обладающие электрокаталитической активностью с возможностью её регулирования.

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА И СКАНДИЯ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Гайдуков Е.Н., Савельев Д.С., Колесников А.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
engaydukov@gmail.com

Редкоземельные элементы в чистом виде и в виде их соединений активно применяются в высокотехнологических отраслях промышленности, в том числе в компьютерной, атомной и космической. Лантан и скандий являются одними из самых распространенных и широко используемых редких земель.

Авторами были проведены исследования по извлечению труднорастворимых соединений лантана и скандия из водных сред, в том числе из технологических растворов. Определены степени электрофлотационного извлечения (α) при влиянии различных фоновых анионов. Полученные при оптимальных условиях проведения процесса экспериментальные данные представлены в таблицах 1-2.

Таблица 1.

Степени извлечения (α , %) труднорастворимых соединений скандия в зависимости от состава раствора. $\text{pH} = 7$, $i_v = 0,4$ А/л, $c(\text{Sc}^{3+}) = 30\text{-}100$ мг/л.

Время процесса, мин	Фоновый электролит			
	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃
5	94	97	91	47
10	98	98	93	49
20	98	99	92	56

Как видно из данных, представленных в таблице 1, электрофлотационный процесс извлечения труднорастворимых соединений скандия протекает быстро и эффективно, степень извлечения достигает 92-99% в зависимости от преобладающего типа фоновых анионов. Некоторые трудности извлечения возникают при избытке карбонат-ионов в фоновом растворе (максимальная степень извлечения 56%).

Таблица 2.

Степени извлечения (α , %) труднорастворимых соединений лантана в зависимости от состава раствора. $\text{pH} = 10$, $i_v = 0,4$ А/л, $c(\text{La}^{3+}) = 30\text{-}100$ мг/л.

Время процесса, мин	Фоновый электролит			
	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃
5	51	55	79	11
10	80	58	68	11
20	56	22	33	13

Степень электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений лантана не так высока, как скандия, однако, процесс проходит достаточно эффективно, позволяя извлекать до 80% лантана в пенном слое (таблица 2). Для увеличения эффективности процесса возможно использование различных ПАВ и флокулянтов. В карбонатном фоне также наблюдается затруднение процесса извлечения.

Эффективность процесса в большинстве случаев высока; возможно предположить включение электрофлотационного участка в разрабатываемые системы по извлечению РЗЭ из технологических растворов, получаемых, к примеру, после процессов выщелачивания руды, содержащей редкие земли.

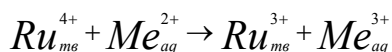
«Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194)» в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева.

ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ МОДУЛЕ

Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, Россия
gaydukova.nastya@gmail.com

Окислительно-восстановительный модуль имеет достаточно простую конструкцию, состоящую из корпуса и двух соосно-цилиндрических электродов, выполненных из титана с нанесенным слоем оксидов титана и рутения (ОРТА). Оксидные рутениево-титановые электроды (ОРТА) обладают рядом полезных на практике свойств, таких как высокая проводимость, большой выход по току активного хлора, высокая коррозионная устойчивость и др. [1]. Активный компонент этих электродов – диоксид рутения RuO_2 . Схематично процесс окисления ионов металлов переменной валентности в электрохимическом окислительно-восстановительном модуле можно представить в следующем виде. В результате контакта поверхности электрода с электролитом протекает реакция:



В режиме наложения внешней поляризации на электроды процесс окисления примесей исследуемых металлов протекает непосредственно при прохождении тока через раствор электролита. Таким образом, окисление ионов металлов возможно не только за счет протекания твердофазной реакции на границе раздела фаз электрод – раствор, но и в процессе электролиза воды, при котором на аноде выделяется кислород – дополнительный окислитель. В тоже время, в прикатодном пространстве, в результате электрохимического разложения воды, происходит образование и накопление гидроксид-ионов OH^- , которые реагируя с ионами Me^{3+} образуют малорастворимые гидроксиды. Таким образом, осуществляется вывод ионов металла из реакционного процесса.

После завершения процесса окисления металла необходима регенерация электрода, т.е. возвращение рутения в исходное валентное состояние при наложении анодной поляризации:



Переполюсовка электродов должна проводиться через каждые 10 мин. Площадь поверхности электродов составляла $2,2 \text{ дм}^2$ каждый. Была определена оптимальная величина плотности тока для окисления металлов группы железа $i = 0,3 \text{ А/л}$ ($0,14 \text{ А/дм}^2$). Установлено оптимальное значение продолжительности процесса окисления исследуемых металлов $\tau_{ок}$, равное 10 мин. Установлено, что возможно эффективное окисление ионов Fe^{2+} и Co^{2+} с начальной концентрацией по ионам металла до 50 мг/л .

1. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М., Химия, - 1987. - С.20-21, С. 236-260.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.574.21.0110 от 20 октября 2014 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57414X0110.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДОКС-ЭКВИВАЛЕНТА ПОРФИНА МАГНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Гончарова О.А.¹, Конев Д.В.^{1,2}, Воротынцев М.А.^{1,2,3}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: olla.gonchar@mail.ru

Проводящие полимеры на основе порфиринов в настоящее время получили широкое применение, на их основе создаются катализаторы, сенсоры, полупроводники и лекарственные средства. Синтез полимеров, содержащих порфирины, проводится реакциями химической гетерополимеризации, а также электрополимеризации. В последние годы были получены полипорфины – новый класс электроактивных материалов, сочетающих в себе свойства проводящих полимеров и молекулярных порфинов (порфиринов без заместителей). Полипорфины получают реакцией электроокисления мономерного порфина магния MgP в растворе ацетонитрила (0,5 – 2 мМ) (рис.1) [1]. При этом на поверхности электрода образуется нерастворимая плёнка, предположительно состоящая из молекулярных цепей с мезо-мезо связью между соседними порфиновыми циклами.

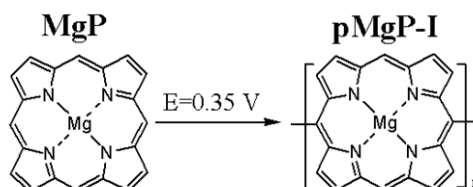


Рис.1 Электрополимеризация порфина магния

Целью работы являлся синтез полипорфина магния и дальнейшее установление его структуры с помощью измерения его редокс-эквивалента методом кварцевого микробаланса.

В настоящей работе был синтезирован полипорфин магния MgP, методом пьезокварцевого микровзвешивания были определены его масса и редокс-эквивалент. В ходе работы с помощью редокс-эквивалента было установлено, что на образование одного звена затрачивается два электрона, т. е. каждое звено полимерной цепи имеет две одинаковые связи с соседними циклами. Исходя из того, что у порфина магния наибольшую реакционную активность имеют мезо-атомы углерода в макроцикле, можно сделать вывод, что указанные связи мономерного звена имеют мезо-мезо характер. Таким образом, при окислении раствора порфина магния на электроде образуется полимер, состоящий из порфиновых циклов, связанных в мезо-мезо положении.

Литература:

1. Vorotyntsev M. A., Konev D. V., Devillers C. H., Bezverkhy I., Heintz O. // *Electrochim. Acta*. 2010. V. 55. P. 6703.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК НИТРИДОВ ТИТАНА МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Гоффман В.Г.¹, Попова О.В.¹, Марьева Е.А.¹

¹Саратовский государственный технический ун-т им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия

²Инженерно-технологическая академия Южного федерального университета,
Таганрог, Россия, ovporova@sfedu.ru

Пленки нитрида титана получали методом анодном поляризации в водно-органических электролитах на основе этиленгликоля. Электропроводящая добавка – LiClO₄. Исследованные пленки нитрида титана состоят из нанокристаллических образований со средним размером 40-70 нм с некоторым разбросом по составу. Обычно на импедансных спектрах поликристаллических композиционных образцов присутствуют две полуокружности, характеризующие межкристаллитный импеданс и импеданс объёма зёрен [1]. В нашем случае имеются только квазилинейные зависимости характерные для структур емкостного типа. Вид таких годографов предполагает низкую эффективную *ac*-проводимость и высокие емкостные характеристики. Эффективная *ac*-проводимость составила $6,4 \cdot 10^{-5}$ См/см при комнатной температуре (таблица).

Анализ частотных спектров импеданса позволил подобрать эквивалентную схему, которая наиболее отвечает процессам, протекающим на границе электрод/пленка нитрида титана и состоит из трех цепочек: 1 – емкости двойного слоя C_1 , 2 – Фарадеевского сопротивления R_F , 3 – цепочки, отвечающей за перенос неосновных носителей заряда (R_2 , C_2 и W_2). Результаты расчетов приведены в таблице.

Таблица – Параметры эквивалентной схемы

$\sigma \cdot 10^5$, См/см	R_2 , Ом·см ²	R_F , Ом·см ²	C_1 , мкФ/см ²	C_2 , мкФ/см ²	W_2 , Ом·с ^{1/2} ·см ²
6,4	63,8	66940	2,32	0,12	12608

Адсорбционное сопротивление R_2 сравнительно мало и может быть связано с подвижностью ионов титана в области двойного слоя. Большая величина постоянной Варбурга свидетельствует о диффузионных затруднениях при переносе неосновных носителей заряда. Емкостные характеристики высокие, емкость двойного слоя достигает значений $2,3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Высокочастотная область проводимости, область *ac*-проводимости имеет значение $\sim 6 \cdot 10^{-5}$ См/см, что совпадает со значением эффективной ионной проводимости, определенной из экстраполяции годографа импеданса на бесконечно высокую частоту. При уменьшении частоты проводимость уменьшается и на ультранизкой частоте (10^{-2} Hz) соответствует *dc*-проводимости со значением 10^{-10} См/см. Проводимость *dc* может относиться как к переносу неосновных носителей заряда, так и к электронному переносу по дефектам и примесям структуры пленки нитрида титана. Низкие значения *dc*-проводимости согласуются с высоким значением фарадеевского сопротивления, найденного из анализа эквивалентной схемы.

По полученным электрохимическим характеристикам исследованные пленки нитрида титана могут найти применение в накопителях энергии пленочного типа (конденсаторах, ионисторах).

1. Macdonald J.R., Barsoukov E. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. USA, New Jersey, Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. 595 p. doi: 10.1002/0471716243.

ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ ЦЕМЕНТАЦИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ-6 В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА

Дьяков И.Г., Журебихина И.С., Севастьянова В.С., Гурылева И., Смирнова Ю.О.

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова

igdyakov@mail.ru

Титановый сплав ВТ-6 нашел широкое применение в промышленности. Он обладает хорошим комплексом для группы титановых сплавов механических свойств, однако имеет высокий коэффициент трения и массовый износ. Целью данной работы было повышение комплекса трибологических свойств путем цементации данного титанового сплава методом анодного электролитно-плазменного нагрева в водном растворе с добавлением глицерина в качестве вещества-донора углерода.

Образцы диаметром 10 мм и высотой 8 мм обрабатывались в водном двухкомпонентном электролите, содержащем 10% (масс.) глицерина и 10% (масс.) хлорида аммония, который обеспечивал необходимую для возникновения явления анодного нагрева электропроводность раствора. Обрабатывалось две серии образцов. В первом случае время обработки составляло 5 минут, а температура нагрева варьировалась от 750 до 950 °С с шагом в 50 °С. После насыщения образцы охлаждались в электролите. Исследование характеристик трения проводилось на машине трения УМТ-01 по схеме «палец по диску». Нормальная нагрузка составляла 146,5 Н, линейная скорость скольжения 0,49 м/с, а путь трения – 500м. Массовый износ определялся по изменению массы образцов до и после трения. Трение осуществлялось со смазкой «ЛИТОЛ», а в качестве контртела использовался диск из стали 45, закаленный до 50 – 55 HRC. Поляризационные кривые снимались в 0,1 н. растворе сульфата натрия. Скорость поляризации была равна 1мВ/с. Ток коррозии определялся на основе уравнения Таффеля.

Было установлено, что микротвердость края обработанного образца возрастает от 400 HV при температур обработки 750 °С до 630 HV при температуре нагрева 950 °С. Однако рентгеноструктурный анализ не выявил наличия карбидов титана в поверхностном слое, а на поверхности выявлены оксиды титана, преимущественно рутил. Можно предположить, что упрочнение поверхностного слоя происходит при растворении углерода в кристаллической решетке титана.

Так же установлено, что коэффициент трения необработанного титана составляет 0,4. После обработки минимальный коэффициент трения 0,15 наблюдается при температуре обработки 950 °С. Время обработки нелинейно влияет на коэффициент трения, его минимальное значение достигается при обработке 5 минут. Уменьшение или увеличение времени насыщения приводит к росту коэффициента трения.

По мере роста температуры нагрева от 750 до 950 °С увеличивается плотность тока коррозии от 0,2 мкА/см² до 1,1 мкА/см². Так же росту тока коррозии в 2,5 способствует и увеличение времени обработки с 1 до 10 минут. Ток коррозии чистого образца составляет 0,7 мкА/см².

Таким образом, применение электролитно-плазменной цементации титанового сплава ВТ-6 позволяет повысить трибологические характеристики при незначительном снижении коррозионной устойчивости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (контракт № 15-19-20027) Костромскому государственному университету им. Н.А. Некрасова.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Евсеев Е.П.¹, Ненно В.Э.², Шалимов Ю.Н.³

¹Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж, Россия

²Научно-исследовательский центр прикладной и экологической химии Молдавского государственного университета, Кишинев, Молдова, nenno49@gmail.com

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

Одной из главных проблем реформирования ЖКХ является определение оптимального варианта реконструкции систем водоснабжения больших и малых городов. Снижение эффективности работы очистных сооружений обусловлено как объективными, так и субъективными причинами. К числу объективных причин следует отнести быстрый прирост населения крупных мегаполисов. К субъективным факторам можно отнести неправильную оценку важности и значимости проблемы водоснабжения и водоотведения органами управления. Поэтому оптимизацию проекта реконструкции очистных сооружений необходимо осуществить в направлении использования современных электрохимических технологий, позволяющих максимально исключить применение химических реагентов для интенсификации процессов очистки стоков.

Для удаления твердофазных включений, с целью улучшения качества очистки воды нами предлагается использовать метод водородной флотации, позволяющий повысить процент отбора твердой фазы из «барометрической» воды.

Поскольку плотность тока является определяющим параметром, от которого зависит число центров нуклеации водорода, то фактически вероятность зародышеобразования будет определяться локальной плотностью тока на заданном участке поверхности. Размер водородного пузырька также является функцией числа центров нуклеации на единице поверхности.

Для удобства аналитических расчетов и более наглядного представления общей картины распределения плотности тока по определенным участкам электрода, запишем зависимость $i_a = f(x)$ в виде следующего выражения:

$$i(x) = A \cdot \sin(\omega \cdot t + \alpha),$$

где X – координата участка в направлении перпендикулярном перемещению фольги по объему электролизера, A – амплитуда тока, экспоненциально убывающая функция к центру (геометрическому) фольги:

$$A = i_{\max} \cdot \exp(x, i).$$

Кроме того, параметр ω представляет собой частоту, величина которой является также функцией координаты « X ». В относительных единицах она максимальна в точках (0 и X) и минимальна в точке ($X/2$).

Геометрические места точек, где амплитуда тока достигает максимального значения, можно представить следующей диаграммой, приведенной на рисунке 1.

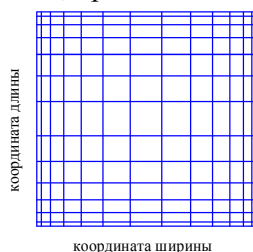


Рис. 1. Диаграмма геометрических мест точек с максимальной амплитудой плотности тока (максимум тока соответствует точке пересечения диагоналей образуемых квадратов)

Таким образом степень дисперсности пузырьков водорода будет фактически определять размер флотируемой из раствора частицы и этот размер будет тем меньше, чем меньше диаметр пузырька водорода. В конечном итоге это будет определять степень очистки воды от инородных включений (твердофазные элементы).

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТЫ ПОЛИАНИЛИНА В ЭЛЕКТРО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ *n*-НИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Иванова Н.М., Висурханова Я.А., Соболева Е.А., Избастенова Д.С.

Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан
yakhashovda@mail.ru

Железосодержащие полимерные композиты привлекают пристальное внимание благодаря возможности получения на их основе новых перспективных материалов с магнитными и электропроводными свойствами. Эти свойства во многом зависят как от химического строения полимера, так и от природы вводимого железосодержащего компонента, а также размерности формирующихся в матрице микро- и наночастиц железа или его оксидов. В качестве полимерной матрицы часто используют полианилин (ПАни), обладающий собственной ионной и электронной проводимостью, высокой термической и химической стабильностью, простотой синтеза и низкой себестоимостью.

Целью данной работы является получение композитов на основе полианилина, сульфата железа (II) и его оксида FeO и изучение их электрокаталитической активности в процессе электрогидрирования *n*-нитробензойной кислоты (*n*-НБК).

Железосодержащие композиты ПАни были получены путем введения в полианилин FeSO₄ или FeO в процессе окислительной полимеризации анилина (окислитель – пероксидисульфат аммония) в солянокислой среде (методом *in situ*) без и с применением химического восстановления боргидридом натрия, а также «пропиточным» методом при выдерживании основания ПАни в водном 5%-ом растворе FeSO₄. Отфильтрованные и высушенные композиты ПАни+FeSO₄ и ПАни+FeO были использованы в качестве катализаторов при нанесении их на поверхность катода в процессах электрогидрирования *n*-НБК. Содержание в них железа было определено по разнице в исходно введенном соединении и в фильтрате, согласно анализам методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Из выполненных рентгенофазовых анализов следует, что в составе композитов ПАни+FeSO₄, синтезированных методом *in situ* без и с выпариванием растворителя, присутствуют кристаллические фазы соединений (NH₄)₃Fe(SO₄)₃ и FeSO₄·7H₂O. Фазовый состав композита, полученного с применением химического восстановления, представлен кристаллическими фазами магнетита (Fe₃O₄) и гетита (α-FeOOH). В составе композитов, синтезированных методом пропитки, имеются только невысокие уширенные пики низкой интенсивности, соответствующие гетиту. При введении в ПАни порошка FeO, обработанного ультразвуком, образуется композит с кристаллическими фазами самого FeO (вюстита) и магнетита. Оксиды железа сохраняются в этом композите и после применения его в электрогидрировании *n*-НБК, дополнительно появляются кристаллические фазы металлического железа Fe⁰. В композитах ПАни+FeSO₄ после электрогидрирования *n*-НБК присутствуют только кристаллические фазы α-FeOOH.

Электрогидрирование *n*-НБК с применением для активации Cu-анода синтезированных Fe-содержащих композитов ПАни было исследовано в водно-щелочной среде катода при силе тока 1,5 А и 30 °С (катод – Pt-сетка). Было установлено, что скорость гидрирования *n*-НБК на композитах ПАни+FeSO₄, полученных обоими методами, не превышает 3,1 мл H₂/мин, что ниже, чем в электрохимическом восстановлении *n*-НБК на Cu-аноде (3,7 мл H₂/мин). И только в присутствии композита ПАни+FeO (1:1) скорость гидрирования *n*-НБК повышается до 4,3 мл H₂/мин, а её конверсия в *n*-аминобензойную кислоту достигает 85%.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ СОПОЛИМЕРОВ АНИЛИНА И *n*-АНИЗИДИНА

Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Павленко Н.А.

Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан
esoboleva-kz@mail.ru

В литературе известны работы по изучению влияния различных факторов на оптические, химические, термические, электропроводные и реологические свойства продуктов сополимеризации анилина и его производных, включая анизидины. В данной работе приведены результаты исследований электрокаталитической активности медьсодержащих металлополимерных композитов, полученных на основе сополимеров анилина и *n*-анизидина, в электрогидрировании *n*-нитроанилина (*n*-НА).

Сополимеры полианилин (ПАни) + *n*-анизидин (ПпАЗ) были синтезированы окислительной полимеризацией (окислитель – пероксидисульфат аммония) двух мономеров в соотношениях 75:25, 50:50 и 25:75% в солянокислой среде. Так как при соотношении мономеров 75:25% полученный сополимер оказался наиболее стабильным в спиртово-водно-щелочной среде католита и более электропроводным, чем два других, именно это соотношение мономеров было использовано при приготовлении металлополимерных композитов. Методом *in situ* в сополимер были введены хлорид меди (II) и его оксид CuO, предварительно обработанный ультразвуком. Композиты ПАни+ПпАЗ+CuCl₂ были синтезированы без и с последующим химическим восстановлением боргидридом натрия, а также путём выпаривания растворителя, что позволяет сохранить всё введённое количество меди. Содержание меди в филтрате (а по нему и в композитах) было определено с помощью комплексонометрического титрования с применением трилона Б.

Эксперименты по электрогидрированию *n*-НА проведены в диафрагменной ячейке в 2%-ом растворе NaOH с добавлением этилового спирта (2:1) при силе тока 1,5 А и 30°C (анод – Pt-сетка, католит – 20%-ый раствор NaOH). Cu-содержащий композит наносили на поверхность горизонтального медного катода в количестве 1 г. Выполненными экспериментами показано, что среди композитов ПАни+ПпАЗ+CuCl₂ наибольшей электрокаталитической активностью в исследуемом процессе обладает композит, полученный с применением процедуры выпаривания: скорость гидрирования (в начальный 25%-ый период) повысилась до 8,7 мл H₂/мин по сравнению с электрохимическим восстановлением *n*-НА на медном катоде (7,0 мл H₂/мин). Со скоростями, выше этого уровня, прошло электрогидрирование *n*-НА и на композитах ПАни+ПпАЗ+CuCl₂ без и со стадией химического восстановления: 7,7 и 7,4 мл H₂/мин, хотя содержание меди в последнем было существенно выше, чем в композите, синтезированном без химического восстановления. Согласно проведённым рентгенофазовым анализам композитов ПАни+ПпАЗ+CuCl₂ после применения в электрогидрировании *n*-НА, в их составе присутствуют кристаллические фазы металлической меди Cu⁰, образующейся в результате электрохимического восстановления катионов Cu²⁺ и катализирующей процесс гидрирования *n*-НА.

Электрокаталитическую активность в изучаемом процессе проявили также композиты ПАни+ПпАЗ+CuO (1:1 и 1:2) с довольно высоким содержанием меди, скорости гидрирования *n*-НА составили 7,8 и 8,3 мл H₂/мин, соответственно. При этом во всех исследованных процессах электрокаталитического гидрирования *n*-НА с применением синтезированных композитов конверсия гидрируемого соединения достигала 95-98%. Основным продуктом гидрирования является *n*-фенилендиамин, широко применяющийся в различных отраслях промышленности.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАБОТКИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ, МЕТОДОМ ЭПП

Каленчукова О.В.

ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»
Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
kalenchukova@gmail.com

В начале прошлого века были заложены основы электролитно-плазменной полировки (ЭПП) при исследованиях процессов свечения и нагрева, происходящих как на, так и вблизи поверхности электрода [1]. Несмотря на большое число исследований в этой области [2-4], в настоящее время отсутствует единое мнение по механизму удаления микрошероховатости с металлической поверхностей деталей в процессе ЭПП, а также нет точного представления, что же является «рабочим инструментом», за счет чего проявляется эффект сглаживания металлической поверхности. А возможность применения метода ЭПП для дезактивации съемного оборудования ядерных энергетических установок ранее не рассматривалась.

Значительный практический опыт работы на установках электролитно-плазменной обработки (ЭПП-800, ЭПП-15), позволил описать вольт-амперные и вольт-температурные характеристики процесса ЭПП, происходящие на аноде во время разогрева и обработки деталей (рабочая температура электролита $T_p \sim 65-90^\circ\text{C}$). Автором проведена работа по анализу существующих моделей ЭПП [2-4]. Особое внимание в исследовании уделено обобщению, разработке и описанию механизма и физико-химических процессов ЭПП. Проведенные исследования подтвердили физико-химическую природу съема материала. Так процесс полирования протекает, когда скорость формирования оксидной пленки сопоставима со скоростью ее разрушения, за счет сложных гидродинамических процессов происходящих в приповерхностном слое образца. Наименьшая шероховатость поверхности детали достигается при минимальной толщине оксидной пленки, которая должна быть достаточной, чтобы исключить травящее действие электролита внутри паровой пленки, толщина которого на поверхности не должна превышать 500 мкм.

Проведены исследования химического состава отработанного электролита (3-6% водного раствора сульфата аммония) и твердого осадка, образующегося в процессе ЭПП нержавеющей сталей 12X18H10T (AISI 321) и 03X16H15M3 (AISI 316L) (ГОСТ 5632-72). Анализ отработанного электролита ($\text{pH}=2,2$) выявил, что Fe^{3+} находится в основном в осадке ($\sim 95\%$), а Mn , Cr^{3+} распределяются между осадком и фильтратом, что свидетельствует об их большей растворимости вследствие образования анионных форм. Особенно это характерно для Cr^{3+} , содержание которого в фильтрате в 20-30 раз больше, чем в осадке. Подобное явление может быть вызвано образованием коллоидов. Ni^{2+} в основном находится в растворе ($\sim 90\%$) в виде ионных форм, также возможно образование гидроксокомплексов. Также в незначительных количествах в осадке присутствуют Ni , Ti , Cu , Mo , Si , Mn в виде оксидов, сульфидов и других соединений.

Литература:

1. Суминов И.В. // М.: Техносфера, 2011. Т. I. 464 с.
2. Gupta P. // Surface & Coatings Technology, 2007. V. 201. P. 8746.
3. Куликов И. С. // Мн.: Белорусская наука, - 2010. 231 с.
4. Смыслов А.М. // Уфа: УГАТУ, 2013. Т. 17. № 4 (57). С.90.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКУ КАТОДНОГО СИНТЕЗА ПОЛИСТИРОЛА

Карпинец А.П., Азарёва А.С.

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина
antoninakarpinets@gmail.com

Цель работы – выяснение влияния состава и донорно-акцепторных свойств среды на топографию и скорость ключевых стадий электрохимической полимеризации (ЭХП) стирола (St) в условиях генерирования анион-радикалов 9-флуоренона (R). ЭХП проводили в системе: R - St - апротонный растворитель – LiClO₄. В качестве сред применяли ацетонитрил (АЦ), пропиленкарбонат (ПК), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО), диэтилформамид (ДЭФА) и гексаметилфосфортриамид (ГМФА).

Методами вольтамперометрии на стационарном электроде и ВДЭК в сочетании с ЭПР- и УФ-спектроскопией, а также квантово-химическими расчетами установлено [1], что ЭХП St в среде всех изученных растворителей, кроме ГМФА, включает в качестве стартовой реакции катодную генерацию кетильного анион-радикала R^{o-}, образование в растворе ионной пары R^{o-} Li⁺ (I), ее димеризацию и последующий перенос двух электронов от димерного карбаниона (II) к мономеру: Li⁺ R^{o-} – R^{o-} Li⁺ (II) + St → Li⁺ St²⁻ Li⁺ (III) + 2R. Дальнейший анионный рост макромолекул обуславливает довольно высокую конверсию St, которая возрастает при увеличении донорного числа (DN) системы (таблица).

Потенциалы ЭХП, константы ассоциации K_{асс} R^{o-} Li⁺, физико-химические свойства растворителей и выход полистирола (Q=150Кл)

Среда	E _{1/2} ^I , В (х.с.э)	K _{асс} , М ⁻¹	DN	AN	ε	Конвер- сия St, %
АН	-1,17	19300	14,1	18,9	35,93	1,21
ПК	-1,11	8870	15,1	18,3	65,00	3,84
ДМФА	-1,21	120	26,6	16,0	36,71	5,78
ДМАА	-1,23	57,5	27,8	13,8	37,78	13,65
ДМСО	-1,17	28,4	29,8	19,3	46,60	28,62
ДЭФА	-1,25	31,4	30,9		28,40	32,86
ГМФА	-1,41		38,8	10,8	29,73	88,37

ГМФА, сильное основание Льюиса (DN = 38,8), энергично сольватирует катионы лития и препятствует их соединению с R^{o-}. Из-за электростатического отталкивания свободных R^{o-} не наблюдается их димеризация и ЭХП реализуется по механизму 2R^{o-} + St → 2R + St²⁻ с оптимальным выходом полистирола.

Варьируя состав растворителя, удастся регулировать диапазон потенциалов электросинтеза (ΔE = 300 мВ, ПК – ГМФА). При этом E генерирования R^{o-} снижаются по мере увеличения акцепторного числа (AN) среды.

СПЕЦИФИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СРЕДАХ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Карпинец А.П., Азарёва А.С.

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина
antoninakarpinets@gmail.com

В настоящее время в теории и практике электросинтеза и современных электрохимических методов анализа органических веществ широко используются неводные растворители, в том числе смешанные [1]. При исследовании бинарных сред метанол-бензол и метанол-диоксан с помощью физико-химического анализа, ПМР- и ИК-спектроскопии в сочетании с вольтамперометрией нам удалось существенно расширить диапазон диэлектрической проницаемости (ϵ 6,4 – 32,6) для электровосстановления карбонильных соединений и выявить природу межчастичных взаимодействий компонентов систем.

Установлено, что ароматические кетоны, альдегиды и их гетероциклические аналоги на р.к.э. и ВДЭК (фон буферная система рН 4,0: ацетат лития-хлороводород) восстанавливаются с кинетическим ограничением предельного тока, обусловленным соединением деполяризатора с метанолом. При этом скорость образования (k) и стабильность перспективных для органического синтеза полукеталей и полуацеталей зависит от активности карбонильной группы деполяризатора (k коррелирует с $E_{1/2}$ и увеличивается в ряду: бензофенон < ацетофенон < 2-тиенальдегид < бензальдегид < 2-фуральдегид < п-хлорбензальдегид < п-бромбензальдегид), структурного и ассоциативного состояния нуклеофильного компонента – спирта.

Обнаружено [2], что в широком интервале концентраций (0,62 – 24,74 М) метанол даже в инертном CCl_4 находится в виде цепочечных неразветвленных самоассоциативов – тетрамеров с $\nu(\text{OH})$ 3344 см^{-1} , димеры с $\nu(\text{OH})$ 3532 см^{-1} и мономеры с $\nu(\text{OH})$ 3640 см^{-1} идентифицированы соответственно в 0,1 М и 0,02 М растворах. При этом Н-связи тетрамеров более чем в 2 раза прочнее, чем у димеров, $\Delta\nu(\text{OH})$ соответственно 296 и 108 см^{-1} .

Прибавление к спирту эквимольных количеств диоксана вызывает длинноволновое смещение полос валентных колебаний ОН-группы (см^{-1}): на 128-у мономера, на 86 – у димера и на 56 – у тетрамера. Аналогичные изменения $\nu(\text{OH})$ в системе метанол-бензол достигают лишь 58, 26 и 18 см^{-1} , что свидетельствует о меньшей прочности межмолекулярной Н-связи. В итоге образование смешанных ассоциатов происходит лишь в довольно разбавленных растворах спирта и не осложняет электровосстановление исследуемых веществ до $\epsilon = 6,4$ включительно, что подтверждают результаты изучения кинетики и термодинамики процесса.

Наблюдаемые смещения $E_{1/2}$ карбонильных соединений в более катодную область при увеличении содержания бензола и диоксана в бинарных средах с метанолом обусловлены суммарным действием следующих факторов [2]: снижением ϵ , изменением межфазового потенциала и сольватации. Симбатно деполяризатору смещаются и потенциалы разряда фонового электролита, поскольку равновесие сольватированных ионов лития и ионных пар (катион лития-противоион) по мере уменьшения ϵ сдвигается в сторону последних.

1. Карпинец А.П. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 215.
2. Карпинец А.П. // Ж.прикл.химии. 1999. Т. 72. № 6. С. 954.

ВЛИЯНИЕ АМИНОВ НА НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ

Каипаров И.С.¹, Жукова И.Ю.², Каган Е.Ш.¹, Ильчибаева И.Б.¹, Бураков М.А.¹

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

²Донской государственный технический университет, Ростов на Дону, Россия
kagan29@mail.ru

Селективное окисление спиртов до альдегидов является актуальной задачей органического синтеза. Нитроксильные радикалы (НР) ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина широко используются для окисления органических соединений, в том числе в качестве медиаторов для электрохимического окисления спиртов [1]. В присутствии первичного окислителя НР легко превращается в оксоаммониевую соль (ОС), которая способствует избирательному окислению спиртов до карбонильных соединений с высоким выходом в мягких условиях. В качестве первичного окислителя могут выступать NaOBr[2], йод [3], анод [4].

В присутствии пиридина ОС окисляет спирты до сложных эфиров [5]. При электрохимическом окислении спиртов в присутствии йодида калия первичные спирты также окисляются до эфиров кислот, а вторичные – до соответствующих кетонов. Окислителем в этом случае, как полагают [6], является ион йодония.

В работе изучено влияние аминов - пиперидина и морфолина - на реакцию непрямого электрохимического окисления спиртов двухмедиаторной каталитической системой НР (4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) – йодид калия. Установлено, что в присутствии этих аминов сложные эфиры при мольном соотношении НР – амин 1:0,1 не образуются, а образуются соответствующие карбонильные соединения.

Общепринято предположение о том, что первой стадией каталитического окисления спиртов является присоединение спирта к катиону ОС с образованием промежуточного комплекса [7]. Амины могут ингибировать процесс окисления за счет образования более прочного комплекса с катионом ОС. По этой причине в присутствии пиперидина и морфолина реакционная способность катиона ОС снижается, и скорость окисления спиртов резко падает. Кроме того показано, что морфолин и пиперидин (при мольном соотношении НР – амин 1:1) ингибируют процесс окисления как первичных, так и вторичных спиртов, хотя и в разной степени. Это обстоятельство может быть использовано при селективном окислении смеси первичного и вторичного спирта, или диолов, содержащих первичную и вторичную гидроксильные группы.

Список литературы:

1. Григорьев И.А., Иртегова И.Г., Каган Е.Ш., Жукова И.Ю. Электрохимия органических соединений в начале XXI века. М.: «Компания спутник+», 2008. С. 315.
2. Inokuchi T., Matsumoto S., Torii S. // J. Org. Chem. 1991. Vol. 56. P. 2416.
3. Miller R. A., Hoerner R. S. // Organic Letters. 2003. Vol. 5. № 3. P. 285.
4. Semmelhack M.F., Schmid C.R., Cortes D.A. // Tetrahedron Lett. 1986. Vol. 27. P. 1119.
5. Bobbitt, J. M.; Bartelson, A. L., Bailey W. F., Hamlin T. A., Kelly Ch. B. // J. Org. Chem. 2014. Vol. 79 (3). P. 1055.
6. Shono T., Matsumura Y., Hayashi J., Mizoguchi M. // Tetrahedron Letters. 1979. N 2. P. 165.
7. Toledo H., Pisarevsky E., Abramovich A. Szpilman A. M. // Chem. Commun. 2013. Vol. 4. P. 4367.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОТЕНЦИАЛА МИНИМУМА ЕМКОСТИ ЭЛЕКТРОДА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Кириллова Е.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e.kirillova@ihte.uran.ru

Изучение формы емкостной кривой электрода и ее положения по оси потенциалов в зависимости от температуры и частоты наложенного переменного сигнала дает важную информацию о свойствах границы раздела электрод/электролит. В частности, экстраполяция положения потенциала минимума емкости (ПМЕ) на нулевую частоту дает значение потенциала нулевого заряда (ПНЗ) [1], что было экспериментально подтверждено в том числе для систем твердое золото/хлоридный расплав [2]. Во всех системах Au/галогенид щелочного металла, исследованных в [3], наблюдали два минимума емкости, причем классическим ПМЕ является катодный минимум. На серебряном электроде второй минимум наблюдали только в солях цезия при относительно невысоких температурах, а на меди он отсутствовал [3].

В данной работе исследованы свойства Ag-электрода в расплаве эвтектики NaCl-KCl-CsCl методом измерения емкости электрода при $T=773$ К и 923 К. Целью работы являлось изучение емкости Ag-электрода при наиболее возможно низкой температуре хлоридного расплава. При $T=773$ К анодный минимум емкости наблюдается при всех использованных частотах переменного тока (1 Гц – 100 кГц). При $T=923$ К он отсутствует на высоких частотах (1 кГц – 100 кГц), где емкость имеет форму растянутой параболы, как и в расплавах индивидуальных хлоридов щелочных металлов, но появляется в интервале 1 Гц – 300 Гц. Таким образом, понижение температуры позволяет наблюдать адсорбционные эффекты на емкостной кривой в более широком интервале частот переменного сигнала.

Катодный и анодный минимумы, наблюдаемые на низких частотах переменного сигнала, лежат на оси потенциалов, соответственно, отрицательнее и положительнее единственного минимума, наблюдаемого на высоких частотах при относительно высокой температуре эксперимента. Разделение одного растянутого по оси потенциалов минимума емкости на два четко выраженных минимума ставит под сомнение, насколько правомерно для этой и аналогичных систем считать единственный минимум емкости, измеряемый на частотах 1 кГц – 100 кГц при высоких температурах, «истинным» ПМЕ и учитывать эти значения для вычисления ПНЗ.

Литература:

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия: КолосС, 2006. С. 323.
2. Степанов В.П. Физическая химия поверхности твердых электродов в солевых расплавах. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 324 с.
3. Степанов В.П., Докашенко С.И., Кириллова Е. В. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 10. С. 1073–1078.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-03-02712 А.

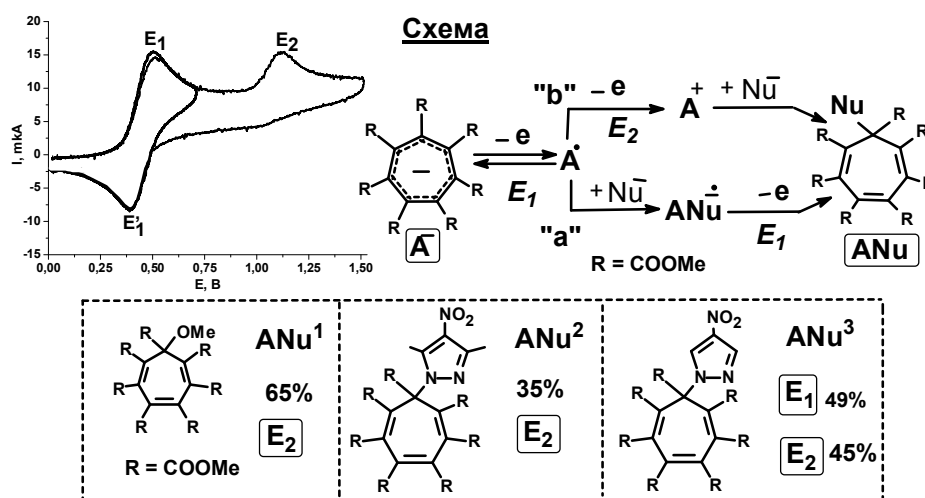
ЭЛЕКТРООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ГЕПТА(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНИДА КАЛИЯ (ГМЦГ⁻ K⁺) В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Кокорекин В.А., Левина А.А., Платонов Д.Н., Томилов Ю.В., Петросян В.А.

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

petros@ioc.ac.ru

Ранее [1] мы нашли, что на ЦВА недавно описанного стабильного гепта(метокси-карбонил)циклогептатриенид-аниона ГМЦГ⁻ K⁺, (A⁻) [2] имеются два диффузионных анодных пика (Pt, MeCN, см. схему). Первый из них отвечает квазиобратимому переносу электрона с образованием тропильного радикала ГМЦГ[•] (по данным микроэлектролиза в резонаторе ЭПР, он находится в равновесии с изомерным бициклическим радикалом аллильного типа).



В развитие этих исследований установлено, что электролиз при потенциале 2-го анодного пика (E₂) в среде MeOH/MeCN (1/4) приводит (см. схему) к ранее не описанному метокси-производному ANu¹, что открывает перспективу функционализации аниона A⁻. И действительно, электролиз аниона A⁻ в среде MeCN при потенциале E₂ с 2-кратным избытком 4-нитропиразолат-ионов приводит к соответствующим продуктам замещения ANu² (35%) и ANu³ (45%). Также успешным оказался электролиз аниона A⁻ в присутствии 4-нитропиразолата при потенциале E₁ (выход ANu³ 49%). Это позволяет описать процесс функционализации аниона A⁻ представленным на схеме механизмом, протекающим через генерацию ГМЦГ-радикала A[•] с его окислением до катиона A⁺ и последующим присоединением нуклеофила Nu⁻ (путь «b»), либо с присоединением к радикалу A[•] нуклеофила, образованием анион-радикала ANu^{•-} и его окислением до целевого продукта ANu (путь «a»).

В заключение следует отметить, что электроокислительный синтез пиразольных производных ГМЦГ является достаточно уникальным, поскольку в настоящий момент никаких альтернативных методов синтеза этих соединений нет в силу крайней нестабильности гепта(метоксикарбонил)тропия.

1. Kokorekin V.A., Yanilkin V.V., Morozov V.I., Tomilov Y.V., Platonov D.N., Petrosyan V.A. // *Mendeleev Commun.* 2014. V. 24. № 6. P. 363.
2. Tomilov Yu.V., Platonov D.N., Salikov R.F., Okonnishnikova G.P. // *Tetrahedron.* 2008. V. 64. P. 10201.

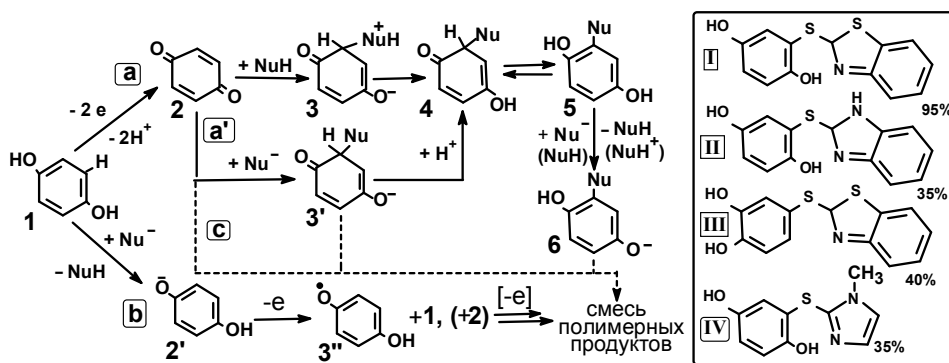
$S_N^H(AN)$ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ *O*- И *P*- ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ

Кокорекин В.А., Соломатин Я.А., Арцева Е.А., Петросян В.А.

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

petros@ioc.ac.ru

Дигидроксibenзолы (**DHB**) входят в состав различных фармакологически активных, в т.ч. природных (флавоноиды, гормоны) соединений, структурная модификация которых вызывает несомненный интерес. Так, в последние годы активно исследуется электрофункционализация **DHB** различными **Nu** с использованием анода как “green oxidizing agent”. Эти процессы в общем виде следует рассматривать как электроиндуцированное нуклеофильное замещение водорода в арене – $S_N^H(An)$, протекающее по пути **a** (см. схему) через электрогенерацию хинона **2** (**Qn**) и последующим присоединением к нему **Nu** по Михаэлю с образованием продукта **5**.



В развитие этих исследований нами проведена серия электролизов *o(p)*-**DHB** в среде MeCN и MeOH в присутствии **Nu** с различными основными свойствами. Наиболее эффективно процесс протекал с тиолами, обладающими достаточной нуклеофильностью и низкой основностью (выход соответствующих монотиоэфиров I -IV составил 35 – 95%). Показано [1], что использование основного аниона 4-нитропиразола и даже менее основного, но малонуклеофильного 3,5-диметилпиразола существенно осложняли процесс. Он мог протекать через депротонирование **DHB** **1** (см. путь **b**) или целевого продукта **5** (стадия **5**→**6**, путь **a**), или же по пути **a'** (с ингибированием стадии **3**→**4**). Все это приводило к генерации анионов **2'**, **3'** или **6**, которые легко окислялись с образованием смеси смолообразных продуктов (путь **c**).

В заключение отметим, что, в целом, одно из важных условий успешной электрофункционализации *o(p)*-**DHB** заключается в том, что замещающий реагент рассматриваемого процесса должен быть не только сильным **Nu**, но и достаточно слабым основанием, не способным депротонировать как исходные *o(p)*-**DHB**, так и продукты их функционализации. Ключевым фактором здесь является соотношение кислотно-основных свойств **Nu**, **DHB**, а также среды, которое для разработки эффективного процесса функционализации *o(p)*-**DHB** следует специально варьировать в каждом конкретном случае.

1. Kokorekin V.A., Solomatin Ya.A., Gening M.L., Petrosyan V.A. // Mendelev Comm. 2016 (в печати)

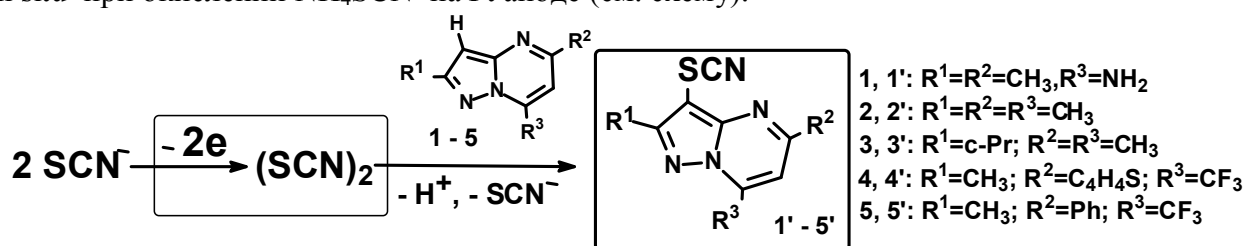
Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ 14-50-00126).

S_N^H (AN) РОДАНИРОВАНИЕ ПИРАЗОЛ[1,5]ПИРИМИДИНОВЫХ СИСТЕМ

Кокорекин В.А., Яубасарова Р.Р., Неверов С.В., Петросян В.А.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
petros@ioc.ac.ru

Ранее нами было осуществлено эффективное S_N^H (An) роданирование гетаренов (производные пиразола, пиррола и индола). Процесс протекал через электрогенерацию диородана $(SCN)_2$, причем образующиеся продукты, показали противогрибковую активность. Несмотря на известную склонность диородана к полимеризации (устраняется лишь при использовании низких температур), в среде MeCN электророданирование можно успешно осуществлять даже при комнатных ($20 \div 25^\circ\text{C}$) температурах [1]. В развитие этих исследований реализован [2] ранее не описанный S_N^H (An) процесс электророданирования биологически активных пиразол[1,5-а]пиримидинов под действием диородана, генерируемого *in situ* при окислении NH_4SCN на Pt аноде (см. схему).



Выход продуктов, %: 1' - 79; 2' - 87; 3' - 82; 4' - 71*); 5' - 69*).

*) в присутствии $ZnCl_2$

Было установлено, что роданирование бициклов протекает селективно в положение 3 пиразольного кольца, при этом эффективность процесса падает с ростом потенциала окисления органического субстрата (E_p^{ox}). Так, при роданировании легко окисляющихся бициклов **1** - **3** (E_p^{ox} 1.2 - 1.5 В) выход целевых продуктов **1'** - **3'** составил 79 – 87%, тогда как трудноокисляемые бициклы **4** – **5** ($E_p^{ox} > 1.8$ В) в процесс роданирования не вступали. Подобная ситуация была обнаружена нами ранее [1] и при роданировании 2-метилфурана, фурана и тиюфена ($E_p^{ox} > 1.7$ В). Можно заключить поэтому, что эффективность процесса роданирования определяется величиной потенциала окисления арена. Мы предположили, что это ограничение (которое отражает реакционную способность собственно диородана как псевдогалогена) может быть в той или иной степени устранено добавкой электрофильных катализаторов. И действительно, при добавках в реакционную систему $ZnCl_2$, выход продуктов **4'** и **5'** (см. схему) вырос с 0 до 69 - 71%.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами установлена принципиальная возможность электрохимического роданирования пиразол[1,5-а]пиримидиновых систем и при этом показано, что потенциал окисления органического субстрата, равно как и добавки кислот Льюиса, эффективно влияют на реакционную способность диородана.

1. Kokorekin V.A., Sigacheva V.L., Petrosyan V.A.// Tetrahedron Lett. 2014. V. 55. P. 4306.

2. Kokorekin V.A., Yaubasarova R.R., Neverov S.V., Petrosyan V.A. // Mendeleev Commun. 2016 (в печати).

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ 14-50-00126).

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ, ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФИДОВ

Колесникова О.Ю., Ачкасов М.Г., Колесников А.В., Гончарова Л.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
mgggl@yandex.ru

Одной из важнейших задач в металлургическом производстве в настоящее время является выделение из сточных вод ионов металлов в целях их утилизации. Среди различных способов селективного выделения ионов металлов один из наиболее перспективных методов – электрофлотация [1, 2]. Не стоит также забывать о бурном развитии цветной металлургии в последнее время, в связи с чем возникает проблема очистки стоков от труднорастворимых соединений цветных металлов, с целью понижения ПДК.

Использование электрофлотационного метода, с целью удаления из промышленных стоков труднорастворимых сульфидов цветных металлов без добавления ПАВ или флокулянтов в систему, не дает требуемого результата. Это обусловлено тем, что образующая в ходе электрофлотационного процесса фаза мелкодисперсна, размеры частиц не превышают 30 мкм [3,4]. Актуально стоит задача установить влияние ПАВ, флокулянтов на степень извлечения труднорастворимых сульфидов меди, никеля и цинка в условиях максимально приближенных к реальным, и также подобрать оптимальные значения pH среды, при которых извлечение в процессе электрофлотации будет максимальным.

Авторами были проведены исследования по извлечению труднорастворимых сульфидов меди, никеля, цинка из водных растворов. Определены оптимальные условия pH среды, при которых степень извлечения Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} будет максимальной. Изучено влияние природы вводимой добавки на электрофлотационный процесс извлечения сульфидов меди, никеля и цинка.

Установлено, что при добавлении катионного ПАВ, степень извлечения сульфида никеля и цинка будет достигать 95-97% при pH=10-12. Воздействие анионного ПАВ на кинетику электрофлотационного процесса извлечения сульфидов никеля и цинка незначительно, степень извлечения 87% и 93% соответственно.

Благоприятные условия для извлечения сульфида меди, наблюдаются при pH=11 в присутствии анионного ПАВ, степень извлечения составляет 97%, катионный ПАВ при тех же условиях 92%.

Список литературы:

1. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. Химия, Москва, 2015. 307с.
2. Шуленина З.М., Багров В.В., Десятов А.В., Колесников В.А., Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. // Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 401с.
3. Бродский В.А., Гречина М.С., Колесников В.А., Ильин В.И. Влияние дисперсных характеристик труднорастворимых соединений никеля на эффективность их извлечения из сточных вод предприятий цветной металлургии // Чистая вода: проблемы и решения, 2011. – № 3-4. С. 54–57.
4. Колесников А.В., Кузнецов В.В., Колесников В.А., Капустин Ю.И., Роль поверхностно-активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка. // Теоретические основы химической технологии, 2015, том 49, №1, с. 3–11.

«Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194)» в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В СЕРЕБРЯНО-ЦИНКОВОМ ЭЛЕМЕНТЕ

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

Центр физико-химических методов исследований и анализа Казахского национального университета им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан, konakbaeva@mail.ru

Серебряно-цинковые аккумуляторы, несмотря на популярность литиевых источников тока, представляют определенный интерес для промышленности. Они имеют довольно высокое разрядное напряжение, большую энергоемкость, что приводит к удельным характеристикам в 4 – 5 раз большими, чем у кислотных и других щелочных аккумуляторов. Повышенная электропроводность позволяет проводить разряды источника тока в очень интенсивных режимах. В щелочных серебряно-цинковых аккумуляторах электродами служат цинк и окись серебра. Электролит (раствор гидрооксида калия) в процессе разряда насыщается гидроокисью цинка. Процесс пребывания цинкового электрода в концентрированном растворе гидроксида калия сопровождается его растворением с образованием цинкатов. Это приводит к саморазряду цинкового электрода. Другим отрицательным моментом, как известно, является процесс образования дендритов цинка и взаимодействие ионов серебра с разделительной мембраной элемента.

В последнее время получила распространение новая методология исследования сложных объектов и систем. В ее основе лежит метод математического моделирования и реализованные на его основе вычислительные эксперименты. Математические модели использовались и раньше. Они позволяли уже тогда анализировать недоступные или непроявленные объекты и процессы. Считалось, что методы математического моделирования не пригодны для исследования сложных технических систем. В области техники отсутствие объективных математических методов привело, с одной стороны, к созданию многочисленных частных, так называемых инженерных методик расчета, носивших рецептурный характер, а с другой – к полному безраздельному господству эмпирики (натурных экспериментов).

В данной работе представлены результаты имитационного моделирования химизма процессов, происходящих на цинковом электроде в щелочном растворе, с учетом случайного характера выделения твердой фазы гидроксида цинка на поверхности цинкового электрода. Подобный подход, как нам кажется, поможет приблизиться к пониманию реальных процессов, происходящих в серебряно-цинковом элементе, и возможно оптимизировать состав электролита для уменьшения саморазряда (коррозии) цинкового электрода.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФАТА ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА

Конарев А.А.

ФГУП «Государственный научный центр «НИОПИК», Москва, Россия,
konarev.niopik@gmail.com

Для получения эффективного антисептического средства – фосфата полигексаметиленгуанидина применяют реакцию обменного разложения хлорида полигексаметиленгуанидина с 40%-ным водным раствором двухзамещенного фосфата аммония в водном растворе или хлорид полигексаметиленгуанидина обрабатывают гидроксидом натрия, а выделенное при этом основание полигексаметиленгуанидина нейтрализуют фосфорной кислотой. Недостатком этих химических способов получения фосфата полигексаметиленгуанидина является низкое качество целевого продукта из-за наличия в нем хлорид-ионов в виде NaCl и остаточного хлорида полигексаметиленгуанидина (суммарное содержание хлоридов составляет около 70-80 г/л), а также двухстадийность процесса и необходимость работы с агрессивными реагентами (концентрированные растворы гидроксида натрия и фосфорной кислоты).

Для усовершенствования процесса получения фосфата полигекса-метиленгуанидина с целью повышения его качества предлагается использовать электродиализный метод, суть которого состоит в том, что раствор хлорида полигексаметиленгуанидина, полученный в результате поликонденсации хлоргидрата гуанидина с гексаметилендиамином, направляют на электродиализную очистку от соляной кислоты при плотности тока 0,25 -1,0 А/дм², а полученное основание полигекса-метиленгуанидина нейтрализуют фосфорной кислотой и раствор фосфата полигексаметиленгуанидина высушивают до постоянного веса. Электродиализу подвергали 20%-ный раствор хлорида полигексаметиленгуанидина на лабораторной установке в многокамерном электродиализаторе с линейной скоростью раствора в камерах «очистки» 3,0 см/с.

Полученный продукт представляет собой кристаллический порошок белого цвета, хорошо растворим в воде, не гидроскопичен. Последнее отличает полученный фосфат полигексаметиленгуанидина с использованием электрохимической технологии от продукта, полученного химическим путем. Очевидно, это связано с тем, что применение электродиализа позволяет безреагентным способом эффективно удалить соляную кислоту, а также низкомолекулярные продукты конденсации и исходные непрореагированные реагенты. В 20%-ом растворе фосфата полигексаметиленгуанидина содержание хлорид-ионов составляет 1,0-2,0 г/л против 70-80 г/л – по химической технологии.

Рекомендуемая плотность тока для электродиализного получения фосфата полигексаметиленгуанидина - 0,25-1,0 А/дм². Дальнейшее повышение плотности тока нецелесообразно, так как это приводит к снижению выхода по току и, следовательно, к увеличению расхода электроэнергии. При изменении плотности тока от 0,25 до 2,0 А/дм² выход по току снижается с 58,0 до 20,0 %, а энергоемкость процесса увеличивается с 350 до 1800 Вт·ч/л. Кроме того, с увеличением плотности тока появляется большая возможность участия в ионном переносе через ионообменные мембраны исходных и конечных продуктов, что может привести к дополнительным потерям целевого продукта.

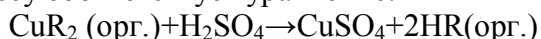
Таким образом, использование электродиализа для получения фосфата полигексаметиленгуанидина упрощает технологию его синтеза и существенно улучшается его качество в результате снижения содержания хлорид-ионов до 1,0 - 2,0 г/л.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЯ МЕДИ В ТЕХНОЛОГИИ РЕГЕНЕРАЦИИ МЕДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия
kondratevaes@gmail.com

Для переработки медно-аммиачных растворов травления печатных плат в настоящее время применяется гидрометаллургическая технология, где на первой стадии проводится растворение меди аммиачными растворами, далее ионы меди извлекаются методом жидкостной экстракции с последующим переводом их в сернокислый электролит. В результате он обогащается ионами меди, и высвобождается органический экстрагент. Этому процессу соответствует уравнение:



Видно, что в водной фазе практически всегда содержится некоторое количество экстрагента. Присутствие органики в электролите является проблемой обеспечения качества катодной меди, получаемой на завершающей стадии технологии. Следует отметить, что этот показатель во многом зависит от вида примененного вещества.

В данной работе проведены испытания нового экстрагента ДХ-510А, относящегося к классу β -дикетонов, разбавленного керосином марки КО-30.

Изучено влияние органических примесей на электроосаждение меди (рис. 1).

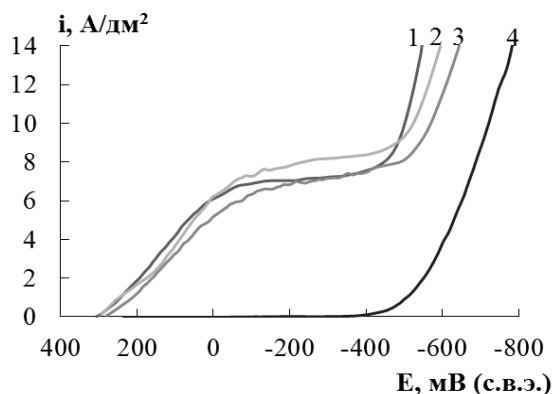


Рис. 1. Поляризационные кривые электроосаждения меди из модельного реэкстрагирующего раствора состава 30 г/л Cu^{2+} , 1 моль/л H_2SO_4 : 1 – без органических примесей, 2 – с примесью ДХ-510А, 3 – с примесью КО-30, 4 – фоновый электролит 1 моль/л H_2SO_4 .

Как видно из рисунка 1 органические добавки практически не влияют на ход поляризационной кривой в рабочем диапазоне плотностей тока от 1 до 5 А/дм². Выход по току при этом составляет величину порядка 99 %. Но плотность электроосажденной меди не отвечает необходимым требованиям. Поэтому нами предложено заменить растворитель на смесь углеводородов парафинового ряда фракций $\text{C}_{14} - \text{C}_{17}$. При такой замене наблюдаются качественные плотные осадки катодной меди с сохранением высокого показателя выхода по току.

Кроме того, предложено использовать современные методы разделения водной и органической фаз. Создана экспериментальная установка, с использованием экстракционных аппаратов центробежного типа ЭЦЗЗФ. Это позволило достичь высокой степени разделения фаз и сократить потери органического вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.577.21.0174 от 27 октября 2015 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0174.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НЕПРЯМЫМ ОКИСЛЕНИЕМ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА ОКСИДО-ГИДРОКСИДНОМ НИКЕЛЕВОМ И ДОПИРОВАННОМ БОРОМ АЛМАЗНОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Корниенко В.Л., Кошелева А.М., Корниенко Г.В.

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
Красноярск, Россия, kvl@icct.ru

В последние годы в связи с ужесточившимися требованиями к экологической безопасности химико-технологических процессов, разработка экологически чистых и эффективных процессов, соответствующих принципам «Green Chemistry», привлекает большое внимание исследователей и продолжает быть главной тенденцией в развитии современных химических технологий [1]. Алифатические спирты являются сравнительно дешевым исходным сырьем для получения карбоновых кислот, которые широко востребованы в различных отраслях современного промышленного производства: фармацевтической, витаминной и косметической [2].

В данной работе проведено исследование эффективности электросинтеза целевых продуктов – масляной, капроновой, пеларгоновой и каприновой кислот методом непрямого окисления 1-бутилового, 1-гексилового, 1-нонилового и 1-децилового спиртов на оксидо-гидроксидном никелевом и допированном бором алмазном электродах путем постановки балансовых опытов.

Установлено, что на оксидо – гидроксидно- никелевом электроде наиболее эффективной схемой окисления алифатических спиртов является парный электросинтез: при пропущенном количестве электричества $Q_{\text{теор}}/Q = 0,14$ выход по току кислот составил: масляной 168,0 %, капроновой -148,0 %, каприновой при $Q_{\text{теор}}/Q = 1,0$ составил 64,0 %. На допированном бором алмазном электроде наиболее эффективной схемой электросинтеза является не прямое анодное окисление: при $Q_{\text{теор}}/Q = 1,0$ выход по току пеларгоновой кислоты составил 89,0 %.

Приближенный расход электроэнергии на 1 т произведенного продукта составил (кВтч/т): для масляной кислоты 3454,0; для капроновой 2836,0; для пеларгоновой 3325,0; для каприновой 4260,0.

На основании результатов препаративных опытов и приближенных расчетов расхода электроэнергии на производство целевого продукта можно сделать заключение о том, что электросинтез карбоновых кислот путем непрямого окисления алифатических спиртов является перспективным и альтернативным способом получения карбоновых кислот. Наиболее эффективным вариантом электросинтеза является парный электролиз.

1. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. New York: Oxford University Press, 1998. 30 p.
2. Pillai U. R., Sahle –Demessie // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 245. P.103 -109.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АНИЛИНА С УЧАСТИЕМ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Корниенко Г.В., Кенова Т.А., Корниенко В.Л., Бахарева М.Ю., Максимов Н.Г.

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
Красноярск, Россия, kta@icct.ru

Проблемы, связанные с охраной окружающей среды и экономией питьевой воды, ставят перед исследователями задачу поиска эффективных и экологически безопасных методов очистки промышленных стоков от антропогенных примесей [1, 2]. Анилин широко используется в ряде отраслей химической промышленности, таких как производство полиуретана, красителей, гербицидов, фармацевтических препаратов и т.д. Анилин является высокотоксичным и канцерогенным веществом, и его содержание в воде строго регламентируется (ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 0,1 мг/л) [3].

В данной работе представлены результаты электрохимического окисления (ЭО) анилина на оксидно-свинцовом электроде в водном электролите при $\text{pH} = 2$ с участием активных форм кислорода. ЭО проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 250, 500 и 1000 А/м², концентрация анилина составляла 1,07 и 2,15 ммоль/л. Для увеличения объемной концентрации активных форм кислорода ($\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$) в раствор дополнительно вносили пероксид водорода и реагент Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$).

Установлено, что эффективность окисления анилина (исходная концентрация – 2,15 ммоль/л) за 5 часов электролиза составила 63,5; 73,5 и 78,5% для плотностей тока 250; 500 и 1000 А/м² соответственно. При добавлении в раствор H_2O_2 и реагента Фентона эффективность окисления анилина увеличивалась по сравнению с чисто анодным окислением и составляла при плотности тока 250 А/м² 70 и 78,5%, что свидетельствует об участии активных форм кислорода, образующихся в объеме электролита. При содержании анилина 1,07 ммоль/л эффективность анодного окисления снижалась, тогда как при добавлении пероксида водорода наблюдался рост этого показателя. Методом УФ спектроскопии установлено, что основными продуктами анодного окисления анилина являются *n*-бензохинон, нитробензол и его производные, а также в следовых количествах анилиновые красители. При добавлении H_2O_2 окисление идет без образования нитробензола и его производных, при этом дальнейшее окисление *n*-бензохинона и анилиновых красителей идет более эффективно.

Таким образом, показано, что процесс электрохимического окисления анилина с участием активных форм кислорода может быть альтернативным способом деградации анилина в сточных водах промышленных предприятий, а разработка этого метода с целью повышения его эффективности является перспективным направлением в прикладной электрохимии.

1. Walsh F.C. // Pure Appl. Chem. 2001. V.73. P.1819 – 1837.
2. Anastas P.T., Warner J.C. Green Chemistry: Theory and Practice. New York: Oxford University Press, 1998. 30 p.
3. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА С АМОРФНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ ОКСИДА ГРАФЕНА И МУЛЬТИГРАФЕНА

Кошель С.Г., Савинский Н.Г., Гомонов А.Е., Попков А.А.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия,

koshelsg@ystu.ru

Ярославский филиал ФГБУН Физико-технологического института РАН

Композитные наноматериалы на основе проводящих полимеров с системой сопряжения таких как полипиррол, политиофен, полианилин (ПАНИ) и углеграфитовых материалов (УМ) перспективны для применения в органической электронике, для создания микро-электромеханических систем, суперконденсаторов, сенсоров и биосенсоров, солнечных батарей, дисплеев. Среди большого количества проводящих полимеров ПАНИ является наиболее изученным и подходящим для создания композитных материалов благодаря простоте получения, стабильности, высокой электропроводности, легкости процессов окисления-восстановления. К настоящему времени предложен ряд методов получения композитов ПАНИ-УМ. Они включают растворение полимера в суспензии УМ-органический растворитель, смешение полимера и УМ в расплаве, прививку макромолекул к поверхности УМ.

В настоящей работе приведены результаты электрохимического синтеза полианилина в водном растворе анилина и серной кислоты в присутствии углеграфитовых материалов, в качестве которых были использованы следующие: активированный уголь, технический углерод, углеродные нанотрубки, оксид графена и мультиграфен. При проведении процесса в потенциостатическом режиме наблюдалось уменьшение предельной плотности тока образования полианилина. В гальваностатических условиях происходило изменение начального пика образования поверхностного слоя, что связано с внедрением УМ в структуру полимера. На ЦВА пленок полианилина, полученных в присутствии УМ, наблюдалось как смещение анодного тока в положительную сторону, что свидетельствовало об уменьшении электроактивности полимера, так и смещение катодного пика в отрицательную сторону. При увеличении содержания УМ в электролите смещение характерных пиков проявлялось в большей степени.

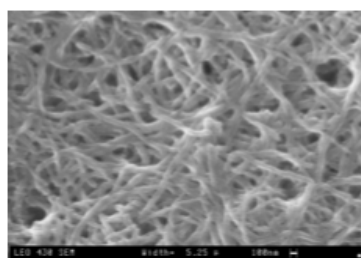


Рис. 1. СЭМ-изображение осадка полианилина, полученного в растворе 0.1 М сульфата анилина и 1 М H_2SO_4 в потенциостатическом ($E = 0,75$ В) режиме

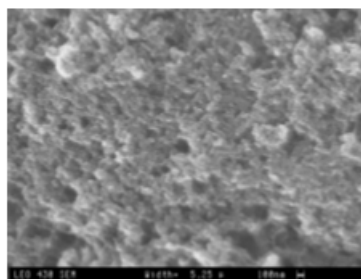


Рис. 2. СЭМ-изображение композита полианилин/технический углерод

На полученных СЭМ изображениях видно, что в присутствии УМ происходит образование композита с полимером. Композит имеет плотноупакованную структуру с равномерно покрытой полимером поверхностью зерен УМ, в отличие от чистого ПАНИ, представленного структурой переплетающихся волокон.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДА МОЛИБДЕНА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Кудреева Л.К., Наурызбаев М.К., Камысбаев Д.Х., Нургалиева А.Н., Даулетбай А.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Kudreeva@mail.ru

Из-за своих особых физико-химических свойств (тугоплавкость, жаропрочность, твердость) молибден является одним из востребованных металлов в производстве. Одним из методов получения молибдена является электролиз водных растворов солей молибдена. В процессе электролиза водного раствора соединения молибдена восстановление молибдена на катоде протекает поэтапно. Следовательно, во время электролиза возможно образование не стехиометрических соединений молибдена [1].

Известно, что в некоторых случаях молибден проявляет каталитические свойства. Некоторые благородные металлы в окислительно-восстановительных процессах могут использоваться в качестве электрокатализатора [2, 3].

Цель работы – исследование влияния длительности времени электролиза на электрохимическое восстановление молибдат-ионов в кислой среде.

В качестве объекта работы использовались водные растворы электролитов, содержащие молибдат-ионы. В работе использованы следующие методы: гальваностатический электролиз, элементный электронно-зондный микроанализ.

Электролиз проводился в течении 1200, 1800, 2400, 3000, 3600 секунд. Во время эксперимента наблюдалось повышение температуры в электролите. В результате эксперимента получили зависимость между временем и выходом по току. С уменьшением времени выход по току существенно увеличивается.

Высушенные при обычной температуре оксидные покрытия толщиной до 26 мкм характеризуются удовлетворительной адгезией к поверхности основы и механической устойчивостью.

Получаемые осадки оксида молибдена независимо от условий электролиза выделяются на гладкой поверхности основы из свинца в виде компактных, полублестящих, без внешних отклонений покрытий черного цвета. По данным рентгеновского анализа состав осадков показывает соответствие формуле MoO_3 . Рассчитаны технологические параметры процесса восстановления молибдат-ионов, позволившие определить оптимальные условия для проведения электролиза: выход по току 55 %; плотность тока при $\text{pH} = 5,2$ равна $0,17 \text{ A/cm}^2$.

Список литературы:

1. Васько А. Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов.-Киев.:Техника, 1983.-160 с.
2. Krstajica N.V., Vracara L.M., Radmilovic V. R., Neophytides S. G., Labouc M., Jaksic J. M., Tunold R., Falarase P., Jaksic M.M. Advances in interactive supported electrocatalysts for hydrogen and oxygen electrode reactions // J. Surface Science.-2007.-№ 9. – P. 1949-1966.
3. Neophytides S.G., Zafeiratos S., Papakonstantinou G.D., Jaksic J.M., Paloukis F.E. and Jaksic M.M.. Extended Brewer hypo-hyper-d-interionic bonding theory II. Strong metal-support interaction grafting of composite electrocatalysts // International Journal of Hydrogen Energy. 2005. – № 4. – P.393-410.

СГЛАЖИВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ БРОМИД 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ - БРОМИД МЕДИ(II)

Кудрякова Н.О., Гришина Е.П.

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

В настоящее время химиками-органиками синтезировано большое количество низкотемпературных расплавов (ионных жидкостей, ИЖ), и отдельное внимание уделяется поиску областей применения ИЖ. Уникальное сочетание физико-химических свойств ИЖ дает возможность применять низкотемпературные расплавы в различных отраслях промышленности. А именно: в органическом синтезе, в качестве катализаторов и каталитических сред, при проведении некоторых процессов производства синтетических материалов, в электрохимических технологии в качестве электролитов для электрохимического осаждения и полирования различных металлов и сплавов, в источниках тока, а так же для электровосстановления и окисления органических и неорганических материалов. Для каждой конкретной из сфер применения, ИЖ с нужными свойствами подбираются индивидуально при помощи различной комбинации катионов и анионов.

В данной работе рассмотрена возможность применения ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImBr) с добавками соли меди (CuBr_2) в качестве электролита для сглаживания микронеровностей на поверхности меди. Качество поверхности оценивали с помощью метода профилографии (профилометр 170622) и атомно-силовой микроскопии (Atomic force microscope Nova SPM Solver P47H-PRO). Концентрация CuBr_2 в BMImBr составляла 0.4 и 1.2 моль/кг. Температура электролита 30-50 °C, время обработки 30 - 120 минут.

Исследования коррозионного поведения меди в расплавах BMImBr и BMImBr- CuBr_2 показали увеличение скорости коррозии (V_k) при повышении температуры и концентрации соли меди. Однако V_k снижается во времени в 1.5-2 раза. В BMImBr на поверхности меди развивается пассивационный процесс, а сглаживание микронеровностей не происходит. Полирующий эффект наблюдается только в высококонцентрированных по CuBr_2 расплавах. Максимально достигаемый результат - снижение в ~ 2 раза среднеарифметического отклонения профиля электрода (R_a). Температура электролита мало влияет на результат обработки металла, а максимальный эффект сглаживания микронеровностей поверхности достигается уже при 30 минутной экспозиции образца.

Методом АСМ показано, что выравнивание поверхности наиболее активно протекает на вершинах микронеровностей, бороздок и т.п. Процесс коррозии приводит к растравливанию меди по границам зерен и образованию новой фазы. Первичный продукт коррозии (CuBr) может преобразовываться двумя путями: растворяться в ионной жидкости с образованием комплексного иона $[\text{CuBr}_2]^-$ или диспропорционировать с образованием хорошо растворимого CuBr_2 и Cu . В результате этого длительный контакт поверхности меди с ионной жидкостью приводит к заметному освобождению поверхностного слоя от солевой фазы.

ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ СМЕСЕЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ бис(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ С ПРОПИЛЕНКАРБОНАТОМ И ГАММА-БУТИРОЛАКТОНОМ ПО ДАННЫМ КОНДУКТОМЕТРИИ

Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Раменская Л.М.

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

Свойства N,N' -диалкилимидазольных ионных жидкостей (ИЖ) интенсивно исследуются с целью практического применения в различных областях химии и химической технологии. Благодаря высокой термической, химической и электрохимической устойчивости, а также высокой электропроводности, эти ИЖ и их смеси с органическими растворителями являются перспективными растворителями/электролитами для осуществления электрохимических процессов и для применения в качестве электролитов в электрохимических накопителях и преобразователях электрической энергии. В последнем случае весьма важной является температурная зависимость удельной электропроводности и температура замерзания или стеклования ионной жидкости. Как правило, эти соединения имеют нелинейные температурные зависимости удельной электропроводности κ в координатах Аррениуса, но удовлетворительно могут быть описаны с помощью уравнения VFT (Vogel–Fulcher–Tammann), которое широко применяется для характеристики температурного поведения вязкости и электропроводности стеклующихся ионопроводящих систем и позволяет рассчитать идеальную температуру стеклования T_0 .

Наиболее перспективными являются N,N' -диалкилимидазольные ИЖ с гидрофобным бис-трифторметилсульфонилимидным анионом, так как обладают одними из наилучших показателей термической, химической и электрохимической стабильности, сравнительно низкой коррозионной активностью. Ранее нами было установлено, что величина удельной электропроводности κ уменьшается в ряду: $\text{EtMImN}(\text{Tf})_2 > \text{PrMImN}(\text{Tf})_2 > \text{BMImN}(\text{Tf})_2$. Повышение удельной электропроводности достигается путем введения добавок ОР. В области обычных и повышенных температур поведение удельной электропроводности ИЖ и их смесей с ОР подчиняется уравнению Аррениуса - зависимость $\lg \kappa - 1/T$ линейна, коэффициент корреляции 0.99. Но при расширении температурного диапазона в область отрицательных температур отклонение от линейности нарастает. Полученные экспериментальные данные со значениями R-Square 0.999 и выше описывает уравнение VFT.

В данной работе на основании экспериментальных зависимостей $\kappa(T)$, измеренных в температурном диапазоне от 255K до 348K, для ионной жидкости бис-(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия ($\text{BMImN}(\text{Tf})_2$) и её бинарных смесей с пропиленкарбонатом (PC) и γ -бутиролактоном (GBL) в интервале концентраций органического растворителя (ОР) от 0 до 50 мол.% с помощью уравнения VFT рассчитаны идеальные температуры стеклования для систем $\text{BMImN}(\text{Tf})_2$ -PC и $\text{BMImN}(\text{Tf})_2$ -GBL. Для $\text{BMImN}(\text{Tf})_2$ значение $T_0 = 153\text{K}$, что совпадает с литературными данными. Установлено, что уже при минимальной добавке органического растворителя (3 мол.%) значение T_0 скачкообразно повышается почти на 50K, а при дальнейшем увеличении содержания ОР сохраняется на почти постоянном уровне. Расчеты показали, что природа и концентрация ОР в бинарной смеси практически не влияют на величину T_0 , значение которой возрастает до 203-210K для систем $\text{BMImN}(\text{Tf})_2$ -PC и до 201-211K для систем $\text{BMImN}(\text{Tf})_2$ -GBL.

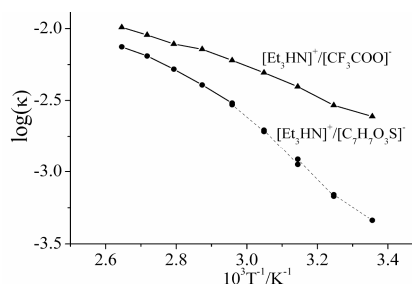
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ТРИЭТИЛАМИНА

Кудрякова Н.О., Шмуклер Л.Э., Колкер А.М., Сафонова Л.П.

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

Разработка новых протонпроводящих электролитов для топливных элементов со слабой зависимостью от влажности при температуре выше 100 °С является актуальной задачей. Протонные ионные жидкости (ПИЖ), представляющие собой комбинацию кислот и оснований Бренстеда, обладают хорошей термической стабильностью, низкой летучестью, электрохимической стабильностью и высокой ионной проводимостью, что позволяет использовать их в современных преобразователях энергии. Исследование электрохимических свойств таких ПИЖ является одним из приоритетных направлений в усовершенствовании электролитов для среднетемпературных топливных элементов.

В настоящей работе были исследованы электрохимические свойства, а именно удельная электропроводность и электрохимическая стабильность протонпроводящих ионных жидкостей тозилата ($[\text{Et}_3\text{HN}]^+ / [\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}]^-$) и трифторацетата триэтиламмония ($[\text{Et}_3\text{HN}]^+ / [\text{CF}_3\text{COO}]^-$).



Температурная зависимость удельной электропроводности ПИЖ

Ионная жидкость $[\text{Et}_3\text{HN}]^+ / [\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}]^-$ из-за ее высокой вязкости склонна к переохлаждению и может находиться в жидком состоянии при температурах, ниже ее температуры плавления (67.5°С). Поэтому на рисунке значения удельной электропроводности в данном температурном интервале обозначены пунктирной линией.

«Электрохимическое окно» (ЭХО) синтезируемых ИЖ было определено на платиновом электроде при скорости развертки потенциала 10 мВ/с и температурах 50, 70, 90 и 120°С. Исследование электрохимической стабильности данных ПИЖ показало, что обе ионные жидкости имеют электрохимическое окно более 1 В. ЭХО тозилата в 2 раза больше, чем у трифторацетата триэтиламмония и составляет около 2 В. Обе протонпроводящие ионные жидкости имеют тенденцию к снижению ЭХО (на 300 мВ) при увеличении температуры в данном интервале.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 16-13-10371

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Кудряш В.И.¹, Шалимов Ю.Н.², Руссу А.В.²

¹Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия, kudrjash_vi@mail.ru

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

Определение и распределение температуры в зоне электрохимической реакции и установление ее связи с технологическими параметрами процесса (i , τ) имеет ряд неоспоримых преимуществ перед другими (например полиномиальными) способами описания таких зависимостей. Знание истинной температуры на поверхности электрода позволяет прогнозировать не только основные кинетические параметры процесса, но и оценить вероятность перераспределения составляющих компонентов суммарной электрохимической реакции.

Зависимость температуры в зоне электрохимической реакции от плотности тока и продолжительности электролиза, могут быть описаны уравнением вида:

$$\Delta T_a = \frac{\tau_{\text{эксн}}}{a + b \cdot \tau_{\text{эксн}}}.$$

Поскольку ΔT_a связана с величиной плотности катодного тока прямой зависимостью, то можно принять $b = \frac{1}{i_a}$, тогда взаимосвязь ΔT_a с технологическими параметрами процесса определится выражением:

$$\Delta T_a = \frac{\tau_{\text{эксн}}}{a + \frac{1}{i_a} \cdot \tau_{\text{эксн}}}.$$

Таким образом, все технологические параметры процесса оказываются взаимосвязаны через коэффициент a , который и определим для различных значений указанных параметров:

$$a = \frac{\tau_{\text{эксн}} - \left(\frac{\tau_{\text{эксн}}}{i_a}\right) \cdot \Delta T_a}{\Delta T_a}.$$

Определим значения коэффициента a для нижнего и верхнего пределов плотности тока i_a при промежуточных значениях $\tau_{\text{эксн}}$ можем получить зависимость $a = f(\tau)$.

Отклонения значений a на графиках функции $a = f(\tau)$ от прямой проверяются методом обратных вычислений аналитических значений функции.

Таким образом, установлена возможность определить (рассчитать) температуру на поверхности электрода в любой заданный момент времени при известной плотности анодного тока.

Линейный характер изменения a от времени электролиза позволяет корректировать значения температуры в приэлектродном слое для точек, имеющих случайный выброс из серии измерений. Таким образом, математическая модель процессов тепловыделения на электродах, описываемых в общем виде кривыми насыщения, преобразуется относительно просто с помощью представленного уравнения и экспериментальных зависимостей температуры электрода от плотности анодного тока в удобную для расчётов формулу, использующую технологические параметры электролитического процесса.

Локальное значение температуры в приэлектродной зоне определяет реальные условия процесса и поэтому является одним из основных задаваемых параметров.

Поверхность, представляющая температурное поле электрода, описывается системой дифференциальных уравнений второго порядка и позволяет определить температуру электрода аналитически в любой момент времени при произвольно выбранном значении плотности тока.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ НЕПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Кузнецов В.В.¹, Гамбург Ю.Д.², Баталов Р.С.¹, Жуликов В.В.², Жалнеров М.В.¹

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

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

e-mail: vitkuzn1@mail.ru

Разработка неплатиновых катализаторов реакции электрохимического выделения водорода (РВВ) представляет интерес для усовершенствования процесса получения электролитического высокочистого водорода. С этой точки зрения интерес представляют системы, состоящие из металла группы железа и тугоплавкого металла (Mo, W, Re). Для их получения целесообразно использовать электрохимические методы. В полученных при этом катодных осадках металлы находятся в нулевой степени окисления, что подтверждено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Фазовый состав полученных материалов различен: в случае систем, содержащих молибден и вольфрам, это твердые растворы этих элементов в фазе металла группы железа, а в случае сплавов рения обнаружена кристаллическая структура Re.

При проведении длительного электролиза было показано, что полученные электродные осадки обладают удовлетворительной устойчивости при выделении водорода в 0.1–1.0М растворе гидроксида натрия ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Кинетика электрохимического выделения водорода в исследуемых системах достаточно сложная: тафелевские участки, распространяющиеся на несколько порядков, выделить затруднительно, по этой причине константа b в уравнении Тафеля определяется с низкой точностью и существенно меньше 120 мВ. Обработка экспериментальных данных в предположении о возможности протекания на электродной поверхности реакций Фольмера, Тафеля и Гейровского, учитывалась зависимость степени заполнения поверхности атомарным водородом от потенциала. Результаты расчетов показали, что на сплавах Co–Mo и Co–W протекают как реакция Гейровского, так и реакция Тафеля, в то время как на Ni–Re-электроде реакция Тафеля практически не протекает.

До сих пор нет ясности в вопросе, вызваны ли высокие токи РВВ собственно электрокаталитическим эффектом или большой истинной площадью поверхности катода. Это вызывает необходимость оценки $S_{\text{ист}}$ для полученных систем. В настоящей работе эта задача была решена методом электрохимического импеданса. Экспериментальные данные адекватно описывались в предположении о двухстадийном протекании электродного процесса с адсорбцией интермедиата ($\text{H}_{\text{адс}}$). Полученные результаты показали, что сплавы Co–Mo и Co–W, полученные электроосаждением, обладают большей истинной поверхностью по сравнению с Ni–Re. Соответственно, после нормировки на $S_{\text{ист}}$ оказалось, что собственная электрокаталитическая активность у осадков Ni–Re несколько выше по сравнению со сплавами молибдена и вольфрама.

Полученные результаты могут быть полезными для разработки эффективных катализаторов РВВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 14–03–00813.

МЕХАНИЗМ ТРАНСПОРТА УГЛЕРОДА ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПОВЕРХНОСТЬ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПРИ АНОДНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ

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

Изучен механизм переноса углерода из электролита в структуру технического титана при анодной электролитно-плазменной цементации в водном растворе хлорида аммония (10 мас. %) с добавлением одного из органических компонентов: глицерин, ацетон, сахара или этиленгликоль (все по 10 мас.%) при температуре 850 °С в течение 5 мин.

Во всех изученных электролитах происходит испарение органических соединений из электролита в анодную парогазовую оболочку (ПГО) и их окисление с последующими адсорбцией на образце и термодеструкцией до атомарного углерода, который диффундирует в титан с образованием твердого раствора.

При цементации в ацетоновом электролите в ПГО хроматографически обнаружен только ацетон, который испаряется из раствора, имея низкую температуру кипения, где подвергается термическому разложению до СО и радикала $\text{CH}_3\bullet$. Монооксид углерода и радикал $\text{CH}_3\bullet$ адсорбируются на титане как источники углерода.

При цементации в глицериновом электролите в ПГО были идентифицированы ацетальдегид, метилацетат и метанол. Образование ацетальдегида и метанола может быть связано с разложением молекул глицерина до ацетола при их испарении, который подвергается термодеструкции до указанных веществ. Образование метилацетата может быть связано с доокислением в растворе ацетальдегида до уксусной кислоты, которая подвергается этерификации с реагентом, обеспечивающим метильный радикал. Метилацетат будет разлагаться с образованием диоксида углерода и радикала $\text{CH}_3\bullet$. Образующиеся низкомолекулярные соединения аналогично адсорбируются на образце с последующей термодеструкцией.

При цементации в сахарозном электролите в оболочке были обнаружены ацетальдегид, метанол и изопропанол. Наличие ацетальдегида и метанола связано с гидролизом сахарозы до глюкозы и фруктозы, которые впоследствии окисляются до глицерина, ацетальдегида и диоксида углерода. Глицерин будет подвергаться окислению, аналогично процессам, протекающим в глицериновом электролите с образованием ацетальдегида и метанола. Метилацетат в данном случае был обнаружен в следовых количествах. 2-пропанол является продуктом окисления непосредственно моносахаридов и будет разлагаться до радикалов. Кроме него в следовых количествах на хроматограмме проявляются и другие, типичные для моносахаридов, продукты брожения.

При цементации в электролите с этиленгликолем в ПГО были идентифицированы метилацетат и ацетальдегид. Образование ацетальдегида может быть связано с окислением этиленгликоля в растворе, который впоследствии будет испаряться в ПГО и разлагаться с образованием монооксида углерода и радикала $\text{CH}_3\bullet$.

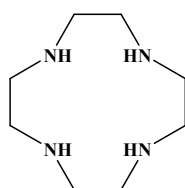
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-20027) Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛЕН И ЦИКЛАМ

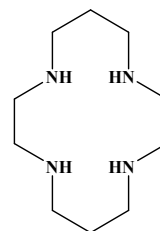
Ларионов А.В., Киселев А.Н., Балмасов А.В., Голубчиков О.А.

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

В работе исследовано влияния добавок тетраазаазициклододекан (циклен) и тетраазаазициклотетрадекан (циклам) к электролиту никелирования на качество гальванических покрытий. В качестве электролита был выбран стандартный сернокислый электролит следующего состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, NaCl – 15 г/л, условия никелирования: $t = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,5$, $j_k = 1 \text{ A/дм}^2$.



Циклен

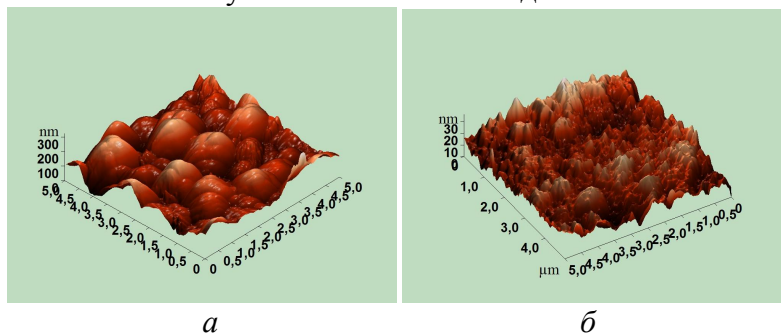


Циклам

В присутствии органических добавок были получены блестящие осадки гальванических покрытий, обладающие высокой отражательной способностью.

В ходе исследования регистрировались катодные поляризационные кривые. Была определена шероховатость поверхности покрытий, полученных из стандартного электролита и электролита содержащего добавки. В качестве меры шероховатости поверхности использовали среднее арифметическое отклонение профиля R_a , которое измеряли с помощью профилометра модели 170622. Рельеф поверхности никелевых покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе Solver 47 Pro фирмы NT-MDT (см. рис.). Светоотражательную способность никелевых покрытий измеряли с помощью блескомера ФБ-2.

Показано, что при введении в состав электролита малых количеств циклена и циклама (не более $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) имеет место увеличение катодной поляризации, что способствует образованию высококачественных гальванических покрытий. Установлено, что и циклен и циклам проявляют эффект блескообразования и являются выравнивающими добавками. Шероховатость снижается с $R_a = 0,32 \text{ мкм}$ до $R_a = 0,1 \text{ мкм}$ (для толщины 6 мкм). Светоотражательная способность увеличивается с 30% до 80%.



а

б

Рис. Рельеф поверхности, полученный из стандартного электролита (а) и электролита с добавками циклена (б).

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ.

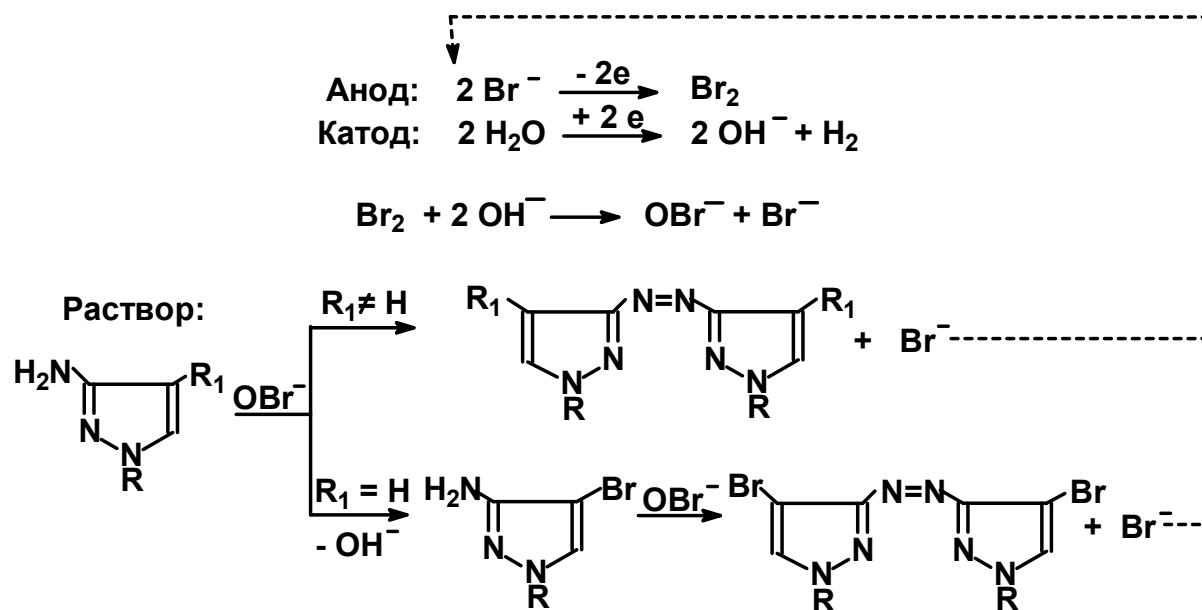
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ N-АЛКИЛ-3-АМИНОПИРАЗОЛОВ В АЗОПИРАЗОЛЫ

Лялин Б.В., Сизачева В.Л., Кокорекин В.А., Петросян В.А.

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

petros@ioc.ac.ru

Разработка новых экологически безопасных методов синтеза практически полезных веществ является весьма актуальной задачей. Наше внимание привлекла новая возможность превращения аминов гетероциклического ряда в соответствующие азопроизводные, которые широко используются в качестве красителей, реагентов в органическом синтезе лекарственных препаратов. Одним из распространенных способов синтеза азоаренов является экологически мало привлекательный процесс окисления аминоаренов солями тяжелых металлов (Mn, Pb, Hg). Поэтому несомненный интерес могли представить электрохимические методы, использующие для проведения процесса окислители-переносчики, непрерывно регенерируемые в процессе электролиза. Нами впервые показана (см. схему) возможность получения (с выходом до 80%) азопиразолов электрокаталитической трансформацией N-алкил-3-аминопиразолов с использованием окислителя-переносчика NaOBr (генерируется в условиях бездиафрагменного электролиза водного раствора NaBr).



Принципиальная схема электросинтеза аминопиразолов.

Установлено, что протекание процесса определяется строением пиразольного цикла. Аминопиразолы, имеющие заместитель в положении 4 кольца, под действием NaOBr превращаются в азопиразолы. При отсутствии же заместителя в положении 4 сначала протекает образование 4-бромаминопиразола. Дальнейшее проведение процесса приводит к 4,4'-дибромазопиразолам.

Предлагаемый нами процесс является безопасным, простым в реализации и легко масштабируемым, протекает в водном растворе и потому весьма привлекателен с точки зрения зеленой химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00173а.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЛКИЛСУЛЬФАТА НА ХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И СКОРОСТЬ РОСТА ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Лялина Н.В., Сюгаев А.В., Маратканова А.Н.

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия, natalyalina@mail.ru

Покрытия на основе проводящих полимеров представляют собой важный класс материалов, структура и физико-химические свойства которых могут меняться в широком диапазоне. Например, сплошные покрытия могут применяться в качестве защитных, хорошо проводящие рыхлые покрытия могут использоваться в качестве мембран, сенсоров, электрокатализаторов и конденсаторов. Наиболее интересным способом получения таких покрытий является электрохимическая полимеризация, поскольку в зависимости от условий (водные или неводные электролиты; pH электролита; анионный состав; температура; постоянная, импульсная или циклическая поляризация; потенциалы и т.п.) структура и свойства таких пленок могут изменяться.

В настоящее время активно идет разработка композиционных материалов и покрытий на основе проводящих полимеров с включениями частиц различной природы (металлические, карбидные, углеродные), которые имеют высокие емкостные и электрокаталитические свойства. Одним из наиболее перспективных методов синтеза таких композиционных покрытий является электрохимическое осаждение полимера из суспензии, содержащей указанные частицы. При таком способе получения композиционных покрытий для электрохимических приложений большое значение имеет проводимость образующейся основы, а также скорость роста пленки, повышение которой будет способствовать более эффективному захвату частиц из суспензии. На сегодняшний день для химических методов синтеза полианилина установлено, что высокой степени протонирования полимера, обеспечивающей высокую электропроводность, можно добиться при модификации полимера алкилсульфатами. В данной работе изучено влияние добавок додецилсульфата натрия на скорость роста электрохимически осажденной пленки полианилина и его химическую структуру. Исследование химической структуры пленок проведено методами колебательной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской дифракции, а также NEXAFS-спектроскопией (околопорговая тонкая структура спектров рентгеновского поглощения).

Показано, что после введения в электролит (раствор щавелевой кислоты и анилина) добавки додецилсульфата натрия скорость роста пленки увеличивается на порядок. Пленка, полученная в присутствии додецилсульфата натрия, имеет черный цвет, в то время как пленка, полученная без добавки, - зеленый. РФЭС-спектры свидетельствуют об интенсивном насыщении пленки молекулами ПАВ и об эффективном протонировании не только иминных, но и частично аминных групп полианилина. NEXAFS-исследования показали, что в допированной пленке практически все иминные группы протонированы, в то время как в пленке, полученной без добавок алкилсульфата, высока доля непротонированных групп, что негативно сказывается на электропроводности пленки. Дифракционные исследования показали наличие дальнего порядка в допированной пленке, в то время как недопированная пленка является рентгеноаморфной. Полученные результаты свидетельствуют, что додецилсульфат натрия может быть эффективной добавкой при электрохимическом получении композиционных покрытий на основе полианилина.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-33-00190.

ВОДОРОД В ТЕХНОЛОГИЯХ ТРАДИЦИОННОЙ И АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Макаров П.Н.¹, Шалимов Ю.Н.²

¹ООО Финансово-промышленная компания «КОСМОС-НЕФТЬ-ГАЗ», Воронеж, Россия,

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

В настоящее время сложилось два основных пути использования водорода в электрохимических технологиях: получение соединений водорода в виде гидридов для его безопасного хранения и применения в качестве топлива, а также применение в технологии флотационных процессов.

Для первой задачи вопрос использования гидридов находится в стадии тестирования опытных разработок. Сложность этих разработок связана с тем, что материал для аккумуляирования водорода должен иметь определенную концентрацию дефектов в его структуре для аккумуляирования водорода в достаточном количестве для систем хранения энергии.

Для второй задачи, как правило, используется финансово затратный электролитический водород. Но опыт его применения для целей флотации при извлечении включений в растворы твердых частиц дает более высокий экономический эффект, чем использование других аналогов.

В химической промышленности водород используется в системах гидрирования для получения продукции с новыми свойствами. В нефтехимической применяется для улучшения сортамента нефтепродуктов. Например, при большем соотношении удельного веса зимнего топлива по отношению к летнему. В металлургии водород применяется при термическом восстановлении оксидов металлов до их свободного состояния. Использование водорода на транспорте является наиболее перспективным направлением с позиций как экономики, так и экологии. В случае авиационной технологии в 70е годы прошлого века был осуществлен выпуск опытного реактивного самолета Ту 155 на жидком водороде. Однако его эксплуатация, не смотря на всю привлекательность проекта, показала, что возможность заправки топливом ограничена наличием крупных криогенных станций.

Наиболее перспективно использование водорода в качестве топлива в условиях гидридного хранения водорода, где он находится в безопасном состоянии (без давления). Неоспоримым преимуществом такого метода является наличие в таких системах хранения редуцирующего эффекта. А для экстракции водорода из этой системы требуются относительно невысокие затраты тепловой энергии. Для большинства переходных металлов электролитического типа она лежит в пределах 120 – 170 °С. Поскольку по показателю распространенности и доступности Al занимает одну из лидирующих позиций, представляет наибольший интерес использование именно этого металла в качестве связующей компоненты для образования гидрида.

Следует рассмотреть один из главных вопросов водородной технологии, а именно вопрос получения и хранения водорода как основного компонента энергетического топлива. Разработанные в последнее время способы термической конверсии природного газа для получения водорода и ацетилена получили промышленное развитие. В настоящее время в России существует ряд предприятий, которые используют эти технологии для получения водорода в достаточных количествах, в том числе и для целей энергетики. Что же касается процессов хранения, то мы считаем, что наиболее перспективным является метод гидридного хранения водорода на основе недорогих методов получения.

Взаимодействие водорода с металлами наиболее эффективно осуществляется по дефектам структуры. Управление процессом формирования дефектов в структуре металлов позволяет получать структуры с заданным количеством образуемых водородных связей. Поскольку водород образуется электрохимическим способом путем восстановления катионов H^+ на катоде, то необходимо учитывать особенности тока распределения на поверхности электрода. В частности нами было установлено, что на характер тока распределения в значительной мере оказывает эффект Сорэ, согласно которому молекулы с малым молекулярным весом транспортируются в более «горячие» области электродных участков, а молекулы с большим молекулярным весом в более «холодные» области электрода.

СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР ПУТЁМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Манжос Р.А., Кривенко А.Г.

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
Черноголовка, Россия, rmanzhos@icp.ac.ru

Электрохимическому синтезу малослойных графеновых структур (МГС) в последнее время уделяется большое внимание. Считается, что при наложении на графит анодного или катодного потенциала происходит интеркаляция анионов или катионов электролита в межплоскостное пространство с образованием ковалентных или ионных связей, что в ряде случаев приводит к расщеплению графита на МГС. Часто в растворы вводятся мощные поверхностно-активные вещества (ПАВ), облегчающие деструкцию и предотвращающие агломерацию полученных взвесей МГС. В некоторых работах приводятся утверждения о синтезе именно графена, хотя в реальности происходит расщепление графита на МГС.

В представленной работе было проведено электрохимическое расщепление графита с помощью повторяющихся анодно-катодных импульсов. Эксперименты проводили в двухэлектродной стеклянной ячейке, в качестве электродов использовали стержни графита сечением 5х5 мм и длиной 5 см. Рабочим раствором служил 0.1 М Na₂SO₄. Поляризацию электродов и контроль протекающего в системе тока осуществляли с помощью сильноточного потенциостата Elins P150S, управляемого компьютером. По существу, проводился электролиз раствора в импульсном режиме, при использовании последовательности импульсов напряжения от 2–5 до 10 В. Время электролиза в ряде экспериментов составляло от 1 до 10 часов.

После подачи импульсов на электроды наблюдалось интенсивное газовыделение (водорода и кислорода), сопровождаемое расщеплением материала электродов – графита. Постепенно образовывалась непрозрачная взвесь МГС чёрного цвета. После окончания электролиза образовавшуюся суспензию выдерживали ~12 часов. За это время большинство МГС выпадало в рыхлый осадок и раствор осветлялся. Раствор аккуратно декантировали, а оставшуюся часть доливали дистиллированной водой. После повторного выпадения осадка процедуру декантации проводили ещё раз. С понижением концентрации соли в растворе суспензия становилась всё более устойчивой и для дальнейшей отмывки МГС от следов электролита применяли центрифугирование при 5500 об/мин. После отделения водного раствора на центрифуге к осадку добавляли ацетон и проводили ещё два цикла центрифугирования. В результате получали устойчивую суспензию МГС в ацетоне с концентрацией ~2 мг/мл. По данным электронной микроскопии латеральный размер частиц составил 1–2 мкм. Дальнейшее исследование предполагает нахождение корреляции между параметрами электролиза и основными физико-химическими характеристиками синтезируемых МГС: их геометрическими размерами и количеством кислородсодержащих функциональных групп на поверхности.

Таким образом, показано, что электрохимическое расщепление графита позволяет получать МГС с характерным латеральным размером 1–2 мкм. Устойчивость суспензии этих частиц в ацетоне свидетельствует об отсутствии агломерации МГС в более крупные образования даже без применения ПАВ.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ грант № 16-03-00475.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДА МЕДИ (I) В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ АССИМЕТРИЧНЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Марьева Е.А., Рагулина У.А., Попова О.В.

Инженерно-технологическая академия Южного федерального университета,
Таганрог, Россия, ekaterina_maryeva@mail.ru

Оксид меди (I) – Cu_2O является одним из объектов широкого интереса исследователей во всем мире. Этот материал является полупроводником p-типа с шириной запрещенной зоны 2,0-2,2 эВ, что определяет его важные физико-химические свойства, которые позволяют использовать его в различных приборах нано- и микроэлектроники, с учетом его низкой стоимости и простоты в изготовлении. В последние годы интенсивно исследуется возможность Cu_2O в области преобразования солнечной энергии в электрическую.

Электрохимические методы синтеза Cu_2O привлекательны тем, что они наиболее просты и экономичны по сравнению с другими методами. Одним из методов формирования оксида меди (I) может стать нестационарный электролиз с применением асимметричного переменного тока. За счет уменьшения интенсивности одной из полувольт уменьшаются потери материала и увеличивается выход конечного продукта [1].

Формирование оксида меди (I) проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата Р-30I в импульсном режиме в водных растворах гидроксида калия с концентрацией 0,1-0,5 моль/л. Электрод сравнения – Ag/AgCl , $\text{KCl}_{\text{нас}}$.

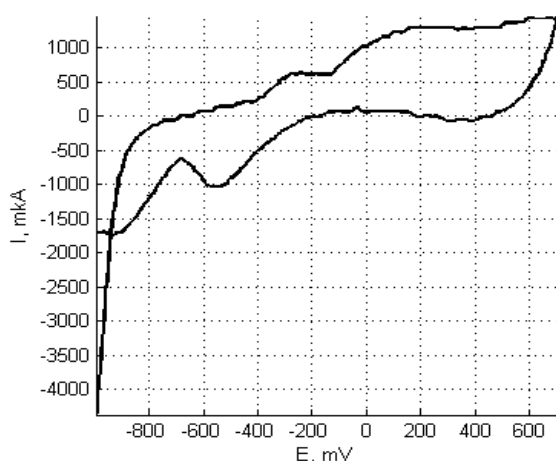
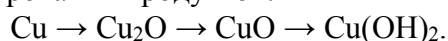


Рис. 1. ЦВА при скорости развертки потенциала 100 мВ/с, концентрация KOH – 0,1 моль/л

Механизм процесса исследовали в указанных электролитах методом циклической вольтамперометрии в зависимости от скорости развертки потенциалов (рис. 1).

По-видимому, пики на анодной кривой ЦВА соответствуют следующему последовательному процессу окисления и формирования продуктов:



Пики на катодной кривой характеризуют обратный процесс – восстановление оксидов до меди.

Исследована фотоактивность пленок Cu_2O . Вольтамперные характеристики материала показали возможность его

применения в качестве материала для создания фотоэлектрических преобразователей.

1. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. №3. С. 59-63.

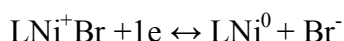
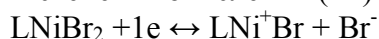
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИБРОМИДА БИС-(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ДИАЗОБУТАДИЕН-1,4 НИКЕЛЯ С ЭТИЛЕНОМ ПО ДАННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Матвеев Д.А., Петровский С.К., Гуринович Н.С.

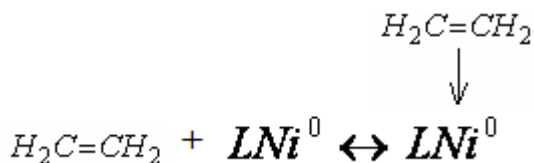
Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия

matweew_isu@mail.ru

Методами циклической вольтамперометрии и полярографии переменного тока с синусоидальной модуляцией на фоне 0,05 М (C₄H₉)NBr в ацетонитриле исследовано электрохимическое поведение бис-(2,6-диизопропилфенил)дiazобутадиен-1,4 никеля (LNiBr₂, где L - бис-(2,6-диизопропилфенил)дiazобутадиен-1,4 (дииминный лиганд)) в апротонной среде в атмосфере этилена. Как и в атмосфере аргона [1] в этилене происходит ступенчатое восстановление изучаемого комплекса никеля с образованием промежуточных комплексных соединений никеля в степенях окисления (+1) и (0):



Присутствие этилена приводит к изменению вида вольтамперных кривых. При этом, наиболее вероятно, происходит координация этилена к образующемуся комплексу никеля (0). При удалении этилена из раствора и насыщение его аргоном регистрируются исходные вольтамперные кривые. Полученные результаты позволяют сделать вывод о наличии равновесия в растворе между комплексом никеля(0) с дииминным лигандом L и π-комплексом никеля(0) с дииминным лигандом L и этиленом:



Присутствие в растворе гексена-1 (100-кратный избыток по отношению к никелю), в атмосфере аргона, не оказывает влияния на вид вольтамперных кривых, что объясняется либо полным отсутствием π-комплексов никеля(0), либо незначительным их количеством вследствие малой устойчивости.

Литература:

1. Матвеев Д.А., Сагитова Е.Ф., П.Б. Крайковский П.Б., Петровский С.К., Гуринович Н.С., Сараев В.В // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 3. С. 269.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУРЬМЫ

Меджидзаде В.А.¹, Кулиев П.Г.², Алиев А.Ш.¹, Бабаев Я.Н.²

¹Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан, vuska_80@mail.ru

²Нахичеванский государственный университет, Азербайджан

В последнее время производство фотоэлектрических элементов и солнечных батарей резко увеличилось. Нанометаллические покрытия и нанопленки являются уникальными материалами, применяемыми в их производстве в электронике и электротехнике.

В связи с этим, возрастает интерес к получению полупроводниковых пленок электрохимическим методом. С помощью электрохимических методов можно получать пленки практически беспористыми и в широком диапазоне размеров зерен, начиная от 1-2 нм и более [1].

Одним из перспективных в ряду полупроводников на основе халькогенидов сурьмы является селенид сурьмы (Sb_2Se_3). Селенид сурьмы - полупроводниковый халькогенид с отличными фотоэлектрическими свойствами, обладает шириной запрещенной зоны $E = 1,78$ эВ и отвечает многим требованиям, предъявляемым к материалам пригодным для изготовления солнечных элементов. Для получения тонких пленок на основе Sb_2Se_3 из виннокислых электролитов, в первую очередь мы, изучали кинетику и механизм электроосаждения сурьмы и селена по отдельности. Исходным объектом исследования мы выбрали электрохимическое восстановление сурьмы.

Как известно, сурьмяные пленки из виннокислых электролитов получают мелкокристаллическими. Для изучения электрохимического восстановления сурьмы из

виннокислых растворов использовали метод циклической вольтамперометрии. Было изучено влияние различных факторов на процесс электровосстановления сурьмы. При изучении кинетики и механизма процесса выявлено, что природа поляризации в этом случае смешанная – химическая и концентрационная. Результаты всех проведенных экспериментов показывают, что на процесс восстановления ионов сурьмы из виннокислых электролитов влияют концентрация металла, температура, развертка потенциала и природа электрода. Исследуя все эти параметры, определен оптимальный состав электролита и режим электролиза: 0,05 моль/л + 0,007 моль/л $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (винная кислота), развертка потенциала – 0,02 В/с, pH=1,3, температура 295К.

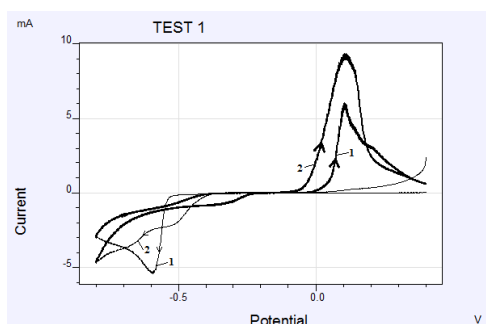


Рис. 1. Влияние природы электрода на процесс восстановления. 1- Pt, 2- Sb электрод, развертка потенциала 0,02 В/с, pH=1,3, электролит: 0,05 моль/л SbOCl + 0,007 моль/л $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$

Список литературы:

1. Xuezhao Shi, Xin zhang, Yuan Tian, Chengmin Shen, Chunming Wang, Hong-Jun Gao. // Applied Surface Science 2012. V. 258. P. 2169-2173.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА НИЗКОПЛАВКИХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

Мустяца О.Н., Мельник Н.И., Катеринко Е.И.

Национальный транспортный университет, Киев, Украина,
oleg.mustyatsa@gmail.com

Оптимальным путем повышения экономичности и экологичности производства химических источников тока (ХИТ) при условиях сохранения высоких удельных значений энергии и мощности можно считать использование в качестве электролитов низкоплавких солевых и соль - сольватных расплавов на основе тиоцианатов, ацетатов и формиатов щелочных металлов. Рабочие температуры ниже 300°C при использовании жидкого электролита устраняют многочисленные технологические проблемы, чем облегчают практическую реализацию ХИТ.

Методом электропроводности с использованием мостовой схемы на переменном токе с частотой 1 кГц в кварцевых капиллярных ячейках с четкой фиксацией температуры ртутно-галлиевым термометром, а также с помощью визуально - термического исследования на приборе "БОЭЦИУС" изучено 14 легкоплавких соль-сольватных систем на основе карбоксилатов и тиоцианатов щелочных металлов (более 150 образцов) в полном интервале составов (от 0 до 100 мол. %), через каждые 10%, при различных температурах в жидком и твердом состояниях. Именно по данным электропроводности (κ) при переходе из жидкого (гомогенного) состояния в гетерогенное, сопровождающемся резким изменением κ , определены температуры, по которым построены линии ликвидуса исследованных систем (см. таблицу).

Таблица.

Сводные данные по термическому исследованию материалов солевых систем на основе щелочных металлов.

№ п/п	Система	Интервал исследования (°C)	Особые точки (°C)	Оптимальные составы (мольная доля)
1	NaAc-NaP	200-450	E(240)	0,5NaAc-0,5NaP
2	NaAc-NaF	235-360	E(244)	0,1NaAc-0,9NaF
3	NaAc-KAc	200-420	E ₁ (263); E ₂ (229); E ₃ (228); D ₁ (286); D ₂ (230)	0,43NaAc-0,57KAc
4	NaAc-KP	140-370	E(146)	0,14NaAc-0,86KP
5	NaP-NaF	160-330	П(184); E(174)	0,45NaP-0,55NaF
6	NaP-KP	100-370	E(128)	0,28NaP-0,72KP
7	NaP-KAc	140-400	E ₁ (215); E ₂ (188); D(248)	0,3NaP-0,7KAc
8	NaF-KAc	150-340	E(157)	0,4NaF-0,6KAc
9	NaF-KP	120-310	E ₁ (130); E ₂ (132); D(136)	0,6NaF-0,4KP
10	KP-KAc	110-340	E ₁ (184); E ₂ (120); D(195)	0,7KP-0,3KAc
11	LiAc-LiF	140-320	E(220)	0,5LiAc-0,5LiF
12	LiAc-LiF-KP	120-320	E(155)	0,2(LiAc-LiF)-0,8KP
13	LiP-ДМС	26-210	E(50)	0,5LiP -0,5ДМС
14	CsP-ДМС	70-280	E(80)	0,3CsP-0,7ДМС

Пояснение к таблице: E-эвтектика; Д-дистектика; П-перитектика
(Ac - ацетат; ДМС- диметилсульфон; P – роданид; F - формиат)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕВОЙ СИСТЕМЫ Na/CH₃COO, SCN

Мустяца О.Н., Мельник Н.И., Катеринко Е.И.

Национальный транспортный университет, Киев, Украина,
oleg.mustyatsa@gmail.com

Отсутствие в литературе сведений по изучению электропроводности в псевдобинарной системе Na/CH₃COO, SCN стала причиной детального исследования удельной электропроводности и температур начала кристаллизации образцов этой системы. Исходные вещества были получены ступеньчатым обезвоживанием реактивных препаратов, квалификации "ХЧ". Материалы системы получались сплавлением соответствующих количеств исходных компонентов. Температуры плавок максимум на 20° превышали T_{пл} наиболее низкоплавкого компонента. Результаты опытов приведены на рис. 1.

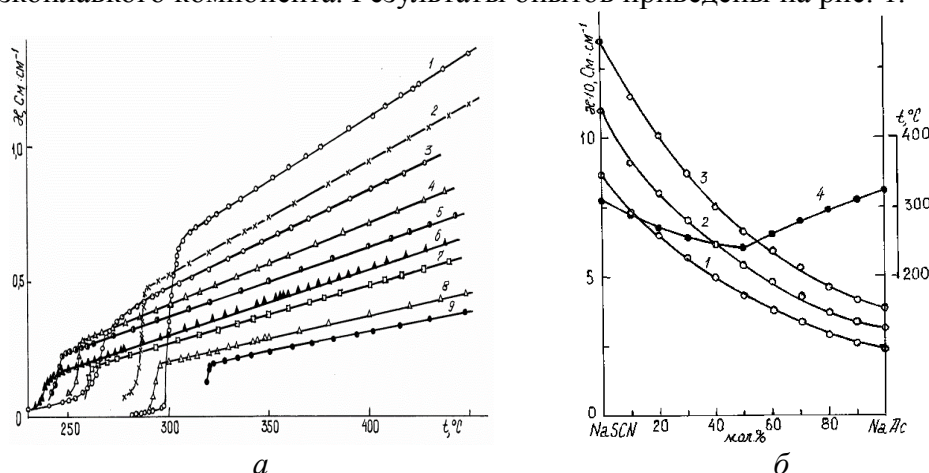


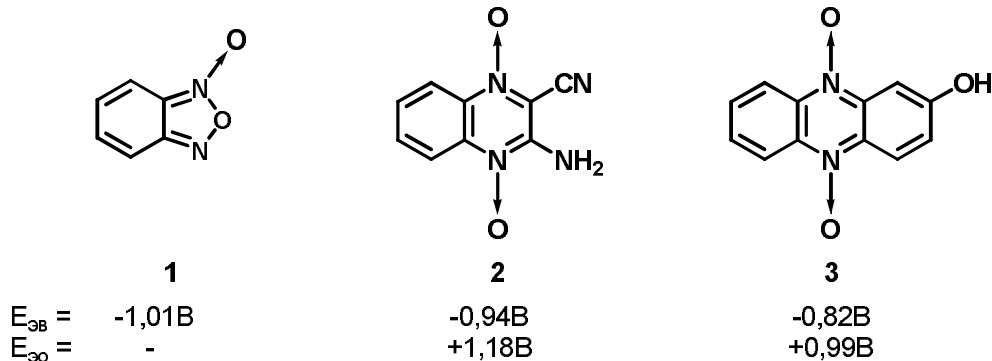
Рис. 1. Политермы (а) и изотермы (б) электропроводности расплавов системы Na/CH₃COO, SCN в сопоставлении с линией ликвидуса (4): а) 1 – 0; 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 60, 8 – 80, 9 – 100 мол. % CH₃COONa; б) 1 – для 350; 2 – 400; 3 – 450°С.

Положительный температурный коэффициент, линейный характер функции $\kappa = f(t)$ и величины электропроводности свидетельствуют об ионной природе проводимости тиоцианата и ацетата натрия в жидком состоянии. Характер температурных зависимостей электропроводности для образцов системы имеет такой же вид, как и для индивидуальных соединений. Отличие наблюдается в величинах κ и в абсолютных значениях ее температурных коэффициентов (α). Введение ацетата натрия в расплав тиоцианата сопровождается закономерным снижением электропроводности в системе, уменьшением α . Линия ликвидуса, которая построена по данным электропроводности при переходе образцов из жидкого гомогенного в гетерогенное состояние, имеет эвтектический характер. Существенно, что примеси ацетата натрия уменьшают величину прыжка электропроводности при этом переходе. Так, если для индивидуального тиоцианата натрия отношение $\kappa_p/\kappa_t = 13$, то для расплава, который содержит 50 мол. % CH₃COONa, оно равняется 4, а потом, в сторону увеличения концентрации ацетата (больше 50%), отношение снова возрастает. Границы жидкофазности при этом для образцов системы увеличились на 94°. Как оптимальный с температурой полного перехода в жидкое состояние – 230°С и относительно высокой ионной проводимостью, которая изменяется в интервале 230-450°С от 0,150 до 0,675 См/см, предложен электролит эквимольного состава 1CH₃COONa:1NaSCN.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИН-N,N'-ДИОКСИДОВ

Насыбуллина Д.В., Сыроешкин М.А., Михальченко Л.В., Гультай В.П.
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия
mlv@ioc.ac.ru

Ароматические гетероциклические N,N'-диоксиды могут выступать в качестве предлекарств, которые восстанавливаются при гипоксии с образованием активной формы в отношении канцерогенных клеток [1]. Определение способности органических соединений проявлять биологическую активность, как и количественное сравнение присущей им активности крайне затруднительно без установления механизма их превращений, связанных в частности с реакциями переноса электронов и протонов. Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и хроноамперометрии нами исследовано электрохимическое поведение бензофуроксана (**1**) и продуктов его реакции с нуклеофилами (бейрутской реакции) - производных N,N'-диоксидов хиноксазолинов: 3-аминохиноксалин-2-карбонитрил-1,4-диоксида (**2**) и 2-гидроксифеназина-5,10-диоксида (**3**) на электроде из стеклоуглерода в ДМФА, содержащем 0,1М Bu₄NClO₄ в качестве фонового электролита.



Электровосстановление (ЭВ) **1** протекает в две последовательные необратимые стадии, первая из которых отвечает переносу двух электронов на молекулу **1** и согласно [2] приводит к образованию соответствующего диоксима. В свою очередь механизм ЭВ **2** и **3** в аналогичных условиях существенно отличается от ЭВ **1**. Величины тока пиков первой стадии их ЭВ заметно ниже уровня одноэлектронного переноса, а формы ЦВА-кривых указывают на необратимость этих стадий. Совокупность полученных данных приводит к выводу, что генерируемые на электроде анион-радикалы протонируются исходным соединением с образованием анионов, пики окисления и восстановления которых регистрируются на ЦВА кривых. Показано так же, что соединения **2** и **3** реагируют с генерируемыми на электроде анион-радикалами кислорода и стабильными радикалами (в частности, с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом), вступая в реакции гомогенного переноса электрона и/или протона. Эти факты дают основание предполагать, что соединения подобного строения обладают антиоксидантной способностью по отношению к активным формам кислорода.

1. Amin K.M., Ismail M.M.F., Noaman E., Soliman D.H., Ammar Y.A. // Bioorg. Med. Chem. 2006. V. 14. P. 6917.
2. Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Годовикова Т.И. // Химия фураноксанов. Реакции и применение. Наука. Москва. 1996. С. 84.

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ РЕНИЯ

Нечаев А.В.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
e-mail: a.v.nechaev@urfu.ru

Гальванические покрытия находят все большее применение для повышения износостойкости изделий, работающих на истирание при высоких температурах. В качестве таких покрытий перспективны сплавы рения с металлами группы железа.

В работе изучены условия электроосаждения сплавов рений-никель и рений-кобальт из сульфатно-аммиачного и лимоннокислого электролитов на подложку из меди. Оценено влияние состава электролита и условий электролиза на выход по току, толщину, микротвердость получаемых осадков и их износостойкость при высоких температурах.

Задача нахождения оптимальных условий осаждения сплавов рений-никель и рений-кобальт с максимальной износостойкостью и микротвердостью решалась с помощью метода математического планирования эксперимента. Проверка уравнений регрессии по критерию Фишера для сплава рений-никель показала, что оно не адекватно. Поэтому оптимум определили в центре плана, где, как показали последующие опыты, получают наиболее качественные покрытия, хорошо сцепленные с медной подложкой. Для уравнения регрессии, связывающего износостойкость сплава рений-кобальт с технологическими характеристиками процесса осаждения, расчетный критерий Фишера меньше критического. Математическая модель адекватна. На основании экспериментов, проведенных по методу крутого восхождения, были выбраны оптимальные условия электролиза, обеспечивающие наибольшую износостойкость покрытия рений-кобальт.

Для оптимальных условий электролиза изучено влияние времени осаждения (соответственно толщины покрытия) на распределение микротвердости по толщине осадка и износостойкость покрытия абразивному износу. Измерение микротвердости по толщине осадка показало, что наибольшей микротвердостью обладают слои осадка, непосредственно прилегающие к подложке (около 900 кг/мм^2). По мере удаления от подложки микротвердость осадка понижается до $600\text{-}700 \text{ кг/мм}^2$. Износостойкость покрытия абразивному износу с увеличением толщины покрытия проходит через максимум. Наибольшая износостойкость покрытия наблюдается при толщине осадка около 20 мкм , полученного после двух часов электролиза. Отжиг образцов с защитным покрытием в атмосфере аргона при температуре $700\text{-}800^\circ\text{C}$ наряду с увеличением микротвердости повышает и износостойкость покрытия абразивному износу.

Дополнительно защитные покрытия были испытаны на абразивный износ при высоких температурах. Исследования проводились на специальном стенде, позволяющем изучать степень абразивного износа образца с нанесенным защитным покрытием при температуре $900\text{-}1000^\circ\text{C}$. Защитные покрытия наносились на водоохлаждаемые медные образцы, которые устанавливались в специальном контейнере и прижимались с определенным усилием к нагретой до высокой температуры стальной плите. Истирание осуществлялось за счет возвратно-поступательного движения контейнера с образцом относительно неподвижной плиты. Для сравнения испытывались также медные образцы без покрытия и образцы, подвергнутые алитированию в солевом расплаве. При усилии прижатия образцов, равном 30 кг , температуре плиты 1000°C за пять часов испытаний износ покрытия оставил: медь алитированная – $0,117 \text{ мм}$, сплав рений-никель – $0,075 \text{ мм}$, сплав рений-кобальт – $0,078 \text{ мм}$.

СНИЖЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ И ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МЕДИ

Нечаев А.В., Иванов М.Г.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: 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 на основе олеата калия, содержащим в своем составе менее токсичный толилтриазол и одну из добавок из класса карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

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 °С. 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 280–320 А/м². 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 олеата калия, содержащих толилтриазол и КМЦ, 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 концентрации толилтриазола, так и КМЦ. Причем максимум анодной плотности тока на поляризационных кривых уменьшается с повышением концентрации толилтриазола и достигает минимального значения для 1,5 % раствора толилтриазола 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 растворе ингибирующей композиции на основе олеата калия, толилтриазола и добавки класса КМЦ, коррозионные поражения появляются на 5 сутки в зависимости от концентрации толилтриазола в растворе.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ-ИТТРИЯ ДЛЯ СРЕДНЕ- И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ НАТРИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Нечаев Г.В.¹, Плаксин С.В.¹, Гумерова А.И.²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

N_gregory@mail.ru

В последнее время значительное внимание разработчиков ХИТ уделяется созданию натриевых источников тока нового поколения, работающих при умеренных температурах – натрий-ионным, натрий-воздушным и низкотемпературным натрий-серным аккумуляторам [1]. Такие аккумуляторы, благодаря дешевизне и доступности электродных материалов, особенно привлекательны для применения в устройствах высокой мощности, таких как электротранспорт и энергетика, включая и альтернативную. Одной из важнейших проблем при дальнейшем совершенствовании натриевых ХИТ является проблема электролита для сепараторов. Применяемый в настоящее время β -глинозем для получения газоплотных изделий из керамики требует весьма продолжительного (12-18 ч) спекания при температурах 1600-1700 °С, что может приводить к отклонению от заданной стехиометрии и ухудшению транспортных свойств. Кроме того, такой высокотемпературный процесс крайне энергоемок, что увеличивает стоимость конечного изделия.

Нами получены композиционные твердые электролиты с транспортными характеристиками, сопоставимыми с проводимостью β -глинозема, путем введения в твердый электролит $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ натриевого иттриево-силикатного стекла в качестве наполнителя. Синтез осуществлялся путем смешения порошков исходных компонентов в различных соотношениях в шаровой мельнице с последующим прессованием таблеток и термообработкой при 1050 °С в течение 2 часов. По данным РФА, образцы, содержащие 10-70 масс. % стекла, содержат только одну кристаллическую фазу – $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$. При больших содержаниях стекла в образцах появляется вторая кристаллическая фаза – $\text{Na}_9\text{YSi}_6\text{O}_{18}$ в количествах до 40%. Измерения электропроводности импедансным методом показали, что лучшие транспортные свойства имеет состав, содержащий 35% стеклообразного наполнителя и 65% $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$: $1,5 \cdot 10^{-3}$ См/см при 25 °С. Кроме того, весьма высокую электропроводность ($9 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С) показал состав, содержащий 13% кристаллического электролита и 87% стекла и являющийся по данным РФА двухфазным. Поскольку электропроводность фазы $\text{Na}_9\text{YSi}_6\text{O}_{18}$ значительно ниже, чем $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$, то возможным объяснением такого поведения двухфазных образцов может быть композиционный эффект в системе $\text{Na}_9\text{YSi}_6\text{O}_{18}$ - $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$, в которой роль фазы-изолятора играет $\text{Na}_9\text{YSi}_6\text{O}_{18}$, а ионный перенос происходит по фазе $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$.

1. P. Adelhelm, P. Hartmann, C.L. Bender // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. V. 6. P. 1016.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФУЛЛЕРЕНОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Носков А.В., Алексеева О.В.

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

Установление корреляций между составом композиционного соединения и его физико-химическими характеристиками является важнейшей задачей химии материалов. В этой связи особую актуальность приобретают исследования, связанные с полимерными системами и их допированием наночастицами с целью получения многофункциональных материалов нового поколения для электроники, оптики, космической отрасли, а также для решения биомедицинских и экологических проблем. Введение в полимерные матрицы углеродных наночастиц (фуллеренов) позволяет целенаправленно регулировать их структуру, физико-химические характеристики и придавать композиционному материалу новые свойства. Особенно актуальны исследования электрических свойств композитов – их знание существенно расширяет возможности для синтеза как высокопроводящих, так и изолирующих соединений.

В настоящей работе была проведена модификация полиметилметакрилата (ПММА) фуллеренами и изучено влияния концентрации C_{60} на диэлектрические параметры полученных композитов.

Объектами исследования служили пленки полиметилметакрилата, а также пленочные композиты ПММА/ C_{60} , полученные методом полива раствора толуола, содержащего ПММА и C_{60} в заданных концентрациях, на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя. Полученные пленочные образцы имели толщину $0.74 \div 0.83$ мм, были прозрачны, с достаточной механической прочностью. Немодифицированные ПММА пленки были бесцветные. Композиционные пленки имели светло-фиолетовую окраску.

Диэлектрические спектры немодифицированного полимера и пленочных композитов ПММА/ C_{60} (до 4 мас. % C_{60}) были исследованы при помощи анализатора частотного отклика Solartron-1255. Для оценки диэлектрических свойств пленок были проведены измерения действительной и мнимой составляющих электрохимического импеданса (Z' , Z'') в широком интервале частот переменного тока ($f=0.1 \div 10^7$ Гц).

Проведенные исследования показали, что для всех исследованных образцов при увеличении частоты до 1000 Гц величины Z' и Z'' монотонно снижаются и не зависят от f при более высоких частотах. Влияние наполнителя проявляется при $f < 1000$ Гц: введение C_{60} в полимерную матрицу увеличивает действительную и снижает мнимую составляющие импеданса.

Расчет с использованием формулы для емкости плоского конденсатора позволил определить диэлектрическую проницаемость исследованных материалов. Установлено, что введение фуллеренов в полиметилметакрилат приводит к увеличению ϵ' с 2.5 (для немодифицированного полимера) до 5.5 (для композита, содержащего 4 % C_{60}).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-43-03034-р-центр-а).

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЗОЛОТА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Нурманова Р.А., Рахметхан К., Наурызбаев М.К., Демеев Б.Б

Центр физико-химических методов исследований и анализа Казахского национального университета им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан
nuroza@mail.ru

Для гидрометаллургического способа переработки очень важно определение эффективных условий выщелачивания металлов, в том числе анодного растворения. В том числе влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ), фонового электролита, характеристик рабочего и вспомогательного электродов на анодное растворение золота.

Гальваностатическое растворение золота изучено 0,1 М растворах хлорида натрия и аммония, в диапазоне плотностей анодного тока 10-20 мА/см², при добавлении таких ПАВ, как ДЦУ, ПЖК и КМЦ. ДЦУ – извесный закрепитель красок, катионактивное вещество, Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) слабая кислота, анионактивное в щелочной среде, ПЖК – вещество, содержащее определенный набор водорастворимых аминокислот. Использована двухэлектродная схема, рабочий электрод из 99,99% золота, вспомогательный электрод стеклографитовый. Продолжительность электролиза составляла 30 мин. Количество растворившегося золота определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Выявлено; что ДЦУ увеличивает скорость растворения Au в растворах хлорида натрия, тогда как КМЦ не влияет, а ПЖК тормозит. В растворе хлорида аммония КМЦ и ПЖК ускоряют растворение, а ДЦУ не существенно не влияет. Очевидно это можно объяснить вхождением упомянутых ПАВ в качестве лигандов в комплексы золота. ДЦУ легче войти во внутреннюю сферу тетрахлораурат-иона в растворе хлорида натрия, а КМЦ и аминокислоты в составе ПЖК в аммонийные комплексы в растворе хлорида аммония.

При цикловольтамперометрических измерениях выполнены по трехэлектродной схеме в ячейке с разделенным катодным и анодным пространством при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Рабочий электрод-золотая пластина, сравнения – платиновая сетка и сравнения- хлорсеребряный электрод. Цикловольтамперометрические измерения золотого электрода выполнены в диапазоне концентраций 0,02-0,5М фонового хлорида натрия, в присутствии ДЦУ. Широкий пик анодного растворения золота наблюдается в области 0,9-1,5 В отн. х.с.э. При низких концентрациях фонового электролита ускоряющее действие ДЦУ на анодное растворение золота очень значимое, однако при более высоких концентрациях хлорида натрия содержание ДЦУ более 0,5 г/л наблюдается торможение электроокисления золота.

Таким образом, показано, что ПАВ оказывают существенное влияние на анодное растворение золота и представляет большой интерес.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАМИКРОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДА НИКЕЛЯ ПРИ НАЛОЖЕНИИ АСИММЕТРИЧНОГО ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

Образцова Е.Ю., Бакунин Е.С., Килимник А.Б.

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,
Тамбов, Россия, nikif83@mail.ru

В последнее время широко исследуется способ получения ультрамикродисперсных порошков оксидов металлов при наложении на соответствующие электроды переменного тока.

Как известно из литературы [1], применение асимметричного переменного тока позволяет значительно интенсифицировать процесс анодного растворения металлов с целью получения ультрамикродисперсных порошков.

Нами было изучено влияние соотношений величин плотностей токов в положительные и отрицательные полупериоды на разрушение никеля в щелочном растворе при наложении переменного тока. Проведённые опыты показали, что никелевые электроды, для которых значение плотности тока в отрицательные полупериоды тока меньше, чем в положительные, начинают разрушаться более интенсивно.

В таблице 3.3 приведены экспериментальные данные о зависимости скорости расхода никеля от величины соотношения i_k и i_a в 17 М растворе гидроксида натрия. Как видно из приведенных данных, зависимость скорости расхода никеля от катодной плотности тока (i_k) при постоянном значении анодной плотности тока ($i_a = 2,5 \text{ А/см}^2$) проходит через максимум ($i_k = 1 \text{ А/см}^2$).

1. Значения скорости разрушения никеля при различных соотношениях плотностей токов в катодной и анодной полупериоды

Плотность тока, А/см ²		K,
i_a	i_k	
2,5	2,5	25
2,5	1,5	42
2,5	1,0	64
2,5	0,5	35

2. Элементный состав порошков оксида никеля, полученный в различных режимах

I, А/см ²	$i_a=i_k=2,5$	$i_a=0,25$ $i_k=2,5$
Ni	39,93	48,08
O	58,30	49,82
Примеси	1,77	2,08
O/Ni	1,46	1,01

Соотношение плотности тока i_k и i_a влияет не только на скорость расхода никеля в растворе гидроксида натрия, на состав образующихся порошков. Так при $i_a > 0,25 \text{ А/см}^2$ во всех случаях получаются порошки чёрного цвета, а при $i_a < 0,25 \text{ А/см}^2$ цвет порошков приобретает зеленоватый оттенок, что соответствует формированию оксидов никеля меньшей степени окисления (табл. 2).

Таким образом, задав соответствующее соотношение плотностей тока в катодные и анодные полупериоды, можно получить ультрамикродисперсный порошок оксида никеля с определённым химическим составом.

1. Шульгин, Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука. – 1974. 74 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛЬТАКСА НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ

Образцова Е.Ю., Бакунин Е.С., Килимник А.Б.

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов, Россия
nikif83@mail.ru

В промышленности ускоритель вулканизации резиновых смесей альтакс (2,2'-дибензтиазолилдисульфид) получают окислением каптакса (2-меркаптобензтиазола) нитритом натрия в кислой среде. Однако в литературных источниках описаны процессы его синтеза с использованием кислорода, галогенов, пероксидов и других химических окислителей.

Тем не менее, все известные химические способы имеют существенные недостатки: выделение оксидов азота; применение органических растворителей, солей тяжелых металлов, токсичных катализаторов; сложность контроля процесса; образование загрязненных побочными органическими веществами солей; высокая цена пероксидов, получаемых, как правило, электролизом и разлагающихся при длительном хранении.

Решение многих указанных проблем может быть достигнуто за счет использования в качестве окислителя переменного электрического тока. Положительными отличиями электрохимического синтеза являются: отсутствие необходимости в использовании химических окислителей, органических растворителей, катализаторов; высокая селективность процесса; возможность управления синтезом дополнительными факторами – величиной электродного потенциала, асимметрией, частотой и скважностью переменного и импульсного тока.

Нами был проведен препаративный синтез и изучено влияние частоты переменного тока на выход альтакса по току и удельный расход электроэнергии в интервале частот 20...575 Гц. Синтез проводился на платиновых электродах при объемной скорости прокачки электролита 1 дм³/ч и плотности тока 1 А/см².

Полученные зависимости выхода альтакса по току и удельного расхода электроэнергии от частоты тока имеют экстремальный характер. Установлено, что максимальный выход по току целевого продукта достигается при частоте 110 Гц. Удельный расход электроэнергии на 7 % ниже, чем в известном способе получения альтакса с добавкой в реакционный раствор 2-метил-2-гексанола, и составляет 1,3 кВт·ч/кг.

Также исследовалось влияние асимметрии переменного тока на выход альтакса по току и электроэнергии при частоте 50 Гц. Применение асимметричного переменного тока частотой 50 Гц позволяет увеличить выход альтакса по току до 99 % при расходе электроэнергии 1,3 кВт·ч/кг.

После выявления эффективных режимов проведения электрохимического синтеза были решены некоторые технологические задачи: разработана технологическая схема получения альтакса на переменном токе, осуществлен подбор оборудования вспомогательных и основных стадий, исследованы вопросы электродиализной, баромембранной и электробаромембранной очистки сточных вод.

Внешний вид целевого продукта и его чистота не зависят от частоты переменного тока во всем исследованном диапазоне частот. Полученный нами порошок альтакса имеет белый цвет. Температура плавления целевого продукта не менее 445 К (высший сорт по ГОСТ 7087-75).

МОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ МОНОСЛОЕВ ДОДЕКАНТИОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА БЕЗОКСИДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ Co и Ni ЭЛЕКТРОДОВ

Овчинникова С.Н., Александрова Т.П.

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

В последние десятилетия большое внимание уделяется модификации поверхности металлов путем формирования наноразмерных высокоупорядоченных органических монослойных пленок за счет самосборки (SAM - self-assembled monolayers), в том числе и алкантиолов (R-SH). В отличие от Au, формирование SAM тиолов на поверхности неблагородных металлов, например обладающих магнитными свойствами Co и Ni, затруднено из-за образования оксидов. Поэтому для получения SAM на безоксидной поверхности Co и Ni мы разработали комбинированный метод, включающий обновление поверхности путем среза тонкого слоя (2-3 мкм) металла, электрохимическое восстановление оксидов, адсорбцию тиола при контроле потенциала и последующие вольтамперометрические измерения свойств монослоя. Все стадии проводятся в одном тиол-содержащем водном или водно-этанольном растворах 0,1 М NaClO₄. Методами вольтамперометрии и потенциостатической хроноамперометрии изучено электрохимическое поведение SAM додекантиола (ДДТ) на поверхности механически обновляемых Au, Co и Ni электродов в водном, водно-этанольном (1:1) и 96% этанольном растворах $1 \cdot 10^{-4}$ М ДДТ.

Показано, что адсорбционное поведение ДДТ и кинетика формирования SAM сильно зависят от природы металла и растворителя. В отличие от Au, на Co и Ni в водных растворах невозможна фиксация диагностических пиков катодной десорбции ДДТ из-за их маскировки током выделения водорода. Существенно различается также длительность процесса самоорганизации адсорбированных на этих металлах слоев ДДТ: 15 мин – на Au, 30 мин – на Co и более 180 мин – на Ni (Рис.). Для всех изученных металлов наблюдается резкое ускорение процессов адсорбции и самоорганизации слоев ДДТ в смешанном (1:1) водно-этанольном и 96% спиртовом растворах. Так, период самоорганизации в водно-этанольном (1:1) растворе на Au сокращается до 25 с, на Co – до 30 с, на Ni – до 20 минут. Значительное усиление влияния этанола объясняется тем, что этот эффект связан не только с ростом растворимости молекул ДДТ, но и с прямой адсорбцией молекул этанола на поверхности электродов и их активным участием в формировании SAM. Адсорбция этанола на Co подтверждается сильным ингибированием (в смеси 1:1) и практически полным подавлением (в 96% этаноле) процесса анодного растворения Co.

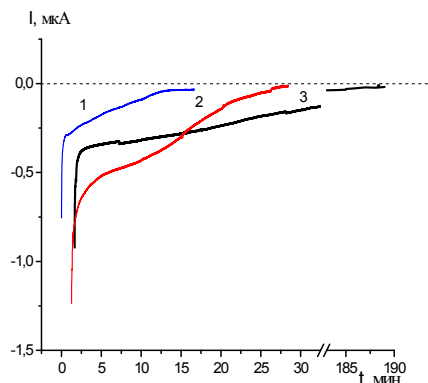


Рис. 1. I-t кривые, полученные при адсорбции ДДТ на Au (1) при $E_{\text{адс}} = -500$ мВ, Co (2) при $E_{\text{адс}} = -700$ мВ, Ni (3) при $E_{\text{адс}} = -600$ мВ в водном растворе 0,1 М Na₂SO₄ (pH=3)+ $1 \cdot 10^{-4}$ М ДДТ.

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА СИЛИЦИДЕ МАРГАНЦА В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Пантелеева В.В., Окунева Т.Г., Дылдин Н.А., Полковников И.С., Шеин А.Б.

Пермский государственный национальный исследовательский университет,

Пермь, Россия

vikpant@mail.ru; ashein@psu.ru

Марганец – один из основных металлов, используемых для раскисления, десульфурации и легирования сталей: на эти цели расходуется более 90% производимого Mn (преимущественно в виде ферро- и силикомарганца). Сплавы марганца с кремнием благодаря важным техническим свойствам (жаро-, износо- и коррозионной стойкости, повышенной тепло- и электропроводности) находят широкое применение в металлургии, химии, машиностроении, используются в производстве рельсовой и конструкционной стали, являются полупродуктом при производстве ферромарганца. Ценные физико-химические свойства сплавов Mn-Si, их широкое использование в практике противокоррозионной защиты, особые электрохимические характеристики обуславливают интерес к этим сплавам.

Предметом настоящего исследования является изучение кинетики и механизма электрохимического формирования анодных оксидных пленок на силициде марганца (Mn_5Si_3) в кислых средах и определение их основных характеристик.

Анодное поведение Mn_5Si_3 -электрода в растворах 0,5 М H_2SO_4 ; 0,05 М H_2SO_4 + 0,45 М Na_2SO_4 ; 1,0 М HCl и 0,1 М HCl + 0,9 М NaCl во всем исследованном диапазоне потенциалов (от E коррозии до E перепассивации включительно) определяется преимущественно неметаллическим компонентом сплава – кремнием, который, окисляясь до диоксида кремния, проявляет пассивирующие свойства. Присутствие на поверхности силицида барьерной малорастворимой в кислых средах пленки SiO_2 обуславливает его высокое химическое сопротивление. Роль марганца в анодном окислении Mn_5Si_3 сводится к потреблению части количества электричества на процесс селективной ионизации марганца из поверхностного слоя силицида при невысоких анодных поляризациях ($\Delta E < 0,5$ В) и легированию диоксида кремния оксидами MnO, Mn_2O_3 и MnO_2 при более высоких значениях E .

В сернокислом электролите Mn_5Si_3 характеризуется более низкими значениями плотности тока растворения по сравнению с солянокислым электролитом. Уменьшение кислотности среды вызывает снижение скорости растворения силицида. Последнее обусловлено меньшей скоростью химического травления SiO_2 при этих значениях pH.

Формирование оксидной пленки на Mn_5Si_3 -электроде в диапазоне потенциалов от E коррозии до E , соответствующих примерно середине области пассивации, осуществляется по линейному закону. Константы анодирования K для Mn_5Si_3 в растворах 0,5 М H_2SO_4 и 0,05 М H_2SO_4 + 0,45 М Na_2SO_4 составляют соответственно: по импедансным данным -0,76 и 0,78 нм/В, по кулонометрическим данным – 0,58 и 0,64 нм/В; в растворах 1,0 М HCl и 0,1 М HCl + 0,9 М NaCl величины K равны: по импедансным данным -0,62 и 0,60 нм/В, по кулонометрическим данным – 0,91 и 0,82 нм/В. Толщина оксидной пленки на силициде при этих значениях E варьирует в диапазоне (0,6 – 1,8) нм. Удельное сопротивление материала пленки составляет $\sim 10^{12}$ Ом·см. Содержание в пленке на Mn_5Si_3 наряду с диоксидом кремния оксидов марганца (образование легированного SiO_2) снижает ее удельное сопротивление.

Перепассивация Mn_5Si_3 -электрода обусловлена окислением металлического компонента сплава, сопровождаемого частичным разрушением оксидной пленки, возрастанием дефектности, ослаблением ее изоляционных свойств.

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ

Пантелеева В.В., Уланов А.Р., Циреньщикова К.А., Шеин А.Б.

Пермский государственный национальный исследовательский университет,

Пермь, Россия

vikpant@mail.ru; ashein@psu.ru

Силициды переходных металлов представляют важный и обширный класс металлоподобных соединений, которые широко используются в металлургии, химии, машиностроении, полупроводниковой технике. Повсеместное использование данных материалов обусловлено их важными техническими свойствами – жаро- и износостойкостью, твердостью, тугоплавкостью; эти соединения отличаются повышенной тепло- и электропроводностью, устойчивостью к резким многократным теплосменам. Кроме того, силициды переходных металлов обладают высоким химическим сопротивлением в широком диапазоне коррозионно-активных сред. Последнее делает их незаменимыми в областях, где от материалов помимо полифункциональности требуется высокая коррозионная и анодная стойкость.

Целью настоящей работы является установление кинетических закономерностей анодного поведения FeSi- и FeSi₂-электродов в сернокислом электролите, выяснение механизмов растворения и пассивации силицидов, определение роли железа и кремния в кинетике анодных процессов.

Анодные потенциостатические кривые FeSi- и FeSi₂-электродов в растворах 0,5 М H₂SO₄ и 0,05 М H₂SO₄ + 0,45 М Na₂SO₄ имеют невыраженные участки активного растворения и активно-пассивного перехода, за которыми следуют области пассивного и транспассивного состояний. В исследованном диапазоне потенциалов (за исключением области перепассивации) силициды железа характеризуются сравнительно невысокими значениями плотности тока растворения (10^{-7} – 10^{-6} А/см²). Уменьшение кислотности среды вызывает снижение скорости растворения FeSi и FeSi₂.

Спектры импеданса FeSi- и FeSi₂-электродов при всех изученных потенциалах в исследованных растворах представляют собой однотипные кривые, состоящие из двух перекрывающихся емкостных полуокружностей, которым на графике φ -lgf соответствуют слабо разделенные максимумы. Для описания поведения FeSi и FeSi₂ использована эквивалентная схема, отражающая присутствие на поверхности электродов оксидной пленки. Основу пленки составляет SiO₂ (с небольшим содержанием оксидов железа). Оксиды железа в пленке повышают ее проводимость. Импеданс и однородность пленки закономерно возрастают с повышением E , достигая в области пассивации максимальных значений, что объясняет высокую анодную стойкость FeSi и FeSi₂ при этих потенциалах ($|Z| \sim 10^5$ – 10^6 Ом·см²). Формирование пленки на силицидах осуществляется по линейному закону. Толщина оксидной пленки на дисилициде железа больше, чем на моносилициде.

Перепассивация FeSi- и FeSi₂-электродов сопровождается частичным разрушением пленки, возрастанием дефектности, ослаблением ее изоляционных свойств, но не приводит к полному удалению пленки с поверхности силицидов.

РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И ВОПРОСЫ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ

Помогаев В.М.

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия, romogaev@mail.ru

Нанесение гальванических покрытий является одним из ресурсоемких производств, требующих большого расхода металла и реактивов, а также загрязняющих окружающую среду тяжелыми металлами. Безвозвратные потери металлов, связанные как с перерасходом металла на обеспечение минимально необходимой толщины покрытия, так и со стоками гальванического производства составляют значительные величины и ежегодно достигают нескольких десятков тонн.

Существуют различные методы оценки количества ресурсов, потребляемых гальваническим производством, однако все они свидетельствуют о малоэффективном использовании природных ресурсов и необходимости разработки и внедрения ресурсосберегающих технологий [1, 2].

Целью настоящей работы является оценка перерасхода металла при нанесении гальванических покрытий и получение соотношения, связывающего его с рассеивающей способностью электролитов.

Рассеивающую способность измеряли и рассчитывали в соответствии с ГОСТ 9.309-86. Перерасход металла определяли по формуле $PR = (m_{изл} - m_{мин}) / m_{мин} \cdot 100\%$, где $m_{изл}$ – масса излишне нанесенного металла, $m_{мин}$ – минимальная масса металла, для обеспечения необходимой толщины покрытия. В качестве модели была выбрана стандартная щелевая ячейка Молера.

В результате были получены уравнения, связывающие перерасход металла с критерием электрохимического подобия (критерием Вагнера) и с рассеивающей способностью электролита.

$$PR = \frac{(1 - k_1) \cdot (1 - PC / 100)}{k_1 + (k_2 - k_1) \cdot PC / 100} \cdot 100\%$$

где k_1 – минимальное значение вторичного распределение при $PC = 0\%$, т.е. минимальное значение первичного распределения тока, k_2 – коэффициент, определяемый геометрией системы, зависит от сложности профиля, размеров системы (для стандартной ячейки $k_1 = a_{мин} = 0,24$, $k_2 = 0,76$).

Таким образом, получено уравнение, связывающее перерасход металла с рассеивающей способностью и позволяющее количественно оценить экономию металла при повышении рассеивающей способности электролита.

Литература

1. Винокуров Е. Г., Бурухина Т. Ф. // Тез. докл. III Международн. конф. РХО им. Д. И. Менделеева «Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии в химич. и нефтехимич. промышленности». М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2011. С.23.
2. Помогаев В.М., Винокуров Е. Г. // Тез. докл. V Международная конф. РХО имени Д. И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности», М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2013, с.135.

ОСОБЕННОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАВНОМЕРНОСТИ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ НАНЕСЕНИИ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Помогаев В.М., Петроченкова И.В., Коршунова Е.А.

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И.
Менделеева, Новомосковск, Россия, pomogaev@mail.ru

Хромирование, являясь одним из наиболее ресурсоемких среди гальванических процессов, требует большого расхода реактивов, а также способствует загрязнению окружающей среды. Безвозвратные потери металла и реактивов связанные как с перерасходом металла на обеспечение минимально необходимой толщины покрытия, так и выносом реактивов со стоками и вентиляцией при хромировании достигают значительных величин. Особая актуальность этой проблемы связана с такими особенностями процесса хромирования как чрезвычайно низкая рассеивающая способность (рассеивающая способность хромовых электролитов отрицательна и в ряде случаев достигает -30 - -50%) и слабой кроющей способностью хрома.

Целью настоящей работы является разработка метода прогнозирования равномерности распределения хромовых покрытий, оценка перерасхода хрома и получение соотношения, связывающего рассеивающую способность (РС) хромовых электролитов, равномерность распределения хрома и перерасход металла на нанесение покрытия.

Рассеивающую способность измеряли и рассчитывали в соответствии с ГОСТ 9.309-86 в прямоугольной ячейке с помощью 10-секционного разборного блока. Перерасход металла определяли по формуле $PR = (m_{изл} - m_{мин}) / m_{мин} \cdot 100\%$, где $m_{изл}$ – масса излишне нанесенного металла, $m_{мин}$ – минимальная масса металла, для обеспечения необходимой толщины покрытия. Измерение перерасхода проводили на изделиях типа крючок, шток и уголок. Кроме того, моделировали расчет перерасхода в прямоугольной и щелевых ячейках при отрицательных значениях рассеивающей способности.

Ранее [1] была установлена связь равномерности распределения толщины хромового покрытия и стандартной рассеивающей способности электролита по металлу. Однако недостатком стандартного способа определения рассеивающей способности является то, что минимальное значение рассеивающей способности в области отрицательных значений РС зависит от параметров ячейки. Например, для ячейки с соотношением $l/h = 2,35$ минимальное значение рассеивающей способности равно -182%, а для ячейки $l/h = 1,80$ $РС_{мин} = -318\%$. В настоящей работе предложен критерий рассеивающей способности, не зависящий от сложности профиля ячейки, изменяющийся в диапазоне от -100% до +100%. Установлена связь равномерности распределения толщины покрытия и перерасхода металла на нанесение хромового покрытия с предложенным критерием рассеивающей способности,

Литература

1. Помогаев В.М., Петроченкова И.В. // VI Международ. н.-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Иваново. 2014. Тез. докл. С. 157.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ БРОМНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОГО КАТОДНОГО ПРОЦЕССА В ПРОТОЧНЫХ РЕДОКС-БАТАРЕЯХ

Середа О.А.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, ФФХИ, Москва, Россия
E-mail: olga.sr47@gmail.com

Настоящая работа посвящена исследованию устойчивости бромат-аниона в кислых средах. Актуальность поставленной задачи вызвана тем фактом, что кислые растворы броматов являются перспективным окислителем для катодов проточных редокс-батарей [1,2] – электрохимических источников тока, потенциально имеющих более высокие мощностные и эксплуатационные характеристики по сравнению с кислородными ТЭ и Li/Li⁺ аккумуляторами.

Несмотря на то, что кинетика редокс-процессов с участием бромат-аниона изучена достаточно подробно, содержащихся в литературных источниках данных недостаточно для однозначного и обоснованного выбора концентрации и pH водного раствора соли бромноватой кислоты, обеспечивающих наиболее благоприятные условия для протекания целевого процесса



с одной стороны и минимизирующие побочную реакцию разложения



с другой.

В ходе работы исследовалась кинетика реакции (2) спектрофотометрическим методом при варьировании концентраций исходных компонентов и продуктов протекания целевой (1) и побочной реакции (2).

Исследовались серноокислые и фосфорнокислые растворы состава 0.5 – 1.5 М NaBrO₃ / 1 – 3.5 М H₂SO₄ и 0.5 – 1 М NaBrO₃ / 3 – 7 М H₃PO₄. Установлены концентрации, при которых наблюдается заметное разложение бромат-аниона. Также изучено влияние добавления к реакционной смеси бромида натрия с целью осуществления реакции конпропорционирования



протекание которой за короткий промежуток времени давало возможность получать смеси бромата и промежуточных продуктов его восстановления, имитирующих состав среды в проточной редокс-батарее.

Аналогичного эффекта достигали другим путем – посредством частичного электрохимического восстановления бромат-аниона, выполняемого в трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами.

Сочетанием методов кулонометрии и спектроскопии оптического и УФ диапазонов определено соотношение между скоростями электрохимического восстановления BrO_3^- (1) и химического разложения BrO_3^- (2) с образованием молекулярного брома в обоих случаях.

Литература

1. Tolmachev Y.V., Pyatkivskiy A., Ryzhov V.V., Konev D.V., Vorotyntsev M.A. // Journal of Solid State Electrochemistry. 2015. V. 19. P. 2711.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 14-13-01244).

ВКЛАД ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ В ПЕРЕНОС ЖИДКОГО КАТОДА В ПЛАЗМУ РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

Сироткин Н.А., Титов В.А.

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
alexsad8@yandex.ru

Свойства разряда атмосферного давления с жидким катодом зависят от переноса растворителя и растворенных веществ из электролитного катода в газовую фазу. Существуют два основных механизма переноса растворителя в газовую фазу: ионное распыление и термическое испарение. В качестве меры эффективности переноса частиц используется коэффициент переноса (s) – величина, равная числу частиц, переносимых из раствора в газовую фазу в расчете на один падающий ион [1,2]. Целью данной работы является оценка вклада термического испарения в перенос воды из жидкого катода в плазму.

Коэффициенты переноса воды были найдены путем измерения скорости накопления конденсата в ловушке, как это описано в работе [3]. Эксперименты показали, что коэффициенты переноса воды составляют 300 – 500 молекул/ион, практически не зависят от состава раствора-катода и слабо увеличиваются с ростом тока разряда (табл. 1). Высокие значения коэффициентов переноса позволяют предположить, что значительная часть молекул воды переносится в газовую фазу в виде кластеров или микрокапель.

Таблица 1.

Коэффициенты переноса молекул воды в плазму из растворов – катодов.

Ток разряда, мА	$s(\text{H}_2\text{O})$, молекул/ион				
	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂
15	300±30	340±20	340±20	320±10	330±10
20	350±30	340±20	360±20	330±15	330±20
30	340±50	390±30	360±30	350±20	380±30
40	400±50	480±30	470±35	470±20	460±30
50	450±50	500±40	500±40	520±30	510±40

Вклад термического испарения в общий перенос молекул воды оценивался несколькими способами:

- экстраполяцией экспериментальных данных по скорости испарения растворителя к температуре кипения воды;
- экстраполяцией экспериментальных данных по скорости переноса жидкого катода в зависимости от разрядного тока к нулевого току;
- на основании экспериментов с изменением полярности жидкого электрода.

Эксперименты показали, что вклад термического испарения составляет 5 – 20% при различных условиях горения разряда. Следовательно, распыление электролита под действием ионной бомбардировки является основной причиной переноса молекул растворителя в плазму разряда атмосферного давления с жидким катодом.

1. Khlyustova A.V., Sirotkin N.A., Maximov A. I. // High Energy Chem. 2010. V. 44. P. 75-77.
2. Kutepov A. M., Zakharov A.G., Maksimov A.I., Ttitov V.A. // High Energy Chem. 2003. V. 37. P. 362-366.
3. Khlyustova A.V., Sirotkin N.A., Maximov A. I. // Surface Engineering and Applied. 2011. V.47. P. 158-161.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-33-60061 мол_а_дк.

**Смолянинов И.В.^{1,2}, Барышникова С.В.³, Поддельский А.И.²,
Арсеньев М.В.³, Берберова Н.Т.¹**

³Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева, Н. Новгород, Россия
ivsmolyaninov@gmail.com

Chemical structures of compounds 1, 2, 3, and 4 are shown below:

1: 2,4,6-tert-butylphenylhydrazinecarbazone

2: 1,3-dioxolane derivative of 1 with a trimethylsilyl group (SbPh₃)

3: 1,3-dioxolane derivative of 1 with a (trimethylsilyl)phosphoryl group (SbPh₃Br)

4: 1,3-dioxolane derivative of 1 with a (diphenylchlorostannyl) group (SnPh₂Cl)

$$\begin{array}{c}
 (\text{Fc-L-Cat})\text{SbPh}_3 \xrightleftharpoons[+e]{-e} [(\text{Fc-L-SQ})\text{SbPh}_3]^+ \longleftrightarrow (\text{Fc}^+-\text{L-Cat})\text{SbPh}_3 \\
 \mathbf{2} \qquad \qquad \qquad \mathbf{2^+} \\
 \qquad \qquad \qquad +e \updownarrow -e \\
 [\text{Fc}^+-\text{L-Q})\text{SbPh}_3]^{2+} \xrightleftharpoons[+e]{-e} [(\text{Fc}^+-\text{L-SQ})\text{SbPh}_3]^+ \\
 \mathbf{3^{3+}} \qquad \qquad \qquad \mathbf{2^{2+}}
 \end{array}$$

142

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ *o*-, *p*-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОВ

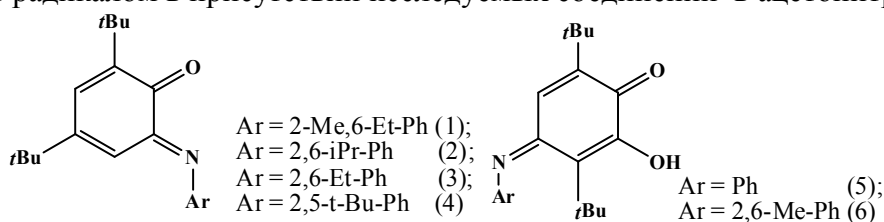
Смолянинова С.А.^{1,2}, Кузьмин В.В.¹, Смолянинов И.В.^{1,2}, Поддельский А.И.³,
Пискунов А.В.³, Берберова Н.Т.¹

¹Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

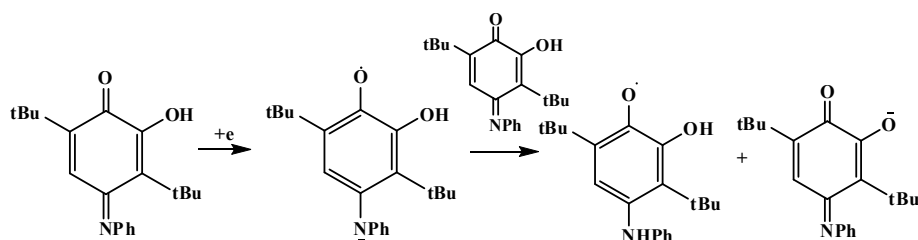
²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

³Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева, Н. Новгород, Россия
thiophen@mail.ru

В работе продолжено изучение редокс-свойств пространственно-затрудненных *o*-, *p*-иминобензохинонов 1-6, проведены модельные эксперименты с электрогенерированным супероксид анион-радикалом в присутствии исследуемых соединений в ацетонитриле.



Электрохимическое восстановление *o*-иминохинонов 1-4 наблюдается в узком диапазоне потенциалов (-0,74-(-0,81В)) и на первой стадии протекает квазиобратимо с генерированием в растворе *o*-иминобензосемихиноновых анион-радикалов, далее следует химическая реакция в растворе – протонирование. Данные для соединений 1,3 согласуются с ранее полученными результатами в случае *o*-иминохинонов 2 и 4 [1]. На ЦВА-кривых для 2-гидрокси-*p*-иминобензохинонов 5,6 фиксируются два катодных пика, первый из которых является необратимым, а второй – квазиобратимым. Ввиду достаточно высокой основности генерируемого в результате переноса электрона *p*-иминобензосемихинона в растворе протекает реакция протонирования. Источником протонов выступает гидроксигруппа *p*-хинонимина:



В присутствии электрогенерированного $O_2^{\cdot-}$ для *o*-иминохинонов на ЦВА наблюдаются изменения, указывающие на перенос электрона с образующегося *o*-иминосемихинонового радикала на молекулярный кислород и генерирование $O_2^{\cdot-}$. По отношению к $O_2^{\cdot-}$ *p*-иминохиноны 5 и 6 выступают в роли кислоты, что вызывает увеличение по току пиков моноанионов *p*-иминохинонов и образование гидропероксильного радикала.

1. Смолянинов И.В., Летичевская Н.Н., Кулаков А.В. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 10. С. 1251.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (16-33-00027, 14-03-00578).

СИНТЕЗ И РЕДОКС-СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТРИАРИЛСУРЬМЫ(V) С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ В КАТЕХОЛАТНОМ ЛИГАНДЕ

Смолянинова С.А.¹, Поддельский А.И.², Смолянинов И.В.^{1,3}, Берберова Н.Т.¹

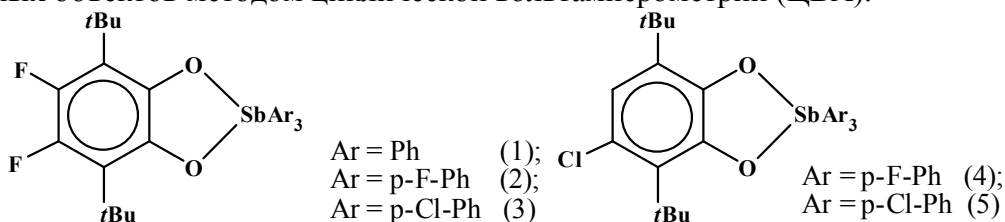
¹Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

²Институт металлоорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева, Н. Новгород, Россия

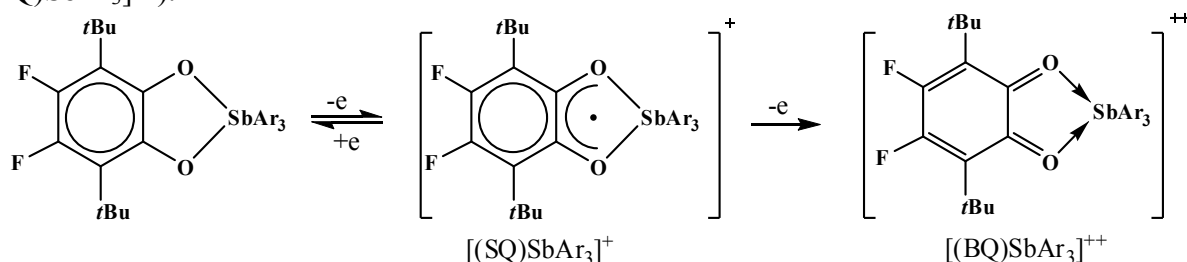
³Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

thiophen@mail.ru

На основе реакции окислительного присоединения триарилсурьмы(III) к галогензамещенным производным 3,6-ди-*tert*-бутил-*o*-бензохинона получены катехолатные комплексы сурьмы 1-5, проведено исследование электрохимических свойств исследуемых объектов методом циклической вольтамперометрии (ЦВА).



Электрохимическое окисление исследуемых комплексов в дихлорметане на СУ-электроде протекает по редокс-активному катехолатному лиганду в две последовательные стадии, приводящие к образованию моно- $[(SQ)SbAr_3]^+$ и дикатионных комплексов $[(BQ)SbAr_3]^{++}$.



Введение атомов фтора в положения 4,5 катехолатного лиганда способствуют увеличению стабильности монокатионов, образующихся при окислении комплексов 1-3, по сравнению с соединениями 4-5. Фиксируемый на вольтамперограммах анодный процесс является необратимым и отвечает образованию нестабильных дикатионных комплексов вида $[(BQ)SbAr_3]^{++}$, распадающихся в растворе с отщеплением соответствующих *o*-хинонов, пики восстановления которых регистрируются на катодной ветви вольтамперограмм.

Замена атомов водорода в 4-ом положении фенильного кольца при атоме сурьмы на галоген приводит к незначительному смещению значения потенциала пика первого редокс-процесса в анодную область. Обнаружено, что на увеличение значения потенциала перехода катехолат/*o*-семихинон больший эффект оказывает присутствие атома хлора 4-ом положении катехолатного лиганда, чем наличие двух атомов фтора в положениях 4,5.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (16-33-00027, 15-03-02967), грантов Президента РФ (МК-5285-2016.3, МД-7347.2015.).

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd-Ni-КОМПОЗИТАХ ПОЛИАНИЛИНА

Соболева Е.А., Иванова Н.М., Висурханова Я.А.

Институт органического синтеза и углехимии РК, Караганда, Казахстан
esoboleva-kz@mail.ru

В данной работе представлены результаты исследований электрокаталитической активности биметаллических Pd-Ni-композитов полианилина (ПАни), которые были синтезированы методом *in situ* окислительной полимеризации анилина (окислитель – пероксидисульфат аммония) в солянокислой среде без и с применением химического восстановления катионов металлов боргидридом натрия. Общее исходное соотношение хлоридов металлов к анилину составляло 1:1, внутреннее соотношение двух хлоридов металлов $\text{PdCl}_2:\text{NiCl}_2$ было задано 1:1, 1:2, 1:3 и 2:1 для композитов без химического восстановления и 1:1, 1:2, 1:3 – с применением стадии химического восстановления. Содержание металлов в синтезированных композитах определялось на основе данных по селективному комплексонометрическому титрованию растворов фильтратов после их синтезов. Эксперименты по электрокаталитическому гидрированию фенилацетилена (ФА) выполнены в диафрагменной электрохимической ячейке, в которой анолитом служил 20%-раствор NaOH, католитом – 2%-ый раствор NaOH с добавлением этилового спирта (2:1); анод – Pt-сетка, катод – Cu-пластина, плотно прилегающая ко дну электролизёра. Процессы гидрирования ФА проводили при силе тока 1,5А и 30°C. Концентрация ФА в католите составляла 0,099 моль/л, масса композита-катализатора – 1 г.

Согласно рентгенофазовым анализам синтезированных композитов, полученных без химического восстановления, в их составе после применения для активации катода в электрогидрировании ФА присутствуют кристаллические фазы металлического палладия Pd^0 , формирующиеся за счет электрохимического восстановления катионов Pd^{2+} . В фазовом составе композитов, синтезированных с проведением химического восстановления, кристаллические фазы Pd^0 появляются уже до гидрирования ФА, которые и служат катализатором в этом процессе. На рентгенограммах отсутствуют пики гидроксида никеля (II), который, очевидно, образуется в мелкодисперсном состоянии и в малых количествах становится рентгеноаморфным.

Выполненными экспериментами установлено, что электрохимическое восстановление ФА на Cu-катоде проходит со скоростью 1,3 мл H_2 /мин и с 24%-ой конверсией ФА. Применение для активации катода монометаллических композитов ПАни+ PdCl_2 и ПАни+ NiCl_2 приводит к повышению скорости гидрирования ФА до 3,0 и 2,6 мл H_2 /мин и степени его превращения до 40%. Электрогидрирование ФА на биметаллических Pd-Ni-композитах ПАни, синтезированных без химического восстановления, осуществляется ещё более интенсивно и полно, чем на монометаллических ПАни-композитах. При этом с более высокими скоростями ФА гидрируется с применением композитов ПАни+ $\text{PdCl}_2(1)+\text{NiCl}_2(1)$ и ПАни+ $\text{PdCl}_2(2)+\text{NiCl}_2(1)$, в которых палладия содержится существенно больше, чем никеля: скорость повышается до 4,6-4,7 мл H_2 /мин, конверсия ФА – до 68,8%. Применение композитов ПАни+ $\text{PdCl}_2+\text{NiCl}_2$, полученных с химическим восстановлением NaBH_4 , способствует повышению скорости гидрирования ФА до 4,9 мл H_2 /мин и степени превращения до 76,8%. Основным продуктом гидрирования является этилбензол. Можно заключить, что введение хлоридов палладия и никеля в полианилин (без и с химическим восстановлением) приводит к созданию практически неселективных, но электрокаталитически более активных Pd-Ni-ПАни-катализаторов, чем их монометаллические аналоги.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АНОДИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГУБЧАТОГО ПОРОШКА ТИТАНА

*Степанова К.В.¹, Кокатев А.Н.¹, Яковлева Н.М.¹, Шульга А.М.¹,
Шелухина А.И.², Толстик В.Е.²*

¹Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

²ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск, Беларусь
nelan-oks@bk.ru

Особенностям формирования нанотрубчатых анодных оксидов на поверхности титана посвящено достаточно много работ [1,2]. Обычно, анодирование Ti при различных параметрах процесса приводит к формированию анодно-оксидных пленок (АОП), характеризующихся нанотрубчатой структурой, тогда как для получения пористых оксидных пленок требуется применение специальных и длительных методик анодирования [3]. Однако данные исследования проводились только на компактном титане.

Целью работы являлось исследование влияния анодирования во фторсодержащем водном электролите на морфологию поверхности пористых порошковых материалов (ППМ) из губчатого порошка титана.

Объектами исследования являлись АОП, сформированные анодированием ППМ из губчатого порошка титана в 10% H₂SO₄ + 0.15% HF в вольтстатическом режиме (ВСР) при U=10-20В и гальваностатическом режиме (ГСР) при плотности тока 0.1-0.2 мА/см².

В процессе исследований было установлено, что оптимальным для формирования самоорганизованной нанопористой структуры является применение ГСР при плотности тока j_a= 0.15 мА/см², времени анодирования ~ 60 мин и термостатирования процесса. Методами атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано, что при оптимальных условиях ГСР-анодирования на поверхности микрочастиц губчатого порошка титана формируется оксидная пленка пористого типа, толщиной до 500 нм и диаметром пор <d_п>= (45±15) нм, тогда, как при анодировании компактного титана в растворе 10% H₂SO₄+0.15% HF в течение 6 часов при U_a=20В, формируется аморфно-кристаллический оксид титана толщиной до 400 нм со слабоупорядоченной нанотрубчатой мезоструктурой с диаметром трубок в диапазоне 50 – 130 нм [3].

Результаты работы показывают применимость анодирования во фторсодержащем водном электролите для модификации поверхности ППМ из губчатого титана путем формирования устойчивого нанопористого оксидного покрытия, обладающего хорошей адгезией к подложке и обеспечивающего супергидрофильность поверхности, что перспективно для создания наноструктурированных материалов для последующего применения в качестве каталитически активных и биосовместимых материалов.

1. Lee K., Mazare A., Schmuki P. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 9385.
2. Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Степанова К.В., Яковлев А.Н., Чупахина Е.А., Шульга А.М., Васильев С.Г. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18. № 1. С. 6.
3. Кокатев А.Н. Дисс. канд. техн. наук. Петрозаводск. 2013. 170 с.

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КАРБИДОВ Co_3C И Ni_3C

Сюгаев А.В., Лялина Н.В., Ломаева С.Ф.

Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, syual@mail.ru

Карбиды переходных металлов характеризуются уникальными физико-химическими свойствами, в том числе высокой твердостью, температурой плавления, тепло- и электропроводностью, что делает их перспективными для создания различных функциональных материалов. Они являются активными катализаторами и электрокатализаторами в различных процессах, в том числе в реакциях гидрирования, дегидрирования, катодного выделения водорода, окисления CO , аммиака, процессе Фишера-Тропша и т.п. Карбиды переходных металлов, в том числе карбиды Co_3C и Ni_3C , могут использоваться в топливных элементах. Есть данные об интересных магнитных свойствах этих фаз и материалов на их основе. Карбиды Co_3C и Ni_3C зачастую формируются в качестве побочных продуктов в различных каталитических процессах. Образование углеродных нанотрубок на никелевом катализаторе идет через стадию образования и распада наноразмерных частиц Ni_3C .

Для описания стабильности свойств перечисленных выше материалов необходимы данные по коррозионно-электрохимическим свойствам метастабильных карбидов Co_3C и Ni_3C , которые на сегодняшний день отсутствуют. Эти карбиды имеют положительную теплоту образования и низкую термическую устойчивость, что осложняет получение объемных образцов для электрохимических исследований. В данной работе изучены электрохимические характеристики образцов орторомбического Co_3C и гексагонального Ni_3C , полученных методом механохимического синтеза с последующим компактированием.

Для обоих карбидов характерно высокое перенапряжение анодной реакции в кислых сульфатных растворах. Порядки анодной реакции по анионам (OH^- , SO_4^{2-}) для карбидов оказались низки - не больше 0.3, следовательно, скорость их анодного окисления слабо зависит от состава концентрации и кислотности раствора. Окисление карбидов сопровождается накоплением на поверхности углерода, что несколько снижает скорость окисления карбида кобальта. В случае карбида никеля в кислом растворе устойчивая пассивная пленка не образуется.

В нейтральных и слабощелочных боратных растворах для Co_3C и Co установлено образование оксидных пленок разного состава. Если в случае кобальта образуется $\text{Co}(\text{OH})_2$, то в случае карбида – оксид Co_3O_4 , таким образом проявляется влияние кристаллического строения основы на структуру растущей оксидной пленки. При высоких анодных потенциалах пассивные пленки обоих образцов окисляются до CoOOH . Окисление карбида сопровождается накоплением на поверхности углерода и является необратимым процессом. Поведение Ni_3C и Ni в нейтральных средах отличается незначительно. РФЭС исследования показали, что оксидные пленки на карбидах значительно тоньше, чем на металлах.

Работа выполнена в рамках НИР рег. № АААА-А16-116021010085-9 государственного задания ФАНО России.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ Co–Cr–W, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ

Тележкина А.В., Кузнецов В.В.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва, Россия, Cіanic-acid@yandex.ru

Электрохимические методы получения коррозионностойких сплавов, содержащих металл группы железа, хром и тугоплавкий элемент (W, Mo), такие как Ni–Cr–W, Co–Cr–W, представляют интерес по причине высокой коррозионной стойкости образующихся покрытий. Для осаждения таких покрытий целесообразно применение растворов, содержащих соединения Cr(III). Однако из традиционно используемых электролитов, содержащих формиат- или оксалат-ионы не удалось получить сплавы, содержащие сколь-нибудь значимое количество вольфрама. Это заставило нас обратиться к водно-органическим растворам, содержащим диметилформамид.

Электроосаждение покрытий сплавом Co–Cr–W было проведено в гальваностатических условиях в интервале плотностей тока $0.25\text{--}0.30\text{ А/см}^2$. Согласно данным рентгеновского микроанализа покрытия содержали (ат. %): Co – 94.5, Cr – 4.5, W – 1.0; распределение элементов по поверхности было равномерным. Повышенное, по сравнению с осадками Cr–C–W, содержание вольфрама в покрытиях, по-видимому, вызвано каталитическим действием кобальта на процесс электровосстановления вольфрама по механизму «индуцированного» осаждения.

Исследование анодного поведения осадков показало их устойчивость вплоть до потенциала 1,0 В (с.в.э.). Активирующего действия хлорид-ионов на процесс растворения сплавов не наблюдалось. Для определения токов коррозии в среде серной и хлористоводородной кислот и хлорида натрия были построены поляризационные диаграммы Эванса; значения токов коррозии были получены экстраполяцией тафелевских участков. Они составили $10^{-6} \div 10^{-5}\text{ А/см}^2$, что сопоставимо с ранее полученными результатами для системы Cr–C–W.

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в поверхностных слоях покрытий, выдержанных в растворах хлористоводородной кислоты в течение недели, фиксируется повышенное содержание вольфрама и хрома, в то время, как соединения кобальта на поверхности практически не фиксируются. Очевидно, что такие изменения состава поверхностного слоя произошли в коррозионном процессе. Этим, по-видимому, и объясняется повышенная коррозионная стойкость полученных осадков. Спектры высокого разрешения РФЭС показали, что вольфрам находится в виде оксида (WO_3), а хром – как в виде оксида, так и в виде металла. Интересно, что поверхностные слои покрытий содержат некоторое количество азота, что не было характерно для осадков Cr–C–W.

Полученные покрытия являются пористыми, поэтому целесообразно их нанесение только на слой предварительно сформированного беспористого медного покрытия. В работе медь наносилась на сталь в два этапа: сначала подслоем 5 мкм из пиррофосфатного электролита, а затем 10 мкм из кислого сульфатного электролита. Затем проводилось электроосаждение сплава толщиной 10 мкм. В условиях выдержки в камере солевого тумана (международный стандарт ASS) образцы показали повышенную коррозионную стойкость: первые очаги коррозии появлялись лишь на 10-й день выдержки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14–03–00813.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ АМИНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ

Тесакова М.В.¹, Клетиков С.С.², Парфенюк В.И.^{1,3}

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

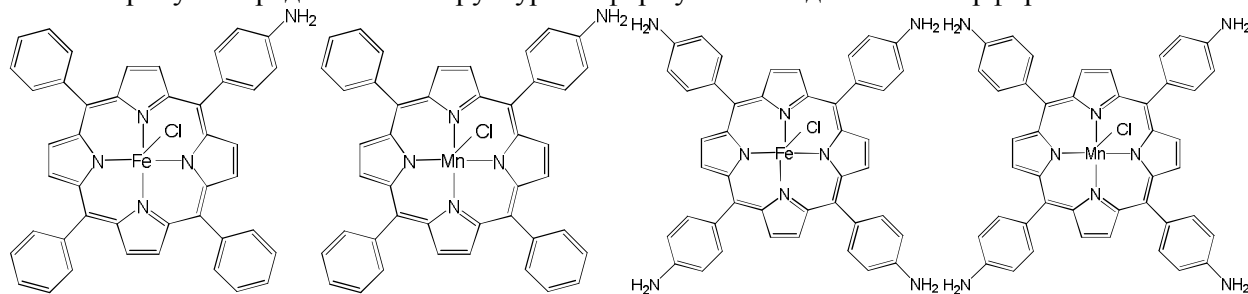
²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

³Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия

E-mail: mvt@isc-ras.ru

Перспективным методом получения проводящих полимерных пленок на проводящей подложке является электрополимеризация. Тонкие пленки, полученные этим методом, прочно сцеплены с поверхностью электрода, проявляют высокую электропроводность и фотоактивность, являются потенциальной альтернативой материалам для изготовления высокоэффективных устройств. Преимущество электрополимеризации заключается в одношаговом синтезе полимеров, позволяет контролировать толщину пленки, меняя параметры электролиза. В ряде работ показано [1-2], что электрохимические свойства порфиринов, способность мономеров образовывать полипорфириновые пленки, определяются наличием и природой заместителей на периферии порфиринового кольца. В представленной работе методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства и проведена электрополимеризация металлокомплексов amino-замещенных тетрафенилпорфинов: Fe(III)5,10,15,20-тетракис(пара-аминофенил)порфин, Fe(III)5-(пара-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфин, Mn(III)5,10,15,20-тетракис(пара-аминофенил)-порфин, Mn(III)5-(пара-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфин и изучены физико-химические свойства осажденных на электроде полипорфириновых пленок.

На рисунке представлены структурные формулы исследованных порфиринов:



Электрохимические исследования и электрополимеризацию проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочих электродов использовали стержень из стеклогуглерода, платиновую пластину и ИТО электрод. Исследования электрохимических свойств порфиринов проводили в свежеприготовленных растворах органических растворителей (дихлорметан, этанол) с добавлением вспомогательного электролита (0.02 М тетрабутиламмония перхлората).

Для исследования морфологии поверхности полипорфириновых пленок, осажденных на электроде, использовали метод атомно-силовой микроскопии. Изображения поверхности получены на атомно-силовом микроскопе SolverP47-PRO (ЗАО «НТ-МДТ»). Для определения химического состава полученных полипорфиринов применяли спектральные методы: записывали электронные спектры поглощения и ИК-спектры. Электронные спектры поглощения в диапазоне 350-900 нм растворов порфиринов и полипорфириновых пленок на ИТО электроде получали с помощью спектрофотометра Avantes AvaSpec-2048-2 (Нидерланды). Фотоэлектрохимические свойства осажденной полипорфириновой пленки исследовали в растворе 0.1 М Na₂SO₄, измеряя ЭДС фотоэлектрической поляризации.

1. Kadish K.M., Lin M., Van Caemelbecke E., et al. // Inorg. Chem. 2002. V. 41. P. 6673.

2. Fujii H. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. P. 4641.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №15-43-03006 p_центр_a).

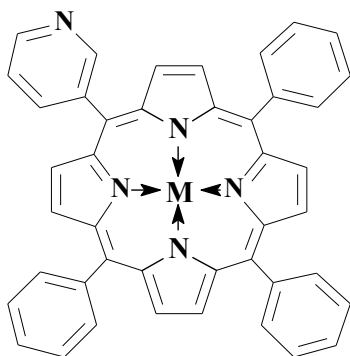
ВЛИЯНИЕ ПИРИДИЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ И ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА В ПИРИДИЛПОРФИРИНАХ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ O₂

Туманова Н.Н., Тихонова Ю.И., Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С.

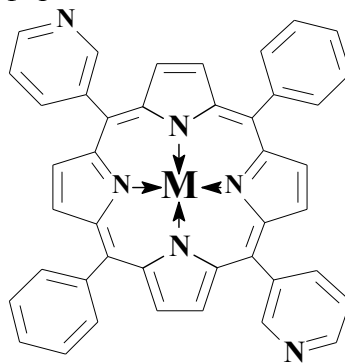
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

sky_berezina@rambler.ru

Возможность применения металлокомплексов порфиринов в качестве катализаторов редокс-процессов, обуславливает необходимость поиска соединений, обладающих оптимальным набором физико-химических свойств. Поэтому в настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные на поиск порфириновых соединений, активных в реакциях электровосстановления молекулярного кислорода (РЭВК). Поскольку пиридилпорфирины являются перспективными соединениями, проявляющими хорошую активность в РЭВК, по сравнению с ближайшими структурными аналогами, то в качестве объектов исследования были выбраны 5-(пирид-3-ил)-10,15,20-трифенилпорфин (H₂(Py-3)triPhP) и 5,15-(пирид-3-ил)-10,20-дифенилпорфин (H₂(Py-3)₂diPhP) и их металлокомплексы. Методом циклической вольтамперометрии проведено сравнительное исследование электрохимического и электрокаталитического поведения пиридилпорфиринов в водно-щелочном растворе в зависимости от количества пиридилных фрагментов, природы *d*-металла и наличия экстралиганда в составе молекулы порфирина.



M = 2H, Co, (Py)Co, Fe



M = 2H, Co, (Py)Co

Установлено, что пиридил-замещенные свободные порфирины и металлокомплексы являются электроактивными, для них наблюдаются три стадии их электровосстановления по макроциклу и процесс окисления(восстановления) по металлу $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$ для Co(Py-3)triPhP и (Py)Co(Py-3)triPhP; $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ для Fe(Py-3)triPhP. Также показано, что экстраординация молекулярного лиганда (Py) на металле оказывает влияние на электрохимическое поведение исследованных соединений и приводит к небольшому смещению потенциала окисления(восстановления) кобальта в область положительных значений.

Изучение электрокаталитической активности порфириновых соединений показало, что замена фенильных заместителей в молекуле порфина на пиридилные, приводит к значительному росту электрокаталитической активности металлокомплексов. Это свидетельствует о том, что активность изученных соединений зависит от природы и изомерии мезо- заместителя и возрастает, согласно росту величины потенциала полувольны электровосстановления O₂ E_{1/2}(O₂) (В): 2H₂P < FeP < CoP < (Py)CoP. Полученные результаты обсуждаются в докладе.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦС и НИИ ТуК при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания.

НОВЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ПОЛНОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ В ВАННЕ УЛАВЛИВАНИЯ ПОСЛЕ ХРОМИРОВАНИЯ И В ВАННЕ УЛАВЛИВАНИЯ ПОСЛЕ ПАССИВАЦИИ ЦИНКОВЫХ И КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ СОЕДИНЕНИЙ Cr(VI)

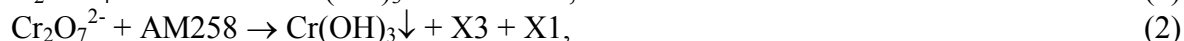
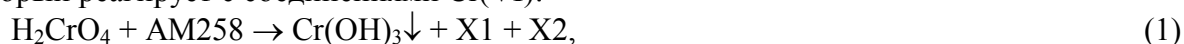
Тураев Д.Ю.

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

В процессе хромирования, также как и в процессе пассивирования цинковых и кадмиевых покрытий образуется большое количество растворов, содержащих соединения Cr(VI) в низкой концентрации: 0,01-1 г/л. Извлекать соединения Cr(VI) из таких сильно разбавленных растворов различными методами концентрирования можно, но это требует дополнительного оборудования, материальных затрат и трудовых ресурсов.

Альтернативным методом является обезвреживание соединений Cr(VI) путем перевода их в нерастворимые соединения Cr(III). Использование в качестве восстановителя соединений двухвалентного железа или серосодержащих соединений позволяет полностью восстановить соединения Cr(VI) в соединения Cr(III), однако, обработанная таким способом промывная вода не может быть повторно использована немедленно без предварительной существенной переработки. Кроме того, недостатком является многостадийность процесса, приводящая к необходимости его проведения в проточном режиме для осуществления процесса непрерывной очистки.

Указанные выше проблемы были решены при использовании реагента AM258, который реагирует с соединениями Cr(VI):



где X1, X2, X3 - нетоксичные безвредные вещества.

Условия проведения реакции очистки промывной воды в ванне улавливания для ванны пассивации цинковых и кадмиевых покрытий позволяют перевести и другие катионы тяжелых металлов, таких как цинк и кадмий, в нерастворимые соединения. Аналогичным действием обладают производные добавки AM258: AM258У и AM258Ф.

Технология использования добавки AM258 для очистки промывной воды в ванне улавливания для ванны хромирования и в ванне улавливания для ванны пассивирования цинковых и кадмиевых покрытий от соединений Cr(VI) была внедрена на одном из российских предприятий. Данная технология позволяет многократно использовать промывную воду для промывки деталей. Соединения Cr(VI) в указанных ваннах улавливания не были обнаружены высокочувствительным индикатором дифенилкарбазидом с пределом обнаружения 0,012 мг/л Cr(VI). Необходимо отметить, что проверка в производственных условиях не выявила отклонений в качестве пассивационной хроматной пленки на оцинкованных или на кадмированных деталях. По аналогии с промывной водой в ваннах улавливания для хромирования или пассивирования, реагент AM258 может быть использован, например, для обработки промывной воды в ванне улавливания для ванны анодирования алюминия в растворе хромовой кислоты, для раствора пропитки анодных пленок на алюминии в растворе бихромата натрия.

ТРЕХЛЕТНЯЯ ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКСПЛУАТАЦИЯ НЕРАСТВОРИМОГО АНОДА ИЗ $\text{PbO}_2\text{-Ti}$ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ ОТ ЦИАНИД-ИОНОВ

Тураев Д.Ю.

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

На участке цинкования из цианистого электролита номинального состава, г/л: ZnO 20-45, NaCN 50-12, NaOH 50-100, глицерин 0,5-5 в процессе работы образуется промывная вода, содержащая токсичные цианид-ионы. Для очистки промывной воды от цианид-ионов был применен электрохимический метод обработки промывной воды в ванне улавливания - электролиз с нерастворимым анодом из $\text{PbO}_2\text{-Ti}$, изготовленным согласно действующему патенту [1]. Данный способ не требует большого количества дополнительного оборудования и занимает мало места в цехе, снижает нагрузку на очистные сооружения, позволяет использовать очищенную воду повторно, поскольку не применяет хлор-содержащие соединения, общеизвестно используемые для ускорения процесса электрохимического окисления цианид-ионов. С помощью нерастворимого анода из $\text{PbO}_2\text{-Ti}$ можно обезвреживать не только промывную воду с малой концентрацией цианид-ионов, но и отходы разбавленного электролита цианистого цинкования. Ниже, рис. 1, приведены результаты трехлетней промышленной эксплуатации нерастворимого анода из $\text{PbO}_2\text{-Ti}$ в процессе очистки промывной воды от цианид-ионов при $i_{\text{ан.}}=20\text{-}25 \text{ А/дм}^2$.

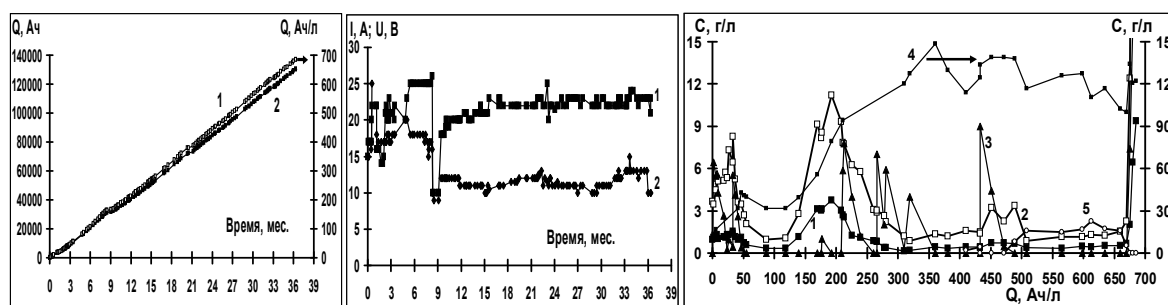


Рис. 1. Слева – направо: Q , Ач и Q , Ач/л в зависимости от времени; режимы электролиза 1 – I , А, 2 – U , В в зависимости от времени; концентрации компонентов в ванне улавливания, г/л: 1 - Zn(II) , 2 - NaCN , 3 - NaOH , 4 - Na_2CO_3 , 5 - NaHCO_3 в зависимости от удельного количества пропущенного электричества, Q , Ач/л, после пропускания 650 Ач/л установка обезвреживает концентрированные отходы электролита цианистого цинкования.

Приведенные результаты на рис. 1 показывают высокую электрохимическую и химическую устойчивость нерастворимого анода из $\text{PbO}_2\text{-Ti}$ в процессе электрохимического окисления цианид-ионов в ванне улавливания, который может идти и при отсутствии гидроксида натрия, присутствие которого в ванне улавливания желательно. Стабильность электрических режимов электролиза подтверждает высокую надежность конструкции и составных частей нерастворимого анода $\text{PbO}_2\text{-Ti}$.

На технологию электрохимической очистки промывной воды от цианид-ионов в ванне улавливания с помощью нерастворимого анода из $\text{PbO}_2\text{-Ti}$ получен Акт внедрения и успешного проведения трехлетних производственных испытаний.

Список литературы:

1. Тураев Д.Ю. Способ изготовления электрода из диоксида свинца. Патент RU 2318080 С1 Россия. Заявлено 12.05.06. Опубликовано 27.02.08, Бюл. №6.

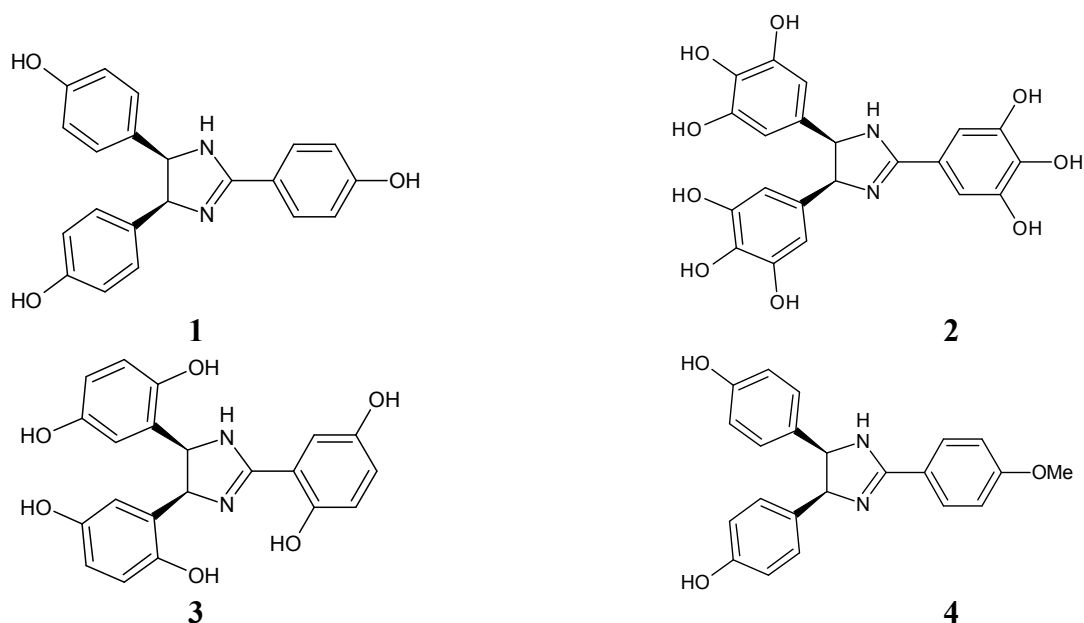
ИЗУЧЕНИЕ РЕДОКС-СВОЙСТВ И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛИНА С ФЕНОЛЬНЫМИ И ПОЛИФЕНОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ МЕТОДОМ ЦВА

Тюрин В.Ю., Максимова Н.А., Базанов Д.Р., Лозинская Н.А., Грачева Ю.А., Милаева Е.Р.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

tyurin@med.chem.msu.ru

Производные имидазолина с редокс-активными фрагментами могут представлять интерес как антиоксиданты и использоваться для терапии глазных заболеваний, сопровождающихся окислительным стрессом. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) изучены редокс-свойства и антиоксидантная активность производных имидазолина **1-4**.



На ЦВА соединений **1-4** характерно в анодной области наблюдаются одно- и двухэлектронных необратимые пики окисления. Предложены возможные схемы редокс-трансформаций. Антиоксидантная активность изучена по скорости реакции переноса атома водорода на стабильный радикал 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил (ДФПГ), мониторинг которой осуществлялся с использованием ЦВА и спектрофотометрически [1]. Показано, что соединение **3** обладает наибольшей антиоксидантной активностью. Проведено детальное кинетическое изучение реакции **3** с ДФПГ, определена стехиометрия реакции и константа скорости второго порядка. Данные, полученные электрохимическим методом и с помощью спектрофотометрического ДФПГ-теста, удовлетворительно согласуются между собой.

1. Tyurin V.Yu., Moiseeva A.A., Shpakovsky D.B., Milaeva E.R. // J. Electroanal. Chemistry. 2015. V. 756. P. 212.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 15-03-03057-а и 14-03-01008-а.

ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

Усольцева Н.В., Коробочкин В.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
usoltseva.nv@mail.ru

Одним из определяющих параметров при проведении процесса электрохимического окисления металлов является природа электролита. Для наиболее эффективного протекания процесса электрохимического окисления и получения продуктов с определенными качественными характеристиками электролит, используемый для осуществления процесса электрохимического окисления металлов с получением оксидов металлов, должен удовлетворять ряду требований, в том числе достижение максимальной производительности процесса при минимальных затратах мощности, низкая стоимость и трудоёмкость производства электролита.

Требованиям, предъявляемым к электролитам для совместного электрохимического окисления меди и алюминия под действием переменного тока, в наибольшей степени удовлетворяют гидроксид натрия и хлорид аммония, соответственно. Однако, электролит, наиболее подходящий для электрохимического окисления одного металла под действием переменного тока, не пригоден для окисления другого металла. В растворе щелочи алюминий окисляется в отсутствие внешнего источника тока. В растворах солей аммония помимо выделения аммиака в атмосферу, формируются устойчивые аммиачные комплексы меди $\text{Cu}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ вместо оксида меди.

При раздельном электрохимическом окислении металлов в растворе ацетата натрия на поверхности как медных, так и алюминиевых электродов формируется плотный слой продуктов окисления, который вызывает снижение скорости процесса окисления металлов в 2-3 раза по сравнению с окислением в растворе хлорида натрия и значительно увеличивает напряжение (в 2-3,5 раз). При совместном окислении металлов увеличение напряжения, необходимое для преодоления сопротивления слоя продуктов окисления на поверхности алюминия, вызывает поляризацию меди до потенциалов, при которых основным катодным процессом является процесс восстановления водорода, а не окисления металла. В результате, выход продуктов окисления меди значительно возрастает. Однако, высокое напряжение, следовательно, энергозатраты на проведение процесса электролиза, является причиной экономической нецелесообразности использования ацетата натрия в качестве электролита для проведения совместного электрохимического окисления меди и алюминия. Электрохимическое окисление металлов в растворе карбоната натрия не приводит к образованию порошкообразного продукта окисления меди, а в результате окисления меди формируется только тонкая оксидная пленка на поверхности медного электрода.

Электролитами, удовлетворяющими всем требованиям, являются хлориды металлов. Наиболее подходящим для совместного окисления меди и алюминия является NaCl, обеспечивающий более высокие скорости окисления металлов при меньшем напряжении. Влияние катиона на скорость окисления объясняется уменьшением перенапряжения металлов в ряду $\text{K} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Li}$ вследствие разрушения гидратной оболочки [1].

Литература:

1. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. Л.: Наука, 1974. 70 с.

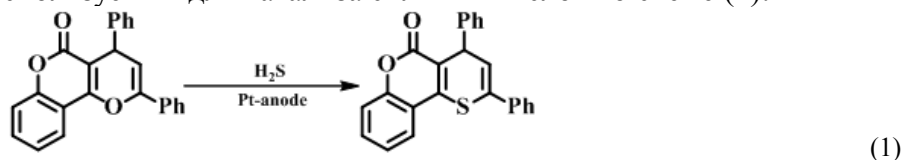
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ H_2S ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С 2,4-ДИФЕНИЛПИРАНО[3,2-С]ХРОМЕН-5(4Н)-ОНОМ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Уталиев Т.Г., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
timur_1110@mail.ru

В настоящий момент большое внимание уделяется изучению свойств и областей применения гетероциклических соединений, выделенных из природных источников и их синтетических аналогов. Особый интерес представляет 2,4-дифенилпирано[3,2-с]хромен-5(4Н)-он и его сернистый аналог, содержащие кумариновый фрагмент, благодаря которому они обладают флуоресцентными свойствами и широко применяются в синтезе антибактериальных, сосудорасширяющих, антимутагенных и противоопухолевых препаратов.

В работе изучены превращения 2,4-дифенилпирано[3,2-с]хромен-5(4Н)-она (1,84В) в условиях прямой окислительной активации H_2S (1,60В) на Pt-аноде в CH_3CN . В результате проведения электрохимической реакции в течение 90 мин получен 2,4-дифенилтиопирано[3,2-с]хромен-5(4Н)-он (1,66В) с выходом по току 58,6% при 25 °С, 1 атм. и в отсутствие традиционно используемых для катализа сильных кислот по схеме (1):



В ходе электролиза образующийся 2,4-дифенилтиопирано[3,2-с]хромен-5(4Н)-он способен к окислению на Pt-аноде по механизму *ECE*, что приводит к получению соли тиопирилия (-0,34В) с выходом по току 26,1% по схеме (2):

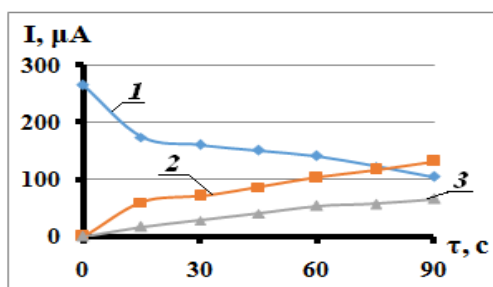
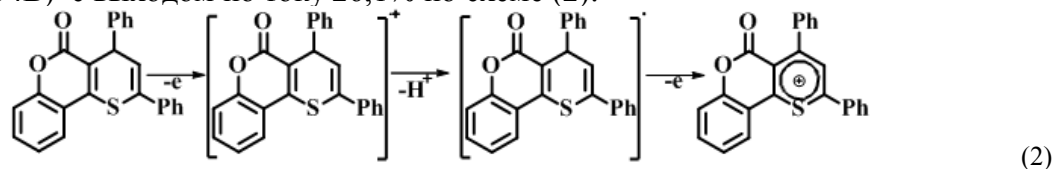


Рис. Кинетические кривые стадий реакции:
1 - превращение 2,4-дифенилпирано[3,2-с]хромен-5(4Н)-она; 2 - образование 2,4-дифенилтиопирано[3,2-с]хромен-5(4Н)-она; 3 – образование соли тиопирилия

Изучены кинетические закономерности последовательных стадий электрохимической реакции (рис.) S-рециклизации 2,4-дифенилпирано[3,2-с]хромен-5(4Н)-она, степень конверсии которого составила 57,7%. Электросинтез 2,4-дифенилтиопирано[3,2-с]хромен-5(4Н)-она с участием H_2S эффективен за счет кислотного катализа без использования доноров протона. В предложенном подходе каталитические условия реакции реализуются путем электрохимического окисления H_2S и генерирования его катион-радикальной формы с последующей фрагментацией с отщеплением протона.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-03-00730.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИБРИДНОГО ТИТАН-АЛЮМИНИЕВОГО АНОДА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Хайруллина Л.Р., Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
lenizka-555@mail.ru

Анодные процессы в различных средах, протекающие с участием алюминия и титана имеют большую практическую значимость и применяются в разных технологических процессах: обработка поверхности металлов (травление, полирование, оксидирование), электрохимическая размерная обработка, электрохимическая защита, водоподготовка и очистка оборотных и сточных вод, электрохимический синтез высокодисперсных систем. В последнее время интенсивные исследования проводятся в сфере синтеза смешанных оксидных систем, например, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, использующихся в качестве перспективных носителей каталитических систем и новых керамических материалов с улучшенными функциональными свойствами.

В настоящей работе исследовано электрохимическое поведение гибридного электрода Al-Ti, представляющего собой жесткий электрический контакт алюминия А5 (99,50 %) и титана ВТ 1-0 (98,33 %), в условиях анодной поляризации в водных галогенидсодержащих растворах различной природы, состава и концентрации. Изучены закономерности сопряженного анодного растворения алюминия и жестко контактирующего с ним титана и выявлены оптимальные условия анодной активации, способствующие максимальному выходу продуктов растворения и нивелированию локального коррозионного разрушения. Представлены характерные поляризационные кривые и хронопотенциограммы гибридного анода, а также данные электронно-микроскопического исследования поверхности после анодной поляризации.

Показано, что природа и количество галогенидсодержащих ингредиентов электролита, а также соотношение площади рабочей поверхности комбинированного электрода (титана и алюминия) оказывает влияние на процессы инициирования и ингибирования коррозионного разрушения в условиях анодной поляризации.

Установлено, что в исследуемых растворах при поляризации анодным током 2 - 6 мА/см² потенциалы контактирующих металлов комбинированного электрода Al-Ti близки по значениям по сравнению с потенциалами индивидуальных металлов (не контактирующих между собой). По предварительной оценке эта величина кратна разности гальвани-потенциалов исследуемых металлов.

Показано, что при равных площадях поверхности металлических составляющих и значениях плотности анодного тока $\geq 3,0$ мА/см² скорость окисления (потеря массы металла в единицу времени, отнесенная к единице его рабочей поверхности) титановой составляющей комбинированного электрода, контактирующей с алюминием, в 2-4 раза выше, чем скорость окисления индивидуального металла (вне контакта с Al). Также установлено, что соотношение скоростей окисления металлов, составляющих комбинированный электрод, меняется в зависимости от приложенного тока и соотношения площади рабочих поверхностей контактирующих металлов.

Показано, что при достаточно высокой поляризации электродов анодным током имеет место локальное растворение алюминия, которое характеризуется эрозией по границам зерен и образованием многочисленных коррозионных поражений в виде язв, тогда как электрохимическое растворение титана сопровождается более равномерным изменением состояния поверхности. Установлено, что в случае преобладания площади рабочей поверхности алюминия относительно поверхности титана в 2 и 5 раз, $S(\text{Ti}):S(\text{Al})=1:2$ и $1:5$, при анодной поляризации в растворе 10^{-1} М KF, присутствие титана предотвращает коррозионное разрушение гибридного электрода, включая поверхность алюминия. Напротив, скорость анодного растворения алюминиевой составляющей гибридного электрода в 10^{-2} М NaCl возрастает в 5-10 раз и сопровождается язвенной коррозией поверхности алюминия и пассивацией поверхности титана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках конкурсной части госзадания № 4.1584.2014/К.

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЦИНКА В УСЛОВИЯХ АКУСТИЧЕСКОЙ РЕГУЛЯЦИИ

Храмов А.Н., Зарембо Д.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
khramovalex@yandex.ru

Преимуществом использования щелочных цинкатных электролитов является хорошая рассеивающая способность процесса, но с ростом плотности тока наблюдается резкое снижение выхода цинка по току. Расход электроэнергии на осаждение одинакового количества цинка в щелочном цинкатном электролите будет примерно в 1,5 раза больше, чем в кислом.

Проведено исследование влияния слабых периодических тензопульсов [1] с частотой от 50 до 2000 кГц на процесс электрохимического восстановления цинка из щелочного цинкатного электролита на стальных стержнях (Ст.3, диаметр 4 мм) на подвесах в условиях действующего гальванического производства ООО «Система-5», г. Тверь. Характеристики процесса: плотность тока 1,4 А/дм², время цинкования 45 минут, начальная температура 25 °С, проходящая через ванну сила тока 2000 А. Были проведены арбитражные исследования качества полученных покрытий с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и определение элементного состава слоев методом рентгенофлуоресцентного микроанализа (РФМА). Тензопульсная регуляция (ТИР) [1] цинкования позволяет получать покрытия с однородной поверхностью, меньшим количеством полостей – лакун и трещин, характерных для штатного режима без ТИР. Для определения толщины слоев h использовались инструменты программы для морфологической обработки снимков VideoTest. Толщины покрытий измерялись по РЭМ-снимкам в Z-контрасте. Окончательное значение этого параметра h_{cp} представляет среднее арифметическое из шести измерений по всей длине образца на снимке.

Таблица 1. Толщина цинковых покрытий при различных частотах ТИР.

№ п/п	Частота, кГц	h_{cp} , мкм
1	0	7,7
2	50	7,9
3	100	11,5
4	200	10,2
5	500	8,2
6	1000	13,5
7	2000	8,7

Максимальная толщина покрытия получена при регулятивной частоте 1000 кГц. Она в 1,7 раз превышает толщину слоя в штатном режиме. Данные РФМА показали, что покрытия рыхлые, особенно в штатном режиме, не соответствуют металлическому цинку, а представляет собой сложную смесь из Zn, ZnO, Fe и S.

Литература:

1. Колесников А.А., Зарембо В.И., Демин В.А. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2011. № 6(98). С. 90-98.

МОЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМЫ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ - АЦЕТОНИТРИЛ

Чекунова М.Д.¹, Тюнина Е.Ю.²

¹ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»,
Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия
marchekunova@mail.ru

Система пропиленкарбонат-ацетонитрил представляет интерес как смешанный растворитель для использования в литиевых и литий-ионных аккумуляторах. Изучение объемных и транспортных свойств данной системы в широком интервале температур и составов необходимо для определения характера взаимодействий в растворах, выявления эффектов среды на процессы переноса. Данная работа является продолжением исследований физико-химических свойств в электролитных растворах на основе апротонных растворителей [1, 2].

Измерения плотности и динамической вязкости системы пропиленкарбонат (ПК) – ацетонитрил (АН) выполнены по всему составу смешанного растворителя и при температурах 253.15, 273.15, 293.15 и 313.15 К. На основе использования метода рациональных параметров [3, 4], предложенного для физико-химического анализа жидких систем, определены молярный объем, молярная вязкость системы пропиленкарбонат-ацетонитрил и их избыточные величины. Отклонения молярных объемов смеси ПК-АН от аддитивных значений отрицательны во всем интервале составов и имеют минимум в области $x_2=0.5$ мольной доли АН. Отрицательные значения избыточных молярных объемов означают, что исследуемая система ПК – АН менее сжимаема по сравнению с соответствующей «идеальной» смесью. С повышением температуры значения избыточных молярных объемов исследуемой системы становятся более отрицательными.

Отклонения молярной вязкости от мольно-долевой аддитивности отрицательны во всем интервале составов системы ПК – АН. По-видимому, молекулярные взаимодействия между разнородными молекулами облегчают процесс вязкого течения в данной системе. При всех температурах значения избыточной молярной вязкости имеют максимальное отклонение в области $x_2=0.5$ м.д. АН, что предполагает образование наиболее стабильного ассоциата состава ПК:АН, обусловленного как энергетическим фактором (взаимодействием между разнородными молекулами), так и стерическим эффектом (различием в форме и размере молекул ПК и АН). С повышением температуры глубина минимума на изотермах избыточной молярной вязкости уменьшается в 6 раз, указывая на ослабление межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, применение метода рациональных параметров позволило получить согласованные результаты и обнаружить в области $x_2=0.5$ мольной доли АН образование молекулярного ассоциата между ПК и АН в соотношении 1:1.

1. Тюнина Е. Ю., Чекунова М. Д. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 1. С. 38-46.
2. Тюнина Е. Ю., Чекунова М. Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 112-115.
3. Афанасьев В.Н., Крестов Г.А. // ДАН СССР. 1983. Т. 269. №3. С. 620-623.
4. Афанасьев В. Н., Чекунова М. Д., Тюнина Е. Ю. // Ж. физ. хим. 2006. т.80. №12. С. 2167-2171.

ВЛИЯНИЕ ДЕКСТРАНА НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

Черняева Е.Ю.

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

Химические реагенты играют важную роль при добыче и транспортировке нефти. В последние годы возрос интерес к разработке новых менее вредных реагентов, которые являются нетоксичными, обладают высокой биоразлагаемостью и отсутствием биоаккумуляции в объектах окружающей среды. К таким реагентам можно отнести полисахариды на основе которых созданы новые эффективные и нетоксичные «зеленые» нефтепромысловые реагенты - ингибиторы солеотложения.

Для данного исследования был выбран декстран, который относится к полисахаридам основная молекулярная цепь которого состоит из ангидро-*D*-глюкопиранозных звеньев, соединенных преимущественно α -1,6-гликозидными связями.

Целью данного исследования является изучение влияния декстрана, как ингибитора солеотложения, на коррозионное поведение низколегированной стали.

Влияние декстрана на коррозионное поведение изучали на стали 20 стандартными методами: гравиметрическим и электрохимическим по ГОСТ Р 9.905-2007. Концентрация декстрана составляла: 10, 30, 50, 70, 100 мг/л. Коррозионное поведение изучали в растворе следующего состава 0,24 г/л NaCl, 0,005 г/л CaCl₂, 0,025 г/л MgSO₄, 0,008 г/л NaHCO₃, 0,19 г/л Na₂SO₄ (ГОСТ 9.502-82).

Электрохимические измерения проводили в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата-импедансометра «Эколаб-2А» со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с в углекислотной среде. По поляризационным кривым определяли потенциал свободной коррозии (E_c) и ток свободной коррозии (i_c). Рассчитывали коэффициенты торможения γ_c и степень защиты Z_c .

Гравиметрические исследования проводили по изменению массы образцов в среде насыщаемой углекислотном газом. Время испытаний составляло 5 ч. После испытаний образцы подвергали визуальному осмотру для определения наличия и характера продуктов коррозии. По полученным данным определялась скорость равномерной коррозии (K , г/м²·час) и защитная способность (Z , %).

По результатам электрохимических испытаний установлено, что введение декстрана в коррозионную среду способствует небольшому смещению потенциала свободной коррозии в область более отрицательных значений, а токи свободной коррозии уменьшаются. Изучение влияния концентрации на коэффициент торможения и степень защиты показало, что наибольшие значения показателей наблюдается при концентрации декстрана 30 мг/л и равны, соответственно, 2,18 и 54 %.

Результаты электрохимические исследования хорошо согласуются с гравиметрическими испытаниями. Установлено, что наименьшая скорость коррозии 0,333 г/м²·ч и степень защиты 39 % наблюдается также при концентрации 30 мг/л.

Данный эффект, возможно, связан с образованием на поверхности металлокомплексов с декстраном прочно связанных с поверхностью.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что использование декстрана, как ингибитора солеотложения не ускоряет коррозию, а в некоторых случаях замедляет ее.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-33-00022).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ В СИСТЕМАХ ОБРАТНОЙ СВЯЗИ ГАЗОГЕНЕРАТОРОВ

Шалимов Ю.Н.¹, Кравцов Н.С.², Руссу А.В.²

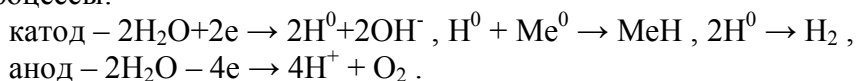
¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
shalimov_yn@mail.ru

²Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,

В основе способа газогенерации твердого топлива лежит принцип термического разложения твердого топлива при дефиците окислителя (частично анаэробный). В камере переработки топлива создается небольшое разрежение по отношению к атмосфере, что исключает утечку газов в окружающую среду. Аппараты данного типа полностью исключают механизмы наддува воздуха. Продуктом работы газогенератора является смесь горючих газов энергоносителей. Система газовой генерации, дополненная электрогенератором, где в качестве привода является турбина или газопоршневая машина, и системой обратной связи на водородных накопителях, образует единый комплекс, который устойчиво работает в автономном режиме. Одним из условий изменения количества генерируемых газов является наличие неравномерности подачи топлива и его характеристик (теплотворная способность, влажность, геометрическая форма брикета).

Другим важным условием изменения режима работы газогенератора является изменение расхода генерируемых газов, потребляемых газовой турбиной электрогенератора, вследствие изменения электрической нагрузки внешней электросети. Поэтому обеспечение устойчивой обратной связи необходимое условие для электрической генерации с необходимыми параметрами качества (частота, напряжение).

Аккумуляция избыточной энергии и восполнение недостающей энергии осуществляется с помощью элементов системы обратной связи. Система обратной связи представляет собой электрохимический преобразователь (электрохимическая ячейка) на катоде которого протекают процессы:



При изменении режима питания газогенератора, например, при «зависании» топлива, когда уменьшается объем выхода горючего газа, движитель электрогенератора уменьшает обороты. В связи с этим снижается частота питающего напряжения, выдаваемым генератором. В этом случае необходимо отключить часть нагрузки, играющую роль балласта, с помощью коммутатора. Тогда обороты электрогенератора восстанавливаются до номинальных.

Роль балластной нагрузки выполняют электрохимические преобразователи, представляющие собой систему из двух электродов, погруженных в раствор электролита индифферентного типа. При избытке выработанного энергетического газа обороты движителя (турбины) возрастают. Для их нормализации коммутатор включает дополнительную нагрузку (ячейки ЭХП электрохимического преобразователя).

Таким образом, на электрохимическом преобразователе реализуются процессы образования гидрида металла (резервное топливо), свободный водород и кислород. Избыток свободного водорода поступает на питание ПГУ (парогенераторной установки). Кислород поступает в систему дожигания отходящих газов. Такая система позволяет вырабатывать тепловую и электрическую энергию в диапазоне режима изменения от 20 до 120%, исключая режимы веерного отключения потребителей [1-3].

1. Хрипунов К.Г., Стогней В.Г., Шалимов Ю.Н., Работкина О.Е. Теплофизические процессы в кислород – водородных генераторах. – Воронеж: ВГТУ, 2007. – 175 с.

2. Шалимов Ю.Н., Мандрыкина И.М., Литвинов Ю.В. Оптимизация электрохимического процесса обработки алюминиевой фольги в производстве конденсаторов. – Воронеж: ВГТУ, 2000. – 343 с.

УСТОЙЧИВОСТЬ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУР ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ, АККУМУЛИРУЮЩИХ ВОДОРОД

Шалимов Ю.Н., Юрьев Л.С., Руссу А.В.

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

К электролитическим металлам и сплавам относятся металлы на основе хрома, никеля, кадмия, ванадия, марганца, цинка и некоторые другие.

Существующие представления о возможностях применения того или иного метода в различных технологиях порой носят дискуссионный характер в связи с малой доступностью некоторых методов исследований для широкого круга научных работников.

В свое время уникальный способ изучения тонкой структуры вещества успешно применяемый в научной школе В.С.Постникова (Воронежский Политехнический Институт) не вышел на производство установок в промышленных масштабах производства, в силу субъективных причин, что на наш взгляд стало существенным тормозом в развитии не только отечественной но и мировой науки. В свое время академик В.А.Легасов в своих трудах уделял особое внимание именно методу внутреннего трения для изучения механизмов взаимодействия атомных и молекулярных структур.

Практически первые публикации по исследованию внутреннего трения электролитического хрома были проведены на кафедре общей химии ВПИ аспирантом Э.А.Гранкиным. Было установлено, что водородный пик внутреннего трения (пик Сноека) для хрома обусловлен взаимодействием водорода с дефектами структуры металлического хрома, полученного из стандартных электролитов [1]. В дальнейшем были проведены работы по изучению структур хрома, полученных из серии низковалентных электролитов: перхлоратного и сульфатного [2]. В этих исследованиях было установлено, что степень дефектности структуры практически на порядок превосходит образцы, полученные из стандартного электролита. Эта зависимость позволила фактически обратить нежелательные свойства хрома (водородное охрупчивание) в полезное свойство – аккумулятирование водорода в электролитических металлах.

Вероятность образования гидридных соединений при восстановлении на катоде одновременно катиона металла и катиона водорода повышает вероятность образования гидрида металла. Это связано с тем, что наличие активного атома металла без окисной пленки и атомарного водорода, не вступившего в реакцию дезинтеграции, повышает вероятность образования гидрида металла. С другой стороны нами было установлено, что в кислых электролитах для металлов, склонных к пассивации вероятность образования гидридов снижается. Скорее всего, это объясняется тем, что существует быстрый переход восстанавливающихся на катоде атомов металла в пассивное состояние. В этом случае взаимодействие с водородом практически становится невозможным и физико-механические свойства покрытий становятся отличными от металлов, которые не склонны к пассивации (уменьшается пластичность).

Нами была исследована возможность получения электролитических структур металлов с использованием нестационарных режимов электролиза. В частности применение импульсного тока для формирования большего числа центров кристаллизации при изменении значения потенциала восстановления во времени. Частота следования импульсов и их длительность является функцией, зависящей от свойств электролита и его природы, а также времени релаксации восстанавливающегося иона металла. Если не соблюдается соотношение $\tau_{\text{имп}} < \tau_{\text{рел}}$, то процесс восстановления иона на катоде маловероятен. То есть на катоде возможен только процесс восстановления ионов воды. Для хрома было установлено, что для концентрации 0,5 моль/л время релаксации в сульфатном электролите составляет порядка 20 мсек. Поэтому использование длительности импульса для восстановления на

катоде длительностью менее 20 мсек не обеспечит протекание процесса хромирования с восстановлением катионов на катоде.

Для повышения эффективности катодного процесса нами предложен способ питания электролитической ячейки с применением фонового тока, то есть фактически катод всегда находится при остаточном потенциале, значения которого позволяет снизить потери на перезарядку емкости двойного слоя. Таким образом, можно повысить эффективность использования импульсных режимов электролиза. С другой стороны такой способ питания электролитической ячейки исключает переход поверхности катода в пассивное состояние.

1. Гранкин Э.А. Влияние условий электролиза и термической обработки на внутреннее трение и коррозионную стойкость электролитического хрома. Дис. канд. технических наук. Воронеж: ВПИ, 1973. - 116 с.
2. Шалимов Ю.Н. Влияние тепловых и электрических полей на электрохимические процессы при импульсном электролизе. Дис. д-ра технических наук. Воронеж: ВГТУ, 2006. - 354 с.

ЭНЕРГЕТИКА, ЭКОЛОГИЯ И ЭКОНОМИКА ВОДОРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Лутовац М.¹, Шалимов Ю.Н.², Руссу А.В.²

¹Белградский союзный университет, Белград, Сербия, lutovac@mail.ru

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

В современном мире все больше внимания уделяется альтернативным возобновляемым источникам энергии, поскольку сырьевые запасы углеводородов имеют тенденцию к истощению, поэтому возобновляемые источники представляют особый интерес не только с позиции их использования, но и с точки зрения повышения эффективности их применения в условиях определенных климатических поясов.

В последнее время все больше уделяется внимания вопросам использования солнечной энергии как наиболее эффективного источника, способного производить экологически чистыми технологиями определенное количество тепловой и электрической энергии. Научные разработки российских и зарубежных ученых, особенно в области современной кристаллофизики позволяют надеяться, что к концу XXI века практически основная доля необходимого энергопотребления будет получена за счет энергии солнца. Немаловажная роль отводится в производстве электроэнергии ветросиловым установкам. В перспективе планируется создание серии мощных ветросиловых установок, работающих в открытом море, как наиболее эффективных источников энергоснабжения для районов с достаточной скоростью движения ветра. И наконец, наибольший вклад в развитие альтернативной энергетики должны внести системы переработки отходов сельскохозяйственного и промышленного производства, содержащих углеводородные компоненты. Энергетический баланс этих видов переработки в настоящее время составляет только по районам Черноземья десятки ГВт-часов электроэнергии в сутки.

Анализируя материалы публикаций по вопросам утилизации отходов сельхозпроизводства различного рода технологиями, можно сделать весьма интересный вывод, а именно: большинство авторов пытаются доказать универсальность предлагаемой технологии независимо от вида отходов сельскохозяйственного производства и климатических условий, в которых находится объект переработки, ссылаясь на научные авторитеты авторов разработок и престижность фирм, производящих оборудование. Отсутствие такого глубокого анализа по выбору технологии с учетом объекта переработки и климатической зоны может привести к снижению ее эффективности и даже к невозможности ее реализации. Поэтому основной целью являются попытки систематизировать результаты

экспериментальных исследований и внедрение установок по переработке отходов сельскохозяйственного производства. И в конечном итоге на основании результатов этого анализа выработать рекомендации по использованию той или иной технологии переработки с оптимальными параметрами энергетики и экологии.

Как показала практика переработки отходов сельскохозяйственного производства, получили развитие три основных технологии:

- 1) твердофазная ферментация отходов животноводства и птицеводства, в результате осуществления которой получают высококачественные органические удобрения;
- 2) биогазовая технология, обеспечивающая получение жидких концентрированных удобрений с одновременной генерацией биогаза для использования в энергетических установках;
- 3) технологии газогенерации и пиролиза, в результате реализации которых получают тепловую и электрическую энергию или осуществляют производство топлива.

Представляет интерес вопрос выбора оптимальной технологии с различных позиций: экономики, энергетики и экологии. Например, в последнее время наблюдается интенсивное продвижение биогазовых установок для переработки отходов сельскохозяйственного производства в высокие широты России. Даже самые простые расчеты по энергозатратам на осуществление этих процессов показывают, что экономически эти проекты не всегда могут быть оправданы.

Известно, что отходы предприятий животноводства и птицеводства относятся к веществам высокой степени токсичности и их хранение в открытом виде представляет высокую экологическую опасность, поэтому в настоящее время разработан ряд технологий, позволяющих в достаточно короткое время осуществить процесс переработки отходов в высококачественные органические удобрения. Сущность процесса можно изложить следующим образом: исходная масса отходов подвергается предварительной обработке с целью приготовления равномерно перемешанной биомассы, содержащей компоненты отходов, наполнителя (солома, опилки, торф), а также некоторых добавок для получения необходимого баланса удобрений по основным компонентам (нитраты, фосфаты, микроэлементы).

Анализируя известные системы утилизации стоков свиноферм, мы пришли к выводу, что используемые технологии не решают основной задачи, то есть не исключают возможности загрязнения земли и источников воды отходами свиноферм. Так называемый лагунный способ хранения отходов предполагает долговременные сроки утилизации за счет воздействия внешних факторов природы: температуры, солнечного света, зимнего вымерзания – с дальнейшим их переходом в иловые осадки. При этом следует учесть, что использование иловых полей (полей фильтрации) не только исключают эти земли из сельскохозяйственного оборота, но и способствуют проникновению активных химических и биологических элементов в водоносные слои. Таким образом, стремительное развитие объемов производства свинины приведет в конечном итоге к появлению значительных площадей бросовых земель в общем сельскохозяйственном клине и возможности значительного ухудшения качества питьевой воды. Нами предлагается способ непрерывной утилизации стоков свиноферм с целью их очистки от вредных компонентов и использования очищенных стоков в качестве технической воды. Причем, используя уже разработанное оборудование, предоставляемое различными фирмами, можно добиться получения и питьевой воды.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИПОРФИНА ЖЕЛЕЗА (II) И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Шамраева М.А.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия
shamraeva.masha@gmail.com

Порфириновые соединения имеют в своем составе каталитический MeN_4 -центр, вследствие чего они нашли применение в различных областях науки [1]. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и высоко-сопряженной структуре имеется перспектива иммобилизации порфириновых гетероциклов в составе модифицирующих слоев на поверхности инертных электродов для дальнейшего использования в качестве электрокатализаторов и сенсорных устройств.

В течение последних лет получены новые электроактивные материалы, представляющие собой полимеры из порфириновых (порфирин без заместителей) мономерных звеньев, соединенных либо одинарными *мезо-мезо* связями ("полипорфины типа I", pMP-I), либо тремя (*мезо-мезо* и двумя *бета-бета*) связями ("полипорфины типа II", pMP-II) [2-5], с различными координированными ионами M : Mg^{+2} , H^+ , Zn^{+2} и Co^{+2} . Такие полимеры обладают интересными электрохимическими и каталитическими свойствами, а полипорфин кобальта показал каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода [6,7].

Таким образом, целью данной работы является получение нового представителя семейства полипорфинов за счёт введения нового координированного иона Fe^{+2} . Актуальность данной работы обусловлена тем, что разрабатываемые полипорфиновые материалы с центральным ионом железа (II), характеризующиеся наибольшей концентрацией каталитических FeN_4 -центров на единицу площади, могут стать альтернативой платине в реакциях восстановления кислорода. В ходе данной работы была разработана методика получения полипорфинов железа (II), pFeP-I и pFeP-II , на основе полимерной пленки pMgP-I на поверхности инертного электрода методом ионного обмена. Такой непрямой метод получения железных полипорфиновых пленок обусловлен не только низкой растворимостью соответствующего мономера, но и более высоким потенциалом окисления, что приводит к образованию нерегулярных и низкосопряженных полимеров с *мезо-бета* и/или *бета-бета* связыванием соседних мономерных звеньев.

Синтетическая часть настоящей работы заключалась в оптимизации метода получения плёнки полипорфина железа типа I (pFeP-I) из мономера MgP на поверхности твёрдого электрода, а также последующая окислительная трансформация пленки pFeP-I с получением конденсированной структуры с тремя связями между соседними порфириновыми циклами (pFeP-II), обладающей высокой электроактивностью в диапазоне потенциалов более 3В. Наличие и глубина прохождения процессов де- и реметаллирования плёнки с сохранением молекулярной структуры полимерной полипорфиновой цепи подтверждены методами циклической вольтамперометрии, данными ИК-спектроскопии и спектрами в оптическом и УФ-диапазоне. Изучены каталитические свойства полимерных плёнок полипорфинов железа типа I и II.

1. Kadish K.M. et al (ed.) // The Porphyrin Handbook. Academic Press, 2000, V. 1–20.
2. Konev D. V. et al. // Electrochim. Acta. 2014. V. 122. P. 3.
3. Vorotyntsev M. A. et al. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 6703.
4. Konev D.V., Istakova O.I., Sereda O.A., Shamraeva M.A., Devillers C.H., Vorotyntsev M.A. // Electrochim. Acta. 2015. V. 179. P. 315.
5. Vorotyntsev M.A. et al. // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 3436.
6. Лизгина К.В., Конев Д.В. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014» [Электронный ресурс] - М.: МАКС Пресс, 2014. - 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см.
7. Konev D.V., Devillers C.H., Lizgina K.V., Zyubina T.S., Zyubin A.S., Valkova L.A., Vorotyntsev M.A. // Electrochim. Acta. 2014. V. 122. P. 3.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант 14-13-01244).

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА PrNi_2Ge_2 И NdNi_2Ge_2 ЭЛЕКТРОДАХ

Шейн А.Б., Кичигин В.И.

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

В данной работе продолжены исследования электрокаталитической активности интерметаллических соединений (ИМС) редкоземельных металлов (RE) состава RENi_2Ge_2 , где RE = Y, La и лантаноиды, в реакции выделения водорода (РВВ). Ранее было изучено катодное поведение ИМС с RE = Y, La, Ce. Ниже приводятся результаты исследования кинетики и механизма РВВ на двух соединениях, в которых RE = Pr, Nd, в кислом и щелочном растворах при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$.

Катодные поляризационные кривые, исправленные на омическое падение потенциала, в растворе 0,5 М H_2SO_4 имеют два тафелевских участка с наклоном $b_1 = 62\text{--}63$ мВ в области меньших плотностей тока i и наклоном $b_2 = 120\text{--}135$ мВ при более высоких плотностях тока. В растворах 1-2 М KOH в изученном интервале плотностей тока (до ~ 10 mA/cm^2) имеется один тафелевский участок с наклоном 74-75 мВ. При данном потенциале электрода E значения i заметно выше для PrNi_2Ge_2 в обеих средах. Однако после внесения поправки на различие истинной площади поверхности электродов различия в скорости РВВ на двух изученных ИМС почти исчезают. Поправка сделана на основании значений дифференциальной емкости в предположении, что емкость на единицу истинной поверхности RENi_2Ge_2 одинакова.

При анализе импедансных данных использовалась эквивалентная схема, которая в кодах описания цепей [1] имеет вид $R_s(Q[R_1(R_2C_2)])$, где R_s – сопротивление раствора, Q – элемент постоянной фазы (CPE), R_1 , R_2 и C_2 – элементы фарадеевского импеданса. Значения параметров эквивалентной схемы определяли с помощью комплексного МНК. В некоторых случаях более точная аппроксимация спектров импеданса достигалась при использовании эквивалентной схемы, которая учитывает протекание реакции абсорбции водорода (РАВ) одновременно с РВВ. В этой эквивалентной схеме параллельно с R_2 и C_2 включена последовательная цепочка из сопротивления абсорбции R_{abs} и диффузионного импеданса Z_d (смешанный контроль процесса абсорбции водорода). При интерпретации результатов импедансной спектроскопии использовали критерии, предложенные в [2].

Для PrNi_2Ge_2 -электрода в 0,5 М H_2SO_4 и 2 М KOH значения $\partial \lg R_1 / \partial E$, $\partial \lg R_2 / \partial E$ и $\partial \lg C_2 / \partial E$ при невысоких поляризациях равны 10, 18-22 и $-(16\text{--}18)$ B^{-1} соответственно. Эти значения близки к теоретическим величинам [3] для следующего механизма катодного процесса: адсорбция атомарного водорода описывается изотермой Ленгмюра, РВВ протекает через стадии Фольмера и Гейровского при квазиравновесной реакции Фольмера, одновременно с РВВ протекает РАВ. Данный механизм также согласуется с поляризационными кривыми.

Для NdNi_2Ge_2 -электрода в кислом и щелочном растворах значения $\partial \lg R_1 / \partial E$ и $\partial \lg R_2 / \partial E$ близки к соответствующим значениям для PrNi_2Ge_2 -электрода, а $\partial \lg C_2 / \partial E$ примерно в 2 раза меньше, чем для PrNi_2Ge_2 . Это, вероятно, указывает на снижение степени обратимости реакции Фольмера на NdNi_2Ge_2 -электроде.

1. B.A. Boukamp, Solid State Ionics 169 (2004) 65
2. V.I. Kichigin, A.B. Shein, Electrochim. Acta 138 (2014) 325
3. V.I. Kichigin, A.B. Shein, Electrochim. Acta 201 (2016) 233

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

Шибает Б.А., Белова В.С., Балмасов А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

В настоящее время в связи с повышением требований к изделиям все большее распространение получают конструкционные материалы, обладающие улучшенными механическими свойствами. Применение таких материалов затрудняется вследствие сложности их обработки традиционными методами. В связи с этим возникает необходимость использования способов обработки, показатели которых не зависят от механических свойств материала заготовки. Одним из таких способов является электрохимическое полирование. Для правильного выбора оптимальных условий обработки в этом случае необходимы сведения об особенностях анодного растворения металлов в электролитах различного состава.

Целью настоящих исследований являлось изучение влияния состава электролита на показатели процесса электрохимического полирования легированной стали и определение условий для получения высокого качества обработанной поверхности. Исследования проводились на установке с вращающимся дисковым электродом с использованием потенциостата Р-30J.

Для сравнения использовались электролиты разных составов: широко применяемый на практике электролит на основе фосфорной, серной и хромовой кислот, существенным недостатком которого является высокая экологическая опасность и вредность условий труда, а так же электролит с органической добавкой - триэтаноламином. В результате проведенных экспериментов на образцах сталей 25Х3МЗНБЦА и 30ХН2МФА, установлено, что для обеспечения хорошего качества обработанной поверхности процесс необходимо вести при повышенной температуре в условиях интенсивного массопереноса (при вращении электрода со скоростью не менее 900 об/мин). При этом в электролитах, в состав которых входят органические добавки, эффект полирования достигается при меньших плотностях тока, что облегчает контроль удаляемого припуска и позволяет применять источники технологического тока меньшей мощности.

При помощи профилометра модели 170622 были измерены показатели микрошероховатости поверхности образца до электрохимического полирования и после. Значения показателя R_a до электрохимического полирования составили 0,40-0,43 мкм, шероховатость после электрохимического полирования составила $R_a = 0,14-0,16$ мкм.

Увеличение скорости вращения дискового электрода с 900 до 1600 об/мин способствует уменьшению шероховатости поверхности. Дальнейшее увеличение интенсивности массопереноса приводит к некоторому снижению качества обработанной поверхности, обусловленному, по-видимому, уменьшением влияния вязкого приэлектродного слоя.

На основе проведенных исследований установлено, что при электрохимическом полировании сталей 25Х3МЗНБЦА и 30ХН2МФА электролиты, содержащие триэтаноламин, не уступают хромсодержащим растворам. При этом во всех электролитах процесс необходимо вести в условиях протока раствора.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ N-ОКСИДА ПИРИДИНА И СЕРОВОДОРОДА В АЦЕТОНИТРИЛЕ

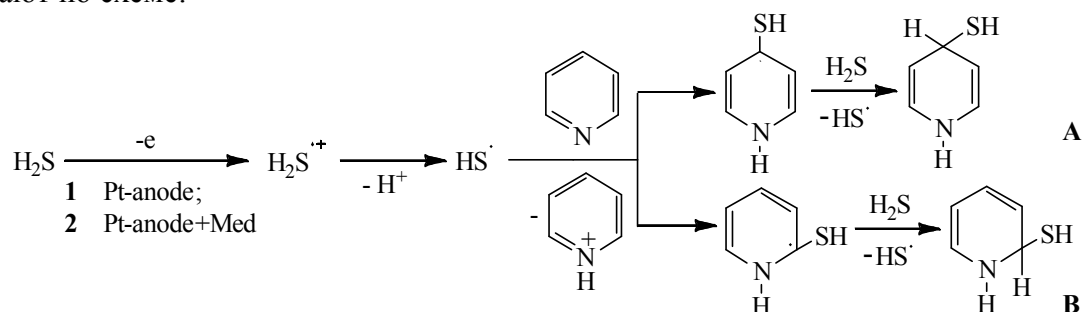
Шинкарь Е.В., Колдаева Ю.Ю., Берберова Н.Т.

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

Азотсодержащие гетероциклические соединения, содержащие дополнительно гетероатом серы, обладают повышенной биологической активностью и их достаточно перспективно вовлекать в синтез лекарственных средств различного спектра действия. Особенно широко их применяют в производстве антибактериальных препаратов, востребованных при заболеваниях желудочно-кишечного тракта и кожных покровов (псориаз, экзема, дерматит).

Примеры SH-функционализации N-оксида пиридина в присутствии инертного H_2S практически отсутствуют ввиду «жестких» условий (радиолиз, фотолиз или термолиз (300-450 °C)) их реализации, требуемых для генерирования тиильного радикала. В работе предложено проводить тиолирование N-содержащего цикла (25 °C, 1 атм.) по радикальному механизму путем предварительной редокс-активации H_2S двумя способами: **1** – прямая (на платиновом аноде); **2** – косвенная (с использованием электромедиатора (Med) – трифениламина). Способы **1**, **2** отличаются значениями потенциала активации H_2S до нестабильного катион-радикала, фрагментирующегося на протон и тиильный радикал. Для прямого окисления H_2S необходим высокий потенциал – 1,6В (CH₃CN). Применение Med снижает энергозатраты на тиолирование гетероциклического субстрата на 0,6В.

При редокс-активации H_2S одним из указанных способов **1**, **2** на первой стадии реакции с N-оксидом пиридина образуется соль 1-гидроксипиридиния (-0,46В), которая в ходе электросинтеза накапливаются в качестве побочного продукта реакции. В условиях электролиза легко протекает восстановление субстрата до пиридина и далее превращения протекают по схеме:



В роли побочного продукта образуется также соль пиридиния (-0,68В). В результате электрохимических реакций получены данные, представленные в табл.

Способ редокс-активации H ₂ S			
1		2	
Выход изомерных продуктов (А, В) тиолирования субстрата по току, %			
19,4	21,0	14,7	55,7

Таким образом, предложенные способы редокс-активации H_2S позволяют успешно проводить SH-функционализацию N-оксида пиридина с образованием смеси 1,4-дигидро-4-меркапто- и 1,2-дигидро-2-меркаптопиридинов в мягких условиях, причем использование Med значительно повышает выход полученных соединений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №16-03-00730).

ВЛИЯНИЕ МЕЗДРОВОГО КЛЕЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ МЕДИ В МЕДНО-НИКЕЛЕВОМ СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Шульга Е.В., Рябинин В.В., Юрьев А.И., Саверская Т.П.

Центр инженерного сопровождения производства Заполярного филиала Публичного акционерного общества «Горно-металлургическая компания «Норильский никель»,
Норильск, Россия
shulgaev@nk.nornik.ru

Высокие значения плотностей тока на фоне низкой рассеивающей способности сульфатного медного электролита и склонности меди к образованию дендриров требуют введения в электролит добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ). ПАВ, адсорбируясь на поверхности электродов, с одной стороны изменяют условия кристаллизации металлов, влияя тем самым формирование структуры катодного осадка, а с другой – оказывают влияние на процесс анодного растворения, активизируя или ингибируя последний.

В технологии электрорафинирования меди, используемой в ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель» предусмотрено использование комплекса ПАВ различных классов, в том числе клея мездрового в качестве коллоидной добавки, препятствующей дендритообразованию. Сложность работы с данной добавкой состоит в том, что мездровый клей является продуктом животного происхождения и представляет собой смесь аминокислот с радикалами переменной длины и разветвленности.

С целью определения оптимальных параметров электролиза, обеспечивающих получение качественных катодных осадков, были выполнены исследования анодной и катодной поляризаций медного электрода в сульфатном серноокислом медно-никелевом электролите в широком диапазоне концентраций компонентов.

В рамках работы была выполнена отработка экспресс-методики потенциометрического определения концентрации мездрового клея в электролите.

Исследования проводили с использованием трехэлектродной ячейки ЯСЭ-3 на электрохимическом комплексе «ЭХК-10012-1» ООО ИП «ТЕТРАН» и потенциостат-гальваностате ИРС-Pro НТФ «Вольта» НИИ «ХИМАНАЛИТ». Температуру в ячейке (60°C) поддерживали при помощи термостата Polystat-5. Материалом рабочего электрода была в различных опытах платина, либо медь М00к. Вспомогательным электродом служила пластинка, изготовленная из меди М00к, электродом сравнения - хлорсеребряный электрод.

При проведении исследований использовали модельные растворы, по составу приближенные к промышленному цеховому электролиту, г/дм³: (серной кислоты – 145-175; меди – 45-60; никеля – 15-25; хлор-иона – 30-70; тиомочевины – 1,5-4,0), в который вводили заданное количество клея мездрового «Экстра», производства ООО «Камышловский клеевой завод» с характеристиками, соответствующими ГОСТ 3252-80.

На основании полученных результатов были построены зависимости равновесного потенциала, и углов наклона поляризационных кривых от концентрации мездрового клея в электролите, анализа которых показал, что оптимальной с точки зрения электрохимии концентрацией клея мездрового в сульфатном медно-никелевом электролите, используемом для электрорафинирования меди является 4,0-4,5 мг/дм³.

Отработанная в процессе исследований экспресс-методика потенциометрического определения концентрации мездрового клея в электролите получила статистическое подтверждение и была рекомендована для использования в действующем производстве.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Щербаков В.В., Артемкина Ю.М.

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

В работе [1] нами высказано предположение о том, что удельная электропроводность (ЭП) к водного раствора электролита не может превышать величину удельной ЭП воды κ_{∞} и составляет, в общем случае, лишь некоторую ее часть, которая зависит от доли молекул воды, связанных с ионами электролита [1]:

$$\kappa = K \varepsilon \varepsilon_0 / \tau = K \kappa_{\infty}. \quad (1)$$

В этом выражении c – концентрация раствора (моль/л), c_0 – концентрация воды (55.5 моль/л), N – количество моль воды, связанных с одним молем электролита. Величина $K = cN/c_0$ в уравнении (1) представляет собой долю молекул воды, связанных с ионами электролита. В растворах сильных неорганических кислот [2] в максимуме удельной ЭП все молекулы воды связаны с ионами электролита. Поэтому величина константы K приближается к единице и удельная ЭП этих растворов равна предельной ВЧ ЭП воды (84.0 См/м при 25 °C).

В растворах неорганических солей величина K меньше единицы и удельная ЭП этих растворов составляет лишь некоторую часть от κ_{∞} воды. Используя уравнение (1), можно оценить величину удельной ЭП 1.0 М водных растворов хлоридов лития, натрия и калия. В качестве величин N для растворов LiCl, NaCl и KCl принимаем значения 5, 6 и 8. Эти величины близки к значениям координационных чисел ионов лития, натрия и калия. В таблице сопоставляются рассчитанные по уравнению (1) и экспериментальные величины удельной ЭП 1.0 М водных растворов хлоридов лития, натрия и калия.

Таблица.

Расчетные и экспериментальные значения удельной ЭП (См/м) растворов.

Раствор	N	c_0	κ_{∞}	$\kappa_{\text{расч.}}$	$\kappa_{\text{эксп.}}$	$\delta, \%$
LiCl	5	54,4	75	6.89	7.22	4.6
NaCl	6	54,5	77	8.48	8.61	1.5
KCl	8	53,9	78	11.6	11.20	3.6

Расхождение между рассчитанными по уравнению (1) и экспериментальными значениями удельной ЭП 1.0 М водных растворов не превышает 5 %. Удивительным является тот факт, что удельную проводимость 1.0 М растворов LiCl, NaCl и KCl удалось рассчитать с использованием их диэлектрических характеристик (ε_s и τ). Единственным параметром, смысл которого необходимо в дальнейшем выяснить, является коэффициент N в уравнении (1). Следует также отметить, что для NaCl и KCl величина N совпадает с координационными числами ионов в кристаллической решетке твердых солей.

1. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1058;
2. Артемкина Ю.М., Загоскин Ю.Д., Кузнецов Н.М., Щербаков В.В. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2016. № 2. С. 26.

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

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Иванова О.В., Хоришко Б.А., Давыдов А.Д., Станиславчик К.В., Кизим Н.Ф., Еремин К.А. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА МАГНЕТИТЕ	5
Колодяжный С.А., Парфенюк В.И., Лутовац М., Шалимов Ю.Н., Руссу А.В. ПРОБЛЕМЫ ОРГАНИЗАЦИИ И РАЗВИТИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ БАЗ ПО СОЗДАНИЮ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	6
Кривенко А.Г. "НАУЧНЫЕ МИФЫ – ДВИГАТЕЛЬ ПРОГРЕССА?"	8
Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ С КОБАЛЬТОМ, ЖЕЛЕЗОМ И ЦИНКОМ ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	9

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Jouikov V.V. NEW NON-DIAZONIUM PARADIGMS OF SURFACE FUNCTIONALIZATION VIA ELECTROCHEMICAL COVALENT GRAFTING	10
Большакова О.В., Саверская Т.П., Карпушова Д.Д., Белоусова Н.В. ПОИСК АЛЬТЕРНАТИВНОГО РЕАГЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ОТ МЕДИ	11
Буров С.В., Дьяков И.Г. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА СТАЛИ 12Х18Н10Т	12
Галанин С.И., Висковатый И.С. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОДЕКОРАТИВНЫХ ФАКТУР НА СЛОЖНОПРОФИЛИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА СЕРЕБРО-МЕДЬ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ ТОКОВ	13
Галанин С.И., Висковатый И.С. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ДЕКОРАТИВНЫХ ПЛЁНОК НА ПОВЕРХНОСТИ ЮВЕЛИРНОГО СПЛАВА СЕРЕБРО-МЕДЬ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ ТОКОВ	14
Данилова В.О., Гриценко С.Д., Самсонов М.А., Бурашникова М.М. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДА В АКТИВНОЙ МАССЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА НА ЕГО РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	15
Дроздов В.И. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ	16
Дьяков И.Г., Севостьянова В.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ СТАЛИ 35	17
Епифанов А.В., Епифанов В.Д., Шалимов Ю.Н. ЭНЕРГЕТИКА И ЭЛЕКТРОХИМИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ	18
Звягинцева А.В. ВОДОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УРОВНЯ И ХАРАКТЕРА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ	19
Звягинцева А.В. СТРУКТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОРОДОМ	20
Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. ДИНАМИКА ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛАМИ ПРИ КАТОДНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ	21

Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ	22
Ившин Я.В., Горшков А.Н. ПРОБЛЕМЫ МЕДНЕНИЯ СТАЛЕЙ	23
Истакова О.И., Конев Д.В., Воротынцев М.А. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ПОЛИПОРФИНА КОБАЛЬТА С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ СШИВКИ МАКРОЦЕПЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	24
Калашникова А.В., Саетова Н.С., Плаксин С.В. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МЕТАЦИРКОНАТА ЛИТИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ	25
Кисленко С.А., Павлов С.В. МД МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В Li-ВОЗДУШНЫХ БАТАРЕЯХ	26
Клушин В.А., Кашпарова В.П., Смирнова Н.В., Чернышев В.М. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА В ПРИСУТСТВИИ 4-АЦЕТИЛАМИНО-2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИН-1 ОКСИЛА	27
Колесников А.А., Юдина Н.С. КИНЕТИЧЕСКАЯ ЭКЗАЛЬТАЦИЯ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В МЕТАЛЛО-СУЛЬФАТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	28
Колодяжный С.А., Бабкин В.Ф., Шалимов Ю.Н. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИННОВАЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	29
Колодяжный С.А., Лутовац М., Шалимов Ю.Н., Бабкин В.Ф., Кудряш В.И., Евсеев Е.П., Захаров П.Д., Руссу А.В. ПРОЕКТ ПО ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЮ ТЕХНОЛОГИЙ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ ДЛЯ МОДЕРНИЗАЦИИ СИСТЕМЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ	31
Комарова Н.С., Кривенко А.Г., Стенина Е.В., Свиридова Л.Н. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В УСЛОВИЯХ АДсорбЦИИ КАРКАСНЫХ И МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТЕНКАХ	32
Комиссарова М.Р., Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Парфенюк В.И., Белкин П.Н. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА ПРИ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ	33
Кораблева С.С., Тамбовский И.В., Кусманов С.А., Парфенюк В.И., Белкин П.Н. ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ22 В КАРБАМИДНО-ХЛОРИДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ	34
Кудряш В.И., Лутовац М., Шалимов Ю.Н., Захаров П.Д., Руссу А.В. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ	35
Кудряш В.И., Шалимов Ю.Н., Руссу А.В. МЕХАНИЗМЫ ТЕРМОКИНЕТИКИ И ТЕПЛОФИЗИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ АНОДНОЙ ОБРАБОТКЕ АЛЮМИНИЯ	36
Кузьмин В.В., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. РЕДОКС-АКТИВАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА И СЕРЫ В РЕАКЦИЯХ С ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИКЛОАЛКАНАМИ	37
Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ АМИНОФЕНИЛПОРФИРИНОВ	38

Ларионов А.В., Андреева Н.П., Балмасов А.В., Графов О.Ю., Голубчиков О.А. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ДИАМИНОМАЛЕОДИНИТРИЛА НА КАЧЕСТВО ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ	39
Лисицын Ю.А. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВАРИАНТА КАТИОН-РАДИКАЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ	40
Лужков В.Б., Мендкович А.С., Сень В.Д., Сыроешкин М.А., Харций Д.И., Русаков А.И. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ПОТЕНЦИАЛ ОКИСЛЕНИЯ 2,2,6,6-ТЕТРАМЕТИЛПИПЕРИДИН-N-ОКСИЛОВ	41
Мальцева Т.А., Попова О.В. ОКИСЛЕНИЕ ГИДРОЛИЗНЫХ ЛИГНИНОВ ВО ФТОРИД-СОДЕРЖАЩИХ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	42
Мамченкова С.И., Смирнов А.А., Силкин С.А., Колесникова И.А., Кусманов С.А., Парфенюк В.И., Белкин П.Н. АНОДНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ22	43
Манжос Р.А., Доронин С.В., Кривенко А.Г. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА ДЛЯ РЕДОКС-СИСТЕМЫ $Fe^{3+/2+}$ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ И МОНОСЛОЙНОМ ОСАДКЕ СЕРЕБРА	44
Маргарян К.С., Саргисян А.С., Саргисян С.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ (СО) ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ	45
Мендкович А.С., Сыроешкин М.А., Русаков А.И. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ N-ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНОВ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ: N-(2-НИТРОФЕНИЛ)- И N-(3- НИТРОФЕНИЛ)ГИДРОКСИЛАМИНЫ	46
Мехряков А.Я., Балмасов А.В., Фофанов С.А. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОНДЕНСАТОРНОЙ ФОЛЫ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ С РАСШИРЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ИНТЕРВАЛОМ	47
Мушникова С.Ю., Парменова О.Н. ОЦЕНКА СТОЙКОСТИ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ Cr-Ni-Mn-N СТАЛЕЙ	48
Нагула П.К. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. ИЗ ОПЫТА СОЗДАНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБЪЕКТА	49
Нафикова Н.Г., Калужина С.А., Санина М.Ю. КОРРОЗИОННО- ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА	50
Носков А.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ УСТОЙЧИВОСТИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ	51
Рыбалко А.В., Тифой Р.А., Деревянченко С.А., Бурцева О.А. ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ЭХО И СНИЖЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ	52
Саетова Н.С., Расковалов А.А., Ильина Е.А. ЗАРЯДНО-РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОФАЗНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ Ga- Ag $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ СТЕКЛО $V_2O_5-Li_2O-B_2O_3$	53
Сапишева А.А., Бурашникова М.М., Шалаева В.С. РАЗРАБОТКА ФОРМОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ	54

Смирнов А.А., Кусманов С.А., Силкин С.А., Мочан А.С., Белкин П.Н. АНОДНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 40Х В АММИАЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ	55
Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Смолянинова С.А., Берберова Н.Т. РЕДОКС-ПРЕВРАЩЕНИЯ И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ О-, П-БЕНЗОХИНОНОВ	56
Стенина Е.В., Свиридова Л.Н. АДСОРБЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ МАКРОЦИКЛИЧЕСКОГО ЛИГАНДА КУКУРБИТ[7]УРИЛА С КАТИОНОМ КРАСИТЕЛЯ ДИЭТИЛКАРБОЦИАНИНИОДИДА	57
Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. НАНОПОРИСТЫЕ АНОДНЫЕ ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИДА ТИТАНА	58
Суслов Е.А., Брежестовский М.С., Бушкова О.В., Титов А.Н. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭДС ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ Fe-TiSe ₂	59
Сюгаев А.В., Маратканова А.Н., Лялина Н.В. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА ХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА	60
Тамбовский И.В., Кусманов С.А., Свистунов Р.Д., Парфенюк В.И., Белкин П.Н. УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ22 С ПОМОЩЬЮ АНОДНОГО БОРИРОВАНИЯ	61
Третинников Д.Л. ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОМ ПОЛИРОВАНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ	62
Тюрин В.Ю., Милаева Е.Р. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПО РЕАКЦИИ С 2,2'-ДИФЕНИЛ-1-ПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ	63
Фазлеева Р.Р., Насретдинова Г.Р., Настапова Н.В., Осин Ю.Н., Янилкин В.В. МЕТИЛВИОЛОГЕН-МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА	64
Фишгойт Л.А., Князев А.В., Сафонов В.А., Филиппова С.Е., Чернавский П.А. ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ СПЛАВЫ СИСТЕМЫ МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛОИД. СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА	65
Хоришко Б.А., Ермаков А.И., Станиславчик К.В., Земляков Ю.Д., Иванова О.В., Кабанова Т.Б. ОЦЕНКА СВОЙСТВ КЛАСТЕРОВ МАГНЕТИТА	66
Шилов А.Н., Тесакова М.В., Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-ГИДРОКСИ-3,5-ДИ-ТРЕТ-ТРЕТБУТИЛФЕНИЛ)ПОРФИНА И ЕГО ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА	67

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Щербина Е.А. БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРАХ	68
Абрашов А.А., Григорян Н.С., Пастухов А.С., Мазурова Д.В., Ваграмян Т.А. ЗАЩИТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ АДГЕЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ	69
Авчукир Х., Бейсенова Г.С., Буркитбаева Б.Д., Рахымбай Г.С., Аргимбаева А.М. ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ	70

ИНДИЯ НА ТИТАНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ ИЗ ХЛОРИДНЫХ И ХЛОРИДНО-БРОМИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	
Айнабеков И.Ж., Мамутова Д.А., Есалы Н.Н., Буркитбаева Б.Д. ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ НЕКОТОРЫМИ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ	71
Амирханова Н.А., Адашева С.Л. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИДА ТИТАНА В КРУПНОЗЕРНИСТОМ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СОСТОЯНИЯХ	72
Артемкина Ю.М., Щербаков В.В., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ТРИГЕКСИЛТЕТРАДЕЦИЛФОСФОНИЙ ХЛОРИДА В АЦЕТОНИТРИЛЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ	73
Базанов М.И., Березина Н.М., Ключева М.Е. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ Mn —ПОРФИРИНОВ	74
Байконуров Е.Г., Чернышова О.В., Усольцева Г.А. ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ВТОРИЧНОГО МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ	75
Баклан В.Ю. РАЗВИТИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА БИОГАЗЕ	76
Барбин Н.М., Пашенко О.В., Вискова Е.Г. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЫХОД ПО ТОКУ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ СВИНЦОВЫХ ОТХОДОВ	77
Бахытжан Е.Г., Кайдар А.А., Аргимбаева А.М. ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИИ МАГНИЯ В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТА МАГНИЯ	78
Белихов А.Б., Бойко И.И., Дьяков И.Г., Примаков Д.Ю. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ С АЗОТНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ НА КОРРОЗИОННЫЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 20Х13	79
Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Седики Д.Б., Швецова А.В. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ НА ОСНОВЕ СЕРОВОДОРОДА И НАСЫЩЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	80
Березина Н.М., Ву Тхи Тхао, Майорова Л.А., Березин Д.Б., Базанов М.И., Койфман О.И. ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ТРИФЕНИЛКОРРОЛОВ	81
Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Володина Г.Ф., Кройтору Д.М. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ $Co-W$ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГЛЮКОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	82
Брежестовский М.С., Суслов Е.А., Бушкова О.В., Титов А.Н. ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ВАНАДИЕМ ПО ПОДРЕШЕТКЕ ТИТАНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ ИНТЕРКАЛЯЦИЮ ЛИТИЯ В ДИСУЛЬФИД ТИТАНА	83
Бурмистрова Д.А., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т. АНОДНАЯ АКТИВАЦИЯ H_2S В РЕАКЦИЯХ С ЦИКЛОГЕКСАНОМ И 1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОМ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ	84
Васильев С.Г., Кокатев А.Н., Терлецкая М.А., Яковлева Н.М., Чупахина Е.А. ЭЛАСТИЧНЫЕ АЛЮМООКСИДНЫЕ НАНОМЕМБРАНЫ	85
Висурханова Я.А., Избастенова Д.С., Иванова Н.М., Павленко Н.А., Соболева Е.А. СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ	86

АНИЛИНО-МЕЛАМИНОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА, ДОПИРОВАННОГО CuCl_2 и CuO	
Гайдуков Е.Н., Савельев Д.С., Колесников А.В. ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА И СКАНДИЯ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ	87
Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А. ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ МОДУЛЕ	88
Гончарова О.А., Конев Д.В., Воротынцев М.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДОКС-ЭКВИВАЛЕНТА ПОРФИНА МАГНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЕГО ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ	89
Гоффман В.Г., Попова О.В., Марьева Е.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК НИТРИДОВ ТИТАНА МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	90
Дьяков И.Г., Журебихина И.С., Севастьянова В.С., Гурылева И., Смирнова Ю.О. ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ ЦЕМЕНТАЦИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ-6 В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА	91
Евсеев Е.П., Ненно В.Э., Шалимов Ю.Н. ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ	92
Иванова Н.М., Висурханова Я.А., Соболева Е.А., Избастенова Д.С. ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТЫ ПОЛИАНИЛИНА В ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ <i>n</i> -НИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	93
Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Павленко Н.А. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ СОПОЛИМЕРОВ АНИЛИНА И <i>n</i> -АНИЗИДИНА	94
Каленчукова О.В. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАБОТКИ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ, МЕТОДОМ ЭПП	95
Карпинец А.П., Агарёва А.С. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКУ КАТОДНОГО СИНТЕЗА ПОЛИСТИРОЛА	96
Карпинец А.П., Агарёва А.С. СПЕЦИФИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СРЕДАХ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ	97
Кашпаров И.С., Жукова И.Ю., Каган Е.Ш., Ильчибаева И.Б., Бураков М.А. ВЛИЯНИЕ АМИНОВ НА НЕПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ	98
Кириллова Е.В. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОТЕНЦИАЛА МИНИМУМА ЕМКОСТИ ЭЛЕКТРОДА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ	99
Кокорекин В.А., Левина А.А., Платонов Д.Н., Томилов Ю.В., Петросян В.А. ЭЛЕКТРООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ГЕПТА(МЕТОКСИКАРБОНИЛ)ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНИДА КАЛИЯ ($\text{ГМЦГ}^- \text{K}^+$) В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ	100
Кокорекин В.А., Соломатин Я.А., Арцева Е.А., Петросян В.А. $\text{S}_\text{N}^\text{H}(\text{AN})$ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ О- И Р- ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ	101
Кокорекин В.А., Яубасарова Р.Р., Неверов С.В., Петросян В.А. $\text{S}_\text{N}^\text{H}(\text{AN})$ РОДАНИРОВАНИЕ ПИРАЗОЛ[1,5]ПИРИМИДИНОВЫХ СИСТЕМ	102

Колесникова О.Ю., Ачкасов М.Г., Колесников А.В., Гончарова Л.А. ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ, ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ СУЛЬФИДОВ	103
Конакбаева Э.Г., Нефедов А.Н., Наурызбаев М.К. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В СЕРЕБРЯНО-ЦИНКОВОМ ЭЛЕМЕНТЕ	104
Конарев А.А. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФАТА ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА	105
Кондратьева Е.С., Губин А.Ф., Колесников В.А. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЯ МЕДИ В ТЕХНОЛОГИИ РЕГЕНЕРАЦИИ МЕДНО-АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ ТРАВЛЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ	106
Корниенко В.Л., Кошелева А.М., Корниенко Г.В. ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НЕПРЯМЫМ ОКИСЛЕНИЕМ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ НА ОКСИДО-ГИДРОКСИДНОМ НИКЕЛЕВОМ И ДОПИРОВАННОМ БОРОМ АЛМАЗНОМ ЭЛЕКТРОДАХ	107
Корниенко Г.В., Кенова Т.А., Корниенко В.Л., Бахарева М.Ю., Максимов Н.Г. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АНИЛИНА С УЧАСТИЕМ АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	108
Кошель С.Г., Савинский Н.Г., Гомонов А.Е., Попков А.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА С АМОРФНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ ОКСИДА ГРАФЕНА И МУЛЬТИГРАФЕНА	109
Кудреева Л.К., Наурызбаев М.К., Камысбаев Д.Х., Нургалиева А.Н., Даулетбай А. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДА МОЛИБДЕНА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	110
Кудрякова Н.О., Гришина Е.П. СГЛАЖИВАНИЕ МИКРОРЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ В ИОННОЙ ЖИДКОСТИ БРОМИД 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ - БРОМИД МЕДИ(II)	111
Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Раменская Л.М. ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ СМЕСЕЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ бис(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИДА 1- БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ С ПРОПИЛЕНКАРБОНАТОМ И ГАММА- БУТИРОЛАКТОНОМ ПО ДАННЫМ КОНДУКТОМЕТРИИ	112
Кудрякова Н.О., Шмуклер Л.Э., Колкер А.М., Сафонова Л.П. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ТРИЭТИЛАМИНА	113
Кудряш В.И., Шалимов Ю.Н., Руссу А.В. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	114
Кузнецов В.В., Гамбург Ю.Д., Баталов Р.С., Жуликов В.В., Жалнеров М.В. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ СПЛАВОВ НЕПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	115
Кусманов С.А., Колесникова И.А., Наумов А.Р., Парфенюк В.И., Белкин П.Н. МЕХАНИЗМ ТРАНСПОРТА УГЛЕРОДА ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПОВЕРХНОСТЬ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ПРИ АНОДНОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ	116
Ларионов А.В., Киселев А.Н., Балмасов А.В., Голубчиков О.А. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЦИКЛЕН И ЦИКЛАМ	117

Лялин Б.В., Сигачева В.Л., Кокорекин В.А., Петросян В.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ N-АЛКИЛ-3-АМИНОПИРАЗОЛОВ В АЗОПИРАЗОЛЫ	118
Лялина Н.В., Сюгаев А.В., Маратканова А.Н. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЛКИЛСУЛЬФАТА НА ХИМИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И СКОРОСТЬ РОСТА ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	119
Макаров П.Н., Шалимов Ю.Н. ВОДОРОД В ТЕХНОЛОГИЯХ ТРАДИЦИОННОЙ И АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	120
Манжос Р.А., Кривенко А.Г. СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР ПУТЁМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	121
Марьева Е.А., Рагулина У.А., Попова О.В. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДА МЕДИ (I) В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ АССИМЕТРИЧНЫМ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ	122
Матвеев Д.А., Петровский С.К., Гуринович Н.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИБРОМИДА БИС-(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ДИАЗОБУТАДИЕН-1,4 НИКЕЛЯ С ЭТИЛЕНОМ ПО ДАННЫМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	123
Меджидзаде В.А., Кулиев П.Г., Алиев А.Ш., Бабаев Я.Н. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУРЬМЫ	124
Мустьяца О.Н., Мельник Н.И., Катеринко Е.И. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА НИЗКОПЛАВКИХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ	125
Мустьяца О.Н., Мельник Н.И., Катеринко Е.И. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕВОЙ СИСТЕМЫ Na/CH ₃ COO, SCN	126
Насыбуллина Д.В., Сыроешкин М.А., Михальченко Л.В., Гультай В.П. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИН-N,N'-ДИОКСИДОВ	127
Нечаев А.В. ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ РЕНИЯ	128
Нечаев А.В., Иванов М.Г. СНИЖЕНИЕ ТОКСИЧНОСТИ И ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ МЕДИ	129
Нечаев Г.В., Плаксин С.В., Гумерова А.И. КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ НАТРИЯ-ИТТРИЯ ДЛЯ СРЕДНЕ- И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ НАТРИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА	130
Носков А.В., Алексеева О.В. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ФУЛЛЕРЕНОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА	131
Нурманова Р.А., Рахметхан К., Наурызбаев М.К., Демеев Б. ВЛИЯНИЕ ПАВ НА АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ЗОЛОТА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ	132
Образцова Е.Ю., Бакунин Е.С., <u>Кишимник А.Б.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАМИКРОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДА НИКЕЛЯ ПРИ НАЛОЖЕНИИ АСИММЕТРИЧНОГО ПЕРЕМЕННОГО ТОКА	133
Образцова Е.Ю., Бакунин Е.С., <u>Кишимник А.Б.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛЬТАКСА НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ	134
Овчинникова С.Н., Александрова Т.П. МОЛЕКУЛЯРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ МОНОСЛОЕВ ДОДЕКАНТИОЛА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА БЕЗОКСИДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ Co И Ni ЭЛЕКТРОДОВ	135

Пантелеева В.В., Окунева Т.Г., Дылдин Н.А., Полковников И.С., Шеин А.Б. АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА СИЛИЦИДЕ МАРГАНЦА В КИСЛЫХ СРЕДАХ	136
Пантелеева В.В., Уланов А.Р., Циреньщикова К.А., Шеин А.Б. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛИЦИДОВ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ СУЛЬФАТНЫХ СРЕДАХ	137
Помогаев В.М. РАССЕИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ И ВОПРОСЫ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ	138
Помогаев В.М., Петроченкова И.В., Коршунова Е.А. ОСОБЕННОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РАВНОМЕРНОСТИ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ НАНЕСЕНИИ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ	139
Середа О.А. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ БРОМНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОГО КАТОДНОГО ПРОЦЕССА В ПРОТОЧНЫХ РЕДОКС-БАТАРЕЯХ	140
Сироткин Н.А., Титов В.А. ВКЛАД ТЕРМИЧЕСКОГО ИСПАРЕНИЯ В ПЕРЕНОС ЖИДКОГО КАТОДА В ПЛАЗМУ РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ	141
Смолянинов И.В., Барышникова С.В., Поддельский А.И., Арсеньев М.В., Берберова Н.Т. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Sn(IV), Sb(V) СОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОЦЕН-КАТЕХОЛАТНЫЕ ЛИГАНДЫ	142
Смолянинова С.А., Кузьмин В.В., Смолянинов И.В., Поддельский А.И., Пискунов А.В., Берберова Н.Т. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ О-,П-ИМИНОБЕНЗОХИНОНОВ	143
Смолянинова С.А., Поддельский А.И., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. СИНТЕЗ И РЕДОКС-СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ТРИАРИЛСУРЬМЫ(V) С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ В КАТЕХОЛАТНОМ ЛИГАНДЕ	144
Соболева Е.А., Иванова Н.М., Висурханова Я.А. ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd-Ni-КОМПОЗИТАХ ПОЛИАНИЛИНА	145
Степанова К.В., Кокатев А.Н., Яковлева Н.М., Шульга А.М., Шелухина А.И., Толстик В.Е. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АНОДИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГУБЧАТОГО ПОРОШКА ТИТАНА	146
Сюгаев А.В., Лялина Н.В., Ломаева С.Ф. ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ КАРБИДОВ Co ₃ C И Ni ₃ C	147
Тележкина А.В., Кузнецов В.В. КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ Co–Cr–W, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ	148
Тесакова М.В., Клетиков С.С., Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ АМИНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ	149
Туманова Н.Н., Тихонова Ю.И., Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С. ВЛИЯНИЕ ПИРИДИЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ И ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА В ПИРИДИЛПОРФИРИНАХ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ O ₂	150
Тураев Д.Ю. НОВЫЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ПОЛНОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ В ВАННЕ УЛАВЛИВАНИЯ ПОСЛЕ ХРОМИРОВАНИЯ И В ВАННЕ УЛАВЛИВАНИЯ ПОСЛЕ ПАССИВАЦИИ ЦИНКОВЫХ И КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ СОЕДИНЕНИЙ Cr(VI)	151

Тураев Д.Ю. ТРЕХЛЕТНЯЯ ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКСПЛУАТАЦИЯ НЕРАСТВОРИМОГО АНОДА ИЗ PbO_2 -Ti В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ ОТ ЦИАНИД-ИОНОВ	152
Тюрин В.Ю., Максимова Н.А., Базанов Д.Р., Лозинская Н.А., Грачева Ю.А., Милаева Е.Р. ИЗУЧЕНИЕ РЕДОКС-СВОЙСТВ И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛИНА С ФЕНОЛЬНЫМИ И ПОЛИФЕНОЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ МЕТОДОМ ЦВА	153
Усольцева Н.В., Коробочкин В.В. ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕРАВНОВЕСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ	154
Уталиев Т.Г., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ H_2S ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С 2,4- ДИФЕНИЛПИРАНО[3,2-С]ХРОМЕН-5(4Н)-ОНОМ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ	155
Хайруллина Л.Р., Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИБРИДНОГО ТИТАН-АЛЮМИНИЕВОГО АНОДА В ВОДНЫХ СРЕДАХ	156
Храмов А.Н., Зарембо Д.В. ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЦИНКА В УСЛОВИЯХ АКУСТИЧЕСКОЙ РЕГУЛЯЦИИ	157
Чекунова М.Д., Тюнина Е.Ю. МОЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМЫ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ - АЦЕТОНИТРИЛ	158
Черняева Е.Ю. ВЛИЯНИЕ ДЕКСТРАНА НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ	159
Шалимов Ю.Н., Кравцов Н.С., Руссу А.В. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ В СИСТЕМАХ ОБРАТНОЙ СВЯЗИ ГАЗОГЕНЕРАТОРОВ	160
Шалимов Ю.Н., Юрьев Л.С., Руссу А.В. УСТОЙЧИВОСТЬ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУР ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ, АККУМУЛИРУЮЩИХ ВОДОРОД	161
Лутовац М., Шалимов Ю.Н., Руссу А.В. ЭНЕРГЕТИКА, ЭКОЛОГИЯ И ЭКОНОМИКА ВОДОРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	163
Шамраева М.А. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИПОРФИНА ЖЕЛЕЗА (II) И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	164
Шеин А.Б., Кичигин В.И. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА $PtNi_2Ge_2$ И $NdNi_2Ge_2$ ЭЛЕКТРОДАХ	165
Шибает Б.А., Белова В.С., Балмасов А.В. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ	166
Шинкарь Е.В., Колдаева Ю.Ю., Берберова Н.Т. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ N-ОКСИДА ПИРИДИНА И СЕРОВОДОРОДА В АЦЕТОНИТРИЛЕ	167
Шульга Е.В., Рябинин В.В., Юрьев А.И., Саверская Т.П. ВЛИЯНИЕ МЕЗДРОВОГО КЛЕЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЯ МЕДИ В МЕДНО-НИКЕЛЕВОМ СУЛЬФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ	168
Щербачков В.В., Артемкина Ю.М. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	169



Предприятие разрабатывает и производит электролитические конденсаторы, которые применяются в авиационной и космической технике, средствах связи и радиолокации, медицинской аппаратуре, приборостроении, транспорте, силовых преобразователях и другой технике.



**427968, Удмуртская Республика,
г. Сарапул, ул. Калинина, 3
Тел./факс: (34147) 4-32-48, 4-27-53
www.elecond.ru**



Разработка и производство конденсаторов



оксидно-электролитические алюминиевые конденсаторы

K50-15, K50-17, K50-27, K50-37, K50-68, K50-74, K50-76, K50-77, K50-80, K50-81,
K50-83, K50-84, K50-85, K50-86, K50-87, K50-88, K50-89,
K50-90, K50-91, K50-92, K50-93, K50-94, K50-95 (чип)

объемно-пористые танталовые конденсаторы

K52-1, K52-1M, K52-1БМ, K52-1Б, K52-9, K52-11, K52-17, K52-18, K52-19,
K52-20, K52-21, K52-24

оксидно-полупроводниковые танталовые конденсаторы

K53-1A, K53-7, K53-65(чип), K53-66, K53-68(чип), K53-71(чип),
K53-72(чип), K53-74(чип)

оксидно-полупроводниковые ниобиевые конденсаторы

K53-4, K53-52, K53-60

ионисторы

K58-20, K58-21

Россия, 427968, Удмуртская Республика, г. Сарапул, ул. Калинина, 3

Тел.: (34147) 2-99-53, 2-99-89, 2-99-77, факс: (34147) 4-32-48, 4-27-53

e-mail: elecond@elcudm.ru, <http://www.elecond.ru>

Система менеджмента качества сертифицирована на соответствие требованиям ГОСТ Р ИСО 9001-2008

«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ»

**VIII Всероссийская (с международным участием)
научная конференция**

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Подписано в печать . . 2016. Формат 60×84 1/8. Бумага писчая.
Усл.печ.л. 12,79. Уч.-изд.л. 14,9. Тираж 200 экз. Заказ 3925

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
153000, Иваново, Шереметевский пр., 7