

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН  
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ ИМ. Г.А. КРЕСТОВА РАН  
ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
КОСТРОМСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. А.Н. ФРУМКИНА РАН  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА. ХИМИЧЕСКИЙ  
ФАКУЛЬТЕТ  
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»**

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

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

**4 – 8 сентября 2017 г.**

**ПЛЕС, ИВАНОВСКАЯ ОБЛ., РОССИЯ**

УДК 001.8 : 544.6 (043.2)

«Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», IX Всероссийская (с международным участием) научная конференция, г. Плес, Ивановская обл., 4-8 сентября 2017 г. Тезисы докладов. Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2017. - 161 с. ISBN 978-5-905364-11-2

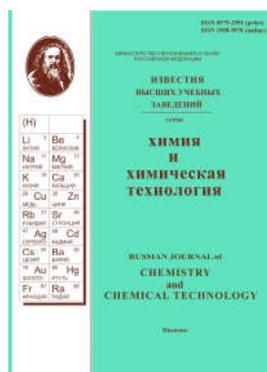
Редактор: Парфенюк В.И.

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

Тезисы докладов публикуются в авторской редакции.

IX Всероссийская (с международным участием) научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» проводится при финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций и Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №17-03-20440).

#### Информационный партнер:



#### Спонсоры конференции



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



ОАО «Элеконд»  
427968, Удмуртская Республика,  
г. Сарапул, ул. Калинина, д.3,  
тел./факс (34147) 4-27-53, 4-32-48  
e-mail: [elecond@elcudm.ru](mailto:elecond@elcudm.ru)  
Сайт: [www.elecond.ru](http://www.elecond.ru)

ISBN 978-5-905364-11-2

© «Институт химии растворов  
им. Г.А. Крестова РАН», 2017

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

### **Председатель организационного комитета:**

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

### **Заместители председателя:**

проф. Базанов М.И. (ИГХТУ, Иваново)

проф. Белкин П.Н. (КГУ, Кострома)

### **Ученые секретари:**

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

к.х.н. Долинина Е.С. (ИХР РАН, Иваново)

### **Члены оргкомитета:**

проф. Андреев В.Н. (ИФХЭ РАН, Москва)

чл.-корр. РАН Антипов Е. В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)

проф. Балмасов А.В. (ИГХТУ, Иваново)

проф. Бутман М.Ф. (ИГХТУ, Иваново)

проф. Воротынцев М.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)

проф. Давыдов А.Д. (ИФХЭ РАН, Москва)

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

проф. Ившин Я.В. (КНИТУ, Казань)

проф. Киселев М.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, Черногловка)

проф. Кривцов А.К. (ИГХТУ, Иваново)

проф. Кришталек Л.И. (ИФХЭ РАН, Москва)

акад. РАН Лунин В.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)

проф. Лутовац М. (Белград, Сербия)

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

проф. Румянцев Е.В. (ИГХТУ, Иваново)

проф. Фомичев В.Т. (ВГАСУ, Волгоград)

акад. РАН Цивадзе А.Ю. (ИФХЭ РАН, Москва)

к.х.н. Черник А.А. (БГТУ, Минск)

проф. Шалимов Ю.Н. (ВГТУ, Воронеж)

проф. Янилкин В.В. (ИОФХ КазНИЦ РАН, Казань)

## **ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ**

к.х.н. Кузьмин С.М. (ИХР РАН, Иваново)

к.х.н. Кусманов С.А. (КГУ, Кострома)

Рябова В.В. (ИХР РАН, Иваново)

к.х.н. Чуловская С.А. (ИХР РАН, Иваново)

к.т.н. Шеханов Р.Ф. (ИГХТУ, Иваново)

## **ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ**

### **Председатель программного комитета:**

проф. Базанов М.И. (ИГХТУ, Иваново)

### **Члены комитета:**

чл.-корр. РАН Антипов Е.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва)

проф. Балмасов А.В. (ИГХТУ, Иваново)

проф. Давыдов А.Д. (ИФХЭ РАН, Москва)

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

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

проф. Кривенко А.Г. (ИПХФ РАН, Черногловка)

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

проф. Фомичев В.Т. (ВГАСУ, Волгоград)

проф. Янилкин В.В. (ИОФХ КазНЦ РАН, Казань)

## ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

### **ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ИЗУЧЕНИИ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

***Базанов М.И., Кокорин М.С., Березина Н.М., Семейкин А.С.***

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

Метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) является сегодня одним из наиболее распространённых электрохимических методов исследования. Он нашёл широкое применение при изучении окислительно-восстановительных реакций с участием органических и неорганических составляющих сложных комплексных соединений, в исследовании процессов сорбции и десорбции газообразных веществ, кинетики и механизма сложных многостадийных электрохимических процессов.

В настоящее время различные классы макрогетероциклических соединений могут выступать в роли как катализаторов, так и ингибиторов электрохимических процессов. В зависимости от химического строения и изучаемого процесса они могут выступать в роли электронодоноров или электроноакцепторов, обладать различной способностью к адсорбции на поверхности электродов, изменять как своё электронное состояние, так и участвовать в процессах активации молекул субстрата. Изучение электрохимических свойств с использованием метода циклической вольтамперометрии применительно к макрогетероциклическим соединениям порфиринового строения может в дальнейшем быть ключом к пониманию каталитического, физиологического, ферментативного, биологического и других функциональных действий этого класса соединений.

В докладе проведены данные по электрохимическим исследованиям окислительно-восстановительного поведения различных классов макрогетероциклических соединений. Указаны особенности условий проведения электрохимических измерений (скорость сканирования, диапазон измерений по потенциалу, время циклирования, гомогенный и гетерогенный вариант присутствия катализатора, предокисление и предвосстановление рабочего электрода). Показаны основные закономерности по влиянию строения макрогетероциклических соединений (свободных лигандов и комплексов с переходными металлами) на окислительно-восстановительные и электрокаталитические свойства в щелочном растворе. Особое внимание уделено результатам исследований электрохимических и электрокаталитических свойств в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Установлена очерёдность параллельно-последовательных стадий наблюдаемых процессов.

*Работа выполнена в рамках НИИ МГЦС при поддержке гранта при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-23-00204-п).*

## КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО НАСЫЩЕНИЯ АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ

*Дьяков И.Г.*

Костромской государственной университет, Кострома, Россия  
igdyakov@mail.ru

Электролитно-плазменная модификация металлов и сплавов происходит за счет одновременного действия диффузионного насыщения элементами, образующими растворы внедрения, а также электрохимических и электроразрядных процессов на обрабатываемой поверхности. В данной работе произведен анализ полученных ранее данных для определения влияния режимов обработки на фазовый состав поверхностного слоя и его коррозионные свойства. Наиболее часто обработке подвергаются нелегированные углеродистые стали (10, 20, 45 и У8), а также ряд нержавеющей сталей (12X18H10T, AISI 304, 316L и 430). Установлено, что катодные процессы азотирования, цементации и нитроцементации приводят к смещению потенциала коррозии в положительном направлении при снижении плотности тока коррозии по сравнению с контрольными образцами. Например, нитроцементация

Нитроцементация стали AISI 1020 (аналог стали 20) в растворе карбамида и карбоната натрия приводит к снижению тока коррозии от 12 до 9,5 мкА/см<sup>2</sup>. Недостатком катодных процессов является повышение шероховатости поверхности детали под действием интенсивных электрических разрядов

При анодном электролитно-плазменном насыщении шероховатость поверхности, как правило, снижается благодаря наличию анодного растворения, а на поверхности стального образца образуется оксидный слой, который имеет примерно одинаковый фазовый состав и обладает защитными свойствами. Фазовый состав подповерхностного диффузионного слоя будет в значительной степени зависеть от состава электролита. На основе EDX анализа, а также методом обратного ядерного рассеяния установлено, что доля кислорода в поверхностном слое достигает 50 % (ат).

Показано, что плотность тока коррозии образцов в значительной степени определяется параметрами этого слоя – толщиной, пористостью. Значения плотности тока коррозии большинства образцов находятся в узком интервале: примерно от 1 до 30 мкА/см<sup>2</sup>. На динамику плотности тока коррозии влияют условия обработки: температура насыщения, способ охлаждения и концентрация компонентов раствора, используемых в качестве доноров легких элементов.

Механическое удаление оксидного слоя до осветления поверхности после азотирования сталей приводит к снижению тока коррозии из-за наличия в поверхностном слое азотистого мартенсита или нитридов железа Fe<sub>4</sub>N или Fe<sub>2-3</sub>N. Так же показано, что анодная электролитно-плазменная обработка приводит к снижению питинговой коррозии у стали 12X18H10T. Скорость коррозии, определяемая весовым методом, линейно убывает при росте толщины оксидного слоя после обработки сталей в растворе на основе карбамида.

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

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

*Шалимов Ю.Н.*

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,  
shalimov\_yn@mail.ru

Трудно себе представить развитие альтернативной энергетики без использования электротехнических технологий. Следует иметь в виду, что электрохимические процессы функционального характера, но и как элементы датчиков в системах автоматики.

Несколько подробнее необходимо рассмотреть вопрос об особенностях процессов анодной обработки материалов склонных к пассивации в растворах электролитов. В своих работах [1, 2] мы предлагаем использовать наиболее распространенный в природе алюминий и сплавы на его основе. Содержание его в земной коре составляет до 8,8%, что позволяет прогнозировать неуклонное развитие этой отрасли в обозримом будущем.

С другой стороны, уникальность и специфика свойств алюминия (теплоемкость, сверхпассивность, поликластерность) ставит перед исследователями сложные задачи не только прикладного и технологического характера. Даже в теоретических аспектах теория анодной обработки алюминия не отличается единством суждений различных школ и требует дополнительных экспериментальных исследований с привлечением современного оборудования. Автором этой публикации в 70-х г. XX в. была проведена работа на Воронежском заводе радиодеталей по интенсификации процесса анодной обработки алюминиевой фольги для производства электролитических конденсаторов. В результате проведенных НИОКР был разработан и изготовлен автоматизированный комплекс, включающий в себя систему контроля температуры и концентрации электролита в ваннах травления, прибор контроля коэффициента травления (без предварительной формовки), экспресс-анализатор качества отмытки фольги от хлор-ионов. Результаты испытаний позволили внедрить разработанный комплекс в опытное производство.

Кажущаяся простота технологии анодной обработки фольги в самом деле представляет собой сложный разделенный в пространстве и времени процесс. Наибольший интерес в теории анодной обработки представляет как раз сам механизм формирования поры. Основная проблема заключается в том, что в ограниченном объеме поры (диам. около 5 мкм, глубина около 30 мкм) реализуются турбулентные газожидкостные потоки, скорости и направления которых зависят от целого ряда факторов. Существование в анодном процессе по меньшей мере трех фазовых переходов: твердое тело – раствор, раствор – газ, газ – твердое тело, экспериментально подтверждается процессами окисления воды на аноде анодным растворением алюминия и его окислением в процессе формирования оксидной пленки на алюминии. Анализ значений потенциалов ионизации для свободного атома алюминия, которые для первого электрона  $Al^0 \rightarrow Al^+$  составляет 5,984 эВ, соответственно для второго  $Al^+ \rightarrow Al^{2+}$  18,82 эВ и третьего  $Al^{2+} \rightarrow Al^{3+}$  28,44 эВ [3] дает все основания предполагать о наличии ступенчатого перехода. С другой стороны процессы в электролитической ванне настолько осложнены взаимодействием потоков газов, выделяющихся как на аноде (фольге), так и на катоде, что их решение требует проведение дополнительного эксперимента для каждой новой конструкции электролизера и выбранной формы катодов. Таким образом процесс анодной обработки алюминиевой фольги не смотря на его широкую распространенность в технологии требует дополнительных исследований для полного раскрытия механизмов электрохимических реакций на электродах электрохимической системы.

1. Батаронов И.Л., Шалимов Ю.Н., Гусев А.Л., Литвинов Ю.В. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. №6.
2. Шалимов Ю.Н., Гусев А.Л., Миленина Е.С., Литвинов Ю.В. // Альтернативная энергетика и экология. 2010. №11.
3. Тихонов В.Н. // Аналитическая химия алюминия. М. 1971, с. 9.

## ФУЛЛЕРЕН- И КИСЛОРОД-МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

Янилкин В.В.

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

Наночастицы металлов (НЧ-М) и наноккомпозиты на их основе являются новыми материалами, вызывающими повышенный интерес для применения в области катализа, электроники, биомедицины, сенсорики и др. В данном сообщении представлены результаты медиаторного электрохимического восстановления ионов и комплексов металлов при использовании в качестве медиатора фуллерена  $C_{60}$  и молекулярного кислорода, растворенного в электролите в атмосфере воздуха, при потенциалах их восстановления до анион-радикальных форм. Как правило, количественное восстановление ионов металлов происходит при теоретическом количестве электричества. Генерируемый металл на катоде не осаждается и полностью сохраняется в растворе в виде НЧ. Методами динамического светорассеяния, УФ-видимой спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, микрозондового элементного анализа, порошковой рентгеновской дифракции установлены форма, размер, структура и состав НЧ.

При фуллерен-медиаторном восстановлении  $Au(I)$  в среде *o*-дихлорбензол-ДМФА образуется наноккомпозит  $Au@C_{60}$ , в котором НЧ- $Au$  диспергированы в матрице из фуллерена, а при восстановлении  $Ag^+$  в двухфазной системе *o*-ДХБ/вода структурно подобный наноккомпозит  $Ag@C_{60}$ .

Кислород является экологически чистым газом, в обычных условиях в органических средах он из воздуха растворяется в концентрациях, вполне достаточных для медиатора. При его использовании в качестве медиатора исключается необходимость (i) применения иных медиаторов, (ii) последующей очистки от них НЧ-М, (iii) проведения процесса в инертной атмосфере. При кислород-медиаторном электросинтезе получены стабилизированные в оболочке поливинилпирролидона ультрамалые НЧ золота ( $< 2$  нм), серебра ( $5 \pm 2$  нм) и палладия ( $< 1-2$  нм). НЧ-Pd проявляют высокую каталитическую активность в реакциях восстановления *n*-нитрофенола и кросс-сочетания Сузуки. При длительной выдержке в течение 60 дней в полученном после электролиза растворе сферические НЧ-Ag укрупняются до  $17 \pm 5$  нм, средний размер кристаллитов металла 7.5 (3) нм. При аналогичной выдержке в течение 15 дней из НЧ-Au формируются V-образные НЧ (длина  $112 \pm 53$  нм, ширина  $58 \pm 22$  нм, кристаллиты 20(2) - 31(1) нм), при выделении, диспергировании в этанол и выдержке в течение 48 час - гексагональные НЧ ( $105 \pm 29$  нм) и многоугольники ( $56 \pm 25$  нм), размеры кристаллитов 24(2) - 51(1) нм, а при диспергировании в воду и выдержке в течение 8 час - сферические НЧ ( $13 \pm 8$  нм, кристаллиты 7(1) - 13.4(5) нм).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-03-00280).*

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

### **КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ИНДИЯ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ ПЕРХЛОРАТСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ**

*Авчукир Х., Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С., Наурызбаев М.К.*  
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан  
gulmirarahymbay@gmail.com

Электрохимические методы глубокой очистки металлического индия обладают большими потенциальными возможностями и особенно ценны при незначительном содержании микропримесей. Одним из основных методов получения высокочистого индия является электрохимическое рафинирование, осуществление которого требует глубокого и детального исследования процессов разряда-ионизации индия на твердых электродах. Качество катодных осадков и экономические показатели в процессе электрохимической очистки металлов зависят от природы подложки, электролита и условий электролиза. В связи с этим в данной работе рассмотрено влияние природы электрода и концентрации соли  $\text{In}^{3+}$  в растворе на кинетику электровосстановления индия в перхлоратсодержащих хлоридных электролитах методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

При исследовании процессов разряда-ионизации индия получены циклические вольтамперограммы на платиновом (Pt), стеклоуглеродном (СУ) и титановом (Ti) электродах из перхлоратсодержащих хлоридных растворов при различных скоростях поляризации. На основе циклических вольтамперограмм из разности потенциалов пиков окисления и восстановления индия на платиновом, стеклоуглеродном и титановом электродах, а также сравнительного анализа рассчитанных констант переноса заряда и массопереноса установлено, что разряд ионов индия протекает квазиобратимо. Наибольшая степень обратимости наблюдается для титанового электрода.

Значения перенапряжения выделения индия на Pt, СУ, Ti электродах можно расположить в порядке убывания следующим образом: 158, 111, 64 мВ. Малые перенапряжения и максимальное значение предельного тока осаждения индия на титановом электроде является обоснованием его выбора при рафинировании индия. С увеличением концентрации  $\text{InCl}_3$  снижается перенапряжение восстановления индия на титановом электроде, приводящее к росту разности потенциала осаждения основного металла и электроотрицательных примесей, что позволит повысить чистоту катодных осадков.

Значения константы скорости переноса заряда и массопереноса, найденные из циклических вольтамперограмм и хроноамперограмм, в процессе восстановления индия на титановом электроде при 0,1 моль/л концентрации потенциалопределяющего иона составили  $1,2 \cdot 10^{-3}$  см/с и  $4,5 \cdot 10^{-4}$  см/с, соответственно. Величины вышеупомянутых констант на Pt и СУ катодах несколько ниже, поэтому использование титанового катода даст возможность осуществлять очистку индия при больших плотностях тока с высоким выходом по току.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИНДИЯ ИЗ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЙ ХЛОРИД СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

*Авчукир Х., Есалы Н., Буркитбаева Б.Д., Наурызбаев М.К.*

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

При очистке различных металлов необходимо получение плотных катодных осадков. Для решения этой задачи часто используют добавки поверхностно-активных веществ в электролит рафинирования. В данной работе изучено влияние тетрабутиламмоний хлорида (ТБАХ) на электровосстановление индия из хлоридных электролитов (0,1 М  $InCl_3$  + 2,0М  $NaCl$ ,  $pH = 1,5$ ) на стеклоуглеродном электроде (СУ, производство Metrohm).

Кинетика электроосаждения индия на СУ электроде в присутствии ( $10^{-4}M$ ) и в отсутствии ТБАХ исследована методом вращающегося дискового электрода при различной температуре (25-50°C). Полученные экспериментальные зависимости, подчиняющиеся уравнению Левича, позволили установить природу лимитирующей стадии и рассчитать коэффициенты диффузии ионов  $In^{3+}$  ( $D_{In^{3+}}$ ) при различных условиях. Линейная зависимость ( $i^{k_{diff}}$  от  $\sqrt{\omega}$ ) свидетельствует о протекании процесса в диффузионном режиме. Найдено, что добавки ТБАХ приводят к снижению значений  $D_{In^{3+}}$  и увеличению энергии активации их электровосстановления (~ на 1 кДж/моль). Эти результаты указывают на ингибирование электроосаждения индия в присутствии ТБАХ.

Методом хроноамперометрии получены транзиенты тока в интервале потенциалов - 0,66В...-0,94В отн. ХСЭ, из которых далее построены транзиенты тока в приведенных координатах  $((i/i_{max})^2 - t/t_{max})$ . Из зависимости  $(i/i_{max})^2 - t/t_{max}$  на основании модели Шарифкера-Хилса установлено, что во всех случаях механизм кристаллизации близок к мгновенной 3D нуклеации с диффузионным контролем. Кроме того, использование вышеуказанной модели позволило рассчитать плотность числа активных центров ( $N$ ,  $см^{-2}$ ) и средний радиус зёрен ( $r$ , см) при различных значениях поляризации (Рис. 1).

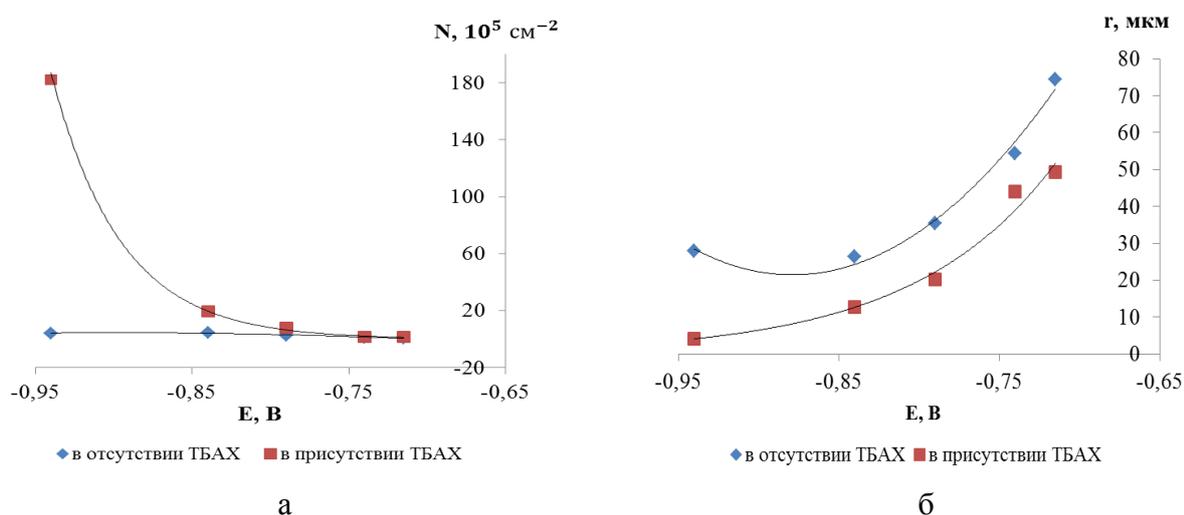


Рисунок 1. Зависимость значений плотности числа активных центров (а) и средних радиусов зёрен (б) от значений поляризации.

Присутствие ТБАХ в электролите приводит к значительному увеличению  $N$  и к уменьшению  $r$ . Таким образом, незначительное содержание ТБАХ в растворе при электроосаждении индия на стеклоуглеродном электроде из хлоридных электролитов приводит к образованию плотных и мелкокристаллических катодных осадков.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ $\beta$ -АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ И ИХ Mn(III)-КОМПЛЕКСОВ

*Березина Н.М., Базанов М.И.*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия  
sky\_berezina@rambler.ru

В настоящее время изучение физико-химических и каталитических свойств макрогетероциклических соединений порфиринового ряда представляет большой научный и практический интерес. Среди них особое место могут занять комплексы марганца. Порфирины марганца (MnP) и их производные характеризуются образованием устойчивых форм со степенью окисления металла от 2+ до 5+.

В атмосфере аргона для  $\beta$ -алкилзамещенных Mn(III)-комплексов (рис. 4) определены области редокс-потенциалов, связанных с электровосстановлением  $\pi$ -электронной системы макроцикла (I и II)  $E_{1/2}^I = -0.75$  В и  $E_{1/2}^{II} = -1.23$  В, соответственно; металл-локализованные редокс-переходы  $E_{1/2} = (0.49 \div 0.51)$  В ( $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ ), и  $E_{1/2} = -(0.63 \div 0.64)$  В ( $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{2+}$ ).

Процессы I и II для (Cl)Mn<sup>III</sup>OEtP и (Cl)Mn<sup>III</sup>TMeTEtP практически совпадают по значениям потенциалов с соответствующими порфирин-лигандами. Это доказывает одинаковую природу этих процессов – последовательное присоединение электронов в  $\pi$ -электронную систему макроцикла порфирина. Для полной регистрации электрохимического процесса, связанного с превращением металла ( $Mn^{4+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ ) при измерении  $I, E$ -кривых потребовалось увеличить крайнее анодное значение потенциала до +0,7 В (рис., кр. 3). Процесс  $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{2+}$  был выделен из уширенных катодных и анодных максимумов, лежащих в области потенциалов -0,4  $\div$  -1,0 В, путем деления на две составляющие, одна из которых относилась к восстановлению Mn(III) ( $E_{1/2} = -0,63$  В и -0,64 В), вторая – процессу I ( $E_{1/2} =$

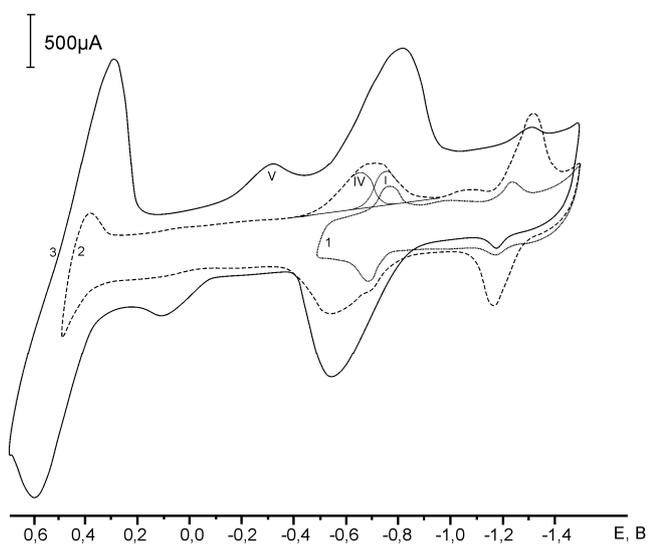


Рис.  $I, E$ - кривые для электродов, модифицированных  $H_2OEtP$  (1) ( $\Delta E = -0.5 \div -1.5$  В) и (Cl)Mn<sup>III</sup>OEtP ( $\Delta E = 0,5 \div -1,5$  В), и (Cl)Mn<sup>III</sup>OEtP (3) ( $\Delta E = -1,5 \div 0,7$  В).

-0,75 В).

Для электродов с Mn-порфиринами, введение в электролит молекулярного кислорода, приводило к возникновению катодного максимума, обусловленного протеканием процесса электровосстановления кислорода. При этом полученные значения  $E_{1/2}(O_2)$  для (Cl)Mn<sup>III</sup>OEtP и (Cl)Mn<sup>III</sup>TMeTEtP составили -0,16 В и -0,15 В, соответственно, что показывает их достаточно близкое, но высокое электрокаталитическое действие, по сравнению с лигандами. Это может быть связано как с донорной способностью функциональных заместителей, так и с участием иона металла в процессе электровосстановления кислорода. Причем второй фактор является более определяющим.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-23-00204-п).*

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В НИКЕЛЕВЫХ, НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ И НИКЕЛЬ-ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Брысенкова Н.В.<sup>1</sup>, Протасова И.В.<sup>2</sup>, Недобежкина Л.А.<sup>1</sup>, Шалимов Ю.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО «Концерн «Созвездие», Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

ng\_v@mail.ru

Известно, что никелевые и хромовые покрытия обладают склонностью к поглощению водорода, причем количество адсорбированного и абсорбированного водорода зависит как от химического состава электролита, так и от режимов электроосаждения. По результатам эксперимента, полученных методом вакуумной экстракции, было установлено, что количество окклюдируемого водорода в тонких слоях никеля намного превосходит в 3-5 раз его содержание в покрытиях, полученными не электрохимическими методами [1]

Нами установлена связь между количеством экстрагируемого водорода из никелевых и хромовых покрытий и величиной пика внутреннего трения на кривой зависимости  $Q^{-1}(T)$ . При исследовании никельхромового сплава не обнаружен типичный водородный пик на кривой внутреннего трения. Это явление требует дальнейшего экспериментального исследования для определения механизма взаимодействия водорода с компонентами сплава. Для этого сплава можно найти объяснение взаимодействию его с водородом методом вольтамперометрии. Этим методом уже были получены результаты по наводороживанию компактного никеля и мелкодисперсного никеля Ренея [2].

В своей работе нами были исследованы возможности определения водорода в гальванических покрытиях никеля, никель-цинк как альтернатива кадмиевым покрытиям, а также никель-хром из низковалентных электролитов. В качестве рабочих электродов использовали: компактный никель с обычной механической зачисткой поверхности, а также никель с такой же обработкой, но наводороженный по специальной методике; скелетный никель на никелевой подложке, полученный по методике, из одного образцов которого были удалены анодной поляризацией остатки электроотрицательного металла (цинка), а из другого были растворены не только цинк, но и водород. Кроме того, использовали никелевое и никель-хромовое покрытия на графите.

Получение сплавов Ni-Cr осуществлялось из электролитов на основе сульфатов хрома и никеля в присутствии окси- и дикарбоновых кислот. Рабочая плотность тока изменяется в широком интервале ( $i_k=5\div 30$  А/дм<sup>2</sup>). Содержание компонентов в сплаве зависит как от плотности тока, так и от соотношения концентраций компонентов в электролите. В отличие от электролитов хромирования в электролитах для получения сплавов отсутствует спад на кривой зависимости  $A_{Cr-Ni} = f(\tau)$  для всех значений плотностей тока.

Как показано в некоторых работах на наводороживание металлов оказывает действие также и состав электролита.

Эффективность действия ингибирующей добавки оценивалось по количеству поглощенного водорода покрытием, либо массивным образцом.

Таким образом, уменьшение наводороживания выбранных покрытий можно осуществлять двумя способами: электрохимически, ведя электролиз при определенных условиях, и химически вводя ингибирующие добавки (ДМЦНХ, ЦФТМ и малеат-ионы).

1. Шалимов Ю.Н. Влияние тепловых и электрических полей на электрохимические процессы при импульсном электролизе. Дисс. На соискание научной степени доктора технических наук, Иваново, ИГХТУ, 2007. 367 с.

2. Маршаков И.К., Гаврилова Н.В., Протасова И.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8, №3. С. 226-230.

## ПСЕВДОНЕСТАЦИОНАРНЫЙ МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМООБРАЗОВАНИЯ

Волгин В.М.<sup>1</sup>, Любимов В.В.<sup>1</sup>, Гнидина И.В.<sup>1</sup>, Давыдов А.Д.<sup>2</sup>, Кабанова Т.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тульский государственный университет, Тула, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
volgin@tsu.tula.ru

Электрохимическая обработка (ЭХО) используется для изготовления поверхностей сложной формы и микроструктурированных поверхностей деталей из труднообрабатываемых материалов, например, турбинных лопаток, формообразующих поверхностей штампов и пресс-форм, медицинских имплантантов и т.д. Форма и размеры обработанной поверхности зависят от большого числа факторов, поэтому точное прогнозирование геометрии обработанной поверхности представляет большой интерес. В общем случае форма и размеры обработанной поверхности могут быть определены в результате решения нестационарной задачи. Однако, решение нестационарной задачи требует существенных затрат вычислительных ресурсов. Часто в процессе обработки достаточно быстро достигается стационарное состояние, то есть в системе координат, связанной с электродом-инструментом, форма и размеры обрабатываемой поверхности не изменяются с течением времени. При этом для моделирования ЭХО могут быть использованы модели стационарного формообразования. В рамках приближения “идеального процесса” ЭХО определение стационарной формы обрабатываемой поверхности сводится к решению задачи со свободной границей для уравнения Лапласа. При этом в качестве дополнительного условия используется либо условие стационарности, либо условие постоянного значения плотности тока. В ряде случаев возможно точное аналитическое или приближенное численное решение задачи стационарного электрохимического формообразования. Однако в большинстве случаев для решения стационарной задачи необходимо использовать методы решения нестационарной задачи, что заметно усложняет прогнозирование формы и размеров обработанной поверхности.

В данной работе представлен новый для стационарного электрохимического формообразования псевдонестационарный метод моделирования, позволяющий рассчитывать форму и размеры полости в обрабатываемой детали, полученной в результате электрохимической обработки (локального анодного растворения детали) катодом-инструментом известных формы и размеров. В соответствии с этим методом, предварительно задается начальное приближение поверхности заготовки, которая в процессе моделирования смещается в нормальном направлении со скоростью пропорциональной невязке условия стационарности.

Предлагаемый метод требует существенно меньших затрат вычислительных ресурсов, чем нестационарный метод, и может быть использован для катодов-инструментов различной формы. На ряде примеров в рамках некоторых упрощений показано, как можно использовать этот метод. Возможности метода могут быть достаточно легко расширены, в частности, за счет учета кинетики электрохимической реакции, зависимости выхода по току для реакции растворения металла от плотности тока.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-03-00786.*

## КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

*Галин Р.Г.<sup>1</sup>, Бирюков А.И.<sup>2</sup>, Захарьевич Д.А.<sup>2</sup>, Батманова Т.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ООО Вика Гал, Челябинск, Россия

<sup>2</sup>Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия  
st4857@yandex.ru

Авторами проведены исследования коррозионной стойкости термодиффузионных цинковых (ТДЦ) покрытий в различных коррозионных средах. ТДЦ покрытия получены по оригинальной методике [1] в порошках цинка с нанокристаллизованной поверхностью частиц. На поверхности таких покрытий могут присутствовать  $\Gamma$ ,  $\delta$ ,  $\zeta$ -фазы фазовой диаграммы Fe-Zn. Данные покрытия отличаются хорошими механическими свойствами, а также повышенной коррозионной стойкостью в различных средах и условиях эксплуатации. Проведены испытания в камерах соляного тумана, а также в камерах тепла и влаги. ТДЦ покрытия имеют более высокую коррозионную стойкость в средах коммунального водоснабжения, хлоридсодержащих и сероводородсодержащих средах [2], а также в щелочных карбонатных растворах по сравнению с чистым цинком или «горячими» цинковыми покрытиями.

Определены продукты коррозии, образующиеся на поверхности данных покрытий в нейтральных средах коммунального водоснабжения, а также в хлоридсодержащих средах. По данным рентгеноструктурного анализа, а также растровой электронной микроскопии, в горячей и холодной воде систем водоснабжения на поверхности термодиффузионных цинковых покрытий происходит образование основного карбоната цинка – гидроцинкита  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ , а в хлоридсодержащих средах образование основного хлорида цинка – симонколлелита  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ .

Изучено влияние распределения фазового и элементного составов по толщине покрытия на коррозионное поведение в хлоридсодержащих средах. Образцы толщиной покрытия 45 мкм, послойно травили с шагом в 5 мкм в растворе азотной кислоты. Установлено, что скорость травления слоев покрытия имеет перегиб при толщине 25 – 30 мкм. Проводили рентгеноструктурные исследования фазового состава слоев покрытия, а также исследование коррозионного поведения с помощью снятия стационарных потенциалов и поляризационных кривых в среде 3% раствора хлорида натрия. Стационарный потенциал покрытий с разной глубиной травления смещается в положительную область по мере приближения к материалу подложки. Ток коррозии, определенный из поляризационных кривых снижается по мере приближения к толщине 15 мкм, затем увеличивается. Образцы с разной глубиной травления выдерживали в растворе 3% NaCl в течение 5, 10 и 30 суток, при этом установлено, что ток коррозии с увеличением выдержки уменьшается.

Повышенная коррозионная стойкость ТДЦ покрытий объясняется особенностями распределения фазового и элементного составов по толщине покрытия и образованием продуктов коррозии.

### Список литературы

1. Галин Р.Г., Модифицированный порошок цинка Пат. 2170643 Рос. Федерация, МПК В22F1/02, С23С10/28; заявл. 10.12.2000; опубл. 20.07.2001 3 с.
2. Бирюков А. И., Галин Р. Г. // Коррозия. Материалы, защита. 2016. №9. С. 28.

# ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ХРОМ-УГЛЕРОД (ГРАФИТ, УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ)

*Графушин Р.В., Махина В.С., Винокуров Е.Г.*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
vin-62@mail.ru

Улучшить эксплуатационные свойства электрохимических хромовых покрытий, позволяет введение в раствор дисперсной фазы. В данной работе в качестве дисперсной фазы использовались различные модификации углерода, такие как графит (марок ГК-3, С-1), многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) и детонационные наноалмазы (ДНА).

Композиционные покрытия (КП) толщиной  $32 \pm 2$  мкм получали осаждением из электролитов-суспензий на стальные пластины при постоянном перемешивании, температуре раствора  $50^\circ\text{C}$  и плотности тока  $50 \text{ А/дм}^2$ . Использовался стандартный раствор хромирования ( $250 \text{ г/л CrO}_3$ ,  $2,5 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$ ) с добавлением различных концентраций дисперсной фазы – от 0 до 60 г/л. Исследовано изменение шероховатости ( $R_a$ ), микротвердости (HV), коэффициента трения ( $f$ ) и интенсивности износа ( $W$ ) в зависимости от природы и концентрации дисперсной фазы в КП.

При добавлении различных марок графита в стандартный раствор хромирования не наблюдалось значительного изменения шероховатости полученных КП.

Микротвердость полученных покрытий с увеличением концентрации графита практически не изменялась.

Коэффициент трения ( $f$ ) измерялся на универсальной машине трения МТУ-01, а интенсивность износа ( $W$ ) – на установке Taber Linear Abraser 5750 (путь трения 1 км) при следующих параметрах: нагрузка – 10,8 Н (0,38 МПа), пара трения – сталь (HV 4,6 ГПа) - покрытие с матрицей из хрома.

Для покрытий без добавления дисперсной фазы значение коэффициента трения составило 0,06. При добавлении графита в стандартный раствор хромирования наблюдалось снижение коэффициента трения: для марок ГК-3 и С-1 ( $C_{\text{гр}} = 40 \text{ г/л}$ ) до 0,01; для МУНТ ( $C_{\text{МУНТ}} = 4 \text{ г/л}$ ) до 0,005; для ДНА ( $C_{\text{ДНА}} = 4 \text{ г/л}$ ) до 0,02.

На рис. 1 представлена зависимость интенсивности износа ( $W$ ) пар трения сталь-покрытие с различными добавками углерода с концентрацией 4 г/л.

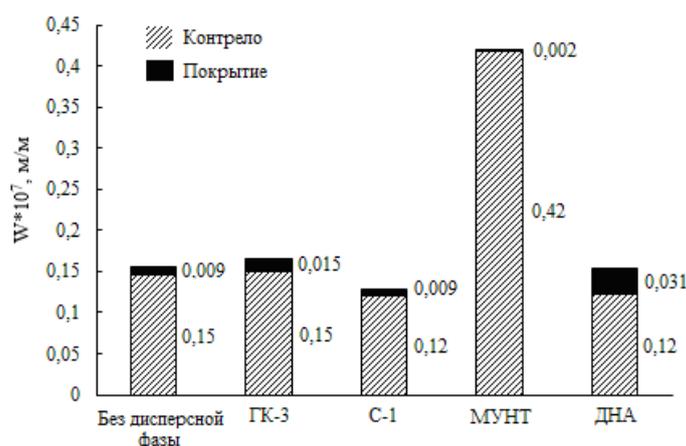


Рисунок 1. Зависимость интенсивности износа для трибоконтакта сталь-КП с матрицей из хрома от природы дисперсной фазы (графит ГК-3, графит С-1, МУНТ, ДНА).

*Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 15-13-00126) и Минобрнауки РФ в рамках выполнения базовой части государственного задания.*

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОГО БЕЗМАСКОВОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОПРОВОЛОЧЕК И МИКРОТРУБОЧЕК

*Давыдов А.Д.<sup>1</sup>, Волгин В.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Тульский государственный университет, Тула, Россия

davydov@elchem.ac.ru

Локальное электроосаждение является одним из методов аддитивной технологии, который позволяет получать трехмерные микроструктуры, форма и размеры которых, определяются формой и размерами подвижного микроанода, а также условиями проведения процесса. Этот метод интенсивно развивается в последние годы, так как позволяет получать различные типы микроструктур без использования сложного и дорогостоящего оборудования. Большинство работ посвящено исследованию электроосаждения микропроволочек с использованием микроанода, который перемещается от растущего осадка с постоянной или изменяющейся с течением времени скоростью. Скорость роста осадка, его размеры и морфология зависят от большого числа факторов. При этом несоответствие скорости роста осадки и скорости перемещения микроанода имеет критическое значение: если скорость осаждения превышает скорость перемещения микроанода от обрабатываемой поверхности, то межэлектродный зазор будет быстро уменьшаться и в итоге произойдет короткое замыкание; если скорость осаждения меньше скорости микроанода, то межэлектродный зазор будет быстро увеличиваться и в итоге невозможно будет получить микроэлемент с большим аспектным отношением. Наряду со скоростью перемещения анода большое влияние на форму и размеры осадка оказывает величина межэлектродного зазора. В ряде работ показано, что при локальном электроосаждении в зависимости от условий проведения процесса возможно получение различных типов микроструктур, таких как микропроволочки и микротрубочки, однако закономерности процесса, позволяющие прогнозировать форму и размеры осадка, не изучены в достаточной степени.

Настоящая работа посвящена моделированию локального электроосаждения подвижным осесимметричным микроанодом. В качестве математической модели процесса использованы уравнение Лапласа для потенциала в растворе и уравнение для эволюции обрабатываемой поверхности. Для учета кинетики электродной реакции осаждения металла использовано уравнение Батлера-Фольмера. Численное решение осуществлялось методом конечных и граничных элементов. Для обеспечения возможности получения микропроволочек и микротрубочек с большим аспектным отношением скорость перемещения микроанода принималась равной наибольшему значению локальной скорости роста осадка.

Исследованы закономерности, характеризующие влияние формы и размеров микроанода, а также условий проведения процесса на форму и размеры сформированных микро- и наноструктур. Показано, что на размеры и форму осадка оказывают влияние параметры, характеризующие скорость электрохимической реакции и величина межэлектродного расстояния.

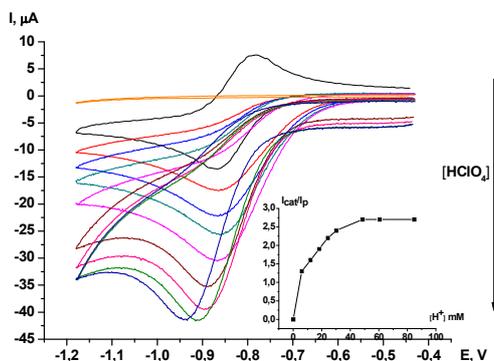
*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-03-00786.*

# СОЛИ АКРИДИНА И ПИРИДИНА: НОВЫЙ КЛАСС КАТАЛИЗАТОРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

*Долганов А.В., Танасейчук Б.С.*

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск  
E-mail: dolganov\_sasha@mail.ru

В связи с наблюдаемым увеличением энергетических нужд растущего населения и сокращением запасов ископаемых источников энергии, в последние десятилетия все больше внимания мирового сообщества уделяется поиску альтернативных видов топлива, в частности водорода. Для решения данной проблемы на настоящий момент интенсивно изучается возможность использования комплексов переходных металлов при помощи бионеорганического (биомиметического) подхода, основанного на имитации функциональной структуры каталитических фрагментов – железо- и/или никель-содержащих гидрогеназ. Эти природные ферменты с высокой эффективностью катализируют как получение молекулярного водорода из воды, так и его окисление в стандартных условиях. Несмотря на высокую каталитическую активность гидрогеназ практически при полном отсутствии перенапряжения, их использование в промышленных масштабах не представляется возможным в виду сложности их получения в больших количествах и их чрезвычайно высокой чувствительности к окружающим условиям (температуре, рН, наличию кислорода). Таким образом, поиск электрокатализаторов для процесса электрохимического генерирования молекулярного водорода представляет важную и актуальную задачу. Ранее нами представлены данные по проявлению электрокаталитической активности в реакции получения молекулярного водорода у нового класса катализаторов – органической гетероциклической соли 10-метил-9-фенилакридин иодида (PhAcrl, Рис 1) [1].



Предложенная каталитическая система одинаково эффективно катализирует процесс электрохимического получения водорода как в апротонных растворителях ( в присутствии хлорной кислоты), так и из воды, при различных значениях рН. В докладе представлены данные о проявлении каталитической активности в реакции электрохимического получения молекулярного водорода у новых представителей гетероциклических солей на основе 2,4,6-триарилпиррильных и 2,4,6-триарилпиридиновых производных, а также новых производных акридина. Комплексное исследование,

проведенное с использованием широкого набора различных физико-химических методов, позволило предложить каталитический механизм процесса электрохимического генерирования молекулярного водорода в присутствии органических солей. Эффективность этого каталитического процесса в значительной степени зависит от рК используемой кислоты и редокс-потенциала электрокатализатора. Ключевой стадией каталитического процесса является кислотно-основное равновесие между электрохимически генерированным радикалом и соответствующей кислотой.

Полученные электрокатализаторы, по ряду характеристик, стабильность, дешевизна, экологическая безопасность превосходят многие известные катализаторы на основе переходных и даже благородных металлов

1. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Moiseeva D.N., Yurova V.Y., Sakanyan J.R., Shmelkova N.S., Lobanov V.V. // *Electrochem. Comm.*, 2016, 68, 59-61.

## ЛИМИТИРУЮЩИЙ ФАКТОР ТЕРМОГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

*Дроздов В.И.*  
droz2511@yandex.ru

Термогальваническая ячейка представляет интерес, как источник прямого преобразования низко потенциальной тепловой энергии в электрическую, так как имеет Э.Д.С. на порядок выше, чем лучшие полупроводниковые термопреобразователи. Среди металлов, обратимых в водных растворах, медь имеет наибольший термический температурный коэффициент ( $dE/dt = 0,877$  мВ/град).

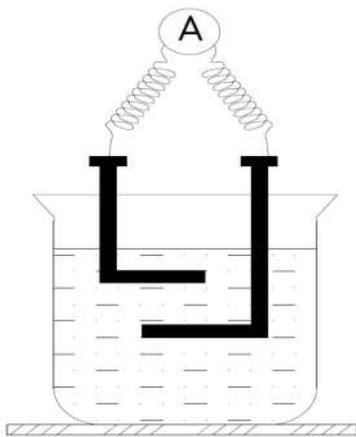


Рис. 1.

Раствор электролита  $\text{CuSO}_4$ , подогреваемый сверху, сохраняет разность температур из-за отсутствия конвекции. В верхней части помещен медный проволочный электрод близ поверхности электролита. Второй электрод введён в холодную зону электролита. Термический температурный коэффициент меди – положительный, “горячий” электрод является катодом, “холодный” – анодом.

Градиент температуры в водной среде  $\text{grad } t^0 = 20$  град/см.

После лабораторных испытаний, была предпринята попытка построить большую термогальваническую ячейку, однако результат оказался отрицательный. Термоток остался на уровне

лабораторного. Экспериментально установлено, что лимитирующим фактором является площадь «горячего» электрода. На графике показано, что термоток увеличивается линейно до площади  $10 \text{ мм}^2$ , после чего рост термотока прекращается.

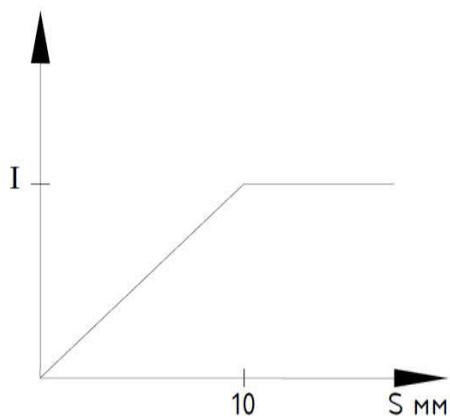


Рис. 2.

Для проверки причины ограничения термотока, в раствор была введена вторая термогальваническая ячейка, подключенная к другому микроамперметру, которая дала такой же ток, что и первая. Следовательно, проводимость раствора не является ограничением. Для проверки влияния электродов друг на друга, они сближались на минимально короткое расстояние. Однако влияние через двойной электрический слой не наблюдалось. Падение тока происходило только при прямом контакте «горячих» электродов, ступенчато. При этом ток каждой ячейки становился равным  $I/2$ . Таким образом, наличие лимитирующего фактора в растворе не обнаружено.

В следующем эксперименте два «горячих» электрода были замкнуты на воздухе и подключены к одному микроамперметру, который показал значение тока  $2I$ . Далее было размещено в растворе десять «горячих» электродов и все замкнуты на воздухе на общий микроамперметр, который показал значение тока  $9I$ . Таким образом наличие лимитирующего фактора и в электроде не обнаружено.

Из этого следует, что лимитирующим фактором является погруженная в раствор часть катода.

**Катоды нельзя замыкать в растворе, но можно на воздухе.**

Физика данного явления не ясна.

## О ВОЗМОЖНОМ ОБРАЗОВАНИИ ГИДРОГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНЕТИТА

*Ермаков А.И.<sup>1</sup>, Хоришко Б.А.<sup>1</sup>, Давыдов А.Д.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Новомосковский Институт ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия, e-mail: aermakov@nirhtu.ru

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Литературные экспериментальные данные и результаты теоретических расчетов указывают, что вода взаимодействует с магнетитом по двум механизмам: физической адсорбции и хемосорбции молекулы воды. Последняя сопровождается диссоциацией молекулы воды с образованием гидроксильной поверхности магнетита. В настоящей работе показано, что с меньшей термодинамической вероятностью, но возможно образование на поверхности магнетита и других - гидрогоксилированных групп.

Для этого методом молекулярной механики, полуэмпирическими квантово-химическими методами и методом функционала электронной плотности проведены расчеты пространственного и электронного строения продуктов взаимодействия кластеров магнетита с кластерами воды. Предварительно на примерах отдельных атомов, ионов и молекулярных систем, включающих железо, а также кислород и водород показано, что используемые методы качественно правильно описывают энтальпии образования и энергии ионизации систем.

Применение используемых методов для описания макроскопических веществ с использованием кластерного приближения и экстраполяционной формулы для энергии когезии на основании простой теории кластеров показало, что такие важнейшие теплофизические свойства воды и магнетита как плотность и энергия когезии описываются достаточно успешно.

Молекулярное моделирование взаимодействия магнетита с водой подтверждает наличие физической и химической адсорбции воды на магнетите. Так наши расчеты методом PM7 [1,2] показывают, что при взаимодействии простейшего кластера магнетита состава  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_1$  с одной молекулой воды могут образовываться три типа устойчивых комплексов, в колебательных спектрах которых отсутствуют мнимые частоты. Первый тип комплексов представляет собой координацию молекулы воды своим атомом кислорода на атом железа кластера магнетита и соответствует физической адсорбции. Рассчитанная энергия Гиббса образования данного комплекса из молекулы воды и кластера магнетита равна 44 кДж/моль. Второй тип комплексов представляет собой результат двухцентровой хемосорбции, когда группировка ОН молекулы воды соединяется с атомом железа магнетита с образованием связи Fe-OH, а атом водорода бывшей молекулы воды образует связь О-Н с атомом кислорода магнетита. Энергия Гиббса протекающего при этом гидрогоксилирования равна -202 кДж/моль. Третий тип комплексов представляет собой продукт одноцентровой хемосорбции молекулы воды на атоме железа магнетита. При этом образуются две дополнительные химические связи железа в составе группировки Н-Fe-OH. Энергия Гиббса образования третьего типа комплекса, включающего гидрогоксилированную группу равна -117 кДж/моль.

1. Stewart J. J. P. // J. Mol. Mod. 2013. V. 19. P. 1-32.

2. MOPAC2016, Version: 16.299W, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, <http://openmopac.net>

*Работа выполнена в рамках проекта, поддержанного грантом Правительства Тульской области 2017 г.*

# ВЛИЯНИЕ БОРА НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ И СОДЕРЖАНИЕ ВОДОРОДА ДЛЯ МЕТАЛЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ УПОРЯДОЧЕННОСТИ СТРУКТУРЫ

*Звягинцева А.В.*

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Целью работы является изучение влияния бора на наводороживание и коррозионно-электрохимические свойства электролитических композитов никель-бор. Исследование проводили в сульфатном электролите никелирования с использованием борсоединений класса высших полиэдрических боратов [1]. Содержание бора в композитах Ni-B определяли спектрофотометрическим методом. Наводороживание ( $V_{H_2}$ , см<sup>3</sup>/100г) пленок толщиной (d) 4 мкм – методом вакуумной экстракции. Анодное поведение систем Cu-Ni и Cu-Ni-B изучали потенциодинамическим методом (1 мВ/с) в 3 %-ном растворе NaCl. Электрод сравнения использовали хлорсеребряный (ХСЭ), вспомогательный из платины.

Исследование коррозионно-электрохимического поведения систем: Cu-Ni и Cu-Ni-B солевой среде (3 % раствор NaCl) показало повышение коррозионной стойкости Ni-B пленок по сравнению с никелевыми пленками (таблица). Для композитов Ni-B с содержанием бора 1 % коррозионный ток уменьшается ~ в 6 раз по сравнению с Ni покрытиями. Повышение коррозионной стойкости композитов Ni-B по сравнению с Ni связано со структурными изменениями. Бор концентрируется по границам зерен и дефектам кристаллической решетки никеля, в результате образуется защитная плёнка на покрытии Ni-B и отрыв атомов никеля от решетки на плотных гранях кристаллита затруднен.

Для определения суммарного коррозионного тока систем: Cu-Ni и Cu-Ni-B построены анодные поляризационные кривые и по найденным стационарным потенциалам из кривых  $E = f(\tau)$  определены токи коррозии и некоторые их значения приведены в таблице.

Таблица.

Влияние содержания бора на коррозионно-электрохимическое поведение системы: Cu-Ni и Cu-Ni-B. Режимы электролиза:  $i_k = 2$  А/дм<sup>2</sup>;  $t_{эл-га} = 40$  °С; pH = 4,0;  $\tau_{эл-за} = 10$  мин; d = 4 мкм.

Содержание борсодержащей добавки в электролите, г/л	Содержание бора в плёнке Ni-B, %	$i_{кор}$ , мкА/см <sup>2</sup> (плотность тока коррозии)
Ni	0	0,31
0,01	0,35	0,10
0,05	0,62	0,06
0,10	0,97	0,05

Исследование взаимосвязи наводороживания, структуры и коррозионно-электрохимического поведения никелевых плёнок, легированных бором до 1 %, показало, что наиболее коррозионностойкими при малых толщинах (при толщине 4 мкм) являются композиты Ni-B с содержанием бора 0,3-0,9 %, при этом их наводороживание минимально.

Результаты исследования взаимосвязи коррозионной стойкости, структуры и количества включаемого водорода в определенной мере согласуются с работой [2], согласно которой восстанавливаемые на катоде атомы металлов формируются в структуры с низкой степенью упорядоченности. Такие структуры имеют наибольшее число дефектов, которые и являются местами закрепления атомов водорода.

Список литературы

1. Звягинцева А.В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2007. Т. XV. №1. С. 16.
2. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. // Под ред. Ц. Масумото. [Пер. с японского Е.И. Поляка //Под ред. И.Б. Кекало]. М: Металлургия, 1987 г. 328 с.

# ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ ИНДИЯ - СТРУКТУРНАЯ ЛОВУШКА ДЛЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ Ni-In

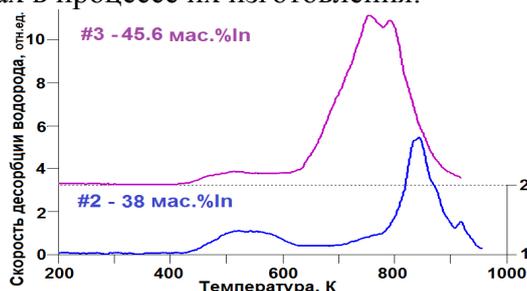
*Звягинцева А.В.*

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Для экспериментального подтверждения нашего предположения, что интерметаллиды металлов могут быть структурной ловушкой для атомов водорода в электрохимических системах нами была выбрана электрохимическая система не склонная к поглощению водорода и образованию металл-гидридной фазы, к которым относится электрохимический композит Ni-In, согласно литературным данным. Целью работы является исследование способности электрохимических систем к окклюзии водорода за счет изменения их структуры (создания различного типа структурных и примесных ловушек) [1].

Никель–индий композиты в процессе изготовления электролитическим осаждением насыщаются водородом. Фактически, одновременно происходит два процесса: формирование никель–индий композита на медной подложке и его насыщение водородом. Проведены исследования по определению количества водорода, накопившегося в композитах в процессе их изготовления. С этой целью образцы помещали в камеру установки СКИФ и методом ТДС получены спектры десорбции водорода (рисунок). Затем, после охлаждения образца, проведена имплантация водорода дозой  $1 \times 10^{17}$  Н/см<sup>2</sup> и регистрация этого спектра, как тестирующего для оценки количества водорода, накопившегося в композитах в процессе их изготовления.



Спектры термодесорбции водорода, выделившегося из композитов системы Ni-In: - №1 состава 38 мас. % In и (2) - №2 состава 45,6 мас. % In

Из проведенных расчетов следует, что в композите №2 после его изготовления находилось  $1,14 \times 10^{18}$  атомов водорода, что соответствует формуле ат.Мет/ат.Н=2, а в композите №1 концентрация атомов водорода соответствует формуле ат.Мет/ат.Н=4.

В ходе работы над проектом были достигнуты следующие основные результаты.

1. Экспериментально доказано, что формируя структуры определенной степени дефектности (за счет структурных и примесных ловушек или интерметаллидов индия) можно изменять свойства металлов к аккумулярованию водорода.

2. Предложенный эффект «изменение структуры за счет формирования в ней водородных ловушек – изменение способности к поглощению водорода металлами» может быть использован для реализации управления водородной проницаемостью металлов и в конечном счете создания материалов – накопителей водорода.

Список литературы

1. 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. Саров: ФГУП «РФЯЦ–ВНИИЭФ», 2015. С. 106.

*Работа выполнена по Договору (Соглашению) № №9856ГУ/2015 от 24.02.2016 ВГТУ.*

## ОБ УСТОЙЧИВОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

*Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н.*

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

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

В работе рассмотрены условия возникновения релаксационных процессов в системе: металл-компонент внедрения. Установлено, что релаксационные процессы в электролитических металлах и сплавах связаны с диффузией водорода и соответствуют механизму Снука. Показано, что в отличие от других компонентов внедрения атомы водорода обладают специфическими свойствами, которые проявляются в релаксационных процессах. В частности, выяснено, что отклонение механизма взаимодействия обусловлено не только спецификой диффузии атомов водорода, но и возможным влиянием концентрационных неоднородностей атомов водорода в структуре металла.

Кинетика релаксации описывается выражением, связывающим время релаксации (при постоянном напряжении)  $\tau$  и скорость  $v_{12}$ , с которой межузельный атом, занимающий положение с  $p = 1$ , переходит в любое из положений  $p = 2$ :

$$\tau^{-1} = 3v_{12}$$

Учитывая специфику взаимодействия электролитических металлов с водородом можно предположить, что параметры, определяемые по формуле, будут отличаться от реальных по ряду причин, а именно:

1. Из-за нарушения стехиометрии образующихся электрохимических металлов и сплавов с водородом;
2. В связи, с предпочтительным взаимодействием водорода по дефектам структуры;
3. Из-за нарушения пропорциональности взаимосвязи между скоростью диффузии и концентрации числа дефектов в единицу объема.

Поскольку одним из компонентов нашей электрохимической системы является бор, то в целом система рассматривается как 3-х компонентная Ni-B-H. Влияние бора теоретически можно оценить, используя температурную зависимость внутреннего трения для чистого бора, приведенного в работе [1]. Исследование температурной зависимости внутреннего трения для бора в интервале температур от комнатной до 850 °С показало, что при ~ 250 °С возникает ярко выраженный пик внутреннего трения необычно большой высоты [1]. Энергия активации, рассчитанная по температурному смещению пика, равна  $83,8 \pm 8,38$  кДж/моль. Сопоставляя характер температурной зависимости внутреннего трения для бора и температурной зависимости экстракции водорода из электрохимического композита Ni-B-H можно объяснить причину свободного течения водорода из данной системы при комнатной температуре [2]. Удаление водорода при относительно низких температурах из образца, по-видимому, связано с проявлением ярко выраженных релаксационных процессов в электрохимической системе Ni-B-H в условиях комнатных температур. При этом процесс диффузии водорода возникает уже при отрицательных температурах образца. Интервал температур экстракции водорода, будет зависеть от концентрации бора в исследуемом композите Ni-B-H [2]. Кроме того, можно высказать предположение об увеличении потенциала взаимодействия дефектов структуры электрохимического композита Ni-B и водорода с увеличением концентрации бора.

Таким образом, на процессы релаксации влияние может оказывать влияние образование структур в процессе взаимодействия на электроде компонентов  $Ni^{2+}$ ,  $H^+$  и  $B_{10}H_{10}^{2-}$  при электрохимическом формировании композита Ni-B-H.

### Список литературы

1. Тавадзе Ф.Н., Цагарейшвили Г.В. Исследование внутреннего трения в кристаллическом боре / Релаксационные явления в твердых телах (обзоры). М.: «Металлургия», 1968. 695 с.
2. Zvyagintseva A.V., Shalimov Yu.N. Increase of solubility of hydrogen of in electrolytic alloys Ni-B / Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. - Springer. 2011. P. 519 – 528.

# ВЛИЯНИЕ МАКРОПОР В ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВОЙНОСЛОЙНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

*Киселева Е.А., Журилова М.А., Кочанова С.А., Лелин Ф.В., Школьников Е.И.*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), Москва, Россия  
kanna787@mail.ru

Электрохимические двойнослойные суперконденсаторы (СК) представляют собой достаточно интенсивно развивающуюся технологию хранения энергии, широко востребованную в нишах, связанных с электрическим или гибридным транспортом, для рекуперации энергии торможения или обеспечения быстрого разгона транспортного средства. Electrodes суперконденсаторов во многом определяют их свойства. Поэтому выбор материала электрода и технологии его приготовления чрезвычайно важен для достижения высоких значений удельной мощности и энергии.

При использовании активированных углей (АУ) для электродов двойнослойных суперконденсаторов актуальна задача оптимизации пористой структуры угля. Варьируя условия химической активации, можно контролировать объем и распределение пор по размерам, природу и количество функциональных групп на поверхности. Ранее авторами было исследовано влияние времени и температуры активации, массового соотношения активирующего агента и исходного сырья на параметры пористой структуры, активированного угля: удельную поверхность, объем пор и их распределение по радиусам, а также на электрохимические характеристики СК с водным (4.9 М серная кислота) и органическим электролитами (1 М тетраэтиламмония тетрафторборат) на основе данных материалов [1-2].

В данной работе основное внимание уделялось исследованию влияния макропористой структуры электродов СК на их электрохимические характеристики.

Повышение доли макропор в электроде способствует снижению эффективности и даже выключению части активной массы угля из электрохимических процессов. А затруднения заряжения образования двойного электрического слоя в СК с неводным электролитом в нанопорах внутри частиц угля могут быть вызваны затруднениями по доставке и ионов, и электронов.

Таким образом, анализ роли макропор в электродных материалах и электродах СК играет большую роль в понимании процессов накопления энергии в СК. Ее учет позволяет повысить удельные характеристики данных устройств путем создания оптимальных электродных структур.

Список литературы:

1. E.A. Kiseleva, I.V. Yanilkin, A.V. Grigorenko, E.A. Shkolnikov E.I. // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. №9. submitted.
2. Журилова М.А., Янилкин И.В., Киселева Е.А., Атаманюк И.Н., Школьников Е.И. // Известия высших учебных заведений серия: Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. №4. В печати.

*Исследование выполнено за счет Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-8406.2016.8 Российского научного фонда (проект номер 14-50-00124).*

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ

***Клетиков С.С.<sup>1,2</sup>, Тесакова М.В.<sup>1</sup>, Парфенюк В.И.<sup>1,2,3</sup>***

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,

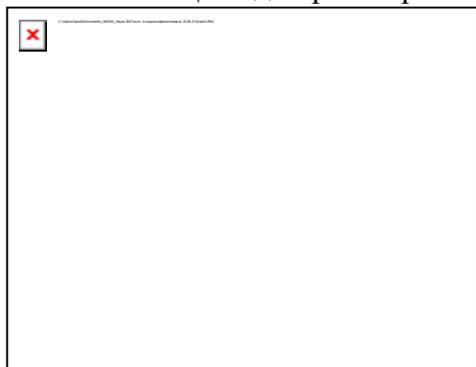
<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>3</sup>Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия

E-mail: kletikov@gmail.com

Одной из важнейших задач современной медицинской химии является поиск новых антиоксидантов, способных предотвращать накопления продуктов пероксидного окисления липидов. Особый интерес представляет изучение антиоксидантных свойств соединений порфиринового ряда. В представленной работе методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические и антиоксидантные свойства 5,10,15,20-тетраakis(4-гидроксифенил)порфин ( $H_2T(4-OHPh)P$ ).

Оценку антиоксидантной активности порфиринов проводили по реакции взаимодействия исследуемых соединений со свободным радикалом 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (DPPH). Для изучения реакции взаимодействия порфиринов с DPPH сначала записывали ЦВА для раствора DPPH (рис.1). Для определения антиоксидантной активности



к раствору DPPH с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  М добавляли раствор порфирина той же концентрации. Исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке – в качестве рабочего электрода использовали стержень из стеклоуглерода, вспомогательный электрод (платина) и каломельный электрод сравнения. Исследование проводили в свежеприготовленных растворах органического растворителя (этанол) с добавлением фонового электролита (0.02 М тетрабутиламмония перхлората). По результатам проведенных исследований показано, что данный гидроксизамещенный тетрафенилпорфин обладает антиоксидантными свойствами.

Рис.1. ЦВА растворов DPPH +  $H_2T(4-OHPh)P$ .

Результаты электрохимического эксперимента дали возможность проверить антиоксидантные свойства порфирина на живых объектах, в данном случае на белых лабораторных крысах. Предметом исследования явилась кровь и сыворотка крови. В ходе проведения исследований не зафиксировано нарушений физиологического состояния крыс и гибели подопытных животных.

Применение порфирина, растворенного в Твин-80, крысам в течение двух недель способствует снижению концентрации форменных элементов в периферической крови; повышению концентрации гемоглобина; ускоряет процесс коагуляции (свертывания) крови; способствует снижению концентрации малонового диальдегида; увеличению концентрации церулоплазмينا.

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

## ВЛИЯНИЕ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ НА СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ-6

*Комиссарова М.Р., Парфенюк В.И., Дьяков И.Г.*

Костромской государственной университет, Кострома, Россия

[mariya.komissarova.93@mail.ru](mailto:mariya.komissarova.93@mail.ru)

Целью данной работы является определение влияния температуры обработки при анодной электролитно-плазменной нитроцементации на свойства поверхностного слоя титанового сплава ВТ-6.

Образцы титанового сплава марки ВТ-6 подвергались обработке в течение 5 мин. В качестве донора углерода в электролите использовали 10% масс. глицерина, а донора азота – 5% масс. нитрата аммония. Хлорид аммония (10 % масс.) обеспечивал электропроводность раствора. Температура обработки варьировалась от 800 °С до 950 °С с шагом 50 °С. После образцы охлаждались в растворе от температуры обработки. Изучение характеристик трения проводилось на установке УМТ-01 по схеме «шарик по диску». В качестве контртела использовался шарик ШХ15 диаметром 9,5 мм. Величина нормальной нагрузки на образцы составляла 55 Н. Линейная скорость скольжения образцов 25,9 см/с. Путь трения для всех образцов составлял 100 м. Массовый износ образцов определялся путем взвешивания образцов до и после трения. Коррозионные испытания проводились на потенциостат-гальваностате Р-45Х. В качестве корродирующей среды использовался раствор Рингера как аналог жидкости человека.

Максимальная микротвердость у образцов равна 346 HV<sub>50</sub> на расстоянии 10 мкм от края при температуре нагрева 900 °С. Минимальная микротвердость составляет 224 HV<sub>50</sub> при температуре 850 °С. Не выявлена зависимость микротвердости сплава от температуры обработки.

Исходная шероховатость образцов составляла 1,5±0,3 мкм. После обработки шероховатость образцов изменяется незначительно. Минимум наблюдается при температуре нагрева 900 °С (1,28±0,05 мкм), максимум при 800 °С (1,62±0,05 мкм).

При изучение трибологических свойств материала обнаружилось увеличение коэффициента трения обработанных образцов по сравнению с чистым с 0,038 до 0,05 в среднем. С ростом температуры наблюдается увеличение коэффициента трения. Максимум наблюдается у температуры 900 °С (0,064). Массовый износ при этом значительно уменьшается по сравнению с чистым образцом с 5,7 мг до 1 мг.

Плотность тока коррозии с ростом температуры увеличивается с 0,75 мкА/см<sup>2</sup> при температуре обработки 800 °С до 1,34 мкА/см<sup>2</sup> при температуре 950 °С. Поляризационное сопротивление у сырого образца составляет примерно 10 МОм/см<sup>2</sup>, но после обработки снижается до 6,6 МОм/см<sup>2</sup> при температуре насыщения 800 °С и снижается до 2,3 МОм/см<sup>2</sup> при температуре обработки 950 °С.

Таким образом, анодная электролитно-плазменная нитроцементация титанового сплава ВТ-6 уменьшает массовый износ при незначительном увеличении коэффициента трения, при этом снижается электрохимическое сопротивление коррозии в растворе Рингера.

*Работа выполнена в КГУ при поддержке Российского Научного Фонда (15-19-20027).*

## ТЕМПЛАТНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕТРАКЕТОНАТОВ ГАДОЛИНИЯ (III) И САМАРИЯ (III)

*Костюк Н.Н., Дик Т.А.*

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, [nnkostyuk@bsu.by](mailto:nnkostyuk@bsu.by)

В настоящее время развитие синтетической химии координационных соединений сопряжено с поиском различных видов стимулирования реакций их получения. В этом направлении особенно активно в последние три десятилетия используются механохимический и электрохимический методы синтеза. На примере получения хелатов  $\beta$ -дикетонатов р-, s- и переходных элементов продемонстрирована эффективность данных методов. Однако, несмотря на успехи механохимии, данный метод имеет ограничения. Его невозможно рассматривать его в качестве полноценного препаративного метода синтеза. В тоже время электролиз зарекомендовал себя как весьма эффективный инструмент одностадийного получения практически всех видов  $\beta$ -дикетонатов металлов высокой степени чистоты.

Как правило, большинство описанных в литературе электрохимических синтезов протекали путем элиминирования протона  $\beta$ -дикетона в  $\gamma$ -положении без трансформации лиганда. В результате лиганд переходил в ацидоформу с последующим образованием квазиароматического хелатоцикла с ионом металла.

Вместе с тем, под действием электрического тока возможна более глубокая трансформация лиганда. Так, нами обнаружено, что при проведении электролиза ацетонитрильного раствора теноилтрифторацетона 0,2М концентрации в бездиафрагменной цилиндрической ячейке при соотношении площадей катода (гадолиний или самарий) и анода (никель) 28:1 наблюдалось образование 1,1,1,6,6,6-гексафтор-3,4-ди(2-тиофенметанон)гександионат-2,5 гадолиния (III) и самария (III). Выход по току для Gd(III) составлял более 260%, для Sm(III) - 226%. Высокое значение выхода по току для металла свидетельствует о процессе параллельного химического растворения гадолиния и самария в ходе электролиза.

Полученные соединения были идентифицированы методами химического анализа на металл, углерод и водород, ИК- и масс-спектроскопии. Так, в частности, установлено, что в масс-спектре 1,1,1,6,6,6-гексафтор-3,4-ди(2-тиофенметанон)гександионат-2,5 гадолиния (III) нет металлосодержащих осколков. Их идентификация возможна с достаточно высокой степенью точности: гадолиний имеет свой характерный изотопный состав и, следовательно, формирует адекватные ему по составу и интенсивности сигналы металлосодержащих пиков. В масс-спектре наблюдаются сигналы с максимальной массой, вдвое превышающей массу теноилтрифторацетона с учетом потери двух протонов:  $m/z = 443, 442$  и  $441$ . Наличие этих сигналов показывает, что произошедшая трансформация теноилтрифторацетона в ходе электролиза связана с его димеризацией.

Установлено, что дополнительно нейтральная часть лиганда тетракетона взаимодействует с соседними атомами гадолиния и самария. Синтезированные тетракетонатные соединения способны образовывать координационные связи в двух противоположных направлениях. При этом в одном направлении образуются химические связи на основе квазиароматического хелатного металлоцикла, а в противоположном - на основе донорно-акцепторного взаимодействия между кислородными атомами и ионами редкоземельного металла.

Таким образом, при анодном растворении гадолиния и самария в ацетонитрильной среде в присутствии теноитрифторацетона, получены 1,1,1,6,6,6-гексафтор-3,4-ди(2-тиофенметанон)гександионат-2,5 гадолиния (III) и самария (III). Данные соединения не имеют в своём составе отдельных нейтральных лигандов.

# РОСТ ПЛЕНКИ АМИНОФЕНИЛПОРФИРИНОВ ИЗ РАСТВОРОВ ДМСО ПО ДАННЫМ МЕТОДА КВАРЦЕВОГО МИКРОБАЛАНСА

Кузьмин С.М.<sup>1,2</sup>, Чуловская С.А.<sup>1</sup>, Парфенюк В.И.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Россия

<sup>3</sup>Костромской государственный университет, Кострома, Россия

smk@isc-ras.ru

Приоритетным направлением развития общества, технологии и химической науки является разработка новых функциональных материалов. Наиболее привлекательными областями применения полипорфириновых пленок являются разработка катализаторов и сенсоров, создание органических транзисторов, светоизлучающих диодов, электрохромных устройств, нелинейно-оптических преобразователей. Электрополимеризация позволяет получать хорошо воспроизводимые пленки при использовании простого и недорогого аппаратного обеспечения. Варьирование режима осаждения, состава электролита, температуры и других факторов дает возможность в широком диапазоне изменять характеристики получаемого материала.

В настоящей работе методом кварцевого микробаланса исследовано осаждение пленок аминфенилпорфиринов на Pt, ITO, Au из растворов ДМСО. В качестве прекурсоров при формировании пленок использовали:

5,10,15,20-тетракис( <i>мета</i> -аминофенил)порфирин	$H_2T(m-NH_2Ph)P$
хлорид железа(III)5,10,15,20-тетракис( <i>мета</i> -аминофенил)порфирин	$FeClT(m-NH_2Ph)P$
хлорид марганца(III)5,10,15,20-тетракис( <i>мета</i> -аминофенил)порфирин	$MnClT(m-NH_2Ph)P$
хлорид железа(III)5,10,15,20-тетракис( <i>пара</i> -аминофенил)порфирин	$FeClT(p-NH_2Ph)P$
хлорид марганца(III)5,10,15,20-тетракис( <i>пара</i> -аминофенил)порфирин	$MnClT(p-NH_2Ph)P$

Впервые показано, что в области отрицательных потенциалов в растворах ДМСО в присутствии кислорода происходит формирование полиаминофенилпорфириновой пленки на электроде. При этом, диапазон потенциалов электровосстановления кислорода до супероксид анион-радикала соответствует диапазону потенциалов с наибольшей скоростью роста пленки (рис. 1).

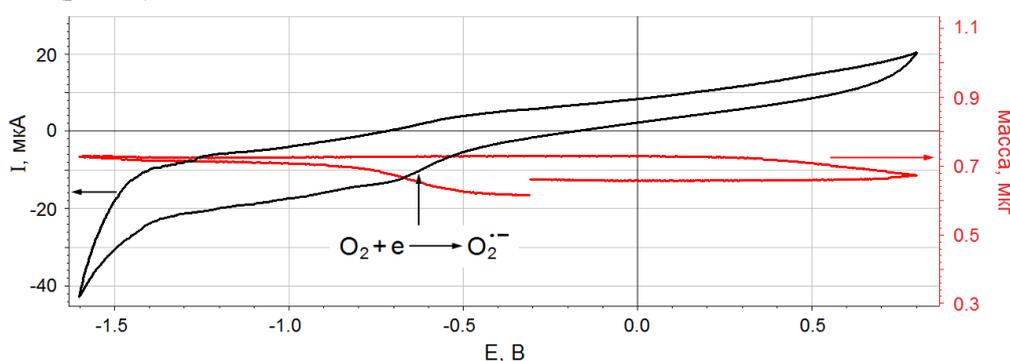


Рис. 1. Сопоставление изменения массы рабочего электрода с электрохимическими откликами в растворах  $FeClT(m-NH_2Ph)P$ .

Установлено, что скорость формирования пленки металлокомплексов выше, чем скорость формирования пленки соответствующего лиганда. Обнаружено влияние природы рабочего электрода на процессы формирования пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00678).

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕЛИТИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ

*Курбатов А.П., Мальчик Ф.И., Галеева А.К.*

Центр физико – химических методов исследования и анализа, Казахский национальный университет им аль – Фараби, Алматы, Казахстан  
kurbatovap@gmail.com

Лития железофосфат со структурой оливина является весьма перспективным катодным материалом для аккумуляторов нового поколения в связи с тем, что емкость его довольно высока, а сам материал является экологически безопасным и устойчивым. Основным его недостатком является малая скорость транспорта ионов лития в твердой фазе и малая электронная проводимость, что требует нанодисперстности материала для получения существенной мощности.

Детальное изучение закономерностей окисления-восстановления  $\text{LiFePO}_4$  и механизмов этих процессов, а также определение их кинетических параметров, позволяет иметь более четкие представления о путях улучшения работы катода. Существующие методы изучения реакций, протекающих в катодном материале, в основном являются электрохимическими методами, такими как гальваностатический и потенциостатический метод прерывистого титрования, импедансная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия в комплексе с физическими методами анализа.

Закономерности превращения железофосфата лития при заряде можно изучить и на модельной системе, используя Red-Ox реакцию химического взаимодействия его с окислителем. Использование химической реакции окисления порошка  $\text{LiFePO}_4$  в жидкой среде позволяет изучить кинетику окисления литированного фосфата железа, избегая при этом затруднений, связанных с интерпретацией электрохимического поведения сложного композиционного электрода, содержащего несколько фаз материалов. Особенно это касается изучения транспортных процессов, происходящих в катодном материале при электрохимическом исследовании, которые определяются структурой и составом электрода, его пористостью и кинетической неравнодоступностью заключенных в него частиц.

Рассмотрена кинетика окисления  $\text{LiFePO}_4$  перекисью водорода в водной щелочной среде с использованием потенциометрического определения концентрации лития в растворе в процессе делитирования. Показано наличие диффузионного контроля переноса лития через слой продукта реакции в условиях одномерной диффузии. Проведено сравнение с электрохимическими методами и обсуждена природа дополнительных вкладов в перенапряжение реакции при электрохимическом делитировании. Определены энергия активации и коэффициент диффузии переносимой в твердой фазе частицы в процессе химической реакции окислительного делитирования, а также проанализированы закономерности его протекания.

# КАТИОН-РАДИКАЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Лисицын Ю.А.

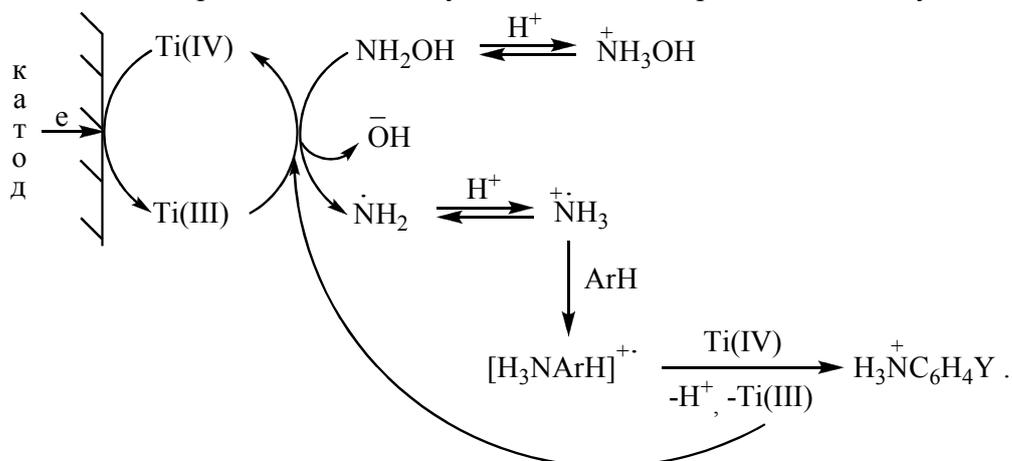
Казанский федеральный университет, Казань, Россия

Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

Система Ti(IV) – NH<sub>2</sub>OH даёт принципиальную возможность непрямого катодного синтеза ароматических моно- и диаминосоединений в одну технологическую стадию.

Аминирование ароматических субстратов выполняется в сернокислых средах, в которых Ti(IV) обеспечивает, как правило, эффективную реароматизацию соответствующих аминокислотных радикалов и не окисляет при этом гидроксилламин.

В катодах с концентрацией H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> менее 5-7 М (в зависимости от природы заместителя в кольце) основными продуктами замещения являются моноамины. Механизм электрохимического процесса в данных условиях можно представить следующей схемой:



В водных средах выходы моноаминов по току и гидроксилламину низки из-за высокой скорости конкурентной аминированию реакции восстановления ·NH<sub>2</sub>-радикалов до аммиака титаном(III).

В более кислых катодах наблюдается повышение эффективности замещения, обусловленное возрастанием редокс-потенциала медиаторной системы Ti(IV)/Ti(III) и активацией протонированных моноаминов по отношению к аминокатион-радикалам, связанной с процессами их ассоциации с анионами серной кислоты. Изомерный состав диаминов определяется не только катионами ArNH<sub>3</sub><sup>+</sup>, но и ассоциатами ArNH<sub>2</sub>·HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> и ионными парами ArNH<sub>3</sub><sup>+</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. В случае аминирования анизолла отмечается высочайшая региоселективность – единственным дизамещённым продуктом является 4-метокси-1,3-фенилендиамин [1].

При функционализации субстратов, плохо растворимых в воде, используются сернокислые католиды, содержащие высокие концентрации CH<sub>3</sub>COOH или CH<sub>3</sub>CN. Присутствие органического растворителя позволяет получать либо моноаминосоединения с неплохими выходами по току и гидроксилламину (см., например, [2]), либо смесь моно- и диаминов с выходами, близкими к количественным [3].

1. Лисицын Ю.А., Сухов А.В. // Журн. общей химии. 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 20.
2. Лисицын Ю.А., Сухов А.В. // Журн. общей химии. 2017. Т. 87. Вып. 5. С. 737.
3. Лисицын Ю.А., Бусыгина Н.В., Каргин Ю.М. // Росс. хим. журн. 2005. Т. 49. № 5. С. 121.

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

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ АНИЛИНА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Лисицын Ю.А.

Казанский федеральный университет, Казань, Россия

Yuri.Lisitsyn@kpfu.ru

В водных растворах серной кислоты анилин и его производные могут существовать в виде как катионов, так и ассоциатов, включающих молекулу или катион аминсоединения и гидросульфат-ион. В ассоциате  $\text{ArNH}_2 \cdot \text{HSO}_4^-$  ароматическое кольцо активировано по отношению к электрофильным реагентам. В ионной паре влияние  $^+\text{NH}_3$ -группы нивелировано гидросульфат-ионом, за исключением эффекта поля, и ароматическое кольцо дезактивировано в меньшей степени, чем в ионе. Вследствие увеличения доли ассоциированных частиц и снижения скорости реакции восстановления аминильных радикалов до аммиака титаном(III) повышение концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сопровождается возрастанием эффективности процессов катион-радикального аминирования анилинов.

Соотношение концентраций ассоциатов  $\text{ArNH}_2 \cdot \text{HSO}_4^-$  и  $\text{ArNH}_3^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  и, следовательно, состав соответствующих фенилендиаминов (ФДА) определяются не только содержанием  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но и природой заместителя в ароматическом кольце. Активирующий заместитель, подавая электронную плотность, усиливает прочность связей в  $^+\text{NH}_3$ -группе и способствует существованию в сернокислых средах ионных пар  $\text{ArNH}_3^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ , тогда как дезактивирующий заместитель, оттягивая на себя электронную плотность, облегчает отрыв протона от аммониевой группы подходящим к катиону аминия сульфат-ионом. То есть амины, имеющие дезактивирующую группу, более склонны к образованию молекулярных ассоциатов  $\text{ArNH}_2 \cdot \text{HSO}_4^-$ . Поэтому, например, если при аминировании анизола образуется лишь 4-МеО-1,3-ФДА, то функционализация хлорбензола приводит к появлению в сернокислых средах до пяти изомерных С1-ФДА.

В водном растворе 0.5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  анилин находится в дезактивированном состоянии, единственным продуктом его аминирования является *мета*-ФДА. В электролизе с потреблением около половины количества электричества, теоретически необходимого для полной конверсии  $\text{NH}_2\text{OH}$  в процессе с потреблением одного электрона на его молекулу, выход по току *мета*-ФДА при 60°C составляет менее 0.1%. Повышение концентрации кислоты ведёт к появлению *пара*- и *орто*-ФДА и постепенному возрастанию эффективности замещения. В растворах 9-11 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  аминокатион-радикалы взаимодействуют практически исключительно с ассоциированными частицами. Продуктами аминирования в данных условиях являются *пара*- и *орто*-ФДА (~ 4 : 1), их общий выход достигает 25-35%. В более кислых средах концентрация частиц  $\text{PhNH}_2 \cdot \text{HSO}_4^-$ , а затем и  $\text{PhNH}_3^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  падает, и среди ФДА вновь появляется *мета*-изомер, который в концентрированных растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  является доминирующим.

При аминировании анилина и *пара*-хлоранилина в 16 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получены изомерные ФДА (*мета* : *пара*  $\approx$  2.2) и 4-С1-1,3-ФДА с выходами по  $\text{NH}_2\text{OH}$  (и току) при его полной конверсии соответственно 98 и 62%. Функционализация *орто*-хлоранилина в 16 М кислоте приводит к образованию четырёх диаминов - 4-С1-1,3-ФДА (67%), 2-С1-1,3-ФДА (12%), 2-С1-1,4-ФДА (6%) и 3-С1-1,2-ФДА (0.2%).

В результате аминирования *пара*- и *орто*-анилидинов в 10 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с выходами по гидросиламину соответственно 64 и 61% получен один продукт - 4-МеО-1,3-ФДА.

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

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

*Лутовац М.<sup>1</sup>, Шалимов Ю.Н.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Белградский союзный университет, Белград, Сербия, lutovac@mail.ru

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,  
shalimov\_yn@mail.ru

Одним из наиболее распространенных вариантов использования термоэлектричества в электрохимии является термодатный метод измерения температуры. Описание стандартных решений приведено в литературе [1]. Нами было детально изучено использование термоэлектричества для изучения температуры в приэлектродном слое [2]. В качестве датчика температуры была выбрана термопара медь-константан, имеющая линейную шкалу в области температур 0-100 С. Регистрация температуры осуществлялась с помощью электронного самописца или осциллографа. Есть все основания предположить, что истинная температура будет отличаться от измеряемой, так как пока не существуют датчики таких малых габаритов. Тем не менее полученные экспериментальные результаты позволили сделать весьма важные выводы о характере изменения кинетик электродных процессов.

С другой стороны необходимо целенаправленно использовать термоэлектричество для прямого преобразования теплоты в электроэнергию. В настоящее время КПД этих процессов составляет всего 12-15%. Рассматривая процессы прямого преобразования теплоты в электричество мы предполагаем использовать тепловую энергию газогенераторов. Усовершенствованный генератор обращенного типа отличается наличием системы обратной связи, обеспечивающей оптимальный режим работы при изменении нагрузки от 20% до 120%. В 70-е годы XXв. на кафедре общей химии ВПИ были инициированы работы по использованию тепла отработанных конденсационных потоков воды ТЭЦ-1 для получения электроэнергии с помощью термогальванических элементов. Конкурирующие разработки с преобразователями на основе тепловых насосов привели к закрытию этих работ, но и они не дали положительных результатов.

Анализируя формулу Нернста

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C,$$

можно записать выражение для ЭДС термогальванического элемента:

$$E_{ТГЭ} = E(T_2) - E(T_1).$$

Элементарный расчет показывает, что применение термогальванических элементов имеет вполне реальную перспективу для использования. Однако простота принципа работы термогальванического элемента не означает, что практическое решение этой задачи может быть реализовано в кратчайшие сроки и с минимальными затратами. При этом необходимо будет решить, как минимум три технически непростые задачи: выбрать эффективный и устойчиво работающий материал электродов; разработать технологию изготовления электродов с высокой степенью развития поверхности; Разработать конструкцию ионно обменной мембраны, обеспечивающую ионный обмен при высоком градиенте температуры электролита. Современный уровень развития технологий позволяет решать подобные задачи. Одним из условий поставленной задачи является развитие и совершенствование экспериментальной базы отраслевых лабораторий структурных подразделений ВУЗов и институтов РАН.

1. Грунин В. К. § 2.3.4. Термоэлектрические приёмники излучения. // Источники и приёмники излучения: учебное пособие. — СПб.: Издательство СПбГЭТУ. «ЛЭТИ», 2015. 167 с.
2. Токарева И.А., Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2014. №21.

## МОДЕЛЬНЫЕ РЕДОКС-РЕАКЦИИ НА МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУРАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кривенко А.Г.*

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

Проведено электрохимическое расщепление графита ГР-280 при воздействии повторяющихся анодно-катодных импульсов в растворах 0.1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученная водная дисперсия после нескольких этапов декантации и центрифугирования была переведена в устойчивую суспензию малослойных графеновых структур (МГС) в ацетоне с концентрацией ~ 2.0–15 мг/мл. Характеризация МГС была проведена с использованием широкого спектра современных методик: оптической, электронной сканирующей микроскопии, UV-VIS-, ИК-, КР-, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и термогравиметрии. Было установлено, что МГС представляют собой графеноподобные частицы с неровными краями и характерными латеральными размерами ~ 500 нм и толщиной 2–4 нм. Объёмное содержание кислорода составляет ~ 2–3 ат. %, однако при этом поверхность этих структур в значительной степени декорирована кислородсодержащими функциональными группами (преимущественно карбоксильными и гидроксильными) с концентрацией кислорода 18 ат. %.

Электрохимия МГС изучалась на электродах, получаемых путём нанесения суспензии на поверхность стеклоуглеродного электрода (СУ). Важно отметить, что ёмкость такого электрода значительно (в 40–50 раз) превосходит ёмкость исходного СУ. Для тестирования электронного переноса (ЭП) использовались модельные редокс-системы: [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+/3+</sup> (I), [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup> (II), Fe<sup>2+/3+</sup> (III). В случае системы (I), которая обладает близким к идеальному внешнесферным поведением, константа скорости ЭП на электродах, модифицированных суспензией МГС, практически не отличается от таковой для СУ. Для системы (III), которая чувствительна к наличию кислорода в составе функциональных групп на поверхности электрода, константа ЭП на три порядка выше на электродах, модифицированных суспензией МГС, по сравнению с СУ. Электронный перенос в редокс-системе (II) на МГС происходит в ~ 10 раз быстрее по сравнению с исходным стеклоуглеродом.

Таким образом, предложенный простой электрохимический способ получения стабильных суспензий малослойных графеновых структур при наложении на графит анодно-катодных импульсов позволяет получать электроды, в ряде случаев, заметно превосходящие по своим характеристикам широко используемый в электрохимической практике стеклоуглерод. Приведённые данные открывают перспективы потенциального использования полученных таким образом суспензий МГС в качестве основного компонента рабочих электродов, обладающих практически значимой электрокаталитической активностью.

*Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ грант № 16-03-00475.*

## ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОНДЕНСАТОРНЫХ ФОЛЬГ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ С РАСШИРЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ИНТЕРВАЛОМ

*Мехряков А.Я.<sup>1,2</sup>, Балмасов А.В.<sup>1</sup>, Волков С.В.<sup>2</sup>, Жижина М.А.<sup>2,3</sup>, Фофанов С.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>ОАО «Элеконд», Сарапул, Россия

<sup>3</sup>Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

a\_mekhriakov@mail.ru

Для изготовления алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов с расширенным диапазоном рабочих температур и длительным сроком службы применяются рабочие электролиты на основе органических растворителей. Любой рабочий электролит содержит некоторое количество воды. Вода может являться формирующим агентом в рабочих электролитах, но при повышенном содержании приводит к повреждению оксида алюминия и росту токов утечки в конденсаторах. Также содержание воды влияет на электропроводность электролитов.

Целью настоящей работы являлось исследование коррозионного поведения анодной фольги марки Alpha 994 с напряжением формовки 630 В и катодной фольги марки CF 503 в рабочих электролитах с различным содержанием воды.

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-45Х. Электропроводность электролитов определялась при помощи кондуктометра 712 Conductometer фирмы Metrohm. Необходимая температура измерения электропроводности электролита достигалась при помощи климатической камеры. Измерения электропроводности проводились в диапазоне температур от +20°C до минус 60°C. Содержание воды в электролите определяли титрованием по Карлу Фишеру.

Определение коррозионной устойчивости конденсаторных анодных и катодных фольг в рабочих электролитах проводили с помощью циклирования потенциала алюминиевого электрода в течение не менее 15 циклов. Анодная алюминиевая фольга подвергалась предварительному анодированию в соответствующих рабочих электролитах.

Значения тока на анодных поляризационных кривых с ростом концентрации воды проходят через минимум, что позволяет определить оптимальную концентрацию воды в рабочем электролите для снижения токов утечки конденсатора. Она составляет около 1,5%.

Значения тока на катодных поляризационных кривых увеличиваются с ростом концентрации воды. Это связано с облегчением процесса катодного восстановления водорода.

Значения электропроводности при температуре +20° С растут с увеличением содержания воды, при пониженных температурах имеет место экстремальная зависимость – с ростом концентрации воды значения электропроводности проходят через максимум. Это обусловлено тем, что с увеличением содержания воды в электролите при понижении температуры возрастает вязкость системы растворителей, вследствие чего электропроводность электролита уменьшается.

# СТЁКЛА СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ : ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

*Саева Н.С.<sup>1</sup>, Расковалов А.А.<sup>1</sup>, Дружинин К.В.<sup>1,2</sup>, Телятникова А.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

n.saetova@yandex.ru

В настоящее время всё больше внимания уделяется изучению различных стёкол, содержащих катионы металлов с переменной валентностью, как потенциальных электродных материалов для Li-ионных батарей. Этот интерес, по-видимому, обусловлен активным поиском материалов для твердофазных химических источников тока: использование стеклообразных материалов позволяет решить проблему контакта на границе электрод/твёрдый электролит

Стёкла системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  представляют интерес для изучения, так как могут быть получены с составами близкими к составам ванадиевых бронз – одних из самых перспективных электродных материалов для Li-ионных батарей. В данной работе представлено систематическое исследование термических и транспортных свойств, а также структурных особенностей стёкол системы  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 30 \dots 47,5$  мол).

Стёкла получали традиционным методом закаливания расплава; максимальная температура выдержки составляла  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , время выдержки 3 ч. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии было установлено, что увеличение концентрации оксида ванадия приводит к повышению температуры стеклования, однако, почти не сказывается на величине температуры кристаллизации. Энергия активации полученных образцов уменьшается с увеличением концентрации  $\text{V}_2\text{O}_5$ , в то же время, электропроводность стёкол увеличивается. Методом электронного парамагнитного резонанса установлено, что рост проводимости стёкол сопровождается увеличением концентрации ионов  $\text{V}^{4+}$ . Температурные зависимости проводимости представлены на рисунке 1.

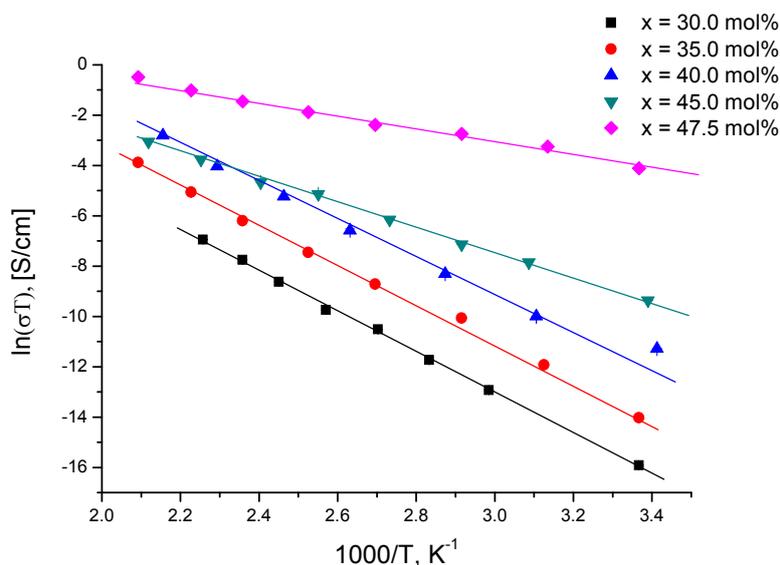


Рисунок 1. Температурные зависимости электропроводности стёкол  $30\text{Li}_2\text{O}-(70-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{V}_2\text{O}_5$ .

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ БЕЗРЕАГЕНТНОЙ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА

*Ступин В.И.<sup>1</sup>, Шалимов Ю.Н.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Управление Федеральной службы по надзору в сфере природопользования по Воронежской области, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,  
shalimov\_yn@mail.ru

Разумное природопользование предполагает реализацию таких условий производства и потребления при которых георесурс остается неизменным. Это относится ко всем компонентам воздуху, воде, земле. Но особое место занимает воздух, как основной компонент жизнедеятельности человека.

Главной проблемой в создавшейся ситуации в регионах России является грубейшее нарушение норм определяющих предельный ресурс региона с реально существующей нагрузкой. А наиболее чувствительным индикатором экологической обстановки является состояние воздуха на территории, то есть его чистота. Сложившуюся обстановку в ЦЧР следует признать, если не катастрофической, то по меньшей мере критической. И если воду для потребления можно привезти в бутылках, то с воздухом проблема является не решаемой. Конечно призыв сверху «денег нет, но вы держитесь» дает некоторую надежду, что не может служить руководством к действию.

Интенсивное развитие предприятий сельскохозяйственного профиля и возрастающие объемы водопотребления крупных городов резко повысили степень загрязнения воздушного бассейна регионов, находящихся вблизи предприятий «Водоканала» и животноводческих ферм. Импортированные из Европы технологии не имеют завершенного цикла переработки отходов производства, а сооружения предприятий «Водоканал» нуждаются в коренной реконструкции. Предлагаемые методы очистки с помощью химвеществ весьма затратны и потребуют дополнительных средств на их нейтрализацию.

Что же касается наших разработок по очистке воздуха, то их внедрение необходимо реализовать в ближайшее время. Эту задачу может решить коллектив лаборатории «Инновационного проектирования и наукоемких технологий». Несмотря на успешную апробацию системы «Ветерок» на МКС основные элементы которой были разработаны на предприятии ФГУП НКТЬ «Феррит» опыт эксплуатации показал, что электродная система требует определенных конструктивных доработок. В частности необходимо увеличить стойкость анодов к эрозионному воздействию твердых частиц, присутствующих в потоке воздуха (следы пыли). При высоких температурах они изменяют профиль рабочей поверхности иглы, что способствует переходу в режим «лавинного разряда» (появлению дуги). Выбор материалов был случайным (игла звукоснимателя). Именно поэтому рабочий ресурс изделия составлял всего 120 часов. Мы считаем, что проблема увеличения рабочего ресурса может быть решена методом синтеза монокристаллов («усов»), прочностные свойства которых на порядок превышают прочностные свойства обычных металлов. Кроме того в существующую конструкцию системы очистки воздуха должны быть введены дополнительные элементы: фильтр тонкой очистки на входе в систему и экранирующие электроды. Наличие высокого напряжения на источнике (~16 кВ) вызывает необходимость реализации надежной защиты человека от соприкосновения с электродной системой.

Конструктивное решение установки очистки воздуха на предприятии «Водоканал» при сохранении принудительной схемы имеют некоторые конструктивные особенности. Потребляемая мощность таких установок составляет от 1 до 3 кВт, а производительность 1000-3000 м<sup>3</sup>/час. Таким образом, разработанные энергоустановки безреагентной очистки воздуха обеспечивают не только его эффективную очистку, но и уничтожают бактерии, как основной источник загрязнения воздуха. Очищенный воздух через вентиляционные каналы из помещений среды подается в атмосферу.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ СИНТЕЗА НИТРИДА ТИТАНА КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Сунгатуллина А.А., Попова О.В., Марьева Е.А.

Южный федеральный университет. Инженерно-технологическая академия,  
Таганрог, Россия, e-mail: ovpopova@sfnedu.ru

Технологии получения тонких плёнок принято считать ресурсосберегающими. Это относится в том числе к вакуумным способам получения нитридов титана. Однако такие методы сопровождаются высокими энергозатратами. Устройства для вакуумного формирования тонких плёнок работают при напряжении более 1000 В, что в свою очередь приводит к нежелательному тепловому загрязнению окружающей среды.

Параметры процессов синтеза нитридов титана в процессе функционирования устройства магнетронного распыления и электролизера и стоимость электроэнергии приведены в таблице: несоизмеримо меньшее энергопотребление при электрохимическом методе объясняется радикальным механизмом азотирования титана, при котором на электрический ток возложена иницирующая функция.

Таблица.

Рабочие параметры и хар-ки процессов формирования покрытий (макс. значения)	Метод магнетронного распыления	Электрохимический метод
Напряжение на исполнительных органах устройства, В	300–400 (70–1000 при ионном нагреве)	15
Рабочий ток, А	до 2*	0,02**
Потребляемая мощность, Вт	до 1300 (в режиме распыления)	0,3
Средняя стоимость электроэнергии в год (252 дня по 8 ч), руб.	13 104	3,02

\* Суммарная сила тока, потребляемого при работе устройства и формировании покрытия.  
\*\* Сила тока в начальный момент электролиза (потенциостатический режим).

Скорость получения покрытия методом магнетронного распыления в среднем составляет 1–10 нм/с, сформированный слой характеризуется высокими показателями по плотности и содержанию азота, образуется кубическая модификация нитрида титана. При электрохимическом методе покрытие толщиной до 20 мкм формируется в течение 200 с, но значение плотности и содержание азота в данном случае значительно ниже, чем при магнетронном распылении. С точки зрения экономии сырья рассматриваемые электролиты позволяют многократно повторять процесс азотирования, поскольку единственным расходуемым компонентом выступает азот, введённый в составе катиона аммония или растворённый в водно-органическом электролите. В последнем случае содержание молекул азота быстро восстанавливается и поддерживается при перемешивании или барботировании воздуха (азота) через электролит с его авторегенерацией.

Таким образом, предложенный малоэнергоёмкий способ, по мнению авторов, перспективен с точки зрения улучшения ряда физико-механических и физико-химических характеристик поверхности титана и придания декоративных свойств. Он характеризуется малой энергоёмкостью, не требует специального дорогостоящего оборудования и обладает повышенной эффективностью благодаря возможности многократного синтеза нитрид-титановых покрытий в одном электролите без его замены или регенерации.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОННОГО И ЭЛЕКТРОННОГО ВКЛАДОВ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НА ПРИМЕРЕ ИНТЕРКАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Суслов Е. А.<sup>1</sup>, Дорошек А.А.<sup>2</sup>, Титов А.Н.<sup>2,3</sup>, Титов А.А.<sup>2,3</sup>, Евщик Е.Ю.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup>Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

suslov-ea@mail.ru

Интеркалатные соединения вида  $M_xTX_2$  (где  $M$  – интеркалируемый металл,  $T$  – 3d-элемент,  $X$  – халькоген) находят широкое применение в химических источниках тока, солнечных элементах и других электронных устройствах. Слоистая решетка  $TX_2$  способна интеркалировать атомы металлов в широком диапазоне концентраций при минимальных изменениях кристаллической структуры и значительных изменениях электронной. Это позволяет задавать в широких пределах различные свойства таких соединений (магнитные, сверхпроводящие и т.д.). Оптимизация целевых свойств материала требует анализа термодинамических функций ионов интеркаланта. Для этого нужно измерить и разделить ионный и электронный вклады в химический потенциал атомов  $M$ . Разделить ионный и электронный вклады в химический потенциал интеркалированного атома  $M$ , используя традиционные методы, достаточно трудно.

Для решения этой задачи мы предлагаем метод разделения, основанный на измерении ЭДС электрохимических ячеек относительно интеркалированного металла и металла, не входящего в состав соединения, но обладающего высокой диффузионной подвижностью. Здесь мы представляем реализацию такого подхода на примере системы  $Cu - TiS_2$ , для которой были выполнены измерения ЭДС электрохимических ячеек  $M|M^+|Cu_xTiS_2$  (где  $M = Cu$  и  $Li$ ).

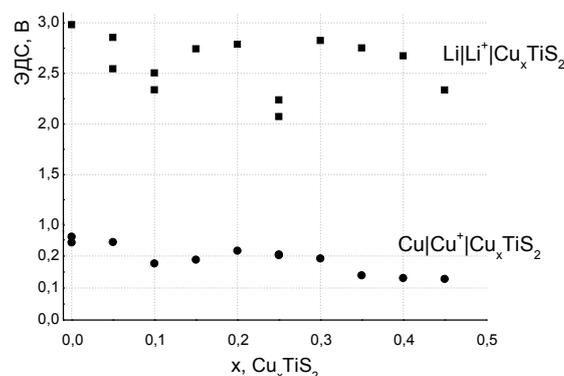


Рис. 1. Зависимость значений ЭДС от содержания меди в  $Cu_xTiS_2$ . Здесь также приведены электрохимические ячейки и реакции, протекающие в них:  $Cu|Cu^+|Cu_xTiS_2$  (1),  $xCu + TiS_2 \rightarrow Cu_xTiS_2$  (2),  $Li|Li^+|Cu_xTiS_2$  (3),  $yLi + Cu_xTiS_2 \rightarrow Li_yCu_xTiS_2$  (4)

Здесь нужно принять во внимание, что в электрохимической ячейке (3) реакция (4) протекает в пренебрежительно малых количествах. Это даст нам возможность пренебречь вкладами энтропии и энтальпии, связанных с ионом лития. Соответственно значения ЭДС для электрохимической ячейки  $Li|Li^+|Cu_xTiS_2$  будут характеризовать изменение только электронной структуры для системы  $Cu-TiS_2$ . Таким образом, можно оценивать электронный вклад в химический потенциал. Это позволит разделить химический потенциал на ионную и электронную составляющие.

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ В ЭЛЕКТРОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИПИРРОЛА

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

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

С помощью поляризационных зависимостей околопороговой структуры спектров рентгеновского поглощения (NEXAFS), измеренных на К-краях углерода и азота, впервые изучено пространственное расположение молекул в пленках полианилина и полипиррола в зависимости от условий электрохимического осаждения и на разных этапах формирования пленок. Спектры получены с использованием синхротронного излучения на Российско-немецком канале синхротрона BESSY II, HZB (г. Берлин).

Интенсивности пи-резонансов в NEXAFS спектрах С К и N К краев при проведении поляризационных измерений во всех случаях меняются согласовано, что свидетельствует о значительном сопряжении пи-связей в молекулах. На начальных этапах осаждения полианилина характерно преобладание ароматических колец, расположенных в плоскости подложки (см. рис. (а)), что связано с наличием определенной ориентации зародышей пленки. На более поздних этапах осаждения пленки поляризационный эффект исчезает, что связано с пространственным разупорядочением по мере роста полианилиновых цепей. В условиях интенсивного осаждения полианилина из приэлектродного слоя раствора в виде частиц и агломератов (неподвижные растворы, большие времена осаждения), наблюдается сильный поляризационный эффект. Степень упорядочения полианилиновых цепей в осажденных частицах значительно выше, чем в матрицах пленок. Изменения в спектрах свидетельствуют, что в частицах полимерные цепи расположены преимущественно вдоль плоскости подложки, причем ароматические кольца в них ориентированы перпендикулярно плоскости подложки (см. рис. 1 (б)). В случае пленок полипиррола сильные поляризационные зависимости NEXAFS спектров наблюдаются на всех этапах осаждения пленок независимо от условий синтеза. Характер изменения спектров свидетельствует, что большинство пиррольных колец расположены в плоскости подложки (см. рис. 1 (в)).

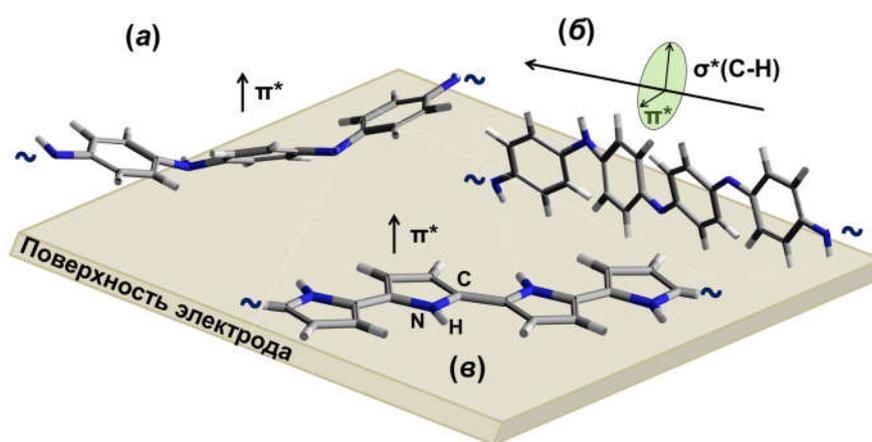


Рис. 1. Молекулярная ориентация в электроосажденных пленках полианилина (а, б) и полипиррола (в) по данным поляризационных зависимостей NEXAFS спектров.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 16-43-180228 и НИР рег. № АААА-А17-117022250038-7 государственного задания ФАНО России.

## МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ Pd-Ag БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

***Фазлеева Р.Р.<sup>1</sup>, Насретдинова Г.Р.<sup>1</sup>, Настапова Н.В.<sup>1</sup>, Осин Ю.Н.<sup>2</sup>,  
Губайдуллин А.Т.<sup>1</sup>, Янилкин В.В.<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра  
РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия  
rezeda.fazleeva@iopc.ru

Одним из наиболее широких направлений развития нанотехнологий является разработка методов получения, исследование структуры и свойств наночастиц металлов (НЧМ). Уникальные свойства металлосодержащих наноструктур представляют интерес для исследователей при разработке новых материалов и технологий в различных областях физики, химии, биологии, медицины и промышленности.

В последнее время все возрастающий интерес находит применение композитных полиметаллических частиц, в состав которых входят два и более металла. Биметаллические наночастицы типа «ядро-оболочка» привлекают значительный исследовательский интерес в связи с их потенциальным применением в качестве биосенсоров, в электронике, оптоэлектронике, катализе и других областях.

Одним из подходов к реализации электрохимического способа получения НЧМ и их сплавов в объеме раствора является медиаторный электросинтез. В данном методе восстановление ионов металлов или их комплексов осуществляется в объеме раствора за счет использования медиаторов.

В данном сообщении представлены результаты медиаторного электрохимического синтеза монометаллических наночастиц серебра, палладия и биметаллических наночастиц серебра с палладием, полученных при совместном и последовательном восстановлении их ионов. В качестве медиатора использовался метилвиологен, а в качестве стабилизатора наночастиц металла - хлорид цетилтриметиламмония (ЦТАХ). Метилвиологен-медиаторное электровосстановление  $\text{AgCl}$  и  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  в водной среде протекает эффективно, металл на катоде не осаждается и при теоретическом количестве электричества количественно образуются НЧМ в объеме раствора. ЦТАХ эффективно стабилизирует образующиеся сферические НЧМ определенного размера (НЧ-Ag  $34 \pm 24$  нм, НЧ-Pd  $5 \pm 3$  нм). При совместном восстановлении  $\text{AgCl}$  и  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  образуются НЧМ не установленного состава, при первоначальном генерировании НЧ-Pd и последующем восстановлении  $\text{AgCl}$  получается смесь НЧ обоих металлов, а при восстановлении  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  в присутствии НЧ-Ag образуется нанокompозит серебряное ядро/палладиевая оболочка.

Все исследования были выполнены с использованием методов циклической вольтамперометрии (ЦВА), микроэлектролиза, препаративного электролиза, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), порошковой рентгеновской дифрактометрии (ПРД), спектроскопии УФ- и видимой области (UV-VIS) и динамического светорассеяния (ДСР).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-33-00420).*

## СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧАХ

*Федянин В.И.<sup>1</sup>, Шалимов Ю.Н.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Воронежский институт ГПС МЧС РФ, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,  
shalimov\_yn@mail.ru

Основной причиной возникновения чрезвычайных ситуаций является отсутствие достоверной информации о вероятности ее возникновения. Однако составление точного прогноза проблемная задача успех решения которой в основном определяется квалификацией исполнителей. Одним из ключевых объектов города, определяющих безопасность жизнедеятельности населения является предприятие «Водоканал». Именно от качества его работы зависит жизнь и безопасность людей. Бесперебойное водоснабжение и надежное водоотведение являются одним из главных условий определяющих возможность возникновения чрезвычайных ситуаций. Электрохимические технологии на предприятии «Водоканала» играют в общем процессе если не главную, то одну из необходимых ролей. При этом электрохимические процессы находят применение как в системах контроля и автоматики, так и непосредственно в технологии очистки воды и утилизации стоков.

В основе предлагаемого проекта реконструкции очистных сооружений заложены два принципа:

1. Повышение качества воды для населения.
2. Снижение содержания вредных компонентов в сточных водах до уровня ПДК.

И как следствие решаемых задач сокращение площадей карт хранения илов около  $2 \div 2,5$  м/с.

Наиболее осязаемое влияние на экологию региона оказывают испарения с первичных карт хранения отработанных илов. В их составе, как правило, находятся в избытке аммиак, сероводород, метан. Наличие таких компонентов может вызвать тяжелые отравления в организме человека. Предлагаемые технологии очистки воды с помощью химикатов не могут быть использованы по двум причинам: высокой затратности и невозможности использования таких вод для повторного использования. Нами разработана уникальная газоразрядная установка, позволяющая производить очистку воздуха без использования химических реагентов. На рис. 1. приведен экспериментальный образец макета разработанной установки. Результаты испытаний показали, что скорость перемещения воздуха составляет 3 м/с.



Рис. 1. Образец действующего макета установки очистки воздуха.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Хайруллина А.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф.*

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия  
alina17xaj@mail.ru

Известно, что многократное повышение износостойкости керамик и в том числе корундовой, может быть обеспечено за счет использования прекурсоров с тонкой однородной структурой и предельной плотностью [1]. Такие характеристики прекурсоров, как правило, обеспечивают высокую трещиностойкость и повышенную микротвердость керамики и могут быть реализованы введением в основной оксидный компонент модифицирующих оксидов, например  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и т.д., в том числе наноразмерных, либо выбором оптимальных методов консолидации, либо сочетанием этих подходов.

Многокомпонентные оксидные системы традиционно получают соосаждением из растворов соединений или механическим смешением. К недостаткам таких методов получения можно отнести недостаточную воспроизводимость физико-химических свойств. Альтернативным подходом может являться непрямой электрохимический синтез, обеспечивающий простоту, доступность и экологическую безопасность [3].

Целью исследования являлся синтез и исследование физико-химических свойств и структуры дисперсных систем на основе оксида алюминия, модифицированных атомами  $\text{Mg}$ , полученных в ходе взаимодействия электрогенерированных реагентов с ионами раствора.

Исследование свойств, полученных образцов с помощью электронной микроскопии, выявило, зависимость морфологии и размеров частиц от режима получения. Частицы образцов индивидуального оксида алюминия имеют форму близкую к сферической. Частицы систем содержащих оксиды алюминия и магния ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ) имеют пластинчатую форму с закругленными углами. Средний размер частиц находится в пределах 20-80 нм.

Фазовый состав и степень кристалличности образцов также зависят от условий электролиза. Согласно проведенным исследованиям, полученные образцы системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  представлены фазами байерита и нордстрандита, а также шпинелью ( $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ ).

Таким образом, экспериментально установлена возможность управления размером и фазовым составом оксидных систем, содержащих оксид алюминия, в процессе их синтеза при воздействии постоянного электрического тока. Показана возможность модификации прекурсоров алюмооксидной системы ионами магния в процессе электролиза.

### Список литературы

1. Zhang P., Gao L., Peng H., Ren X., Zhang D. // *Advanced Material Research*. 2010. V. 92. P. 65.
2. Dresvyannikov A. F., Petrova E. V., Tsyganova M. A. // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2010. V. 84. №4. P. 727.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОДА «ЖЕЛЕЗО-ТИТАН» В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГАЛОГЕНИД-ИОНЫ

*Хайруллина Л.Р., Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф.*

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия  
Leniza\_rinatovna@mail.ru

В настоящее время большой интерес представляют материалы на основе сложных оксидов железа и титана, которые проявляют высокую фотокаталитическую активность, проявляющуюся в видимом диапазоне солнечного спектра. К примеру, титанаты железа применяют при фотокаталитическом разложении органических соединений [1].

Достаточно перспективным способом получения подобных сложных оксидов является электрохимический синтез, основанный на процессах совместной анодной ионизации нескольких металлов и последующего гидролиза. Этот метод позволяет регулировать параметры процесса (состав и концентрация электролита, сила тока, напряжение и т.д.) и получать высокодисперсные частицы оксигидроксидов или оксидов металлов с заданным фазовым составом, размерами, морфологией.

В настоящей работе исследовано электрохимическое поведение комбинированного анода Fe-Ti, представляющего собой жесткий электрический контакт железа (99,3%) и титана марки ВТ 1-0 (99,3%), в условиях анодной поляризации в водных растворах электролитов, содержащих галогенид-ионы (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>). При этом определены условия и электрические параметры регулирования процессов, протекающих при совместном растворении железа и титана. Поставленные задачи решались с применением ряда методов: гальваностатического, хронопотенциометрического, гравиметрического, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.

Установлено, что скоростью анодных процессов и составом продуктов анодного окисления комбинированного электрода Fe-Ti можно управлять путем изменения соотношения площадей составляющих данного электрода, общей плотности анодного тока и состава раствора. Показано, что в зависимости от поставленной задачи можно добиться либо растворения железа и титана практически с одинаковыми скоростями, либо преобладающего растворения того или иного металла, и таким образом, получать сложные оксиды с разным стехиометрическим соотношением железа, титана и кислорода. Так, например, опытным путем установлено, что при соотношении поверхности металлов комбинированного электрода  $S_{Fe}:S_{Ti}=5:1$  скорости растворения обеих составляющих близки по величине.

Экспериментально доказано, что анодное растворение комбинированного электрода в водных растворах галогенидов позволяет получать кристаллические структуры сложных оксигидроксидов Fe и Ti, как предшественников титанатов железа заданного состава и структуры. Установлено, что при анодном растворении комбинированного железотитанового электрода при  $S(Fe):S(Ti) = 5:1$ ,  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau = 60 \text{ мин.}$  в электролите 1,0 М NaCl+1,0 М HF формируется высокодисперсная система, содержащая ульвошпинель, которая при нагревании трансформируется в псевдобрукит.

1. Palanisamy B., Babu C.M., SundaravelB., et al. // Journal of Hazardous Materials. 2013. V. 252–253. P. 233.

*Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.5784.2017/БЧ на 2017-2019 гг.*

## СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ТОКОПОВОДА ДЛЯ МАГНЕТИТОВОГО АНОДА

Хоришко Б.А.<sup>1</sup>, Станиславчик К.В.<sup>2</sup>, Земляков Ю.Д.<sup>1</sup>, Иванова О.В.<sup>1</sup>,  
Кабанова Т.Б.<sup>3</sup>, Шора О.И.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>ОАО «Нефтегазавтоматика», Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Композиционный токоподводящий узел является инновационной разработкой для анода с литым корпусом из магнетита  $Fe_3O_{4+x}$  ( $x \leq 0,001$ ). Такие аноды применяются в системах электрохимической защиты от коррозии металлических объектов. Они имеют ряд преимуществ перед электродами из других материалов (углеграфитовых, железокремниевых сплавов; составных: оксидный катализатор + носитель; электропроводных эластомеров и др.). Прежде всего, это сочетание высокой электропроводности ( $10^4$  См/м) и высокой коррозионной стойкости, а также многолетние эксплуатационные испытания. В природных условиях, оксид  $Fe_3O_{4+x}$  демонстрирует свойства материала «стойкого» со скоростью разрушения  $K_{\Pi} \leq 0,1$  мм/год (ГОСТ 13819-68). Таким образом, при достаточной надёжности устройства гарантированный срок эксплуатации магнетитового анода может существенно превышать 20-30 лет (нормативный срок службы промышленного трубопровода).

Уровень надёжности электрода определяется герметичностью и устройством токоподводящего узла (ТУ). Классический ТУ расположен в полости магнетитовой отливки и занимает малый объём. Он содержит два электрических контакта: поверхностный («оксид-металл») и линейный («металл – металл») с пружинным прижимом. Линейный контакт ограничивает надёжность ТУ из-за маленькой контактной поверхности и уязвимости при проникновении коррозионной среды. Инновационный ТУ отличается тем, что занимает весь объём полости и содержит два поверхностных контакта: «оксид – заполнитель» и «заполнитель – металл». В качестве заполнителя предусмотрено применение материала с более высокой электрической проводимостью, чем у  $Fe_3O_{4+x}$ , маленьким удельным весом и достаточно высокой коррозионной стойкостью в водных средах. Анализ информационных источников показал, что указанным требованиям могут отвечать углеродные материалы: графит и антегмиты.

Адекватность априори выбора материалов подтверждена экспериментально. Исследования выполнены в сульфатных водных средах ( $pH = 0,5 - 13,5$ ,  $T = 298$  К,  $P = 101325$  Па) для графита (ГЭ) антегмита (АТМ-1). Показано, что при анодной поляризации углеродных материалов термодинамически вероятно окисление компонентов раствора ( $OH^-$ ,  $H_2O$ ) и углерода с образованием  $O_2$ , карбонатов и  $CO_2$ . Вероятность образования карбонатов возрастает с увеличением  $pH$  среды. Результаты термодинамических и кинетических исследований согласуются. Выяснено, что окисление гидроксид-иона на графитовых материалах ограничивается скоростью химической гетерогенной реакции. На основании гальваностатических экспериментов оценен расход АТМ-1 в условиях анодной поляризации. Для сред близких к нейтральным с ростом  $i_a$  ( $10 \rightarrow 10^3$ , А/м<sup>2</sup>) он уменьшается с 76 до 18 мг/А·ч.

Установлено, что увеличение температуры и давления сжатия способствует понижению переходного электрического сопротивления ( $R_{\Pi}$ ) электрических контактов ТУ. Минимальная величина  $R_{\Pi}$  контакта «магнетит -АТМ-1» не превышает 4 Ом/см<sup>2</sup>.

## О РОЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

*Шалимов Ю.Н.<sup>1</sup>, Гусев А.Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,  
shalimov\_yn@mail.ru

<sup>2</sup>"Водород", Воронеж, Россия

Любая научная гипотеза имеет право на существование до тех пор, пока не будет опровергнута результатами эксперимента. Альберт Эйнштейн резюмируя взаимосвязь теории с практикой, высказал точное определение: «Теория – это когда все известно, но ничего не работает и никто не знает почему...». Действительно, лучше не скажешь. И здесь, прежде всего, нужно остановиться на достоверности результатов эксперимента.

В электрохимических системах, как правило определяющими кинетику процесса, являются следующие параметры: концентрация веществ; температура; давление; кислотность раствора; плотность тока; потенциал электрода; электропроводность раствора.

Измерение всех видов этих параметров можно осуществить одновременно с требуемой точностью и записью всех значений определяемых величин. Однако в реальных электрохимических системах проблема фиксации реальных параметров намного сложнее.

Главной проблемой современного эксперимента является отсутствие в большинстве лабораторий серьезной экспериментальной базы. Выход из создавшейся ситуации видится в межвузовской кооперации и созданием объединений групп ученых по смежным наукам.

Анализируя опыт проведения международных конференций мы отметили особый интерес зарубежных исследователей к нашим докладам. Основной вопрос, возникающий у слушателей: «Где можно приобрести ваши установки?» Парадоксально, но факт: нашей промышленностью до сих пор не налажен выпуск установок внутреннего трения. Трудно представить, но даже в арсенале РАН такие установки отсутствуют.

В экспериментальной электрохимии пока не нашел применения магнетохимический метод определения концентрации растворов многокомпонентных сред. А ведь он исключает использование химреактивов. Перспективы этого метода уникальны: во-первых, он является бесконтактным, во-вторых, не уступает известным.

В заключении следует отметить, что при создании экспериментальных установок необходимо руководствоваться принципом академика В.Ф.Уткина: «система должна быть устроена так просто, чтобы в ней нечему было ломаться».

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ КОБАЛЬТА С ФОСФОРОМ

*Князев А.В., Долов М.С, Кочергин В.К, Фишгойт Л.А.*

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
a-knyazev2007@yandex.ru

Одним из ферромагнитных элементов, используемых для создания кристаллических и аморфных магнитных сплавов, является кобальт. Гальванические покрытия аморфными сплавами встречаются редко, хотя, аморфные покрытия на основе кобальта должны быть предельно магнитомягкими материалами. Аморфные сплавы, получаемые гальванически, имеют некоторые преимущества перед аналогичными сплавами, получаемыми металлургическими и физическими способами, а именно, возможностью получения покрытия с заданными свойствами прямо на изделии, отсутствием необходимости термообработки, возможностью нанесения покрытия аморфным сплавом на детали относительно сложной формы, ресурсосбережением и возможностью получать бесшовное покрытие аморфным сплавом.

В данной работе были исследованы аморфные сплавы Co-P, полученные из электролитов с различной концентрацией гипофосфита натрия и сульфата кобальта в растворе. Установлено влияние содержания фосфора в аморфных сплавах Co-P, полученных путем электролитического осаждения, на их магнитные свойства в исходном состоянии и в процессе термообработки, а также получены зависимости содержания фосфора в сплаве от концентрации гипофосфита натрия в растворе для осаждения сплавов Co-P.

## ТЕРМОЭЛЕКТРОХИМИЯ СИСТЕМ ВОДООЧИСТКИ

*Шалимов Ю.Н.<sup>1</sup>, Евсеев Е.П.<sup>2</sup>, Захаров П.Д.<sup>2</sup>, Руссу А.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия, shalimov\_yn@mail.ru, arussu@mail.ru

<sup>2</sup>Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж, Россия, epevseev@gmail.com, zpd90@yandex.ru

Задачу водоснабжения населения в настоящее время наверное необходимо считать главной в системе ЖКХ. При этом ключевая проблема состоит в том, что ресурс работы водоочистных сооружений давно исчерпан и способ элементарного латания дыр здесь явно не подходит. Отрешившись от плановой экономики перейдя к рыночной нами не были учтены все последствия таких реформ. И никакая цифровая экономика не решит наших проблем, если во главе производства будут стоять экономисты, а не профессиональные научно-технические специалисты. Задача кардинальной реконструкции предприятий водоочистки может быть решена при условии привлечения к ее выполнению молодых, хорошо владеющих профессией кадров. Анализ работы существующих предприятий «Водоканала» показывает, что на полях хранения отработанных илов скопилось такое количество отходов для переработки, что его полная утилизация только для одного города миллионника позволит дополнительно получить в системе энергоснабжения около 1000 ГВт\*час электрической энергии и ~ 2000 Гкал тепловой. Как правило в состав комплекса предприятий входят локальные очистные сооружения. Системы нейтрализации стоков должны иметь в своем составе технологии извлечения и переработки твердофазных фракций. Предпочтение должно быть отдано безреагентной очистке и утилизации.

В качестве примера можно рассмотреть вопрос замены на водозаборных станциях технологии хлорирования на озонирование. Некоторое повышение энергозатрат на этот процесс с избытком компенсируется повышением качества жизни населения и снижением затрат на здравоохранение. Главное – исключается использование химических реагентов в технологии обеззараживания воды от микроорганизмов. При совместном использовании электрохимических электрогидродинамических методов в технологическом процессе производства растительного масла позволило отказаться от дорогостоящих ионнообменных мембран, прекратить сброс стоков, содержащих вещества химически поглощающих кислород, в канализацию. На рис. 1 представлен принцип бесконтактного перемешивания растворов с использованием магнитогидродинамического эффекта (эффекта Фарадея)

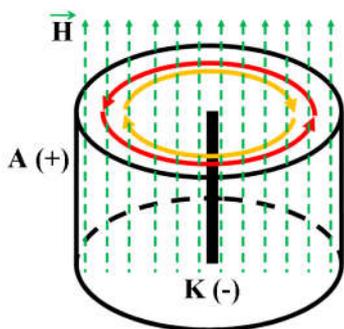


Рис. 1. Принцип перемешивания растворов на МГД-эффекте

При таком способе перемешивания из раствора методом водородной флотации удается извлечь структуры с размером до 0,1 мкм. При этом размер пузырька водорода может изменять в широком диапазоне за счет изменения параметров импульсного тока источника питания. После извлечения твердых фракций в этом же реакторе производится обработка высокодиспергированным кислородом для полного удаления компонентов веществ ХПК.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ВЕКТОРНЫХ ДИАГРАММ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Шалимов Ю.Н.<sup>1</sup>, Кудряш В.И.<sup>2</sup>, Руссу А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,  
shalimov\_yn@mail.ru

<sup>2</sup>Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия, kudrjash\_vi@mail.ru

Известно, что в электрохимических системах движение ионов, молекул, других ассоциатов осуществляется за счет взаимодействия полей различной природы (электрического, механического, теплового и т.д.) характер такого воздействия определяется определенном набором свойств такой частицы (заряд, теплоемкость, подвижность, магнитная восприимчивость). Основной задачей метода является определение движущих сил, действующих на ионы и молекулы электролита и векторы их действия. Например, при определении движущих сил миграции под действием сил электрического поля достаточно определить значение напряженности электрического поля и произвести расчет скорости движения учитывая подвижности определенного типа ионов. Несколько сложнее обстоит вопрос с определением источников движения частиц за счет градиентов теплового поля. Профессор Харьковского университета Н.Н. Бекетов сделал весьма важный вывод о том, что изменение температуры в зоне реакции связано с изменением природы вещества на электродах. На рис. 1 приведена схема, демонстрирующая наличие тепловых эффектов при электролизе в электрохимической системе.

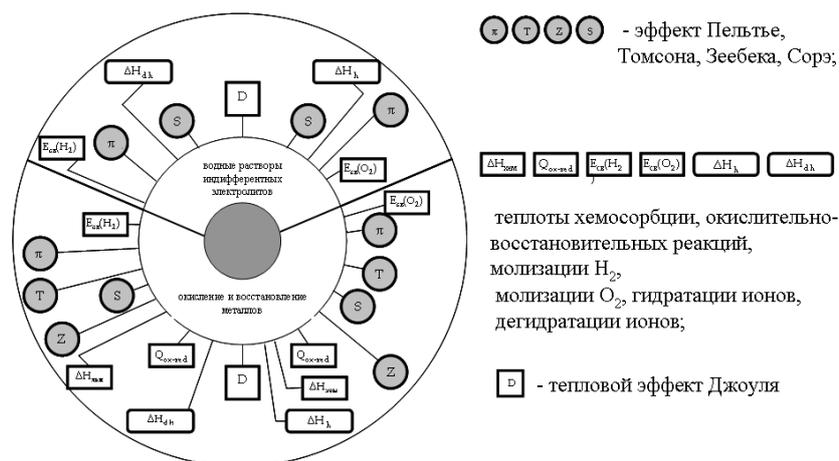


Рис. 1. Эффекты тепловыделения на электродах в электрохимической системе.

На примере реакций восстановления и окисления воды на электродах определим эффекты тепловыделения на электродах: анод (инертный)  $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ , катод:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ . Реакция молизации кислорода  $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$  сопровождается тепловым эффектом  $Q = 117 \text{ кДж}$ . Процесс образования иона гидроксония тоже экзотермический  $4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{O}^+$ . В частности используя действия полей магнитного и электрического можно осуществить направленное круговое движение ионов разноименных знаков в противоположных направлениях, обеспечивая в цилиндрическом объеме встречно-круговое движение потоков электролита (гидродинамический эффект Фарадея). В общем случае траектория перемещения определенной структурной частицы в межэлектродном пространстве электролизера определяется из выражения  $\vec{V}_\Sigma = \vec{V}_{ЭП} + \vec{V}_{ТП} + \vec{V}_{КП} + \vec{V}_{МП}$

$\vec{V}_\Sigma$  – суммарный вектор перемещения;  $\vec{V}_{ЭП}$  – миграция за счет электрического поля;  $\vec{V}_{ТП}$  – миграция за счет теплового поля;  $\vec{V}_{КП}$  – миграция за счет поля концентрации;  $\vec{V}_{МП}$  – миграция за счет магнитного поля.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ГИДРИДАХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Шалимов Ю.Н.<sup>1</sup>, Кудряш В.И.<sup>2</sup>, Руссу А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия, shalimov\_yn@mail.ru

<sup>2</sup>Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия, kudrjash\_vi@mail.ru

В одной из многих публикаций академик В.А. Легасов обратил особое внимание на использование новых методов исследования структуры металлов и особое внимание было уделено методу внутреннего трения как основному для исследования тонкой структуры. Как показали результаты экспериментальных исследований, нами была выявлена возможность взаимодействия атомов при малых концентрациях как с различными, так и с идентичными свойствами. Как правило, для оценки структурных изменений используют зависимость  $Q^{-1} = f(T)$ . Интенсивность появления публикаций по применению метода внутреннего трения несколько снизилась, но тем не менее этот факт не может стать основанием для исключения его из арсенала научных исследований. Наша внимание привлекла одна из работ [1], в которой были опубликованы результаты исследований кинетики анодного растворения алюминия. При этом авторы, используя торсионный датчик, в динамике изучали процесс формирования и одновременно разрушение оксидного слоя на алюминии. Известно, что основным параметром определяющим структуру электролитического осадка является плотность катодного тока. Нами была определена экспериментальная полуширина пика внутреннего трения. Этот параметр определяется выражением  $\Delta\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_H}$ ,  $T_L$  и  $T_H$  - абсолютные температуры. Сравнивая их с расчетными данными, находят значения погрешности. Расчетная полуширина пика определяется из выражения  $\Delta\left(\frac{1}{T}\right)_{расч} = 2,634 \frac{k}{\Delta H}$ , где  $k$  - постоянная Больцмана,  $\Delta H$  - энтальпия. На рис. 1 представлены зависимости  $Q^{-1} = f(T)$  для образцов электролитического хрома полученного из хромсульфатных (стандартных) и сернокислых (низковалентных электролитов).

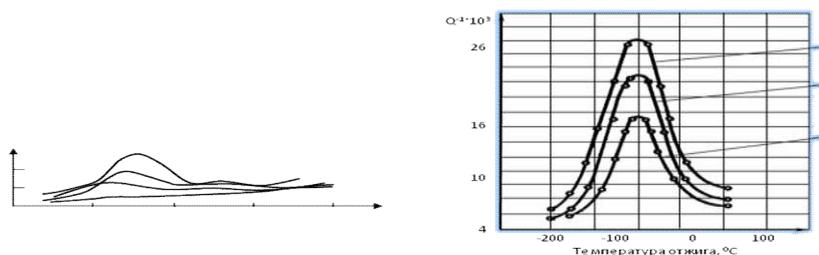


Рис. 1. Температурная зависимость  $Q^{-1} = f(T)$  внутреннего трения для электролитического хрома, полученного из стандартных и сернокислых электролитов.

Сравнительный анализ кривых позволяет сделать по меньшей мере два важных вывода: наличие пика определяется его водородной природой (водородный пик Смука); степень эффективности структуры осадков, полученных из сернокислых электролитов, выше, чем у осадков, полученных из стандартных. Высота пика  $Q^{-1} = f(T)$  пропорциональна количеству растворенного в образце водорода. Полуширина пика характеризует энергию связи Ме-Н и фактически определяет энергетические затраты на его экстракцию из образца.

1. Ковалевский В.И., Шаталов В.Г., Алтухов В.К. // Электрохимия. 1993. Т. 29. №3. С. 391-393.

# ПРЯМОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ ОБРАТНОЙ СВЯЗИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕ

*Шалимов Ю.Н.<sup>1</sup>, Кудряш В.И.<sup>2</sup>, Руссу А.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия, shalimov\_yn@mail.ru

<sup>2</sup>Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия, kudrjash\_vi@mail.ru

Возможность реализации прямого способа преобразования тепловой энергии в электрическую представляет собой проблему, решение которой позволит исключить из энергетики традиционные системы преобразования. Однако эффективность и КПД таких преобразований пока недостаточна. Наиболее наиболее изученный термоэлектрический метод преобразования теплоты в электричество при кажущейся простоте механизма преобразования нуждается в дополнительном научном поиске, более эффективных структур, обеспечивающих перенос электрона при меньших энергозатратах. Сложная задача выявляется в конструировании теплофизических систем, в которых должны решаться задачи с противоположными свойствами. Подтверждается закон диалектического взаимодействия. В открытых литературных источниках отсутствуют сведения о влиянии полей иной природы на работу выхода электрона. Кроме того практически отсутствуют сведения о роли искажений в решетке металлов на работу выхода электрона. Получение таких данных в эксперименте даст возможность обновить теоретическую базу и создаст условия реального научно-технического прорыва в этом перспективном направлении. Перспективным способом прямого преобразования тепловой энергии в электрическую является термоэмиссионный метод, основанный на уменьшении работы выхода электрона при повышении температуры. Принципиальная схема такого преобразования представлена на рис. 1

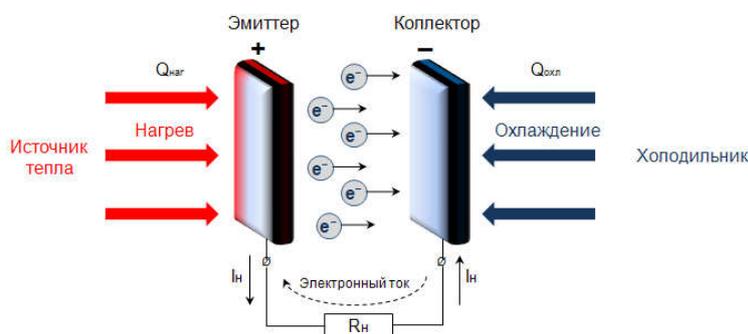


Рис. 1. Принципиальная схема термоэмиссионного преобразования тепловой энергии в электрическую.

Суммарный поток эммитируемых электронов зависит от температуры и энергии связи свободных электронов с поверхностными атомами эмиттера  $N_{эл} = f(T, E_{св})$ . Кроме того, плотность электронного потока зависит от величины свободного пробега электронов. А этот параметр в свою очередь зависит от степени разрежения в межэлектродном пространстве.

Конструктивное решение для такого преобразования использовано пока только в атомной энергетике. Однако аналогичные системы могут быть реализованы для теплогенераторов других типов. Следует рассмотреть возможности использования термогальванических элементов для такого преобразования. Разность потенциалов такого элемента зависит только от температуры:  $\Delta E = \frac{R(T_1 - T_2)}{nF} \ln C$  Для повышения мощности

такого преобразования возникает необходимость использования электродов с высокой степенью развития поверхности. Эта задача технически разрешима.

## ДИАЛЕКТИКА ИССЛЕДОВАНИЙ В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

*Шалимов Ю.Н., Руссу А.В.*

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,  
shalimov\_yn@mail.ru

В российском научном сообществе сложилась крайне противоречивая ситуация по вопросу развития водородной энергетики. Противоборствующая сторона (нефтегазодобывающий комплекс) пытается всеми возможными способами затормозить развитие этого направления, используя не только административный ресурс, но часто прибегая к несовместимой с наукой дезинформацией. Парадокс сложившейся ситуации заключается в том, что формально оппоненты водородной энергетики – правы. В природе свободный водород практически не встречается, а если нет топлива, то о какой энергетике может идти речь. Но не стоит забывать о главном: почти на всех электростанциях (за исключением гидроагрегатов) расход на собственные нужды составляет 15-18%. В состав таких затрат на собственные нужды и входят расходы на подготовку топлива. В то же время известны технологии термического разложения с одновременным иницированием процесса лазерным излучением позволяет получить из природного метана водород и ацетилен. Свободный водород через газоразделительную мембрану поступает в ресивер накопитель, а ацетилен может быть использован в качестве продукта коммерциализации для применения в строительстве. Использование водорода в этом случае предполагает применение газотурбинных установок, но в этом случае возникает необходимость дополнительного преобразования электрической энергии поскольку частота генерируемого напряжения отличается от промышленной частоты принятой в России почти на порядок.

Другое решение может быть принято при использовании стандартных паровых турбин сжиганием водорода в реакторе в парах воды. В этом случае повышается уровень экологической безопасности за счет отсутствия вредных выбросов в атмосферу. Что касается проблемы хранения водорода то в настоящее время в ряде стран Германия, Япония и пока что Россия предприняты попытки для использования гидридов металлов в технологиях безопасного хранения, обеспечивающих промышленное производство водорода. Следует указать на одно немаловажное обстоятельство, что в большинстве изобретений для хранения водорода в гидридной форме используются сплавы на основе редкоземельных элементов и соединений, содержащих благородные металлы. Альтернативой этому методу является метод предлагаемый некоторыми лабораториями использовать гидриды алюминия и его сплавов. Поскольку алюминий является широко распространенным элементом в земной коре ~ 8%, то перспективы его использования в ближайшие 50 – 100 лет является вполне оправданными. Как показали исследования структуры металлов по определению возможности образования гидридов, основными элементами фиксирующими водород являются дефекты структуры металла. Основной задачей технологов, создающих материалы для эффективного хранения водорода, является:

1. создание структур с максимально возможным числом дефектов в единице объема;
2. выбор условий, при которых устойчивость таких дефектов реализуется в широком интервале температур;
3. получение структур с преимущественно электронной проводимостью для обеспечения экстракции водорода при разложении гидрида.

Все эти работы требуют дополнительно проведения экспериментов с использованием наиболее перспективным в этом направлении методов внутреннего трения и силовой электронной микроскопии.

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА СТРУКТУРУ ОСАДКОВ

*Шалимов Ю.Н.<sup>1</sup>, Шалимов Д.Л.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,  
shalimov\_yn@mail.ru

<sup>2</sup>АО «НКТБ «Феррит» Воронеж, Россия

Вопрос о структуре электрохимических покрытий является определяющим с точки зрения их функционального назначения. И не случайно в последнее время больших успехов добиваются те научные школы, которые возглавляются учеными с широкоформатным образом мышления. Абсолютным заблуждением следует считать разделение науки на фундаментальную и прикладную. Только взаимодействие отраслевой и фундаментальной науки обеспечит диалектическое развитие в будущем.

Анализируя различные технологии формирования структур электрохимическим методом, следует указать, что наиболее универсальным является нестационарный электролиз. Его возможности еще не до конца раскрыты. Основная проблема заключается в отсутствии в высшей школе должной профессиональной подготовки кадров. Как правило, большинство исследований по импульсному электролизу специализировано по отдельным технологиям (хромирования, цинкования, никелирования). Поскольку локализация электрохимических процессов осуществляется в двойном электрическом слое, то специфика его строения должна учитываться при разработке схем источников питания электролизеров. В частности для повышения эффективности импульсных технологий необходимо компенсировать потери на перезарядку емкости двойного электрического слоя. Одним из распространенных способов в импульсном электролизе является использование импульсов противоположной полярности. Использование такой импульсной технологии позволило изменить технологию аффинажа золота из цианистых электролитов. Известно, что число зародышей на поверхности электрода определяется величиной плотности тока, а она имеет некоторое предельное значение. В гальванотехнике этот процесс фактически определяет важнейшее свойство гальванопокрытия – его адгезию к основному материалу, поэтому используя импульсные режимы электролиза можно увеличить число центров зародышей на единицу поверхности, тем самым обеспечить лучшую адгезию покрытия к основе.

При выборе предельного значения длительности импульса поляризующего тока следует исходить из условия возможности протекания реакции разряда иона для выбранного химического состава электролита  $\tau_p < \tau_{имп}$ , где  $\tau_p$  - время релаксации иона,  $\tau_{имп}$  - длительность импульса поляризующего тока. В частности использование импульсного метода в процессе упрочнения стального штока электрохимическим хромом позволило решить весьма сложную задачу – устранить «течь» по хрому: возможность продавливания жидкости в гидросистеме шток-гидроцилиндр между хромовым покрытием и основой металла.

Импульсный электролиз открывает одно из главных направлений в формировании сплавов с ограниченно растворимыми компонентами. Получение таких систем другими способами сопряжено с целым рядом ограничений. По сути дела импульсный электролиз создает управляемый процесс по формированию необходимой структуры сплава.

В заключение следует обратить особое внимание на развитие этого направления в электрохимии. И здесь главная роль должна быть отведена эксперименту, по результатам которого могут быть разработаны реальные математические модели.

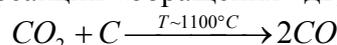
# ВЫБОР ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МОБИЛЬНЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВКАХ

Шалимов Ю.Н.<sup>1</sup>, Шуклин И.К.<sup>2</sup>, Помигуев А.В.<sup>2</sup>, Руссу А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия, shalimov\_yn@mail.ru

<sup>2</sup>ВУНЦ ВВС «ВВА», Воронеж, Россия

Основной задачей создания мобильных энергоустановок является разработка такой схемы энергоснабжения при которой изменения нагрузки потребителя не вызывало больших отклонений параметров режимов работы энергопреобразователя. В качестве основного агрегата для получения тепловой энергии выбран газогенератор обращенного типа, в котором твердое топливо преобразуется в газообразное в виде высокотемпературной смеси топливных газов, в состав которых входят метан, водород, монооксид углерода. Продукты переработки кроме этого содержат зольный остаток, оксиды серы и сероводород. Для обеспечения минимального выхода вредных веществ в атмосферу предусмотрено увеличение температуры в зоне реакции за счет изменения конструкции фурменного пояса. Этого можно достигнуть путем замены материала фурмы (жаропрочной стали) на композитную конструкцию на основе металлокерамики. В этом случае в состав керамики вводятся компоненты-катализаторы на основе алюмосоединений, благодаря которым в составе генерируемого газа сокращается содержание СО при одновременном увеличении доли водорода и метана. Этим достигается более высокая температур в зоне реакции и предотвращается возможность образования диоксинов и сероводорода. Кроме того использование двухкамерных генераторов обращенного типа дает возможность увеличить КПД процесса термического разложения твердого топлива. В качестве примера приведем схему реакции «обращения» двуокиси углерода в его монооксид в зоне фурменного пояса:



Кроме того в предлагаемой конструкции в системе обратной связи использован ЭХП (электрохимический преобразователь), который работает по принципу накопления топлива при уменьшении нагрузки газогенератора.

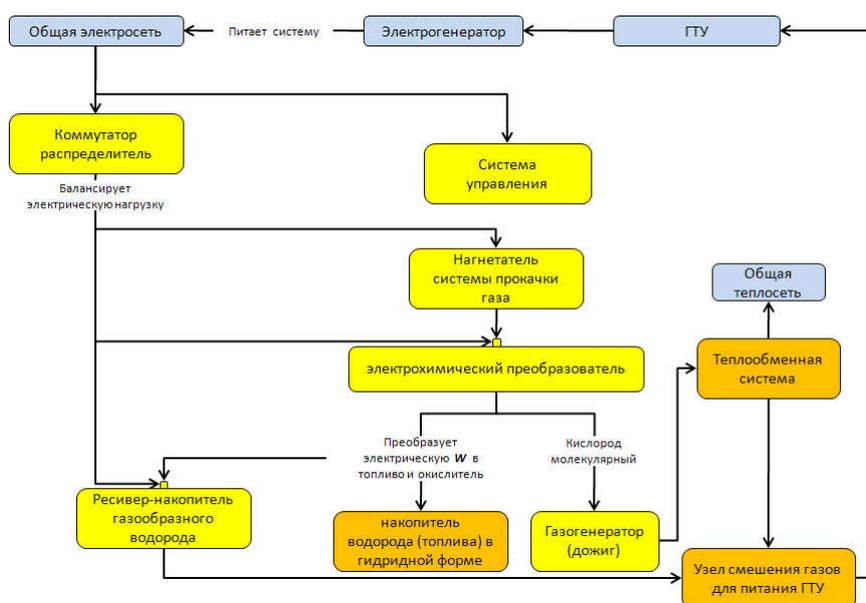


Рис. 1. Структурно-функциональная схема (модель) системы обратной отрицательной связи в мобильном энергетическом комплексе.

Такая система позволяет использовать генератор тепла (газогенератор) при изменении его номинальной нагрузки от 20 до 120% без заметного изменения теплового режима работы генератора.

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ ОЛОВО-НИКЕЛЬ

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

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

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические покрытия изделий цинком, кадмием, оловом. При этом введение в состав антикоррозионных покрытий металлов подгруппы железа позволяет существенно увеличить срок их защитного действия против коррозии. В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения олова, никеля и их сплавов из оксалатно-аммонийных и фторид-хлоридного электролитов. Разработаны составы комплексных электролитов для нанесения гальванических сплавов олово-никель и режимы электроосаждения для получения постоянного химического состава покрытий.

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

Оксалатно-аммонийные электролиты для получения сплавов олово-никель характеризуются высокой поляризуемостью в рабочем интервале плотностей тока, которая наряду с высокой поляризацией, способствует образованию мелкокристаллических осадков сплава олово-никель. Максимальный наклон поляризационных кривых, полученных в оксалатно-аммонийных электролитах соответствует интервалу катодной плотности тока 0.12-1.0 А/дм<sup>2</sup>. Исследование рассеивающей способности показало, что у фторид-хлоридного электролита она достаточно низкая и составляет 9.9%, тогда как для оксалатно-аммонийных электролитов осаждения сплавов олово-никель эта величина возрастает почти в четыре раза и достигает 37.2%. Высокая рассеивающая способность оксалатно-аммонийных электролитов дает возможность нанесения покрытий олово-никель на сложнопрофильные изделия. Кроме того, при использовании фторид-хлоридного электролита наблюдалось растрескивание покрытия в процессе электролиза с увеличением его толщины, свидетельствующее о высоких внутренних напряжениях. С ростом толщины покрытия внутренние напряжения в осадках, полученных из оксалатно-аммонийных электролитов, увеличиваются незначительно по сравнению с покрытиями, осажденными из фторид-хлоридного электролита. Коррозионные испытания показали, что в 3% растворе хлорида натрия защитная способность олово-никелевых покрытий, полученных из оксалатно-аммонийных электролитов в 3 раза выше стойкости аналогичных покрытий из фторид-хлоридного электролита. Повышение поляризации при электроосаждении сплавов из оксалатно-аммонийных электролитов обеспечивает увеличение микротвердости и коррозионной устойчивости гальванических покрытий.

*Работа выполнена в рамках НИИ ТуК ИГХТУ в соответствии с госзаданием Минобрнауки России.*

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДОПАНТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Шмуклер Л.Э., Фадеева Ю.А., Кудрякова Н.О., Груздев М.С., Сафонова Л.П.*  
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия, les@isc-ras.ru

Протонпроводящие электролитные системы, характеризующиеся высокой проводимостью, хорошими механическими и термическими свойствами, интенсивно изучаются как перспективный материал для топливных ячеек. Использование в качестве протонгенирующей добавки ионных жидкостей значительно расширяет возможности создания электролитных систем, обладающих в безводных условиях высокой электропроводностью.

В настоящей работе было изучено влияние природы допанта (фосфористой кислоты и протонных ионных жидкостей (ПИЖ): трифторацетата (TFA) диэтиламмония (DEA), триэтиламмония (TEA), диметилэтиламмония (DMEA), триэтанолламмония (TEOA), трибутиламмония (TBA)) на электропроводность протонпроводящих гелевых электролитов на основе сополимера поливинилиденфторида-со-гексафторопропилена (PVdF-HFP) и мембран, полученных из гелей.

Все ПИЖ были получены по реакции нейтрализации эквимольных количеств TFA и оснований Бренстеда без использования каких-либо растворителей. Полимерные гелевые электролиты получали путем включения жидкого пластификатора (раствора кислоты или ионной жидкости в ДМФА) в полимерную матрицу с образованием стабильной структуры. Мембраны получали методом разлива из соответствующих полимерных гелей.

Методы исследования: спектроскопия электрохимического импеданса (Solartron 1260A); вискозиметрия (BROOKFIELD марки DV-II+), дифференциальная сканирующая калориметрия (NETZCH DSC 204 F1), ИК-спектроскопия (ИК-Фурье спектрометр Bruker Vertex V80).

Установлено, что проводимость гелевых электролитов преимущественно определяется природой допанта, а не полимерной матрицы. Проводимость полимерных гелей выше электропроводности растворов фосфористой кислоты в ДМФА, которые использовали при приготовлении гелей. В случае применения в качестве допантов растворов ПИЖ в ДМФА обнаружено, что электропроводность гелей сопоставима или несколько ниже по сравнению с проводимостью соответствующих растворов. Этот факт является некоторым косвенным подтверждением способности полимерной матрицы увеличивать степень диссоциации кислот.

Зависимости электропроводности и вязкости гелевых электролитов от температуры подчиняются уравнению Аррениуса, на основании которого были рассчитаны значения энергии активации электропроводности и вязкого течения.

Сравнение величин электропроводности растворов ПИЖ в ДМФА, полимерных гелевых электролитов и мембран показало незначительное снижение проводимости при переходе от раствора к гелю, а затем и к мембране. Для большинства систем проводимость лежит в пределах одного порядка.

Методом колебательной спектроскопии выявлены возможные межмолекулярные взаимодействия в изучаемых системах.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00640).*

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ В БИМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

*Шуткин А.Н.<sup>1</sup>, Шалимов Ю.Н.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Воронежский институт ГПС МЧС РФ, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,  
shalimov\_yn@mail.ru

Разнообразие биологических систем и их многофункциональность определяют главным образом основные трудности при разработке оборудования для экспериментальных исследований. Одним из основных показателей состояния здоровья человека является стандартный перечень показателей основных компонентов крови (сахар, гемоглобин, лейкоциты, протромбин и т.д.). Даже самые совершенные технологии занимают много времени и требуют значительных затрат. Магнетометрические исследования контрольных проб крови показали хорошую совпадаемость показателей по гемоглобину с данными спектрального анализа.

В основе разработанной методики использован принцип измерения магнитных характеристик исследуемой системы. Магнитная стабилизация измеряемого образца реализуется за счет действия импульсного генератора строб-импульсов от которого запитывается соленоид магнитного стабилизатора. Необходимым условием работы системы должно быть выполнение неравенства:  $\tau_{\delta} \gg \tau_{eci}$ ,  $\tau_{\delta}$  – время релаксации иона,  $\tau_{eci}$  – время измерения магнитной восприимчивости.

Совмещение магнетохимических и электрохимических методов позволит по меньшей мере более полно раскрыть механизм переноса кислорода гемоглобином. В перспективе реальной станет возможность создания бесконтактной системы диагностики состояния организма человека в различных условиях (режимах) его работы. И если в настоящее время такие устройства фиксируют частоту пульса и дыхания, кровяное давление, то такая важная информация как состав и состояние крови позволит получить расшифровку причин, определяющих изменение этих параметров.

Магнетохимический метод измерения количества кислорода переносимого молекулами гемоглобина основан на измерении суммарной магнитной восприимчивости определяемой непосредственно ионом  $Fe^{2+}$  и переносимыми гемом молекулами кислорода. В общем случае откликом на изменение индуктивности может быть реализована функция подстроечного сердечника индуктивности.

Известно, что в составе крови молекулы гемма и переносимого кислорода находятся в неупорядоченном состоянии. Их упорядочения (выстраивание в определенном направлении ориентации) осуществляется с помощью генератора строб-импульсов. Время стробированно устанавливается автоматически при фиксации постоянства показаний в режиме стробирования. Экспериментально установлено, что время релаксации гемма составляет  $5 \cdot 10^{-3}$  с. Таким образом, для обеспечения приемлемой достоверности результатов время измерения не должно превышать  $5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-5}$  с, что вполне может быть реализовано в современных измерительных системах.

Отличительным признаком разрабатываемой системы является его бесконтактность и мобильность. Необходимость таких разработок продиктована условиями в которых приходится осуществлять свою работу сотрудникам службы МЧС. Выбор компонента для определения его содержания в составе крови производится нажатием соответствующей клавиши на пульте управления прибора.

# СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

## SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF Fe(III)-ETIO II PORPHYRIN

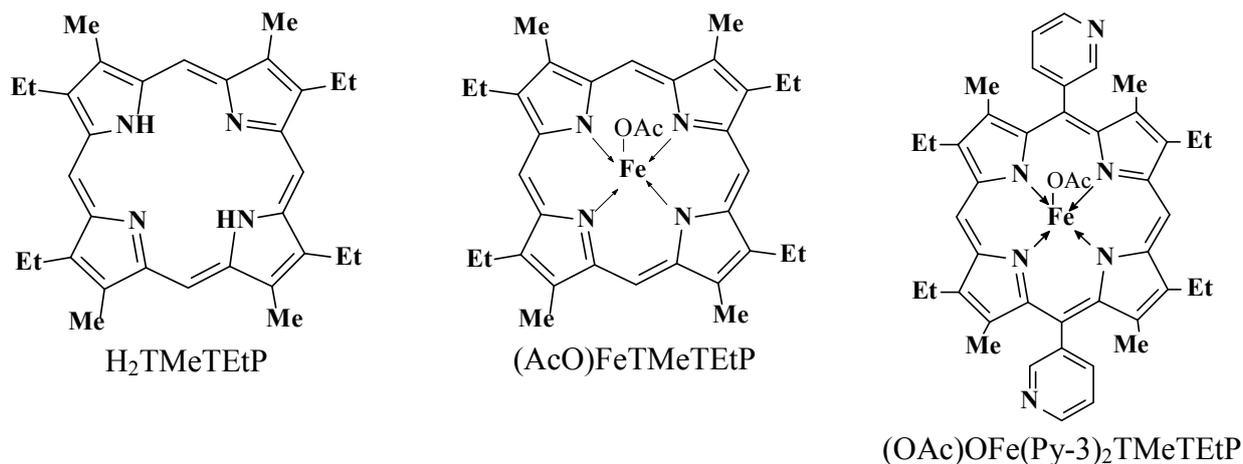
*Do Ngok Minh<sup>1</sup>, Berezina N.M.<sup>2</sup>, Bazanov M.I.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Marine Economy and Engineering, Ba Ria - Vung Tau University, Vungtau, Vietnam,  
E-mail: dongocminh@mail.ru

<sup>2</sup>Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia  
E-mail: sky\_berezina@rambler.ru

Octaalkylporphyrin derivatives are the first synthetic porphyrins which have been investigated in detail by means of different electrochemical methods [1]. The electrochemical behavior of these compounds is that they are stepwise oxidized or reduced at the p-conjugated system to give  $\pi$ -cation radicals, dications and  $\pi$ -anion radicals, dianions [1].

In the present work the results of studying electrochemical behavior and electrocatalytic activity of (OAc)Fe(III)-complexes in oxygen reduction reaction in aqueous alkaline solution were presented for the first time. The comparative characteristics of the effect of complex formation, as well as functional substitution in the molecule (the introduction of one or two pyridyl fragments into *meso*-positions of the macrocycle) on the electrochemical parameters and activity of alkyl-substituted and pyridyl-substituted porphyrins were carried out.



The comparative analysis of the obtained in our work and published data showed that (AcO)FeTMeTEtP and (AcO)Fe(Py-3)<sub>2</sub>TMeTEtP are characterized by redox processes involving both the porphyrin macrocycle ( $L \leftrightarrow L^{\cdot-}$ ,  $L^{\cdot-} \leftrightarrow L^{2\cdot-}$ ), and metal ( $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ ,  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^+$ ). It has been established that complex formation leads to the fact that the process of electroreduction of the tetrapyrrole macrocycle proceeds more easily, and the electrocatalytic activity of the compounds in the electroreduction reaction of molecular oxygen significantly increases.

It has been established that the complex formation and the substitution of monopyridyl leads to a substantial increase in electrocatalytic activity in an ionization process of molecular oxygen in aqueous-alkaline solution.

1. Kadish K.M., Caemelbecke E.V., Royal G. 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.

*The work was supported by the grant of the President of the Russian Federation № MK-249.2017.3.*

## КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИЯ В СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

*Абильдина А.К., Есжан Е.Н., Бахытжан Е.Г., Аргимбаева А.М.*

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, ainaz@list.ru

Магний обладает рядом преимуществ, позволяющих использовать его в качестве анода для ХИТ. Однако из-за своей химической активности применение магния имеет некоторые трудности. Магний легко реагирует с окружающей средой, в следствии этого на поверхности металла образуется пленка. Состав и структура пленки может меняться в зависимости от выбранного электролита.

В данной работе мы исследовали коррозионное поведение магния в сульфатных растворах с использованием электрохимических методов (вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала и импедансная спектроскопия). Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной коррозионной ячейке на приборе AUTOLAB. Рабочим электродом служил чистый магний (99,98%), электродом сравнения - хлорсеребрянный электрод, в качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод.

Образование пленки на поверхности магния было определено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Состав пленки определяли рентгеноспектральным анализом с помощью растрового электронного микроскопа марки Quanta 200i 3D. С увеличением времени выдержки на поверхности магниевое электрода образуется пленка, состоящая преимущественно из Mg, O, S, о чем свидетельствуют результаты рентгеноспектрального микроанализа.

Из коррозионных диаграмм были найдены величины удельного сопротивления поляризации, значения которых растут с увеличением времени экспозиции электрода в растворе с постепенным переходом на плато. С ростом концентрации значение поляризационного сопротивления уменьшается почти в два раза.

Электрохимические диаграммы импеданса на магнии были получены при разном времени экспозиции электрода в растворе. Полуокружности импеданса, полученные при разном времени выдержки электрода в раствора, имеют одинаковую закономерность и характеризуются электрохимической эквивалентной схемой, состоящей из  $[R_s (CPE_1 R_t) (CPE_2 R_p)]$  (здесь  $R_s$  - омическое сопротивление ячейки,  $R_t$  – сопротивление переноса заряда, а  $CPE_1$  – емкость двойного электрического слоя,  $R_p$  и  $CPE_2$  - сопротивление пленки и постоянная фазового элемента поверхности пассивной пленки).

Таблица 1.

Значения поляризационного сопротивления полученные методами линейной вольтамперометрии и электрохимического импеданса при 20 минутной времени экспозиции.

Концентрация	Линейной вольтамперометрии	Электродного импеданса
0,5 М	1,63 кОм	1,53 кОм
1 М	1,13 кОм	1,25 кОм

Как видно из таблицы 1 значения поляризационного сопротивления рассчитанные методом линейной вольтамперометрии согласуются с результатами импедансной спектроскопии.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЕСХРОМАТНОЙ ПАССИВАЦИИ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Абрашов А.А., Григорян Н.С., Костюк А.Г.*

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

Пассивация черных и цветных металлов имеет важное практическое значение, поскольку приводит к существенному снижению коррозионных потерь основы. В настоящее время процессы пассивации широко используются для повышения коррозионной стойкости стали, цинка, кадмия, алюминия, магния, серебра, никеля, меди и др. Наиболее распространенными являются процессы хроматной пассивации черных и цветных металлов. Так, например, для повышения защитной способности фосфатных покрытий, как адгезионных под ЛКП, так и самостоятельных противокоррозионных, производят последующую обработку покрытий в разбавленных растворах хромового ангидрида. Такая пассивирующая обработка повышает защитную способность фосфатных покрытий в 3-5 раз.

Для повышения коррозионной стойкости гальванических цинковых поверхностей также применяют процессы хроматирования.

Известным недостатком хроматных растворов является высокая токсичность, обусловленная присутствием в их составе ионов шестивалентного хрома. В связи с этим в последние годы все большее применение находят альтернативные способы бесхроматной пассивации поверхности металлов (стали, меди, никеля, цинка) как без покрытия, так и с нанесенными конверсионными покрытиями: фосфатными, оксидными и др. Импортные производители предлагают для этих целей готовые композиции, в состав которых наряду с неорганическими компонентами входят органические полимерные соединения.

В качестве альтернативы растворам хроматирования была разработана композиция, представляющая собой смесь сложных эфиров галловой кислоты.

Установлено, что пропитка адгезионных фосфатных слоев разработанной композицией, в течение 5 минут приводит к девятикратному увеличению защитной способности фосфатных покрытий.

Методом отрыва определена адгезия лакокрасочных покрытий с адгезионным подслоем. Установлено, что наибольшей прочностью сцепления обладают фосфатные покрытия, пропитанные в растворе разработанной композиции. Прочность сцепления составляет 2,3 МПа. Следует отметить, что прочность сцепления фосфатного покрытия без последующей обработки составляет 0,8 МПа.

Коррозионные испытания показали, что фосфатные покрытия с последующим пропитыванием в разработанной композиции по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным покрытиям под ЛКП.

Исследована возможность пассивации оцинкованной стали в разрабатываемой композиции.

Установлено, что разработанные пассивирующие покрытия на оцинкованных стальных деталях по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с радужными хроматными покрытиями. Следует отметить, что разрабатываемые бесхроматные покрытия имеют меньшую удельную массу в сравнении с радужными хроматными пленками.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ЧЕРНЫХ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

*Абрашов А.А., Григорян Н.С., Уточкина Д.С.*

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

Черные конверсионные хроматные пленки на цинке, обладающие антикоррозионными и декоративными свойствами, применяются в автомобиле- и машиностроении как защитно-декоративное покрытие, а также в гелиотехнике для повышения поглощения солнечного излучения поверхностью абсорберов солнечных коллекторов.

Для получения указанных покрытий на российском рынке предлагаются готовые композиции отечественного и импортного производства, в состав которых помимо ионов хрома (VI) входят ионы серебра.

Известно, что растворы хроматирования весьма токсичны из-за входящих в их состав ионов шестивалентного хрома.

Возможной альтернативой хроматированию являются процессы пассивирования в молибдатных растворах. В литературе имеются сведения об импортных технологиях нанесения данных конверсионных покрытий. Отечественные публикации или патенты по указанным процессам в научно-технической литературе, а также в интернет ресурсах отсутствуют.

Был разработан раствор, содержащий в своем составе парамолибдат аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , ацетат натрия и сульфат никеля.

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 4,8–5,2 единиц, а температура в интервале 45–85° С.

С помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии удалось установить, что молибдатные покрытия состоят из оксида цинка и оксидов молибдена разной валентности. Покрытия, сформированные за 15–30 с процесса содержат в своем составе преимущественно оксид молибдена (VI), чем оксид молибдена (V). С увеличением продолжительности процесса содержание оксида молибдена (V) увеличивается, а оксида молибдена (VI) уменьшается. Следует отметить, что содержание оксида молибдена (IV) при этом остается примерно одинаковым.

Выявлено, что наибольшим коэффициентом поглощения солнечного излучения обладают молибдатные покрытия, сформированные за 7–10 минут процесса (примерно 0,85).

Установлено, что время до появления первых очагов белой коррозии на черных молибдатных покрытиях, полученных на подвеске, составляет 65 часов, а на покрытиях, полученных в барабане, 58 часов. Следует отметить, что время до появления продуктов коррозии цинка черных хроматных покрытий, полученных на подвеске, несколько выше и составляет 72 часа, в то время как черных хроматных покрытий, полученных в барабане, ниже, чем у молибдатных: 50 часов.

Разработана технология нанесения черных защитно-декоративных молибдатных покрытий, которые по свойствам сопоставимы с черными хроматными покрытиями и могут являться альтернативой последним.

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА В АЦЕТОНИТРИЛЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Акимова И.А.<sup>1</sup>, Артемкина Ю.М.<sup>1</sup>, Пleshкова Н.В.<sup>2</sup>, Седдон К.Р.<sup>2</sup>, Щербаков В.В.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Королевский университет Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия, УК

В интервале температур 20 – 65 °С измерена удельная электропроводность (ЭП) концентрированных растворов ионной жидкости (ИЖ) – 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в диметилсульфоксиде (ДМСО). Перед приготовлением растворов ИЖ высушивалась в сушильном шкафу при температуре 80 °С под вакуумом в течение трех часов. Содержание воды в ДМСО не превышало 0,5 %.

При повышении концентрации удельная ЭП раствора исследованной ИЖ проходит через максимум, рис. а. Для обобщения температурной и концентрационной зависимостей удельной ЭП растворов были использованы приведенная ЭП (отношение  $\kappa/\kappa_{\max}$ ) и приведенная концентрация ( $c/c_{\max}$ ) – отношение концентрации раствора к её значению, соответствующему максимальной при данной температуре величине удельной ЭП  $\kappa_{\max}$ .

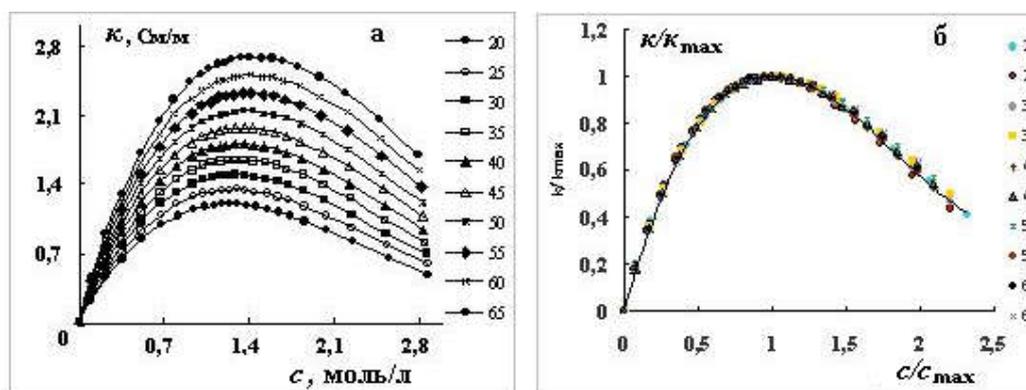


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП ИЖ в ДМСО от концентрации в интервале температур 20 – 65 °С (а) и приведенной ЭП  $\kappa/\kappa_{\max}$  от приведенной концентрации  $c/c_{\max}$  (б).

Зависимость приведенной ЭП  $\kappa/\kappa_{\max}$  от приведенной концентрации  $c/c_{\max}$  представлена на рис. б. Из приведенных на этом рисунке 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 исследуемой ИЖ в ДМСО. Ранее [1,2] аналогичные зависимости ( $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$ ) были получены для водных растворов сильных [1] и слабых [2] электролитов. Следует отметить, что по характеру зависимостей  $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$  растворы исследуемой ИЖ в ДМСО ближе к растворам ассоциированных (слабых) электролитов – положение максимума их удельной ЭП на оси концентраций практически не зависит от температуры. Таким образом, максимальная при данной температуре удельная ЭП раствора ( $\kappa_{\max}$ ) и отвечающая ей концентрация ( $c_{\max}$ ) являются важнейшими характеристиками растворов электролитов и ионных жидкостей, определяющими концентрационную и температурную зависимость удельной ЭП этих растворов.

1. Щербаков В.В. // Электрохимия. 2009. Т. 45. №11. С. 1394-1397.

2. Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. №9. С. 1573-1575.

## ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИСТИРОЛ/ДИОКСИД КРЕМНИЯ

*Алексеева О.В., Носков А.В., Давыдова О.И., Гусейнов С.С.*

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

E-mail: ova@isc-ras.ru

В настоящее время одним из перспективных направлений полимерного материаловедения является создание гибридных материалов, путем модификации природных и синтетических полимеров неорганическими микро- и наночастицами. Такие соединения находят широкое применение в оптике, электронике, биотехнологии и медицине, что обусловлено улучшенными механическими, электрическими, трибологическими, термодинамическими характеристиками таких композитов.

Особый интерес в качестве наполнителя полимерных материалов представляют наночастицы диоксида кремния. Их введение, как показывает анализ литературы, позволяет оптимизировать термические свойства полимерных систем. В настоящем сообщении представлены данные о синтезе и морфологических характеристиках порошка  $\text{SiO}_2$  и описываются результаты исследований термического поведения полимерных композитов полистирол/диоксид кремния с различной концентрацией наполнителя.

Порошок  $\text{SiO}_2$  был синтезирован золь-гель методом с тетраэтоксисиланом в качестве прекурсора. Результаты гранулометрического анализа свидетельствуют о том, что полученный кремнезем содержит полидисперсные агломераты со средним размером 250 нм.

Исследование пористой структуры синтезированного порошка было проведено с использованием метода низкотемпературной сорбции-десорбции паров азота. Установлено, что адсорбционный процесс на исследованном материале имеет необратимый характер (гистерезис), что может быть связано с капиллярной конденсацией в мезопорах. Количественный анализ полученных изотерм с использованием моделей ВЕТ и ВЖН позволил определить удельную площадь поверхности ( $397.1 \text{ м}^2/\text{г}$ ), удельный объем пор ( $0.453 \text{ см}^3/\text{г}$ ), средний размер пор (4.56 нм) и сделать вывод, что синтезированный порошок может быть отнесен к мезопористым материалам.

Полученный порошок диоксида кремния был использован при формировании композиционных пленок ПС/ $\text{SiO}_2$  методом полива растворов в о-ксилоле с последующим испарением растворителя.

С помощью термогравиметрии исследована термоустойчивость сформированных пленок, содержащих 0÷5 мас. % наполнителя, в температурном интервале 25÷500 °С. Установлено, что чем больше концентрация  $\text{SiO}_2$ , тем выше характеристические температуры термодеструкции композита. С использованием метода Ван Кревелена проведен кинетический анализ полученных термогравиметрических кривых. Выявлено увеличение энергии активации процесса термодеструкции с ростом концентрации кремнезема в композите.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-43-03034-р-центр-а).*

## АДСОРБЦИЯ ГЕМОГЛОБИНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕ ФАС

Андреев В.Н.<sup>1</sup>, Горончаровская И.В.<sup>2</sup>, Иванова К.В.<sup>2</sup>, Гольдин М.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», Москва, Россия  
goririna22@gmail.com

Многие острые патологические состояния могут приводить к протеканию процесса гемолиза за счет разрушения эритроцитов и появлению в кровяном русле токсичного для организма свободного гемоглобина. Таким образом, проблема удаления свободного гемоглобина из крови является актуальной. В настоящее время практически нет способов удаления свободного гемоглобина из крови, известны лишь работы, в которых показана возможность удаления свободного гемоглобина с помощью электрохимически управляемой гемосорбции.

Настоящая работа посвящена исследованию адсорбции свободного гемоглобина из водного раствора 0,15М NaCl на поверхности электрохимически модифицированного активированного угля марки ФАС. Электрохимическое модифицирование проводили путем катодной и анодной поляризации в растворе 0,15М NaCl в гальваностатическом режиме при объемных плотностях тока от 0,2 до 1 А/л.

Было обнаружено, что в диапазоне потенциалов от -380 мВ до 538 мВ происходит адсорбция свободного гемоглобина на поверхности угля ФАС (рис. 1 а).

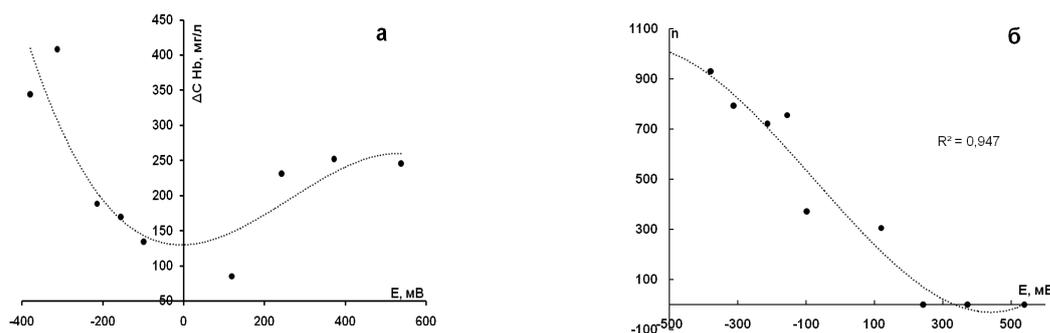


Рис. 1. Зависимость убыли свободного гемоглобина (а) и эффективного числа электронов для процесса адсорбции гемоглобина (б) от потенциала угля

Минимальная степень адсорбции свободного гемоглобина наблюдается в диапазоне потенциалов от -100 мВ до +100 мВ. Однако известно, что благоприятной областью потенциалов для использования активированных углей в качестве гемосорбентов является область потенциалов от -150 до +50 мВ [1]. Было обнаружено также, что процесс адсорбции гемоглобина сопровождается смещением потенциала угля при разомкнутой цепи в область положительных потенциалов. С помощью теоретических положений, разработанных Б.М. Графовым [2], были определены эффективные числа электронов, принимающих участие в акте адсорбции гемоглобина в зависимости от потенциала угля (рис. 1б). Предположено, что полученные высокие величины связаны со сложным строением молекулы гемоглобина, в состав которой входит большое количество функциональных групп, способных принимать и отдавать электроны.

1. Goldin M.M., Volkov A.G., Goldfarb Y.S. et al. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. J91.
2. Grafov B.M., Elkin V.V. // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 304 (1). P. 31.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАРБОНАТ-ИОНА НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ СТАЛИ 10

*Артамонова И.В.<sup>1</sup>, Горичев И.Г.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Московский политехнический университет, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский педагогический государственный университет (МПГУ), Москва, Россия  
inna741@mail.ru

Коррозия углеродистой стали в карбонатных растворах наблюдается при эксплуатации пульпопроводов перекачивающих уголь, руды, а также в различных теплоэнергетических процессах водоохлаждения и технологических процессах при выщелачивании руд. В связи с этим представляет интерес изучить влияние концентрации  $\text{CO}_3^{2-}$  иона на скорость коррозии стали.

Коррозионные испытания проводили на дисковом электроде из стали 10, запрессованной в тефлон. Показатель скорости коррозии рассчитывали по уравнению:

$$\rho = m / S_{\text{общ}} \cdot \tau,$$

где  $m$  – убыль массы ст.10 вследствие коррозии, г;  $S_{\text{общ}}$  – полная площадь образца,  $\text{м}^2$ ;  $\tau$  – продолжительность эксперимента, ч.

Из анализа данных рис. 1а следует, что карбонат-ионы в малых концентрациях увеличивают скорость коррозии, а при концентрациях выше 0,1М резко снижают ее. Такая же зависимость наблюдается и для  $\text{OH}^-$  групп.

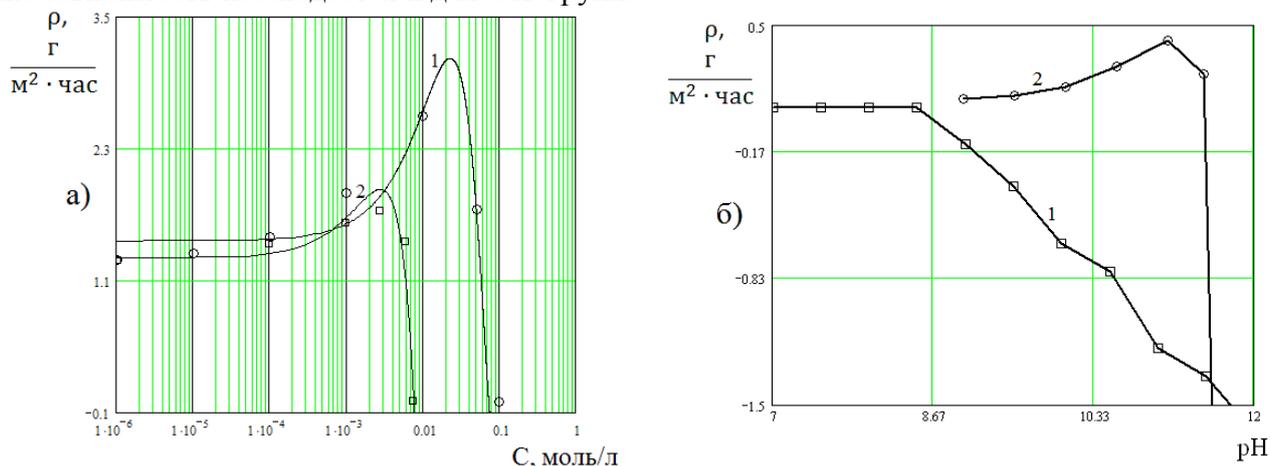


Рис. 1. Зависимость массового показателя скорости коррозии стали 10 от:

а) концентрации анионов ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ) в нейтральных средах: 1 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 –  $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ;

б) pH в сульфатных растворах (0,05 моль/л): 1 – без добавок карбонат-ионов; 2 – с добавками карбонат-ионов. 293 К,  $P_{\text{O}_2} = 0,21$  атм.,  $\tau = 6$  ч.

Сравнивая данные рис. 1 а – б, видно что эффект влияния карбонат-ионов не сводится только к подщелачиванию раствора, а определяется спецификой влияния карбонат – ионов, которая заключается в образовании пленки сидерита на поверхности стали (рис. 1б). Порядок по карбонат-ионам равен 0,33.

Если данные рис. 1 б перестроить в координатах  $\lg \rho$  от  $\lg \text{pH}$ , то в интервале pH 6...9 порядок по ионам водорода  $(\partial \lg \rho / \partial \lg \text{pH}) = 0$ , а в интервале pH 10...12,5  $(\partial \lg \rho / \partial \lg \text{pH}) = -0,2(2,2 + \lg P_{\text{O}_2})$ .

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРА И ЦИНКА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

*Байлиева А.Ж., Маликова П., Конакбаева Э.Г., Нефедов А.Н., Аргимбаева А.М.,  
Рахымбай Г.С.*

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к химическим источникам тока (ХИТ). Несмотря на продолжительный период исследования ХИТ, имеется достаточное количество нерешенных технологических и научных проблем, связанных с применением в ХИТ таких металлов как серебро, цинк и им подобных.

Химические источники на основе системы «серебро-цинк» достаточно распространены и обладают рядом ценных свойств, а именно, способностью отдавать во внешнюю цепь большие токи, и являются лидерами среди ХИТов в этой области.

В связи с этим, изучение поведения серебра и цинка в щелочных электролитах является актуальной областью науки о химических источниках тока.

В работе было проведено исследование коррозии серебра и цинка в 8М растворе КОН гравиметрическим методом, а также исследовались процессы окисления-восстановления этих металлов в этой среде электрохимическими методами. Найдено, что в 8М растворе коррозионные процессы на поверхности серебра и цинка протекают с достаточно заметной скоростью.

Изучение влияния ингибирующих добавок в 8 М КОН на коррозию серебра и цинка показало, что соединения нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ) и окиси цинка обладают определенными защитными свойствами, а именно: для цинка НТФ при концентрации 25 г/л -  $Z=71,4\%$ ; окись цинка при концентрации 60 г/л -  $Z=84,8\%$ . В случае серебра наилучший защитный эффект показывает добавка 25 мг/л НТФ. Максимальное защитное действие для НТФ обусловлено разветвленностью его строения и большим числом гидроксильных групп в этом соединении по сравнению с другими исследованными соединениями. Ингибирующий эффект оксида цинка в процессе коррозии цинка в щелочном растворе обусловлен образованием цинкатов.

Электрохимическими методами (линейная вольтамперометрия циклическая вольтамперометрия) изучено электрохимическое поведение серебра в 8 М КОН в отсутствие и присутствии ингибирующих добавок. Установлено, что присутствие ингибирующей добавки (НТФ) приводит к увеличению доли твердофазных процессов при окислении серебра в 8 М КОН. Это подтверждает отсутствие выраженного влияния вращения электрода на величину максимума тока, сопровождающих процессы окисления и восстановления серебра в щелочных растворах.

Таким образом, ряд добавок в щелочной электролит показал, что имеются соединения, которые значительно снижают скорость коррозии изучаемых металлов в этом растворе.

## КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

*Балмасов А.В., Румянцева Н.П.*

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
np0920@yandex.ru

Углеродистые стали являются одним из самых распространенных конструкционных материалов. Их существенным недостатком является низкая коррозионная устойчивость, особенно в присутствии хлорид-ионов. В условиях замкнутого объема жидкости одним из эффективных путей снижения скорости коррозии является применение ингибиторов.

В работе исследовали коррозионное поведение углеродистой стали марки Ст3 в отработанном растворе химического травления печатных плат. Вследствие высокой концентрации хлорид-ионов, низкого значения рН, а также присутствия ионов меди и железа, такие растворы обладают очень высокой коррозионной активностью по отношению ко многим металлам.

Методом построения коррозионных диаграмм установлено, что реакция анодного растворения железа в исследованных растворах протекает с малой поляризацией. Для катодной реакции при небольших плотностях тока также имеет место малая поляризация, однако при повышении плотности тока наблюдается значительное смещение потенциала в область отрицательных значений. Такого рода зависимости характерны для процессов, протекающих с диффузионным контролем, к числу которых относится восстановление растворенного кислорода и восстановление ионов железа (III). Глубинный показатель скорости коррозии стали Ст3, рассчитанный по величине максимального коррозионного тока, в таких растворах составляет 4,5 мм/год при условии равномерного растворения металла.

Для уменьшения скорости коррозии в исследуемый раствор вводили ингибирующие добавки различной природы, обладающие высокой комплексообразующей и адсорбционной способностью. Установлено, что наибольшее уменьшение отрицательного коэффициента убыли массы обеспечивает введение в травильный раствор сегнетовой соли и уротропина. Добавка сегнетовой соли способствует связыванию ионов меди в тарtratный комплекс, что приводит к уменьшению скорости реакции контактного обмена, интенсивно протекающей в исходном растворе и способствующей появлению на поверхности изделий короткозамкнутых гальванических элементов. В результате связывания ионов меди в комплекс происходит смещение потенциала катодных участков поверхности в сторону отрицательных значений и уменьшение коррозионного тока. Влияние уротропина обусловлено его адсорбцией на поверхности железа, что способствует торможению как катодной, так и анодной реакций, входящих в суммарный коррозионный процесс.

При проведении длительных коррозионных испытаний методом погружения исследуемых образцов в отработанный травильный раствор с различными добавками установлено, что оптимальная концентрация исследованных ингибиторов находится в интервале 1-2 г/л.

## ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ

*Барбин Н.М.<sup>1</sup>, Чирков А.А.<sup>1</sup>, Алексеев К.С.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>НИЦ Надежность и ресурс больших систем машин УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
NMBarbin@mail.ru.

В работе исследовано рН пресной воды после гидроударно – кавитационного воздействия на нее с помощью оригинального устройства [1]. Установка представляла собой настольный аппарат, состоящий из роторно-статорного модуля, выполненного из нержавеющей стали, закрепленного на штативе и погружаемого в пластиковый сосуд емкостью 6 литров. Обрабатываемый объем воды составляет 5 литров. При включении в сеть (220 в) ротор начинал вращение с частотой 2750 об./мин. Вода, поступающая в модуль через специальные окна, подвергалась ГКВ. При этом в сосуде создавалась вихревая воронка. В качестве материала в экспериментах использовали дистиллированную воду. Время обработки пробы составляло 1,5 часа.

Обработка воды приводит к повышению рН (рис. 1). Наблюдаемые изменения релаксируют со временем. При этом выявлено, что обработка приводит к снижению обсемененности воды микроорганизмами, помимо этого рыбы помещенные в аквариум с водой прошедшей обработку быстрее набирают массу, а так же поение животных обработанной водой благоприятно влияет на их организм, о чем говорят результаты биохимических исследований крови.

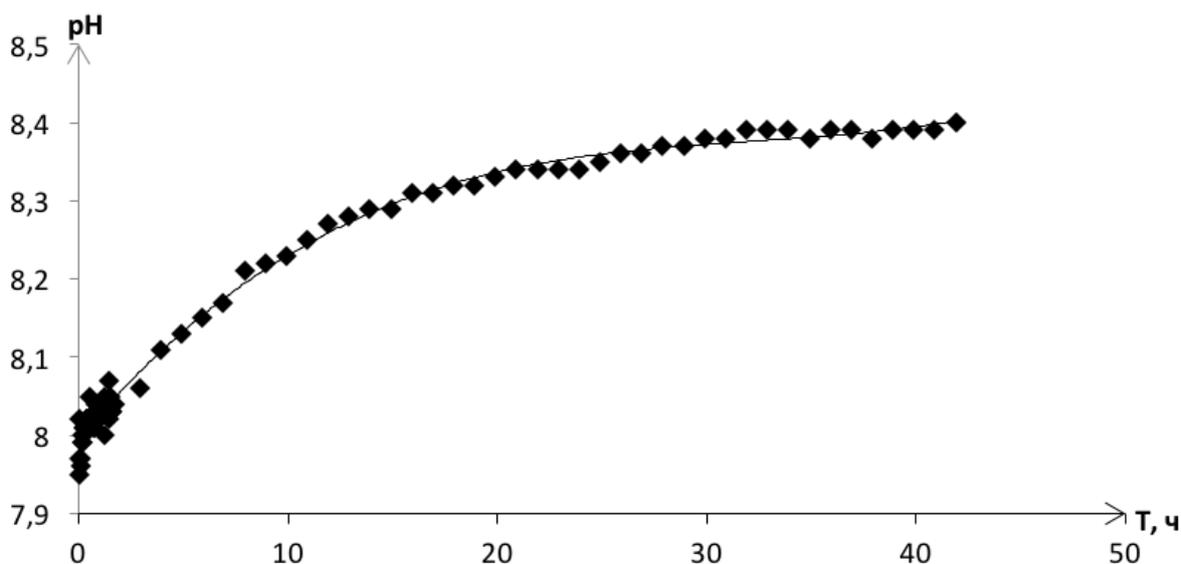


Рис. 1. Изменение рН в течение времени.

### Список литературы

1. Уваров В. М. Свидетельство на полезную модель «Активатор» №20257, 31.07.2002.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ КОЛИЧЕСТВА И МОРФОЛОГИИ ЭРИТРОЦИТОВ

*Батищев О.В.<sup>1</sup>, Евсеев А.К.<sup>2</sup>, Шапиро А.И.<sup>2</sup>, Гольдин М.М.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», Москва, Россия  
anatolevseev@gmail.com

Измерение количества эритроцитов в крови является одним из важных клинических тестов, поскольку как пониженное, так и повышенное содержание эритроцитов могут являться признаками серьезных заболеваний. Электрохимические методы благодаря своей простоте и высокой чувствительности могут стать альтернативой рутинным методам. Однако существующие электрохимические методы были разработаны с использованием эритроцитов животных [1,2]. Ранее нами уже были обнаружены косвенные доказательства электрохимической активности эритроцитов человека [3] в виде морфологических изменений клеток в зависимости от потенциала электрода, что имеет перспективы для разработки электрохимического метода определения количества эритроцитов человека.

В настоящей работе были использованы суспензии эритроцитов, содержащие  $8 \cdot 10^9$  –  $8 \cdot 10^{11}$  клеток/л. Эксперименты проводились в трехэлектродной ячейке, на дне которой находился рабочий электрод из оптически прозрачного ИТО. Морфологию эритроцитов исследовали с помощью инвертированного светового микроскопа Eclipse TS100 (Nikon, Япония).

При проведении поляризационных измерений на ИТО электроде была обнаружена электрохимическая активность суспензии эритроцитов (Рис. 1), причем зависимость предельного тока окисления от концентрации эритроцитов является линейной в исследуемом диапазоне концентраций эритроцитов с коэффициентом корреляции 0,99.

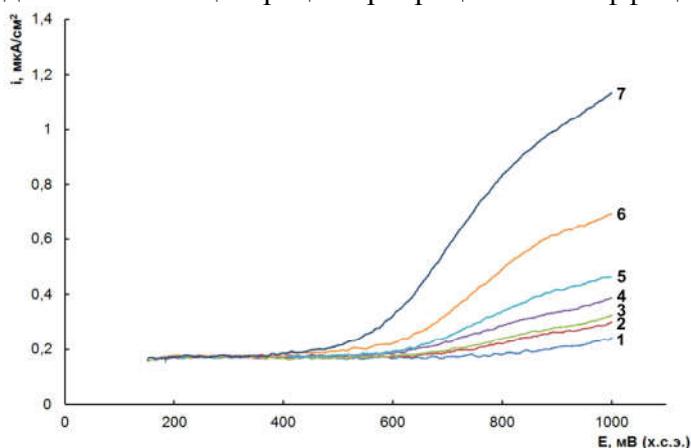


Рис. 1. Поляризационные измерения на ИТО электроде в суспензии эритроцитов (кл/л): 1 – фон, 2 –  $8 \cdot 10^9$ , 3 –  $1,6 \cdot 10^{10}$ , 4 –  $8 \cdot 10^{10}$ , 5 –  $1,6 \cdot 10^{11}$ , 6 –  $4 \cdot 10^{11}$ , 7 –  $8 \cdot 10^{11}$ . Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

Таким образом, сочетание электрохимического метода с оптическим методом исследования морфологии клеток открывает возможности аналитического определения количества клеток крови. Данный метод может найти применение при исследовании взаимодействия крови с чужеродными материалами, а также для контроля качества хранящейся крови.

1. Ci Y.-X., Li H.-N., Feng J. // *Electroanalysis*. 1998. Vol. 10, N 13. P. 921.
2. Sepunaru L., Sokolov S.L., Holter J. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N. 33. P. 9768.
3. Khubutiya M.Sh., Evseev A.K., Mirzaeian M. et al. // 229th ECS Meeting, 2016, San Diego, Abs. 1632.

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ МАГНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

*Бахытжан Е.Г., Абыльдина А.К., Аргимбаева А.М.*

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан  
akmaral.argimbayeva@gmail.com

Развитие техники в последние десятилетия стимулирует резкое развитие средств энергосбережения. Химические источники тока (ХИТ) являются наиболее важным средством хранения энергии. В настоящее время широкое применение получили литий-ионные батареи. Однако, ввиду их дороговизны и уменьшением запасов в земной коре необходим поиск альтернативных источников тока. К таковым можно отнести магниевые источники тока, имеющие высокую плотность энергии и экологичность. Но главным недостатком магниевых ХИТ является низкая коррозионная стойкость анодного материала.

Свойства электролитов определяют характеристики батарей, поэтому для широкого применения магниевых ХИТ наиболее важной задачей является подбор электролита.

В данной работе мы исследовали электрохимическое поведение магниевого электрода в различных электролитах: хлоридных, перхлоратных и сульфатных.

На основании микрофотографий, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии был сделан вывод о протекании питтинговой коррозии во всех трех электролитах.

Были получены поляризационные кривые с линейной разверткой потенциала в полулогарифмической форме. Вольтамперограммы обрабатывались с использованием уравнения Батлера – Фольмера в области малых перенапряжений, где наблюдается линейная зависимость между плотностью тока и потенциалом. Рассчитанные значения скорости коррозии ( $v$ ), сопротивления поляризации ( $R_p$ ) и плотности тока коррозии ( $j$ ) представлены в таблице 1, из которой видно, что в хлоридных растворах коррозия магния выше, чем в перхлоратных и сульфатных растворах, по-всей видимости, это объясняется активирующим действием хлорид-ионов.

Таблица 1. Значения поляризационного сопротивления, скорости коррозии и плотности тока коррозии, рассчитанные по вольтамперограммам в различных электролитах.

Растворы	$R_p$ , Ом*см <sup>2</sup>	$v$ , мм/год	$j$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
0,1 М NaCl	88,70	1,27	59,55
0,1 М NaClO <sub>4</sub>	221,70	0,89	39,16
0,5М MgSO <sub>4</sub>	198,45	0,18	15,78

С использованием метода импедансной спектроскопии были получены кривые Найквиста и составлены эквивалентные схемы протекающих процессов в выбранных растворах. Импедансные измерения проводили в диапазоне частот 100 кГц – 10 Гц с амплитудой потенциала 10 мВ от стационарного потенциала.

Во всех случаях на основании подобранных эквивалентных схем были рассчитаны теоретические значения импеданса и построены кривые Найквиста. По анализу эквивалентных схем, было доказано, что полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с теоретически рассчитанными.

На основании результатов был сделан вывод, что для использования магниевого анода в ХИТ, наиболее подходящим электролитом является сульфат магния.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИТОЗАНА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ПРИ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИИ ЧЕРНОВОГО ИНДИЯ

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

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов  
исследования и анализа, Алматы, Республика Казахстан  
vipgumi@mail.ru

Электрорафинирование многих металлов сопровождается предварительной сорбционной и цементационной очисткой электролита. Для очистки черного индия, произведенного в Казахстане, нами была применена сорбционная очистка хлоридного электролита рафинирования, в которой в качестве сорбента был использован хитозан.

Хитозан – производное хитина, представляющий собой высокомолекулярный полимер глюкозамина, обладающий высокими сорбционными свойствами при связывании в комплекс различных ионов металлов. Первичные аминногруппы хитозана либо его комплексов по эффективности связывания ионов тяжелых металлов и радионуклидов в десятки раз превосходят ионообменные смолы. При изучении механизма действия хитозана в отношении тяжелых металлов, определено преобладание хелатного комплексообразования, обусловленного высокой электронодонорной способностью атомов азота и кислорода. Благодаря этим свойствам хитозана может быть снижено содержание некоторых примесных металлов, содержащихся в составе черного индия.

Электрорафинирование черного индия проводили в индийсодержащих хлоридных электролитах с использованием титанового катода при концентрации соли индия 0,5 моль/л и плотности тока 30 мА/см<sup>2</sup>. Электролизная установка изготовлена из специального АБС-пластика с помощью 3D-принтера и состоит из четырех камер: анодная и катодная камеры, составляют электролизный блок, сорбционная и цементационная камеры составляют блок для предварительной очистки электролита. Содержание хитозана в электролите рассчитано исходя из концентрации примесных металлов в черном индии и сорбционных свойств сорбента.

Для определения наличия примесных металлов и степени чистоты электрорафинированного индия был использован метод оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES). При сравнении результатов анализа очищенного индия с черновым установлено значительное снижение содержания железа и таллия и ощутимое уменьшение концентрации свинца и цинка в катодных осадках индия. Установлено, что с увеличением массы сорбента повышается чистота рафинированного металла. Для обнаружения снижения концентрации остальных примесных металлов необходимо увеличение массы получаемого катодного осадка.

На основании полученных результатов, хитозан может быть рекомендован в качестве эффективного сорбента при электрорафинировании индия.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Fe-W И Co-W ИЗ ГЛЮКОНАТНЫХ И ЦИТРАТНЫХ 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

Сплавы металлов группы железа с вольфрамом перспективны в силу возможности улучшения различных функциональных свойств покрытий.

Исследовали микромеханические свойства сплавов Co и Fe с вольфрамом, осажденных из глюконатных и цитратных электролитов при  $i_k = 1-5 \text{ А/дм}^2$  и температуре осаждения  $80^\circ\text{C}$ . Морфологию и состав покрытия исследовали на СЭМ TESCAN VEGA с системой определения химсостава INCA Energy EDX. Структуру покрытий определяли рентгеноструктурным анализом. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3.

Среднее содержание W в сплавах Fe-W (при  $i_k = 2-5 \text{ А/дм}^2$ ) составляет  $\sim 20 \text{ ат.}\%$ . Содержание W в сплаве Co-W зависит от pH электролита с максимумом – 23 ат.% при pH = 6-7. Содержание W в сплаве Co-Fe-W из глюконатного электролита определяется концентрацией  $\text{FeSO}_4$  и изменяется в пределах 10-20 ат.%. Оптимальное содержание W – 20% в сплаве достигалось при  $i_k = 5 \text{ А/дм}^2$  и концентрации сульфата железа 4 г/л.

Выход по току для сплавов Fe-W, Co-W, Co-Fe-W, составляет, соответственно, – 75%, 80% и 90%. С увеличением  $i_k$  от 2 до  $7 \text{ А/дм}^2$  ВТ уменьшается от 90% до 65% для первых двух сплавов и остается постоянным для сплавов Co-Fe-W.

Микротвердость Fe-W и Co-W сплавов из глюконатных электролитов с содержанием W  $\sim 20 \text{ ат.}\%$  близка к микротвердости хромовых покрытий. Для Co-W при  $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$ , микротвердость -  $870 \text{ кг/мм}^2$ , а для Fe-W при  $i_k = 3 \text{ А/дм}^2$  -  $950 \text{ кг/мм}^2$ .

При осаждении сплавов Fe-W и Co-W из разбавленных глюконатных и цитратных электролитов формируются нанокристаллические осадки. Средние размеры блоков для сплавов Fe-W из цитратных электролитов более, чем на порядок ниже, чем для железа и составляли 3,0-4,0 нм при  $i_k = 1-10 \text{ А/дм}^2$ . Для Co-W размер блоков мозаики 1,6-2,0 нм с текстурой 00.1.

Увеличение концентрации  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{CoSO}_4$  от 0,05 М до 0,5 М и изменение отношения концентраций металла и лиганда от 10 к 1 приводило к уменьшению содержания W в покрытии и формированию кристаллической фазы  $\text{Co}_3\text{W}$  с текстурой 00.1, которая с увеличением плотности тока перестраивается в текстуру 20.1.

Увеличение концентрации лиганда (до соотношения концентраций металла и лиганда 1:10) способствует осаждению мелкокристаллических осадков Fe-W и Co-W с уменьшением размера кристаллитов от 6,0 нм до 4,1 нм с ростом тока до  $5 \text{ А/дм}^2$ . В осадках Co-W из разбавленных и концентрированных глюконатных электролитов при  $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$  образуется поликристаллическая структура  $\text{Co}_3\text{W}$  с текстурой 00.1 и 10.0.

Определение коэффициента трения сплавов на машине трения с возвратно-поступательным движением показало, что коэффициент трения Fe-W уменьшается в условиях со смазкой по сравнению с сухим трением и приближается к коэффициенту трения хромовых покрытий. Fe-W покрытия в условиях сухого трения при нагрузке 2Н показывают более высокий коэффициент трения по сравнению с Co-W покрытием, что может быть связано с образованием оксидных соединений на поверхности сплава.

*Работа выполнена в рамках проекта Академии наук Молдовы N 15.87.02.05.A "Физико-химические методы и инженерные аспекты получения новых материалов и поверхностей для многомасштабных технологий".*

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И АНОДНОЕ СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-Zn НА ОСНОВЕ ЦИНКА

*Бурляев Д.В., Козадеров О.А.*

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

Цинк-никелевые сплавные покрытия на основе обогащенной цинком гамма-фазы по противокоррозионным свойствам существенно превосходят чистый цинк и постепенно вытесняют системы, включающие токсичный кадмий. Кроме того, они могут быть использованы при получении нанопористого никеля для электрокаталитического окисления спиртов в топливных элементах, получения водорода и гидрирования органических соединений. Противокоррозионная эффективность Zn,Ni-сплавов, как и возможность их применения для синтеза пористых материалов определяются устойчивостью системы к селективному растворению с фазовым превращением.

Задачи работы: установить природу лимитирующей стадии фазового превращения никеля в поверхностном слое металлургического Zn,Ni-сплава ( $\gamma$ -фаза) при его селективном растворении в хлоридной среде; выявить основные кинетические закономерности электроосаждения, определить химический состав и охарактеризовать морфологическое состояние поверхности пленочных Zn,Ni-сплавов, синтезированных электроосаждением из аммиачно-хлоридного электролита на золотую или медную подложки в потенциодинамических или потенциостатических условиях поляризации.

Хроноамперометрически установлено, что фазовое превращение в поверхностном слое металлургического сплава Zn-Ni ( $\gamma$ -фаза) при селективном растворении в хлоридной среде является диффузионно-контролируемым 3D-нуклеационным процессом с мгновенной активацией центров зародышеобразования.

Найдено, что процесс электрохимического осаждения сплавов системы Zn-Ni из аммиачно-хлоридного электролита осложнен диффузионным транспортом ионов в жидкой фазе, при этом стадия переноса заряда протекает необратимо. Действительно, катодные хроноамперограммы частично линеаризуются в коттрелевых координатах. Как и зависимость Рендлса-Шевчика, они не экстраполируются в начало координат, что свидетельствует о наличии процессов, протекающих параллельно с электроосаждением, вероятно, выделения водорода.

По данным рентгеноспектрального микроанализа, электрохимически синтезированные пленочные Zn,Ni-сплавы построены на основе цинка. Его содержание в покрытии толщиной  $\sim 4$  мкм практически не зависит от потенциала осаждения в интервале  $-1000 \div -860$  мВ (ст.в.э.) и составляет  $\sim 90$  ат.%. Выход металлов по току в процессе электроосаждения Zn,Ni-сплавов из аммиачно-хлоридного раствора также слабо зависит от катодного потенциала, что связано, вероятно, с близкими по величине изменениями скорости процессов электроосаждения и побочных процессов.

В то же время роль потенциала осаждения весьма показательна в морфологии электрохимически формируемого цинк-никелевого покрытия. Так, при потенциалах  $-900$  мВ (ст.в.э.) и отрицательнее поверхность сплава достаточно сильно развита и состоит из сфероидов размером 1-2 мкм. В ходе осаждения таких сплавов наблюдалось заметное выделение водорода, но практически отсутствовало в случае менее отрицательного потенциала осаждения  $-860$  мВ (ст.в.э.), которому отвечает намного меньший размер компактно расположенных сфероидов, вследствие чего покрытие, синтезированное при данном потенциале, является наиболее гладким.

## ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ СТАЛИ 12Х18Н10Т В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА И НИТРАТА АММОНИЯ

*Буров С.В., Силкин С.А., Дьяков И.Г.*

Костромской государственной университет, Кострома, Россия  
kesawan@yandex.ru

Аустенитная сталь 12Х18Н10Т, обладающая высокими коррозионными свойствами, имеет низкие механические свойства, что ограничивает круг её применения. В данной работе рассматривается способ повышения износостойкости стали 12Х18Н10Т методом анодной электролитно-плазменной нитроцементации (АЭПН).

В качестве рабочего электролита был использован раствор следующего состава: 10% (масс.) глицерина, 7 % (масс.) нитрата аммония и 8% хлорида аммония. Температура обработки изменялась от 650 °С до 950 °С с шагом в 50 °С, с закалкой от температуры нагрева.

Данные EDX анализа показывают, что при увеличении температуры нагрева от 650 до 800 °С наблюдается незначительный рост концентрации азота до 0,2% на глубину до 15 мкм. Дальнейший нагрев увеличивает как содержание азота до 2,32%, так и глубину его проникновения в сталь (до 35—40 мкм). Зависимости содержания углерода от температуры нагрева не обнаружено. На глубине 15 мкм концентрация углерода примерно одинакова при всех температурах и равна  $0,2 \pm 0,1$  wt %.

Выяснено, что при нагреве образцов в интервале температур от 650 до 800 °С микротвёрдость незначительно увеличивается от 242 HV<sub>50</sub> до 279 HV<sub>50</sub>. Дальнейший рост температуры нагрева увеличивает поверхностную микротвёрдость до 455 HV<sub>50</sub>. Начиная с глубины 30—40 мкм микротвёрдость выравнивается до значения  $250 \pm 25$  HV<sub>50</sub>. Таким образом можно сказать о наличии зависимости микротвёрдости от температуры нагрева: повышение температуры способствует повышению микротвёрдости поверхностного слоя.

Рентгеноструктурный анализ показал, что после АЭПН на поверхности образцов образуются смешанные оксиды состава Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(гематит) и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (магнетит). Увеличение температуры до 800 °С приводит к росту пиков, соответствующих указанным фазам. Дальнейший рост температуры снижает интенсивность этих пиков, что свидетельствует об уменьшении доли данных фаз. Увеличение температуры приводит к уменьшению доли аустенита. При температурах от 850 °С и выше наблюдается присутствие феррита.

Исходная шероховатость образцов составляла  $1 \pm 0,1$  мкм. После обработки значения шероховатости поверхности снижаются примерно в 2 раза и составляет  $0,65 \pm 0,1$  мкм при всех температурах нагрева, что свидетельствует об интенсивном растворении поверхности стали при АЭПН. Зависимость шероховатости от температуры обработки не обнаружено.

Установлено, что при сухом трении контртелом из оксида алюминия при нормальной нагрузке 5 Н на пути трения 100 м минимальное значение массового износа 3,0 мг наблюдается при температуре обработки 800—900 °С. При трении необработанного образца в этих же условиях массовый износ составляет 4,01 мг. Коэффициент трения неравномерно возрастает от 0,65 до 0,68 при увеличении температуры обработки от 650 до 950 °С.

При увеличении температуры нагрева плотность тока коррозии увеличивается с 0,45 мкА/см<sup>2</sup> до 6,56 мкА/см<sup>2</sup>. Плотность тока коррозии чистого образца составляет 0,09 мкА/см<sup>2</sup>. Таким образом, можно сделать вывод, что коррозионные свойства стали 12Х18Н10Т при АЭПН в трёхкомпонентном электролите с глицерином, нитратом и хлоридом аммония ухудшаются. С увеличением температуры нагрева растёт толщина оксидного слоя, что может сказываться на коррозионных свойствах стали.

*Работа выполнена в КГУ при поддержке Российского Научного Фонда (15-13-10018).*

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПАРАМЕТРЫ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МИКРОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ КОМБИНИРОВАННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ/ЭМУЛЬСИОННЫМ МЕТОДОМ

*Власенкова М.И., Филимонова Ю.А., Долинина Е.С., Парфенюк Е.В.*

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия  
mariya.vlasenkova.2012@mail.ru

Получение пористых частиц диоксида кремния для инкапсулирования молекул белка представляет особый интерес для разработки различных материалов биомедицинского назначения, в том числе, новых форм лекарственных препаратов белкового происхождения с улучшенными фармакологическими и потребительскими свойствами. Инкапсулированный в такие частицы белок защищен от деградации под действием агрессивной рН желудка и протеолитических энзимов [1, 2] и может высвобождаться контролируемым способом в течение длительного периода времени без потери его биологической активности [3]. Поэтому композиты протеин-диоксид кремния являются основой для создания инновационных лекарственных форм белковых препаратов пролонгированного действия для перорального введения.

Пористые капсулы для белка могут быть получены, используя золь-гель/эмульсионный подход, в котором капли эмульсии вода/масло являются темплатом для формирования мезопористых пустотелых частиц диоксида кремния за счет золь-гель реакций, протекающих на поверхности капель [4, 5]. Fujiwara и др. предложили использовать тройную эмульсию вода/масло/вода для получения таких частиц. Вторая водная фаза является водным раствором электролита, которая способствует электростатической стабилизации частиц и их осаждению.

В данной работе было исследовано влияние электролита ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ) и его концентрации на размер и пористую структуру частиц диоксида кремния, полученных при использовании раствора жидкого стекла в фосфатном буфере с рН 7.4 в качестве прекурсора диоксида кремния, раствора Твина 80 в гексане как масляной фазы и растворов указанных электролитов в качестве внешней водной фазы. Размеры частиц были определены методом динамического рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии. Параметры пористой структуры рассчитаны на основе изотерм адсорбции/десорбции азота. Исследование частиц методом ИК-Фурье спектроскопии показало полное отсутствие органических компонентов в составе синтезированных материалов.

Показано, что использование растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в качестве внешней водной фазы приводит к образованию частиц меньшего размера и с ухудшенными параметрами пористой структуры по сравнению с частицами, осажденными  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Увеличение концентрации электролита приводило к увеличению размера частиц. Полученные результаты объяснены с точки зрения влияния следующих факторов: с одной стороны, природа катиона и аниона электролитов влияет на рН среды, в которой происходит формирование мезопористой оболочки; с другой стороны, природа и концентрация электролита влияет на состояние двойного электрического слоя на поверхности диоксида кремния.

1. H. Yang et al. // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 369. P. 317.
2. M.-H. Kim et al. // ASCNano. 2011. V.5. P. 3568.
3. Q. Zhang et al. // J. Colloid Interface Sci. 2014. V.434. P. 113–121.
4. R.K. Singh et al. // Colloid Surf A. 2007. V. 310. P. 39.
5. M. Fujiwara et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 5420–5426.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ЦВЕТНОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЗОЛОЧЕНИЯ

*Галанин С.И., Бушневская Е.В.*

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

Одним из наиболее распространённых финишных процессов при производстве ювелирно-художественных изделий является цветное гальваническое золочение. При этом в отечественной промышленности наиболее часто используются красные, зелёные и жёлтые цвета покрытий, формируемых на поверхности как изделий из сплавов серебра, так и цветных металлов, в основном различных сплавов меди.

На подавляющем числе отечественных малых и средних ювелирных предприятий используются гальванические установки зарубежного, в основном итальянского, производства. В технологических процессах используются электролиты и расходные материалы, также поставляемые из-за рубежа. Одним из крупнейших поставщиков оборудования и расходных материалов является Legog Group. При этом составы электролитов не разглашаются, являясь «know-how». При гальваническом золочении используются нерастворимые аноды, что неизбежно приводит к быстрому обеднению электролита по основному компоненту и требует постоянной дорогостоящей его корректировки. Положительным моментом является то, что при использовании невысоких концентраций солей золота и осаждении на полированную поверхность формируются покрытия, обладающие при невысокой их толщине достаточно высокой отражающей способностью. Рекомендуемые фирмой-производителем продолжительности процессов составляют десятки секунд. При этом наносимые толщины покрытий – десятые доли мкм.

Естественно при таких толщинах эксплуатационные характеристики покрытий вызывают определённые вопросы. Кроме низких защитных свойств, приводящих к достаточно быстрому ухудшению внешнего вида изделий, колористические характеристики покрытий не всегда идеальны из-за «просвечивания» материала основы и значительного влияния его цвета на цвет гальванически покрытой поверхности. Часто уже через несколько месяцев эксплуатации гальванические покрытия «темнеют» за счёт окисления меди, доступной окружающей среде через большое количество пор и непокрытых участков. Также через тонкие покрытия диффундируют ионы серебра, окисляющиеся в дальнейшем с образованием тёмного налёта на поверхности.

Цель работы – исследование ряда технологических характеристик процессов красного, жёлтого и зелёного золочения на установках и с использованием электролитов и технологических рекомендаций фирмы Legog Group. Также определялись оптимальные технологические режимы для формирования качественных защитно-декоративных покрытий требуемого цветового оттенка.

В результате проведённых экспериментов выявлены следующие моменты.

1. Толщины покрытий, наносимых при рекомендуемых режимах, отличаются от заявленных, как в большую, так и в меньшую сторону в зависимости от используемого электролита.

2. Колористические характеристики формируемых покрытий напрямую зависят от их толщины.

3. Проведённые ускоренные испытания на коррозионную устойчивость показали низкую защитную способность при толщинах, рекомендуемых производителем.

4. Для увеличения коррозионной устойчивости покрытий, приведения их колористических характеристик в соответствие с заявленными, необходимо увеличение продолжительности электролиза и, соответственно, их толщин.

Неизбежное при этом увеличение стоимости операции гальванического золочения увеличивает себестоимость ювелирных изделий. Однако если производитель заинтересован в улучшении их эксплуатационных характеристик, то его выбор очевиден.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕКОРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДРАГОЦЕННЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

*Галанин С.И., Висковатый И.С., Колупаев К.Н.*

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

В последние годы дизайн ювелирно-художественных изделий характеризуется разнофактурной поверхностью: полированные участки соседствуют с крупно- и мелкофактурными. При этом часто профиль поверхностей столь усложнён, что их декорирование возможно осуществить только химическими и электрохимическими методами. Процессы электрохимического декорирования при этом более предпочтительны, так как являются более производительными, меньше зависят от состава обрабатываемого сплава, позволяют получать крупнофактурные поверхности. Естественно, такие изделия требуют определённого подхода к разработке технологических процессов декорирования.

Основными металлами, которые используются в настоящее время при изготовлении ювелирно-художественных изделий и бижутерии, являются сплавы золота, серебра, и меди.

Поверхность сплавов на основе золота, ввиду своих специфических химических, электрохимических и механических свойств, редко подвергаются химическому и электрохимическому декорированию. Создание на их поверхности конверсионных покрытий весьма проблематично, если только в состав их лигатуры не входят компоненты, подверженные окислению с формированием цветных химических соединений. О процессах электрохимического фактурирования отсутствуют упоминания в открытых информационных источниках. Отработанным можно только считать электрохимическое полирование с использованием импульсных токов [1].

На поверхности сплавов на основе серебра достаточно легко формировать разнообразные конверсионные покрытия широкой цветовой гаммы. Предложены и технологические процессы электрохимического фактурирования с использованием импульсных токов [2], а также электрохимического полирования [1, 3].

Электрохимическое декорирование поверхности сплавов на основе меди изучено лучше всего. В различных электролитах отработаны процессы фактурирования, формирования конверсионных покрытий и полирования [1, 3].

Электрохимическое декорирование лучше проводить в полировочных электролитах, в которых образующиеся пассивные плёнки обладают невысокой устойчивостью. В этом случае при смене режимов в одном электролите можно осуществлять процессы полирования, формирования конверсионных покрытий, крупного и мелкого фактурирования. Как показывают проведённые эксперименты, лучше использовать импульсный электролиз, позволяющий гибко переходить от режима к режиму. А также поддерживать границу раздела «анод – электролит» в необходимом диапазоне потенциалов и электрохимических свойств. Это позволяет формировать поверхность с необходимыми декоративными, микрогеометрическим, отражающими и колористическими характеристиками.

### Литература

1. Галанин С.И. Дизайн ювелирно-художественных изделий с использованием электрохимической отделки поверхности металлов импульсными токами: монография / С.И. Галанин. – Кострома: Изд-во Костром. гос. технол. ун-та, 2008. 187 с.
2. Галанин С.И., Висковатый И.С. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. №3. С. 75–86.
3. Галанин С.И. Дизайн, материалы и технология изготовления современных ювелирно-художественных изделий: монография / С.И. Галанин, К.Н. Колупаев. – Кострома: Изд-во Костром. гос. технол. ун-та, 2014. 183 с.

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОСАЖДЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА (ИЕУ)

*Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х., Сидельникова С.П.*

Институт прикладной физики АНМ, Кишинев,  
Республика Молдова, [vgologan@mail.ru](mailto:vgologan@mail.ru)

В ранее опубликованных работах было показано, что, изменяя параметры ИЕУ (индуктивность (L) и емкость (C) подключенного последовательно к источнику питания, можно оказывать влияние на поляризацию катода, выход по току, а также на скорость осаждения и свойства покрытий [1].

Электрохимические процессы осаждения покрытий и тип применяемых источников питания (однофазный, трехфазный, импульсный) влияют на формирование спектра переменных составляющих в гальванической цепи.

В большинстве случаев применяется параллельное соединение L и C, а при применении импульсного источника питания возможно и последовательное их подключение. Варьированием параметров ИЕУ (L, C) можно влиять как на процесс осаждения, так и на свойства покрытий, благодаря формированию оптимального спектра переменных составляющих тока (ПС) в цепи. С увеличением частоты переменных составляющих их значение уменьшалось.

При применении обычных источников питания ПС регистрировались при осаждении различных металлов до частот 5~8 кГц, а импульсных – до 80-85 кГц. Если осаждают покрытие в магнитном поле, то предполагается, что основное влияние оказывает сила Лоренца, под влиянием которой происходит перемещение прикатодных слоев [2]. Таким же образом может оказывать влияние на процесс осаждения и электрическое поле [3].

Принимая во внимание, что электролит обладает кластерной структурой, которая отличается в прикатодном слое от объемной, то условия резонанса в растворе и в прикатодном слое возможны при различных частотах. Поэтому управлять спектром ПС необходимо, так как в этом случае можно обеспечить условия, характерные для поличастотного резонанса.

### Литература:

1. Gologan V.F. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2005. V. 6. P. 36.
2. Matsushima H., Ispas A., Bund A., Plieth W., Fukunaka Y. // J.Solide State Electrochem. 2007. V. 11. P. 737.
3. Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З. Электромагнитные явления в природных водах. Ленинград: Гидрометеиздат. 1984, 151 с.

*Финансирование работы осуществлялось в рамках проекта Академии наук Республики Молдова (проект №15.817.02.05А) «Физико-хим. методы и инженерные аспекты получения новых материалов и поверхностей для много масштабных технологий».*

## ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ТОНКОМ СЛОЕ ЭЛЕКТРОЛИТА

*Даринцева А.Б.<sup>1</sup>, Чернышев А.А.<sup>1,2</sup>, Головина П.В.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
a.b.darintseva@urfu.ru

Порошки, получаемые электролизом водных растворов, обладают дендритной структурой, чистотой и высокой прессуемостью. В промышленности порошки осаждают в основном на стержневые катоды в гальваностатическом режиме электролиза.

В работе проводится исследование процесса кристаллизации меди из электролита состава 0,25 моль/л  $\text{CuSO}_4$  на фоне 1,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и свинца из нитратного электролита 0,25 моль/л  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  с добавкой 1 моль/л  $\text{NaNO}_3$  и 0,5 моль/л  $\text{HNO}_3$  в тонком слое электролита. В качестве электролизера использовали плоскую стеклянную ячейку, по краям ячейки располагали кольцевой анод, медный стержневой катод диаметром 1,8 мм подводили снизу ячейки. В ходе опытов от точечного катода радиально его поверхности разрастался осадок металла (рис. 1).

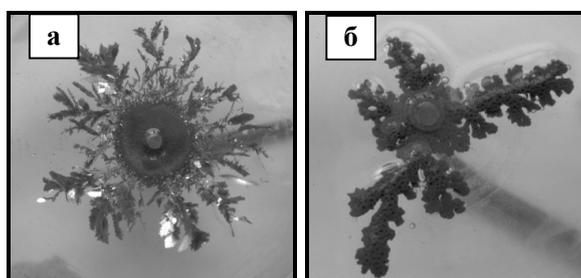


Рис. 1. Внешний вид осадка свинца (а) на 10 минуте и меди (б) на 42 минуте электролиза в опытах при задании тока 100 мА

Исследования проводили при задании постоянного тока (25, 50, 75 и 100 мА) или напряжения на ячейке (3, 5 и 7 В) с помощью испытательного стенда для химических источников тока WonATech. Через определенные промежутки времени фотографировали дендритный осадок металла. Анализ динамики роста дендритного осадка проводили по фотографиям с помощью программы JMicroVision 1.2.7: устанавливали длину ветви осадка,  $L$  (3), площадь, занятую под осадком,  $S$  (1), и периметр осадка  $P$  (2) (рис. 2, а). Фрактальную размерность определяли методом нанесения масштабных сеток с разным размером ячеек в программе «FracOut!» по наклону прямой в логарифмических координатах  $\ln(N) - \ln(s)$ , где  $N$  – количество заполненных дендритным осадком клеток,  $s$  – размер клетки (рис. 2, б).

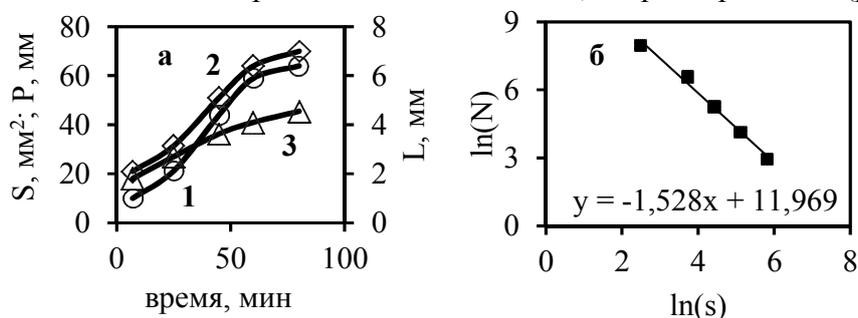


Рис. 2. Результаты исследования динамики роста осадка меди при задании тока 50 мА (а) и определения фрактальной размерности при задании напряжения на ячейке 3 В (б)

Установлено, что дендритный осадок обладает фрактальной структурой, значения фрактальной размерности близки к приводимым в литературе значениям  $D = 1,6$ . Дендритный осадок меди и свинца имеет разное строение.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОНИЛХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ДОБАВКОЙ LiOH

*Демьян В.В.<sup>1,2</sup>, Демьян Е.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Южно – Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

<sup>2</sup>Донской Государственный технический университет (ДГТУ),  
Ростов-на-Дону, Россия  
vasilii\_demyan@mail.ru

Для исследования возможности практического применения тионилхлоридных растворов в качестве электропроводной среды в химических источниках тока необходимо изучение макроскопических свойств вязких растворов в широких интервалах изменения температуры и концентрации.

В работе представлены экспериментальные данные исследований по измерению вязкости тионилхлоридных растворов электролитов с концентрацией от 0 до 3,0 моль/л в интервале температур от минус 20 до +60 °С.

Вязкость растворов определяли вискозиметрами Оствальда с термостатируемыми рубашками, специально приспособленными для работы с неводными средами. Для калибровки вискозиметров использовали бидистиллированную воду. Относительная погрешность измерений составляла  $\pm 0,5\%$ .

Вязкость тионилхлоридных растворов с добавкой гидроксида лития уменьшается с увеличением температуры и возрастает с увеличением концентрации электролита.

Для растворов с концентрацией электролита меньше 1 моль/л зависимость вязкости от концентрации подчиняется уравнению Джонса-Дола

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{C} + BC,$$

где: С – концентрация электролита; А и В – константы, не зависящие от концентрации электролита.

Для растворов электролита с концентрацией электролита от 1,0 до 3,0 моль/л уравнение Джонса-Дола имеет вид

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{C} + BC + DC^2.$$

Рассчитаны значения коэффициентов А, В и D в уравнении Джонса-Дола при различных температурах и концентрациях раствора.

Тионилхлорид относится к малоассоциированным жидкостям. Степень ассоциации при 25 °С равна 0,19. В таких растворителях взаимодействие растворенных ионов с растворителем должно облегчаться за счет малой степени взаимодействия молекул растворителя друг с другом. Поэтому в этих растворах должна наблюдаться значительная сольватация ионов. Степень сольватации зависит от радиуса ионов. Чем меньше их радиус, тем выше степень сольватации. При сольватации возрастает радиус иона и это приводит к росту вязкости. Вероятно, что  $\text{Li}[\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{OH}]$  в тионилхлориде диссоциирует на катионы лития  $\text{Li}^+$  и анион  $[\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{OH}]^-$ . Таким образом, ион лития, имеющий малый радиус, значительно сольватируется, а анион, имеющий большой радиус ( $\sim 2,7 \text{ \AA}$ ), способствует увеличению вязкости раствора.

По геометрическому признаку, приведенная изотерма вязкости, может описывать исследуемый раствор как систему с химически невзаимодействующими, так и взаимодействующими компонентами.

# ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЕМЕННОГО АСИММЕТРИЧНОГО ТОКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ

*Демьян В.В.,<sup>1,2</sup> Демьян Е.М.,<sup>1</sup> Беспалова Ж.И.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Южно – Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

<sup>2</sup>Донской Государственный технический университет (ДГТУ),  
Ростов-на-Дону, Россия  
vasilii\_demyan@mail.ru

Среди многочисленных публикаций в области нестационарного электролиза можно выделить три основных направления: это гальванотехника, анодное растворение металлов и заряд источников тока.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований применения переменного асимметричного тока для получения нанодисперсных порошков оксидов и гидроксидов ванадия, вольфрама, молибдена в растворах щелочей. Закономерности процессов на металлах, протекающих с использованием переменного тока, сложны и малоизучены. В публикациях имеется достаточно большое количество работ отмечающих, что при определенных условиях электролиза (природы и состава электролита, параметров проведения процесса) можно получить порошки с заданными свойствами. В работах отмечается, что применение переменного асимметричного тока различных форм позволяет интенсифицировать процессы анодного растворения, устранить пассивацию электрода, а также значительно упростить технологию получения мелкодисперсных порошков.

При проведении экспериментов использовали кулонометрический, вольтамперметрический и потенциодинамический методы исследования. Опыты проводили при синусоидальной форме тока промышленной частоты.

Исследовали влияние природы щелочи и ее концентрации, плотности и частоты тока, соотношения амплитуд, температуры раствора. Определена природа образующихся продуктов разрушения (химическим и рентгенофазовым анализами).

Для ванадия максимальная скорость растворения наблюдается в 2 М растворе КОН при однополупериодном анодном импульсе и составляет 55 мг/(см<sup>2</sup>·час). Выход по току достигает 92%. С ростом катодной амплитуды имеет место процесс выделения водорода. Поскольку выход в расчете на анодное количество электричества меньше 100%, а выделения кислорода не происходит, то возможна реакция ионизации водорода или окисление ванадия до 4-х и 5-ти валентного состояний.

Растворение металлов группы вольфрама молибдена происходит практически при любых соотношениях амплитуд анодного и катодного импульсов и определяется средним значением анодного тока. Скорость растворения в 2М растворе гидроксида калия составляет для вольфрама 330 мг/(см<sup>2</sup>·час), а для молибдена 190 мг/(см<sup>2</sup>·час).

Проведенные исследования позволили определить границы устойчивости изученных металлов при нестационарном электролизе. На этих металлах одновременно с их растворением в анодный полупериод происходит выделение водорода в катодный полупериод. Действие катодного импульса на растворение вольфрама и молибдена состоит в том, что благодаря выделению водорода он ускоряет отвод от поверхности образующихся продуктов растворения, препятствуя тем самым достижению высоких концентраций и образованию пленок, вызывающих пассивность.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ $\text{Cu}_2\text{S}$ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

*Доспаев М.М.<sup>1</sup>, Фигуринене И.В.<sup>2</sup>, Баяшова А.К.<sup>3</sup>, Сыздыкова Б.Б.<sup>1</sup>, Доспаев Д.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда, Казахстан

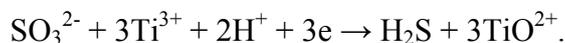
<sup>2</sup>Карагандинский государственный медицинский университет, Караганда, Казахстан

<sup>3</sup>Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

elhimproc@mail.ru

Порошковые сульфиды меди проявляют свойства полупроводников р-типа и применяются, например, в солнечных батареях и при производстве литиевых источников тока. В настоящей работе изучено образование нанодисперсного порошка сульфида меди (I) в вольтамперометрических и гальваностатических условиях.

Образование сульфида меди (I) в вольтамперометрических условиях происходит при совместном катодном восстановлении ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  (рисунок, кривая 5) в результате наложения процессов электровосстановления ионов  $\text{Ti}^{4+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$ , последующей химической реакции:



и реакции в объеме раствора между образующимся сероводородом и ионами двухвалентной меди:

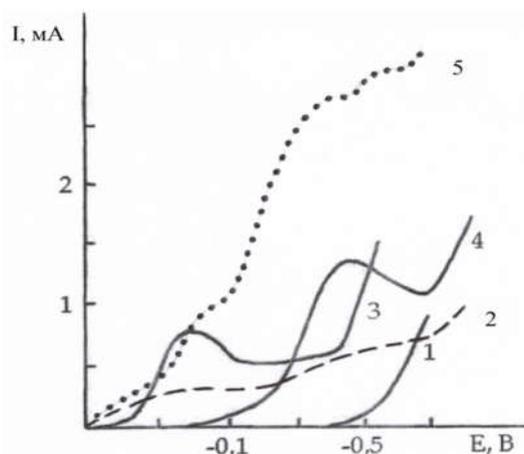
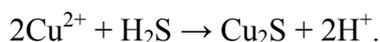


Рисунок 1. Катодные поляризационные кривые титанового электрода (1 – фон (1,53M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); 2 – фон + 0,63M  $\text{Ti(IV)}$ ; 3 – фон + 0,08M  $\text{Cu(II)}$ ; 4 – фон + 0,8M  $\text{S(IV)}$ ; 5 – фон + 0,08M  $\text{Cu(II)}$  + 0,63M  $\text{Ti(IV)}$  + 0,8M  $\text{S(IV)}$ ).

Результаты анализа осадка, полученного микроэлектролизом в условиях автоматического поддержания потенциала, подтверждают образование  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Методом многофакторного математического планирования электролиза установлены оптимальные параметры значений плотности тока, концентраций серной кислоты и сульфидизатора – сульфит натрия, температуры электролита, продолжительности электролиза на образование и выход по току наноразмерного сульфида одновалентной меди с размерами частиц 68-89нм.

*Исследование выполнено в рамках грантового финансирования МОН РК «Разработка научных основ электролитического получения наночастиц порошков сульфидных соединений меди и создание технологии изготовления антикоррозионных, лакирующих смазочных присадок с улучшенными трибологическими свойствами».*

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКА СИЛИКАТА МЕДИ ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ

*Доспаев М.М.<sup>1</sup>, Фигуринене И.В.<sup>2</sup>, Лу Н.Ю.<sup>1</sup>, Доспаев Д.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда, Казахстан

<sup>2</sup>Карагандинский государственный медицинский университет, Караганда, Казахстан  
elhimproc@mail.ru

Использование смазочных плакирующих материалов, содержащих нанодисперсные силикаты меди, позволяют реализовать на узлах трения «эффект безызносности» за счет формирования защитной пленки, выдерживающей высокие температуры. Кроме того слоистый силикат меди (филлосиликат) является эффективным катализатором превращения этанола в этилацетат.

Нами впервые методом вольтамперометрии в растворе метасиликата натрия изучен механизм образования силиката меди на медном аноде. В процессе окисления на электроде образуется гидроксид меди, который взаимодействуя с силикат-ионами переходит в силикат меди. По результатам потенциодинамических исследований проведен электролиз нанодисперсного силиката меди в гальваностатических условиях. Изучено влияние плотности тока, концентрации метасиликата натрия, температуры и продолжительности электролиза на выход по току и изменения рН раствора электролита при электролизе нанодисперсного порошка силиката меди. В оптимальных условиях электролиза при значении рН 10-11 раствора электролита - максимальный выход по току составляет 77,7%. Согласно результатам химического анализа, содержание меди в осадке составляет 44,81%, а кремния – 20,13%; при пересчете их на силикат меди  $\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  установлено соответствие формуле  $\text{CuSiO}_3 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$ .

Электронно-микроскопическим методом определены размеры частиц синтезированного нами порошка силиката меди, которые лежат в области 50нм. Полученные дериватограммы синтетического наносиликата меди свидетельствуют о его чистоте. На ИК-спектрах полосы поглощения и интенсивности наносиликата меди, полученного электролизом, идентичны с соответствующими значениями силиката меди – эталона.

Таким образом, нами впервые методом вольтамперометрии изучен механизм образования нанодисперсного силиката меди в слабощелочном растворе метасиликата натрия. В гальваностатических условиях исследовано влияние плотности тока, концентрации метасиликата натрия, температуры электролита и продолжительности электролиза на выход по току и изменение рН раствора нанодисперсного силиката меди. В результате исследований получена математическая модель выхода по току и изменение рН раствора нанодисперсного порошкового силиката меди. Определены оптимальные области ведения процесса электролиза.

На электронном микроскопе установлен размер частиц, который составляет 50 нм. Результатами химического анализа и ИК-спектроскопии подтверждено соответствие синтезированного электролизом продукта формуле  $\text{CuSiO}_3 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$ .

*Исследование выполнено в рамках программно-целевого финансирования МОН РК «Разработка электролитической технологии производства наноразмерных порошков силикатов и оксидов меди».*

# ИССЛЕДОВАНИЕ РАССЕИВАЮЩЕЙ И КРОЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И БИНАРНЫХ МЕДНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ В ЯЧЕЙКЕ ХУЛЛА

*Ермакова Н.А., Ильиных Н.В., Капустин А.В.*

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

Качество гальванических покрытий в значительной степени определяется равномерностью распределения металла по толщине слоя на поверхности покрываемых изделий. Известно, что распределение тока и металла по поверхности катода зависит от геометрических (размера и формы ванны, размера и формы электродов, расположения электродов относительно друг друга и стенок ванны), электрохимических и химических факторов (состава и электропроводности раствора, характера изменения катодной поляризации с изменением плотности тока). Для оценки возможности получения из данного раствора равномерного по толщине покрытия на изделиях сложного профиля используют понятие рассеивающей способности электролита (РС), полноту покрытия поверхности катода характеризуют с помощью кроющей способности электролита (КС).

В данной работе исследованы рассеивающая и кроющая способности сульфатных и цитратных электролитов для нанесения никелевых покрытий, цитратных растворов для электроосаждения меди и медных сплавов. Содержание никеля в сульфатном электролите составило 1 моль/л, рН 4-4,5. В лимоннокислых электролитах преобладающими в растворе и электроактивными соединениями были моноядерные цитратные комплексы меди или никеля состава 1:6, гетерополиядерные комплексы медь-висмут-цитрат состава 1:1:12. Концентрация комплексных растворов по никелю составила 0,25 М, по меди и висмуту - 0,05 М. Концентрация лиганда изменялась от 1:1 до 1:6 при нанесении индивидуальных покрытий, от 1:1:4 до 1:1:16 при электроосаждении бинарных металлических слоев. Кислотность цитратных растворов изменялась от 4 до 10 единиц рН.

Электроосаждение покрытий проводили в стандартной угловой ячейке Хулла емкостью 270 мл и углом катода по отношению к аноду  $51^{\circ}$ . Применяли плоские сплошные или разборные катоды размером 100 на 70 мм из меди, латуни или стали, в качестве анода использовали платинированные или стальные пластины размером 60 на 70 мм. Рассеивающую способность рассчитывали как отношение толщины покрытия в середине катода к толщине покрытия на ближнем к аноду краю катода. Кроющая способность определялась как отношение покрытой площади к общей площади катода [1].

Установлено, что рассеивающая способность комплексных цитратных растворов никелирования выше, чем РС сульфатных электролитов. Рассеивающая и кроющая способности, а также агрегативная устойчивость цитратных электролитов зависят от концентрации лиганда и рН раствора. Кроющая способность электролита при рН 6 и мольном соотношении металла и лиганда 1:6 (индивидуальные покрытия) и 1:1:12 (бинарные покрытия) в два раза превосходит КС растворов с иной концентрацией лиганда. Рассеивающая способность возрастает при изменении рН от 4 до 10, максимальна (60 %) при рН 6 (состав раствора 1:1:12). Повышение концентрации несвязанного в комплекс лиганда приводит к увеличению рассеивающей способности и ухудшению качества покрытий.

## Литература:

1. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах/Под ред. М.А.Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ БИНАРНЫХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ

*Ермакова Н.А., Филиппов В.Г., Рагозина А.А.*

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

Электроосаждение покрытий из комплексных электролитов широко используется в гальванотехнике. Структура и свойства покрытий в значительной степени зависят от химического состава раствора и его технологических характеристик – буферной емкости, рассеивающей и кроющей способности, агрегативной устойчивости. Разработка электролитов с эффективными буферными свойствами, поддерживающими оптимальное значение кислотности в объеме раствора и в прикатодном слое, является актуальной задачей для совершенствования электрохимических технологий. Для решения подобных вопросов необходимы исследования ионных равновесий в гальванических растворах как в стационарных условиях, так и в условиях электроосаждения металлических покрытий. Известно, что перспективными электролитами с позиции достижения эффективных буферных свойств являются растворы, содержащие комплексные соединения металлов с лигандами – анионами слабых органических кислот.

В работе исследованы буферная емкость, протолитические равновесия и равновесия комплексообразования в ацетатных (0,1 М) и цитратных (0,1-0,6 М) растворах, содержащих моноядерные комплексы меди (0,005-0,05 М) и гетерополиядерные комплексы медь-висмут (0,05-0,1 М). Определение буферной емкости систем слабая кислота/сопряженное основание и слабая кислота/сопряженное основание/комплекс проводили методом потенциометрического титрования 0,1 М растворами HCl или NaOH по известным методикам с использованием иономера «АНИОН 4100». Расчет равновесных концентраций компонентов проводили на основе распределительных диаграмм для кислотно-основных систем и растворов комплексных соединений. По результатам титрования строили зависимости буферной емкости раствора от pH, концентрации металла и лиганда.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных показывает соответствие значений буферной емкости для систем слабая кислота/сопряженное основание в уксуснокислых растворах. Образование ацетатных комплексов меди приводит к снижению величины и смещению максимума буферной емкости в кислую область. Сходимость расчетных и экспериментальных значений буферной емкости в цитратных растворах значительно ниже и зависит от кислотности раствора. В комплексных растворах медь-цитрат и медь-висмут-цитрат величина буферной емкости зависит от концентрации ионов водорода и свободного лиганда в растворе, состава и устойчивости комплексов. Образование при повышении pH более устойчивых цитратных комплексов приводит к снижению буферной емкости, увеличение концентрации несвязанного лиганда повышает буферные свойства раствора.

Исследование влияния кислотности раствора на процесс электроосаждения бинарных покрытий из растворов гетерополиядерных комплексов медь-висмут-цитрат с мольным соотношением компонентов 1:1:12 позволило определить диапазон оптимальных буферных свойств электролита от 4 до 7 pH. В этой области pH качество покрытий, химический и фазовый состав, выход по току при постоянной плотности тока не зависят от кислотности электролита. Разность pH в объеме раствора и в прикатодном слое составляет менее 1 единицы. В условиях протекания в растворе конкурирующих реакций комплексообразования величина буферной емкости не является однозначной оценкой устойчивости кислотно-основных систем. Определение оптимальной буферной зоны электролита необходимо проводить в условиях электролиза с учетом результатов исследований химических равновесий.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ПЕРРЕНАТА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ РАЗНОГО СОСТАВА

*Жумашева Н.Ж., Кудреева Л.К., Калиева А.*

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан  
nazeka\_0905@mail.ru

В последние годы интерес к производству соединений рения наблюдался благодаря уникальным свойствам для разработки высокотехнологичных устройств. Комбинация уникальных физико-химических свойств рения делает этот металл перспективным для использования в высокотехнологичных отраслях промышленности, твердо оксидных топливных элементах, электро хромовых устройствах, твердотельных батареях и других, например, в таких областях: авиация, ракетные двигатели, ядерная энергетика, электроника, биомедицина и гетерогенный катализ. Большинство покрытий на основе рения применяются с использованием химической или физической газофазной конденсации (известной как методы CVD и PVD). В этих процессах металлические покрытия изготавливаются дорогостоящими устройствами в вакууме. Осаждение рения с использованием метода электролиза выгодно экономически и энергетически.

Отложение ионов перрената от водных электролитов имеет свои недостатки. Это связано с высоким перенапряжением водорода. Это снижает эффективность сокращения рения. Данные об электроосаждении ионов перрената из неводных электролитов были недостаточно исследованы. Важное значение имеет оптимизация процесса осаждения перренатных ионов в методе электролиза. Таким образом, целью этого исследования является определение оптимального состава электролита.

В этом исследовании исследованы процессы восстановления и окисления рения в органической среде, такие как ДМФ и ДМСО. Изучено осаждение рения в присутствии цитратной кислоты в электролитах  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на графитовом электроде. Сравнивались морфология и содержание полученной осажденной пленки из следующих электролитов. Восстановительные и окислительные потенциалы рения в этих электролитах определяли с использованием циклической вольтамперометрии. Содержание осажденной пленки на электроде было идентифицировано с использованием рентгеновского и SEM-метода.

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КАТИОНА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ БИСТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ ИМИДНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

*Зотова Е.М.<sup>1,2</sup>, Гришина Е.П.<sup>1,2</sup>, Кудрякова Н.О.<sup>1</sup>, Раменская Л.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
helen100695@yandex.ru

Ионные жидкости (ИЖ) – сравнительно новый и обширный класс органических соединений, которые рассматриваются как перспективные электролиты для электрохимических устройств. Ионные жидкости – это соли с температурой плавления ниже 100°C. Они состоят из крупного асимметрично органического катиона и крупного неорганического/органического аниона. ИЖ обладают уникальными физико-химическими свойствами. На их свойства существенное влияние оказывает природа катиона и аниона. Путем подбора составляющих частей можно добиться от ИЖ требуемого сочетания физико-химических свойств. К наиболее важной характеристике, определяющей перспективы использования ионных жидкостей в электрохимии, относится - ионная проводимость.

В данной работе изучено влияние структуры катиона на электропроводность бис-(трифторметилсульфонил)имидных  $[\text{NTf}_2]^-$  ионных жидкостей. В качестве катиона были использованы: 1-бутил-1-метилпирролидиния ( $[\text{BMPy}][\text{NTf}_2]$  Merck 98% рис.1a) и метилтриоктиламмония ( $[\text{MOc}_3\text{Am}][\text{NTf}_2]$  abcr 99% рис. 1 б).

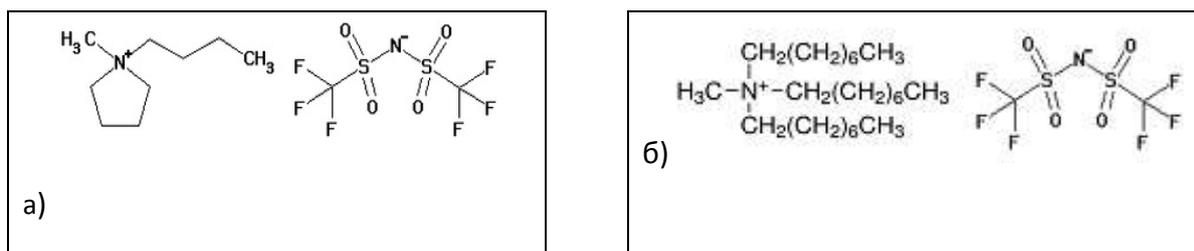
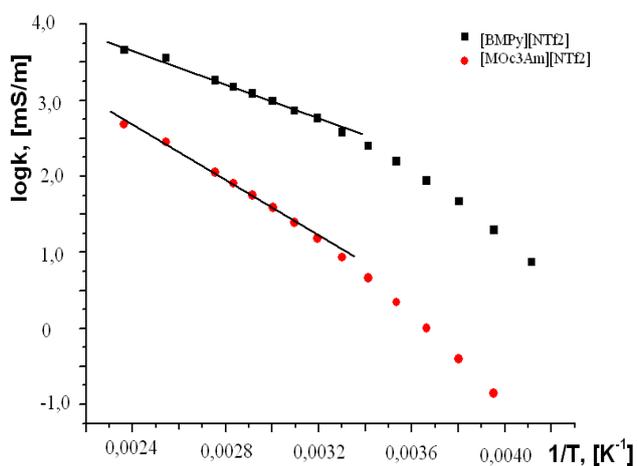


Рис. 1 Структурные формулы бис-(трифторметилсульфонил)имида с катионами: а) 1-бутил-1-метилпирролидиния и б) метилтриоктиламмония.



Удельную электропроводность ( $\kappa$ ) ионных жидкостей определяли с использованием термостатируемой кондуктометрической ячейки с гладкими платиновыми электродами и измерителя иммитанса E7-20. Температурный диапазон измерений от -40°C до +150°C, температуру в ячейке поддерживали с помощью жидкостного криотермостата FT-316-40, точность поддержания температуры  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Из графика зависимости  $\log \kappa(1/T)$  видно, что ИЖ с катионом  $[\text{BMPy}]^+$  имеет электропроводность на порядок выше, чем ИЖ с катионом  $[\text{MOc}_3\text{Am}]^+$  и увеличивается с уменьшением температуры. Это связано с тем, что катион  $[\text{MOc}_3\text{Am}]^+$  имеет более разветвленную структуру, чем катион  $[\text{BMPy}]^+$ . В области положительных температур (от 40 до 150°C) поведение удельной электропроводности подчиняется уравнению Аррениуса (коэффициент корреляции 0.999). Эффективная энергия активации удельной электропроводности имеет значения 21 и 35 кДж/моль для  $[\text{BMPy}][\text{NTf}_2]$  и  $[\text{MOc}_3\text{Am}][\text{NTf}_2]$  соответственно.

## СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА С НИТРАТОМ СЕРЕБРА И МУНТ

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

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

Нанокomпозитные материалы, содержащие наночастицы серебра, обладают уникальными свойствами и перспективны для медицины, оптоэлектроники, нанофотоники и катализа. Часто в качестве стабилизирующей наночастицы полимерной матрицы используют полианилин (ПАни), для которого характерны простота синтеза, высокая термическая и химическая устойчивость, низкая себестоимость, а также собственная ионная и электронная проводимость. Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают высокой термической и механической прочностью, хорошей проводимостью, что делает их привлекательными для получения различных композитных материалов.

В данной работе приведены результаты исследований электрокаталитической активности серебросодержащих ПАни-композитов, синтезированных введением нитрата серебра в реакционную среду окислительной полимеризации анилина (окислитель – персульфат аммония) в солянокислой среде без и с последующим выпариванием растворителя, а также с химическим восстановлением катионов металла боргидридом натрия. Также были получены композиты ПАни+AgNO<sub>3</sub>+МУНТ введением нитрата серебра и предварительно обработанных ультразвуком многостенных УНТ в процессе окислительной полимеризации анилина. При этом соотношение анилин/нитрат серебра (по массе) было выбрано равным 1:1, введённое количество МУНТ составляет 10, 20, 30, 40 и 50% от исходной массы анилина. Содержание металла в фильтрах (а потом и в композитах) определено с помощью комплексонометрического титрования и, как показали выполненные исследования, зависит от условий синтеза.

Выполненными рентгенофазовыми анализами композитов ПАни+AgNO<sub>3</sub> до и после их применения в электрогидрировании *n*-нитроанилина (*n*-НА) установлено, что в их составе после гидрирования присутствуют кристаллические фазы металлического серебра Ag<sup>0</sup>, которым на рентгенограммах соответствуют пики высокой интенсивности. Это указывает на электрохимическое восстановление катионов серебра из своих неорганических предшественников, находящихся в полимере. В составе композита, полученного с применением химического восстановления, частицы серебра присутствовали и до применения этого композита в электрохимическом процессе.

Эксперименты по электрогидрированию *n*-НА с участием синтезированных композитов ПАни+AgNO<sub>3</sub> без и с МУНТ были проведены на медном катоде (анод – Pt-сетка), активированным композитом, в спиртово-водно-щелочной среде при силе тока 1,5 А и 30°C. Было установлено, что наиболее высокой электрокаталитической активностью обладает композит, полученный с процедурой выпаривания растворителя. Скорость гидрирования *n*-НА на этом композите превысила скорость его электрохимического восстановления, при этом в 1 г данного композита содержится наименьшее количество серебра. Композиты с введёнными углеродными нанотрубками оказались каталитически менее активными, чем аналогичный композит без МУНТ. Конверсия *n*-НА в *n*-фенилендиамин оказалась выше своего значения в электрохимическом восстановлении практически на всех исследованных композитах.

Морфологические особенности синтезированных серебросодержащих ПАни-композитов до и после применения их в электрогидрировании *n*-НА изучены методом электронной микроскопии.

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПОИАНИЛИНА с NiCl<sub>2</sub> и FeO

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

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

Полианилин-металлическим композитам посвящены многие исследования с целью получения новых композиционных материалов с широким спектром их применения и, в частности, в катализе и электрокатализе в качестве новых эффективных катализаторов. Ранее нами были выполнены исследования монометаллических композитов полианилина (ПАни), допированных хлоридом никеля (II) или хлоридом железа (III), в электрогидрировании *n*-нитроанилина (*n*-НА), показавшие их слабую электрокаталитическую активность в этом процессе. Введением в ПАни оксида железа (II) были получены более эффективные электрокатализаторы, имеющие в своем составе частицы железа Fe<sup>0</sup> и его оксидов FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и обладающие магнитными свойствами.

В данной работе представлены результаты исследований электрокаталитической активности биметаллических композитов ПАни+ NiCl<sub>2</sub>+FeO, синтезированных путём введения хлорида никеля (II) и оксида железа (II) (с соотношениями 1:1, 1:2, 1:3) в процессе окислительной полимеризации анилина (окислитель – пероксидисульфат аммония) в солянокислой среде. Композиты были получены без и с последующим выпариванием растворителя при различном порядке введения двух неорганических компонентов. Общее исходное соотношение NiCl<sub>2</sub> и FeO к анилину составляло 1:1 и 1:2. С помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии было определено содержание обоих металлов в композитах.

Синтезированные композиты ПАни+ NiCl<sub>2</sub>+FeO были применены для активации катода в электрогидрировании *n*-НА. Эксперименты выполнены в диафрагменной электрохимической ячейке в спиртово-водно-щелочной среде католита при силе тока 1,5 А и 30°C. Концентрация *n*-НА составляла 0,066 моль/л, масса композита, наносимого на катод – 1 г. Анодом служила платиновая сетка, катодом – медная пластина, плотно прилегающая ко дну электролизёра.

Из полученных данных следует, что при использовании композитов ПАни+NiCl<sub>2</sub>+FeO, синтезированных с выпариванием (II группа), скорости гидрирования *n*-НА выше, чем для композитов I группы. В то же время, степень превращения гидрируемого соединения с образованием основного продукта – *n*-фенилендиамина – немного больше для композитов I группы (~91-97%) и несколько превышает своё значение в процессе электрохимического восстановления *n*-НА на медном катоде (89%). Выполненными исследованиями показано, что интенсивность прохождения процесса электрогидрирования *n*-НА зависит от порядка введения хлорида никеля и оксида железа в реакционную среду полимеризации анилина, а также ультразвуковой обработки вводимых металлосодержащих соединений.

Рентгенофазовыми анализами синтезированных композитов установлено, что совместная обработка ультразвуком NiCl<sub>2</sub> и FeO приводит к снижению содержания кристаллических фаз металлического железа Fe<sup>0</sup> в композитах, формирующегося в процессе катодной поляризации током и катализирующего электрогидрирование *n*-НА.

Можно заключить, что биметаллические композиты полианилина ПАни+NiCl<sub>2</sub> +FeO, синтезированные с проведением выпаривания растворителя, проявляют более высокую электрокаталитическую активность, чем соответствующие монометаллические композиты, но их активность зависит от методики синтеза этих композитов.

## ВЛИЯНИЕ АДАТОМОВ МЕТАЛЛОВ НА НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ

*Иванова Т.Е., Исмаилова А.В.*

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия  
emt@yandex.ru

По данным сканирующей электронной микроскопии, наблюдается принципиальное изменение структуры микроосадков меди в присутствии ад-атомов легкоплавких металлов: таллия, кадмия, свинца, индия. При электроосаждении в двухимпульсном потенциостатическом режиме из растворов нитрата меди, при потенциале начального импульса образуются единичные зародыши металла, которые дорастиваются в течение второго импульса, формируя за время электролиза крупные кристаллиты с четкими кристаллографическими формами (рис. 1 а).

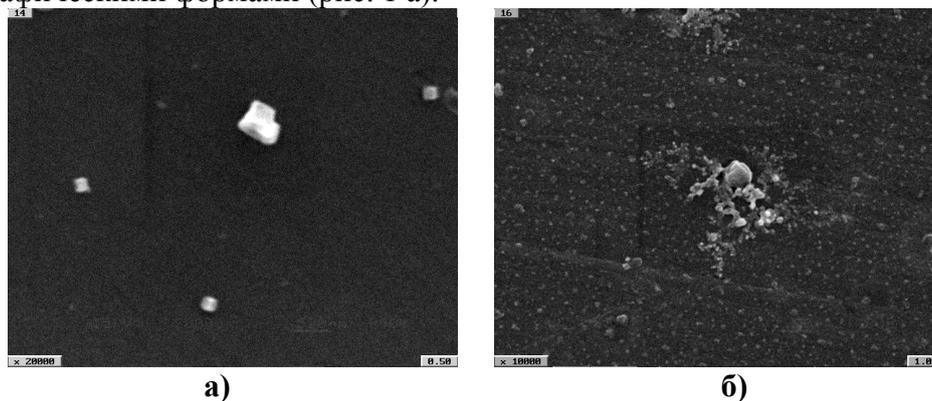


Рис. 1. Микроосадки меди на стеклоуглеродном электроде (СУЭ), полученные в двухимпульсном потенциостатическом режиме: а) электролит меднения; б) в присутствии адатомов таллия;  $E_1 = -0,755$  В;  $\tau_1 = 1$  с;  $E_2 = +0,01$  В;  $\tau_2 = 20$  мин. Увеличение: а)  $\times 20\,000$ ; б)  $\times 10\,000$ .

В присутствии ад-атомов второго металла в тех же условиях электролиза наблюдается явно выраженная полидисперсность осадка: наряду с единичными крупными кристаллитами, формируются, в основном, кристаллиты полусферической формы различных размеров, число которых значительно больше, чем без добавок второго металла (рис. 1 б). Область потенциалов начала электрокристаллизации меди из нитратных электролитов соответствует области «недонапряжения» (underpotentialdeposition) для указанных металлов, и наблюдается формирование их на стеклоуглероде в виде адатомов. Значительные вариации дисперсности свидетельствуют о смене механизма зародышеобразования меди в присутствии адатомов второго металла с мгновенного на прогрессирующий.

Последний вывод подтверждают результаты исследований транзиентов тока электроосаждения меди в присутствии второго металла в двухимпульсном потенциостатическом режиме. Базируясь на известных теоретических моделях трехмерной нуклеации с диффузионным контролем роста в импульсном потенциостатическом режиме, установили, что в отсутствие ад-атомов второго металла идет мгновенное заполнение доступных центров кристаллизации, число которых растет с ростом перенапряжения. В присутствии ад-атомов механизм зародышеобразования меняется с мгновенного на прогрессирующий. При этом число зародышей значительно возрастает в виду дополнительной активации поверхности адатомами второго металла.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Mg-Al-Zn СПЛАВА

*Ильиных Е.Г.<sup>1</sup>, Зиннатуллина Л.Р., Габов А.Л.<sup>1</sup>, Надольских Д.С., Медведева Н.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия  
zhenechka.2012@mail.ru

Разработка высокопрочных и мелкозернистых материалов на основе магния и алюминия является перспективной на сегодняшний день. Такие материалы хорошо применяются в авиационной и автомобильной промышленности, а также в качестве материалов для транспортировки и хранения водорода [1, 2].

Цель работы состояла в установлении влияния способов и условий деформации равноканального углового прессования (РКУП) на процесс катодного выделения водорода на Mg-Al-Zn сплаве. Объектами данного исследования служили образцы сплава AZ31 (96% Mg, 3% Al, 1% Zn, вес. %), полученные посредством РКУП по маршруту В<sub>c</sub> [1] при различных условиях деформации: 2р при температурах 200, 250 и 300° С, 9р при 250° С (р - количество проходов через матрицу РКУП), также исходный сплав AZ31 (0р)

Для оценки электрохимического поведения образцов сплава AZ31, была осуществлена регистрация катодных поляризационных кривых в 1 М растворе КОН при температуре 298±2 К. Результаты обработки (рис. 1) экспериментальных кривых позволяют сделать следующие выводы: увеличивает скорость катодного процесса и снижает перенапряжение реакции выделения водорода на Mg-Al-Zn сплаве. Улучшение электрохимических характеристик обусловлено формированием в результате интенсивной пластической деформации мелкозернистой структуры сплава.

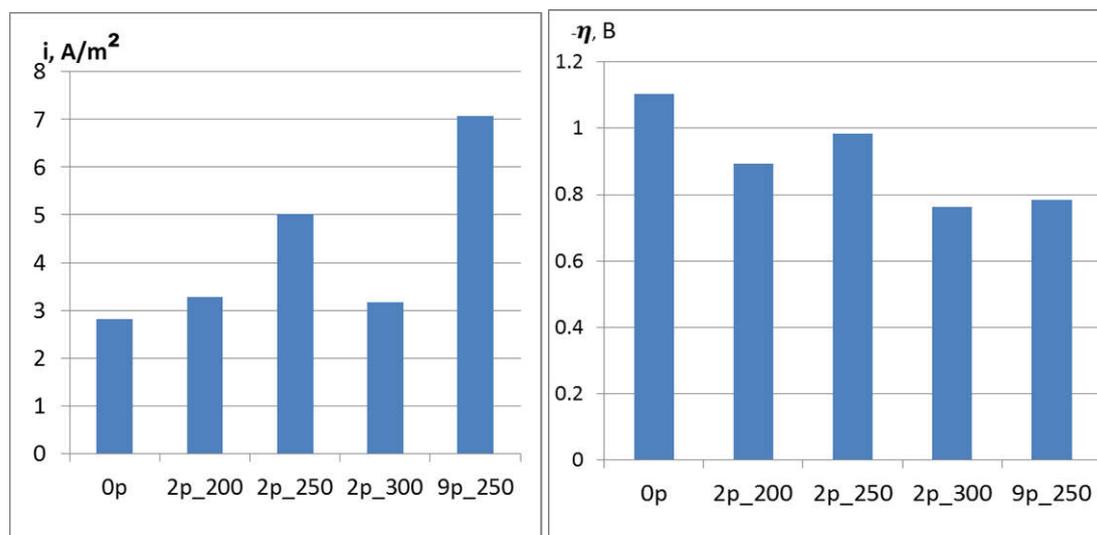


Рис. 1. Влияние условий деформации РКУП на скорость катодного процесса при  $E=-1.4 \text{ В}$  (а) и величину перенапряжения выделения водорода (б) на сплаве AZ31.

Список литературы:

1. Скрыбина Н.Е., Аптуков В.Н., Романов П.В., Фрушар Д. // Ж. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. 2014. №3. С. 113.
2. Тетерина А.А., Медведева Н.А., Скрыбина Н.Е., Габов А.Л. // Ж. Вестник Тамбовского университета. 2013. Т. 18. № 5. С. 2244.

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ КЕТИЛЬНЫХ АНИОН-РАДИКАЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Карпинец А.П.

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина  
kaf\_OND@mail.ru

Изучение строения и активности кетильных анион-радикалов ( $R^{\circ-}$ ) и интермедиатов на их основе помимо теоретического имеет и важное прикладное значение: потенциалы (E) их генерирования существенно ниже E восстановления большинства виниловых мономеров, что обеспечивает более высокую, чем при химическом иницировании, селективность процесса. При исследовании электрохимической полимеризации (ЭХП) стирола (St) и метилметакрилата (ММ), протекающей в системе: инициатор (R) – мономер – апротонный растворитель –  $MtClO_4$  (где  $Mt^+ : Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ , а также  $(C_4H_9)_4N^+$ ) раскрыты новые возможности [1]: регулирование диапазона E электросинтеза, механизма и кинетики его основных стадий посредством изменения природы R и варьирования физико-химических свойств среды.

Для установления топографии и механизма ЭХП St и ММ в условиях генерирования  $R^{\circ-}$  и структуры образующихся ВМС применяли: вольтамперометрию на стационарном катоде и ВДЭК, ЭПР-, ИК-, УФ-спектроскопию, квантово-химические расчеты. Обнаружено [2], что ЭХП ММ в среде ацетонитрила, пропиленкарбоната (ПК), диметилформамида (ДМФА), диэтилформамида, диметилацетамида, диметилсульфоксида включает: одноэлектронное восстановление R, образование ионной пары  $R^{\circ-}Mt^+$  и переход электрона от нее к эфиру. В присутствии не склонных к ассоциации катионов  $Cs^+$  и  $(C_4H_9)_4N^+$  иницирование осуществляется по реакции:  $R^{\circ-} + MM \rightarrow MM^{\circ-}(I) + R$  с полной регенерацией R и последующей димеризацией (I) (время жизни 0,021 с). Идентичные процессы наблюдаются на фоне  $MtClO_4$  в ГМФА. Дальнейший рост «живущих» полимерных цепей протекает по анионному механизму.

В случае стирола происходит димеризация  $R^{\circ-}Mt^+$ , которой благоприятствует заметная локализация спиновой плотности на атоме кислорода  $R^{\circ-}$ , и перенос двух электронов от димера инициатора к мономеру:  $Mt^+ - R - R - Mt^+ + St \rightarrow Mt^+ St^2 - Mt^+ + 2R$ . Скорость анионного роста «живущих» макромолекул возрастает в ряду:  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < (C_4H_9)_4N^+$ , а также с увеличением донорного числа растворителя и конкурирующей сольватации катионов фона. E генерирования  $R^{\circ-}$  снижаются по мере уменьшения радиуса  $Mt^+$  и с увеличением акцепторного числа системы [2]. Например, в среде ДМФА E восстановления 9-флуоренона при переходе от  $(C_4H_9)_4N^+$  к  $LiClO_4$  достигает 250 мВ, а при замене ГМФА ПК E составляет 300 мВ. Энергичная сольватация  $Mt^+$  в ГМФА обуславливает реализацию процесса:  $2R^{\circ-} + St \rightarrow St^{2-} + 2R$ ; при этом активность  $R^{\circ-}$  существенно превосходит таковую у ассоциатов  $Mt^+ St^2 - Mt^+$  и конверсия стирола даже на начальной стадии ЭХП ( $Q=30$  Кл) достигает 70,0%.

Каталитическая активность  $R^{\circ-}$ ,  $R^{\circ-}Mt^+$  и их димеров в ЭХП St и ММ при одинаковом составе среды возрастает в последовательности: 2-ацетилнафталин < 2-фуральдегид < 2-ацетилантрацен < n-хлорбензальдегид < бензофенон < 9-флуоренон < бромбензальдегид, обусловленной влиянием полярного, индукционного и стерического эффектов заместителей [1].

1. Карпинец А.П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. №4. С.496.
2. Карпинец А.П. // Электрохимия. 2004. Т. 40. №2. С.215.

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНА ЭЛЕКТРОЛИЗНЫМ СПОСОБОМ

*Колесников Е.С., Ярчук В.А., Ворошилов Ф.А.*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
Koles.e.13@mail.ru

В настоящее время существует лишь 2 технологии получения металлического титана в промышленных масштабах – это натриетермический Hunter и магниетермический Kroll процессы. Однако эти процессы многостадийны и обладают рядом серьезных недостатков. При технологических процессах переработки титановых концентратов (рутила и ильменита) требуются большие удельные затраты химических реагентов, и как следствие, их сброс в виде отходов в окружающую среду и открытые водоемы, низкий выход целевых товарных продуктов, и, в следствии этого, высокая себестоимость получения металла.

Снижение цены металла может быть только за счет внедрения более дешевого и быстрого альтернативного процесса. В исследовании, выполненном в 2004 году Министерством энергетики США [1] определены 16 перспективных различных методов, которые находятся в различных стадиях разработки. Самыми перспективными считаются электролитические методы получения металла из расплавов солей с применением в качестве исходного сырья диоксида титана. Поэтому мы исследуем процесс электролитического разложения диоксида титана в расплаве, который имеет следующий состав: 0,35М KF 0,47 М KCl 0,18 М K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>. Выбор этого электролита обусловлен несколькими причинами. Это невысокая температура плавления расплава в 643°C и неизменность состава в ходе проведения процесса, а также высокий потенциал восстановления щелочных металлов на катоде. Растворимость диоксида титана в фторидно-хлоридных расплавах гораздо выше, чем в хлоридных. В ходе опытов по определению величины растворимости диоксида титана было установлено, что в указанном расплаве при температуре 800°C. можно растворить до 6,5% TiO<sub>2</sub>, что вполне достаточно для организации процесса в непрерывном режиме [2].

Был поставлен эксперимент по проведению нескольких электролизов подряд в одном и том же электролите при неизменной температура процесса. После проведения очередного опыта в отработанный электролит добавляли свежую порцию диоксида титана и восполняли убыль солей. Величину добавки рассчитывали исходя из массы и состава образующейся катодной груши. Качественный и количественный состав катодных осадков анализировали с помощью рентгенофазового и адсорбционного анализов. По результатам экспериментов было установлено, что содержание металлического титана в осадке колеблется от 26,5 до 31,3%, остальное приходится на соли электролита. С помощью электронного микроскопа был определен размер выделяющихся на катоде частиц металла. Он составил от 0,5 до 10 мкм и практически не зависел от номера опыта. Цель наших дальнейших исследований – подбор электрических параметров для увеличения доли выделяемого металла в катодном осадке.

Литература:

1. ENK TECHNOLOGIES (2004): Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies –A Study Performed For US Department of Energy and Oak Ridge National Laboratory – Vancouver
2. Гайворонский А. В., Ворошилов Ф. А. // Матер. IV Международной научно-практической конференции “Теория и практика современных электрохимических производств”. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2016. С. 46.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИЗОМИТИНА В СЛЕЗНОЙ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

*Колесниченко И.И.<sup>1</sup>, Кантаржи Е.П.<sup>2</sup>, Доронин А.Н.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
Kolesnichenko-ii@mail.ru

<sup>2</sup>Российский национальный исследовательский медицинский университет имени  
Н.И. Пирогова, Москва, Россия.

Использование антиоксидантов, веществ, прерывающих радикально-цепные процессы окисления в объектах органического и неорганического происхождения, получило широкое распространение в последнее время в различных областях и особенно в медицине. Использование новых антиоксидантных добавок как искусственного, так и природного происхождения предполагает обязательное исследование их свойств. Известно много методов определения антиоксидантной активности веществ: хемилюминесцентные, кинетические, фотоколориметрические, спектрофотометрические, электрохимические. Каждый из методов обладает своими достоинствами и недостатками. Нами изучался антиоксидант – визомитин имеющий следующий состав: на 1 мл активное вещество пластохинонилдецилтрифенилфосфония бромид (ПДТФ) 0,155 мкг.

В Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН разработан метод мультисенсорной инверсионной вольтамперометрии, позволяющий определять органические вещества. [1, 2, 3]. В основу метода положен новый подход, заключающийся в использовании тест-системы в виде раствора, содержащего набор ионов металлов, которые образуют комплексные соединения с органическими веществами. Металлы тест-системы хорошо определяются методом инверсионной вольтамперометрии. В зависимости от прочности образующихся комплексов меняется характер инверсионных вольтамперных кривых. Информация о влиянии органических веществ на тест-систему получается на электроде, а роль сенсоров выполняют катионы металлов. В работе исследована возможность применения метода мультисенсорной инверсионной вольтамперометрии для экспресс-анализа концентрации визомитина в слезной жидкости после его инстилляции.

Визомитин по 1 капле вносили в конъюнктивальный мешок глаза, туда же помещали диск ( $D = 8$  мм) из предварительно обработанного пористого материала (фильтровальная бумага), через определенное время диск извлекали из конъюнктивального мешка и помещали на планарный электрод с нанесенной на него тест-системой (50 мкл). Измерения после инстиллязии визомитина проводили через 2 мин., 15 мин., 30 мин., 1 час, 2 часа, 3 часа. Влияние слезной жидкости с визомитином на вольтамперограмму через 1 час существенно ослабевает, следовательно, антиоксидантная активность визомитина в слезной жидкости за это время пропадает.

## Список литературы

1. Колесниченко И.И., Ключев А.Л., Ганшин В.М., Кантаржи Е.П., и др. // Физическая поверхность и защита материалов. 2014. Т. 50. № 4. С. 440.
2. Колесниченко И.И., Кантаржи Е.П., Балашова Л.М., Доронин А.А. // Сборник научных трудов 3-й Международной научной конференции «Моделирование нелинейных процессов и систем», Москва. 2015. С. 113.
3. Kolesnichenko I.I., Balachova L.M., Kantarzhi E.P. // American Journal of Analytical Chemistry, 2016. V. 7. P. 588.

## ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ «СЕРЕБРО-ЦИНК-ЩЕЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТ»

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

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

Известно, что химические источники тока на основе системы серебро-цинк-щёлочь имеют довольно широкое применение из-за их довольно высоких эксплуатационных параметров, в частности высокой отдачи тока. В то же время, они имеют и ряд существенных недостатков в частности низкое число циклов перезарядки, явление замыкания металлических электродов вследствие образования дендритов цинка, довольно высокую скорость саморазряда.

Ряд этих недостатков устраняются конструкционно (перегородки из полимеров между электродами, препятствующие росту дендритов, применение ингибиторов коррозии, понижающих скорость растворения цинка и серебра в щелочи, а также применением амальгмированных цинковых электродов). Тем не менее, из-за большого числа варьируемых параметров (концентрация щелочи, добавки различного рода в щелочной раствор, свойства полимерных перегородок и т.д.) достижение максимальных в смысле полезности свойств ХИТа на основе «серебро-цинк-щёлочь» (СЦЩ) остаётся, по нашему мнению, проблематичным.

В связи с этим была предпринята попытка построения математической модели ХИТа системы СЦЩ, учитывающей химические и электрохимические процессы, происходящие в данной системе. Учитывался ряд равновесий с участием цинка в щелочных растворах, причем учитывались адсорбционные процессы на границе раздела металл-электролит с привлечением вероятностного подхода. Система серебро-щёлочь моделировалась известным 2-х ступенчатым процессом окисления восстановления серебра. Некоторые параметры, в частности скорость выделения водорода на цинке в щелочных растворах, подставлялись в модель с использованием экспериментальных данных, полученных из измерения скорости коррозии цинка и серебра в щелочных растворах гравиметрическим методом без и с добавками окиси цинка. Поиск величин параметров осуществлялся с помощью генетического алгоритма в системе математических вычислений МАТЛАБ, который позволяет проводить поиск экстремумов целевой функции, не приводя ее параметры к безразмерному виду, что особенно существенно для электрохимических зависимостей.

Параметры коррозии цинка и серебра в щелочных растворах подставлялись в модель с использованием экспериментальных данных по коррозии этих металлов в щелочном растворе в присутствии НТФ.

Моделирование проводилось в двухмерной области, с учетом неоднородности строения границы раздела металл-электролит, обусловленной присутствием малорастворимых оксидов металлов, а также адсорбции ионов гидроксида и молекул воды на поверхности электродов.

Имитационная модель системы СЦЩ показала удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными, полученными для зависимоститока элемента от концентрации щелочи в системе.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МОЛИБДЕНА НА ФОНОВОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА АММОНИЯ

*Кудреева Л.К., Калыева А.Р., Фазизова С.*

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

Оксиды молибдена очень интересны разнообразием полезных свойств. Апробирована возможность их применения в качестве ион – селективных электродов, хемихромных индикаторов, катодов химических источников тока, датчиков оксидов углерода.

Цель работы – исследование электрохимическое осаждение молибдат-ионов в кислых растворах хлоридов аммония.

В качестве объекта работы использовались водные растворы электролитов, содержащие молибдат-ионы. В работе использованы следующие методы: гальваностатический электролиз, элементный электронно-зондный микроанализ. Электрохимические измерения проводились на вольтамперометре «797 VA Computrace». Прибор управляется с помощью компьютера и микропроцессора.

В качестве фонового раствора взят 0.5 М раствор хлорида аммония. После выбора фонового раствора постепенно добавлялся раствор молибдата аммония от 1 мл до 5 мл (рис. 1). На вольтамперограмме наблюдаются широкие обратимые вершины в диапазоне от -0.9 В до -0.8 В. Эти вершины соответствуют катодному восстановлению молибдат-ионов на поверхности электрода. При увеличении объема молибдат-ионов максимум вершины прямо пропорционально увеличился. Получаемые осадки оксида молибдена не зависимо от условий электролиза выделяются на гладкой поверхности основы из свинца в виде компактных, полублестящих, без внешних отклонений покрытий черного цвета, с синеватым оттенком. По данным рентгеновского анализа состав осадков отвечает преимущественно формуле  $MoO$ . Рассчитаны технологические параметры процесса восстановления молибдат-ионов, позволившие определить оптимальные условия для проведения электролиза: выход по току 56 %; плотность тока при  $pH= 5,2$  равна  $0,2 \text{ A/cm}^2$ .

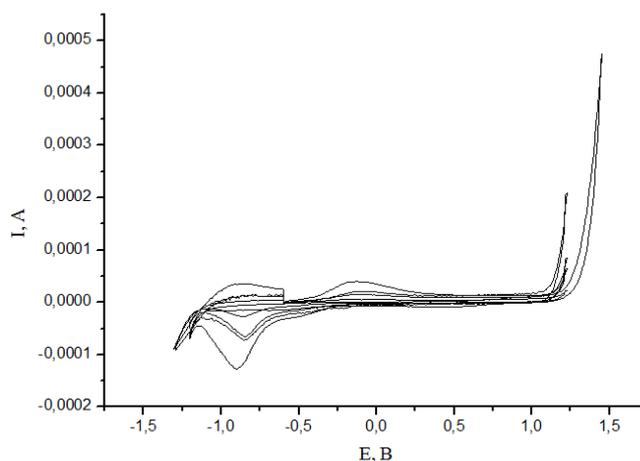


Рисунок 1. Вольтамперограмма молибдат-ионов.

## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ [C<sub>1-3</sub>MIm][Tf<sub>2</sub>N]

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

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

kno@isc-ras.ru

Ионные жидкости (ИЖ) на основе N,N'-диалкилимидазолия являются приоритетными объектами исследования при разработке электролитов для электрохимических устройств различного назначения. Многие соли N,N'-диалкилимидазолия имеют широкий температурный диапазон жидкого состояния, низкую вязкость, высокую ионную проводимость и электрохимическую, химическую и термическую устойчивость. Транспортные свойства (ионная проводимость  $\kappa$ , вязкость  $\eta$ ) являются ключевыми физико-химическими величинами, определяющими перспективы использования ИЖ в электрохимии.

В работе использованы ионные жидкости – соли 1-этил-, 1-пропил- и 1-бутил-3-метилимидазолия с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом: [EMIm][Tf<sub>2</sub>N] (Abcr, purity 99%), [PMIm][Tf<sub>2</sub>N] (Aldrich, purity  $\geq 98\%$ ), [BMIm][Tf<sub>2</sub>N] (Merck, для синтеза). Изучено температурное поведение электропроводности, вязкости и плотности ИЖ, находящихся в равновесии с атмосферной влагой в диапазоне температур от -40 до 80°C.

Для исследуемых ионных жидкостей определены температурные зависимости удельной и эквивалентной электропроводности, вязкости, плотности и температуры стеклования. Взаимосвязь вязкости и электропроводности описывается дробным правилом Вальдена с показателями степени 0.97, 0.92 и 0.92 соответственно для солей с этил-, пропил- и бутил-радикалами. Температурное поведение электропроводности и вязкости аппроксимировано уравнением VFT, рассчитаны идеальные температуры стеклования. Показано незначительное отличие в свойствах [PMIm][Tf<sub>2</sub>N] и [BMIm][Tf<sub>2</sub>N], в то время как [EMIm][Tf<sub>2</sub>N] занимает обособленное положение. Сопоставление полученных результатов с литературными данными позволяет сделать предположение, что соотношение сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей в ионных расплавах солей [PMIm]<sup>+</sup> и [BMIm]<sup>+</sup> имеет близкие значения, но оно существенно отличается от этого соотношения в расплавах солей [EMIm]<sup>+</sup>.

## ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕВОДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ КОНДЕНСАТОРОВ С ДВОЙНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СЛОЕМ

*Кузьмина А.С., Суханова Л.А., Волков С.В., Волкова Л.П., Никулин Д.С.,  
Мехряков А.Я.*

ОАО «Элеконд», Сарапул, Россия, [annetviolet@rambler.ru](mailto:annetviolet@rambler.ru)

Конденсаторы с двойным электрическим слоем – перезаряжаемые электрохимические устройства, обладающие высокой циклируемостью, способностью отдавать высокие мощности и работать в широком интервале температур. В литературе описаны низкотемпературные электролиты, обеспечивающие стабильную работу конденсаторов в диапазоне от плюс 65 до минус 40 °С. Новые разработки современной электронной техники требуют расширения температурного диапазона эксплуатации в области низких температур. Настоящая работа посвящена исследованию электропроводности неводных систем для конденсаторов с двойным электрическим слоем в интервале рабочих температур от плюс 65 до минус 50 °С.

Изучена электропроводность систем, содержащих следующие растворители: ацетонитрил, пропионитрил, метилацетат, этилацетат, диметилформамид, метилформиат, диоксолан. В качестве ионогенов использовались соли четвертичных аммониевых оснований, включающие в себя симметричные, асимметричные и спироциклические катионы, а также ионные жидкости. Наибольшие значения электропроводности получены при использовании ацетонитрила в качестве растворителя. Но так как его температура застывания не позволяет применять его в диапазоне температур до минус 50 °С, необходимо использование соразтворителей. Максимальные значения электропроводности растворов получены в неводной системе, где в качестве соразтворителя использовался ближайший гомолог ацетонитрила пропионитрил. Исследования показали, что максимум электропроводности электролита при нормальных условиях и пониженных температурах достигается при различных концентрациях ионогена, поэтому выбор концентрации ионогена зависит от технических требований, предъявляемых к конденсаторам.

## ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ АНОДНОМ НАГРЕВЕ В МОДИФИЦИРОВАННОЙ РАБОЧЕЙ КАМЕРЕ

*Кузьмина Л.И., Смирнов А.А., Шадрин С.Ю.*

Костромской государственной университет, Кострома, Россия  
syushadrin@yandex.ru

Одной из особенностей анодного электролитно-плазменного нагрева является малая продолжительность обработки деталей от десятков секунд до нескольких минут, но при обработке большой партии деталей общее время работы электролита может составлять несколько часов, что непосредственно отразится на его составе и стабильности технологических параметров обработки. Одним из решений проблемы однородности обработки является модификация рабочей камеры, позволяющая возвращать газы, испарившиеся с поверхности электролита и из парогазовой оболочки, обратно в электролит. Целью данной работы является изучение динамики состава электролита при работе в модернизированной рабочей камере.

Эксперимент проводился в рабочей камере с принудительной циркуляцией электролита и охлаждением во внешнем теплообменнике. Расход электролита измерялся поплавковым ратометром РМ-04-0,4ЖУЗ и составлял 2,4 л/мин. В качестве электролита использовался водный раствор, содержащий 5 мас.% аммиака и мас.10% хлорида аммония. Модернизация рабочей камеры заключалась в размещении системы улавливания отходящих газов с их последующим возвращением в электролит и регенерацией последнего. Анодом служил цилиндрический образец из стали 45 диаметром 12 мм и длиной 15 мм. Анодная электролитно-плазменная обработка проводилась в течение 300 минут при постоянной температуре 750 °С. Время обработки одного образца составляло 5 минут.

Для изучения динамики изменения состава электролита через каждый час работы проводились заборы проб электролита, а также отбор проб газа (насыщающей атмосферы) путем барботирования через бидистиллированную воду. После химико-термической обработки образцы подвергались закалке от температуры насыщения. Полученные пробы электролита анализировались с помощью иономера «АНИОН-404» на содержание ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , также определялась электропроводность электролита с помощью кондуктометра «ЭКОТЕСТ-2000».

В результате проведенных экспериментов было установлено, что модернизация рабочей камеры позволяет существенно снизить падение напряжения нагрева и тока в системе с течением времени обработки. Следствием снижения силы тока является уменьшение концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в электролите. Использование модернизированной рабочей камеры практически не изменяет поведения концентрации хлорид-ионов в электролите с течением времени, в обоих вариантах исполнения рабочей камеры происходит двукратное снижение концентрации. С другой стороны при работе в модернизированной рабочей камере изменение концентрации хлорид-ионов в парогазовой оболочке уменьшается с семикратного падения в открытой рабочей камере до трехкратного в модернизированной. Концентрация ионов аммония в электролите снижается в 2,5 раза при работе в открытой рабочей камере и 1,6 раза при использовании модернизированной рабочей камеры. Еще большая разница обнаружена для концентрации ионов аммония в парогазовой оболочке – аналогичные показатели составляют 8 и 2,25 раза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (контракт № 15-13-10018) Костромского государственного университета.*

# УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Куншина Г.Б., Ефремов В.В.*

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия, [kunshina@chemy.kolasc.net.ru](mailto:kunshina@chemy.kolasc.net.ru)

Перезаряжаемую литий-воздушную ячейку водного типа с использованием в качестве сепаратора керамической трубки из  $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  разработали авторы [1]. Условием такого применения является получение устойчивой в водных электролитах керамики в виде плотных ультратонких пластин с высокой  $\text{Li}^+$ -проводимостью. Стабильность литийпроводящей керамики  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$  в воде изучали авторы [2]. В настоящей работе мы изучали химическую устойчивость титаната лития-лантана  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.11$ ) в водных растворах солей лития и щелочи. Представляло интерес сопоставить устойчивость по отношению к воде и водным растворам литийпроводящей керамики со структурой перовскита и NASICON.

Синтез LLT золь-гель методом из цитратного прекурсора обеспечивал получение однофазного продукта в виде порошков при температуре  $1000^\circ\text{C}$  [3]. Для формирования таблеток плотностью 95-96% их спекали при  $1200^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 4 ч и последующей закалкой на воздухе, которая способствует стабилизации высокотемпературной кубической фазы перовскита. Для определения устойчивости керамики LLT в водных растворах таблетки погружали в  $\text{H}_2\text{O}$ , насыщенные растворы  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiNO}_3$  и  $\text{LiOH}$  при  $20^\circ\text{C}$ . После выдержки в указанных растворах в течение 1-3 недель таблетки промывали дистиллированной водой и сушили при  $200^\circ\text{C}$  перед измерениями электропроводности (изменения массы и плотности таблеток не происходило). Примесных фаз в образцах (по данным РФА) также не было обнаружено. Годографы импеданса в ячейке с блокирующими графитовыми электродами исходного LLT и после выдержки в растворах были практически идентичны друг другу (рис. 1). Эти результаты свидетельствуют о сохранении значения ионной проводимости неизменным и подтверждают повышенную устойчивость в водных растворах керамики LLT со структурой перовскита по сравнению с керамикой со структурой NASICON.

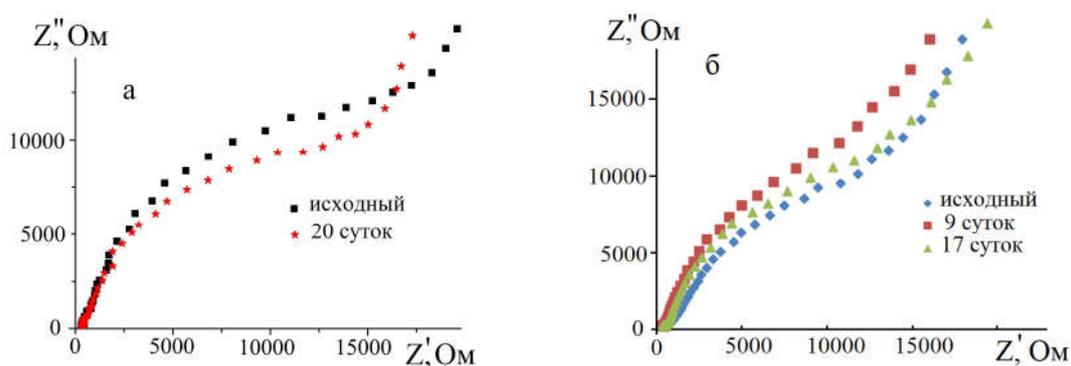


Рис. 1. Годограф импеданса LLT после выдержки в  $\text{H}_2\text{O}$  (а) или  $\text{LiOH}$  (б).

Таким образом, LLT можно рекомендовать в качестве сепаратора  $\text{Li}$ -воздушных аккумуляторов в водных растворах.

1. Inaguma Y., Nakashima M. // J. Power Sources. 2013. V. 228. P. 250.
2. Wolfenstine J., Allen J.L. // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 7247.
3. Куншина Г.Б., Ефремов В.В., Локшин Э.П. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 6. С. 630.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $\text{LiCoO}_2$ С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ И ЕГО ПРЕКУРСОРОМ

*Куншина Г.Б., Иваненко В.И., Макарова Т.И.*

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, Россия  
kunshina@chemy.kolasc.net.ru

В последнее время литийпроводящий твердый электролит  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) рассматривают как перспективный модификатор поверхности частиц катодных материалов, используемых в литиевых ячейках [1].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании взаимодействия  $\text{LiCoO}_2$  с твердым электролитом LATP и его прекурсором и возможности приготовления композитного электродного материала  $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$ .

Фазовый состав твердого электролита  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  определяли с использованием дифрактометра ДРОН-2 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Химический состав LATP и композитов анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на квадрупольном масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e. Соответствие химическому составу LATP было подтверждено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Содержание (в мас. %):  $\text{Li}_2\text{O}$  - 5.04,  $\text{TiO}_2$  - 35.15,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 3.99,  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 55.32. Проводимость по иону  $\text{Li}^+$  изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса в диапазоне частот  $10^3$ - $2 \cdot 10^6$  Гц (импедансметр Elins Z-2000).

Композиты на основе литий-кобальтовой шпинели  $\text{LiCoO}_2$  готовили следующим образом. Пероксидные растворы с концентрацией 140-150 г/л в пересчете на твердый электролит LATP были получены по описанной методике [2]. К порошку  $\text{LiCoO}_2$  приливали насыщенный раствор прекурсора LATP в соотношении Т:Ж=1:1. Образовавшуюся суспензию высушивали и прокаливали в муфельной печи на воздухе при  $700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. После прокаливании при  $700^\circ\text{C}$  на рентгенограмме присутствовали пики  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF № 78-1969) и  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (PDF № 84-0046), дифракционных пиков, относящихся к исходным  $\text{LiCoO}_2$  и LATP не отмечалось. Следовательно, способ модифицирования  $\text{LiCoO}_2$  путем пропитки раствором прекурсора LATP с последующей высокотемпературной пропалкой приводит к разложению исходных материалов и образованию непроводящих фаз.

В связи с этим представляло интерес изучить устойчивость  $\text{LiCoO}_2$  в контакте с кристаллическим LATP. Была приготовлена смесь  $\text{LiCoO}_2$  и электролита LATP (в соотношении 1:1 по массе). После нагревания при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч механической смеси электролита LATP и  $\text{LiCoO}_2$  в виде прессованной таблетки дифрактограмма представляла собой суперпозицию двух исходных фаз:  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ . При этом в незначительном количестве происходило образование  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . По данным РФА после нагревания при  $700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч механической смеси электролита LATP и  $\text{LiCoO}_2$  содержание  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в результате высокотемпературного разложения значительно увеличивалось и составляло основу смеси, образовались фазы  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  и  $\text{TiO}_2$  (PDF № 89-4202), существенно снизилось содержание LATP и  $\text{LiCoO}_2$ . Авторы [3] также отмечали появление на дифрактограмме смеси  $\text{LiCoO}_2$  и LATP после термообработки при  $800^\circ\text{C}$  новых пиков, которые приписывали  $\text{LiCoPO}_4$  и неизвестной фазе.

Таким образом, установлено, что при формировании композитов  $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$  не рекомендуется применять термическую обработку на воздухе при повышенной температуре.

1. Morimoto H., Awano H., Terashima J. et al. // J. Power Sources. 2013. V. 240. P. 636.
2. Куншина Г.Б., Громов О.Г., Локшин Э.П. и др. // Неорг. матер. 2013. Т. 49. № 1. С. 59.
3. Nagata K., Nanno T. // J. Power Sources. 2007. V. 174. P. 832.

# ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПОСЛЕ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ В БОРСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

*Кусманова И.А., Тамбовский И.В., Смирнов А.А., Кусманов С.А., Белкин П.Н.*

Костромской государственной университет, Кострома, Россия

maly.s@rambler.ru

В работе представлены результаты коррозионных испытаний образцов из стали 20 и 45, подверженных электролитно-плазменной обработке в течение 5 мин при различных температурах в растворе борной кислоты (5 %), глицерина (8 %) и хлорида аммония (10 %), а также борной кислоты (5 %) и хлорида аммония (10 %) соответственно. Сопротивление к коррозии определялось гравиметрическим методом: стальные образцы выдерживали в 3,5 %-ном растворе хлорида натрия в течение 14 суток с проведением измерений потерь массы через каждые 24 часа после удаления продуктов коррозии.

Результаты показали снижение скорости коррозии для всех обработанных образцов, что свидетельствует о повышении сопротивления коррозии с помощью электролитно-плазменной обработки, связанное с образованием на поверхности защитного оксидного слоя, препятствующего распространению сплошной коррозии (табл. 1). Согласно ранее полученным данным, оксидный слой на поверхности стали 20 состоит из оксида  $Fe_3O_4$ , а также оксоборосодержащих соединений железа  $Fe_2Fe(BO_3)O_2$  и  $Fe(BO_2)$  [1]. На поверхности стали 45 после борирования выявляются оксиды  $Fe_3O_4$ ,  $FeO$  и  $\alpha-Fe_2O_3$  [2]. Во всех случаях толщина оксидного слоя увеличивается с ростом температуры обработки.

Таблица 1

Скорость коррозии стальных образцов до и после ЭПО при различных температурах.

Среда охлаждения	Температура обработки, °С	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)	
		Сталь 20	Сталь 45
Электролит	800	0,092	0,047
	850	0,097	0,082
	900	0,096	0,077
Воздух	800	0,043	0,039
	850	0,010	0,001
	900	0,006	–
До обработки		0,109	0,134

Различия в скорости коррозии обусловлены разной структурой и сплошностью оксидных покрытий. Во всех случаях дополнительное окисление в атмосфере воздуха способствует повышению коррозионной стойкости, которое, по-видимому, приводит к утолщению оксидного слоя. Скорость коррозии снижается с ростом температуры обработки при охлаждении образцов на воздухе, которая интенсифицирует окисление поверхности и рост толщины оксидного слоя. В случае закалки зависимости скорости коррозии от температуры обработки не наблюдается, что может быть связано с частичным разрушением оксидного покрытия.

1. Kusmanov S.A. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2017. V. 53. No. 3. P. 488.
2. Kusmanov S.A. et al. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 291. P. 334.

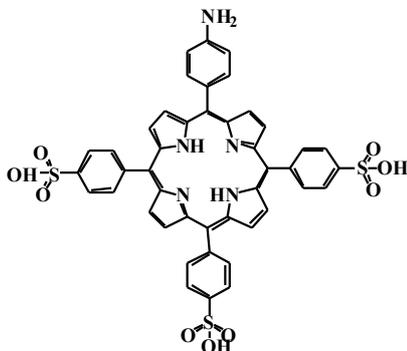
*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) Костромского государственного университета.*

## АДСОРБЦИЯ 5-(4-АМИНОФЕНИЛ)-10,15,20-(4'-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА НА ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

*Ларионов А.В.<sup>1</sup>, Андреева Н.П.<sup>2</sup>, Графов О.Ю.<sup>2</sup>, Казанский Л.П.<sup>2</sup>, Голубчиков О.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

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



Адсорбция 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфина на поверхности Ag-электрода изучалась методом отражательной эллисометрии (МОЭ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Измерения адсорбции проводили на ручном эллисометре фирмы Rudolph Research в ячейке, служащей для одновременного проведения электрохимических и эллисометрических исследований. Источник излучения – гелий-неоновый лазер с длиной волны  $\lambda = 640$  нм, угол падения света на образец  $68,5^\circ$ . Измерения адсорбции порфирина проводили в чистом боратном буфере pH 7,4 при  $E = 0,2$  В (н.в.э.). Были получены изотермы адсорбции 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфина на поверхности серебра.

Дополнительная информация по адсорбции была получена методом РФЭС. Исследования проводились в водном растворе порфирина с концентрацией 120 мкмоль/л. Рентгено-фотоэлектронные (РФЭ) спектры поверхностных слоёв регистрировались на спектрометре OMICRON ESCA+. Давление в камере анализатора поддерживалось не выше  $8 \cdot 10^{-10}$  мБар, источником излучения служил Al-анод (энергия излучения 1486.6 эВ, и мощность 252 Вт).

Для исследования количественного и качественного состава плёнок, формирующихся на поверхности металлических образцов в присутствии порфирина, были проанализированы спектры C1s, N1s, O1s, S2p, Ag3d, AgMNN. Из полученных площадей интегральных интенсивностей под пиками с помощью программы XPS MultiQuant рассчитывалась толщина слоя адсорбированного порфирина.

В ходе исследований показано, что 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфин адсорбируется на поверхности серебра. Это доказано измерением его адсорбции эллисометрическим методом *in situ* в чистом боратном буфере pH 7,4. Адсорбция адекватно описывается изотермой Тёмкина. Величина свободной энергии его адсорбции ( $-G_a^0$ ) = 47,2 кДж/моль позволяет предположить формирование хемосорбционного слоя. В пользу этого свидетельствует и результат измерения кинетической изотермы порфирина при  $C = 7,4$  мкмоль/л, адекватно описываемая уравнением медленной хемосорбции Рогинского-Зельдовича.

Согласно данным РФЭС на адсорбцию 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфина на поверхности серебра указывает наличие пиков на спектре S2p и сложного спектра азота N1s. Мы предполагаем, что порфирин адсорбируется без образования комплекса за счет хемосорбции под небольшим углом к поверхности. Согласно расчетным данным толщина такого слоя не превышет 1 нм.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.7305.2017/8.9*



# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ (ПОЛИАНИЛИН, ПОЛИПИРРОЛ) С УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ И НАНОТРУБКАМИ

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

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

В работе для получения композиционных материалов проводили анодное окисление анилина и пиррола на графитовом электроде в присутствии суспензии углеродных частиц и нанотрубок, стабилизированных добавкой додецилсульфата натрия. Активированные углеродные частицы получали шаровым измельчением графита в среде гептана или водного раствора персульфата аммония. Изучена морфология (сканирующая электронная микроскопия), химическая структура (ИК-Фурье, рамановская, рентгеновская фотоэлектронная, NEXAFS-спектроскопия) и электрохимические свойства полученных композитов.

Электрохимическое осаждение полианилина и полипиррола из суспензий сопровождается интенсивным захватом частиц суспензий и приводит к формированию композиционных покрытий. Установлено, что углеродные частицы ускоряют рост пленок, особенно сильно при осаждении полипиррола. Полученные композиты характеризуются развитой поверхностью (см. рис.), высокой степенью протонирования полимеров и электрохимической активностью, что делает их перспективными материалами для электрохимических конденсаторов. Максимальной электрохимической активностью характеризуются покрытия с частицами графита, активированными в водном растворе персульфата аммония.

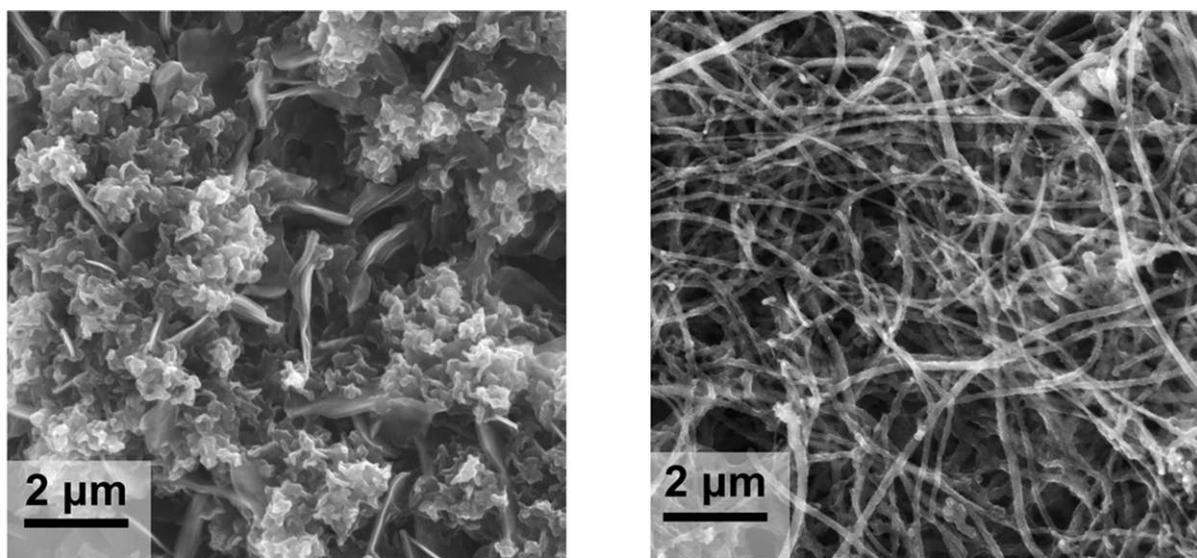


Рисунок. Электронно-микроскопические изображения композитов на основе полианилина с частицами активированного графита (слева) и углеродными нанотрубками (справа).

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 16-33-00190 и НИР рег. № АААА-А17-117022250038-7 государственного задания ФАНО России.*

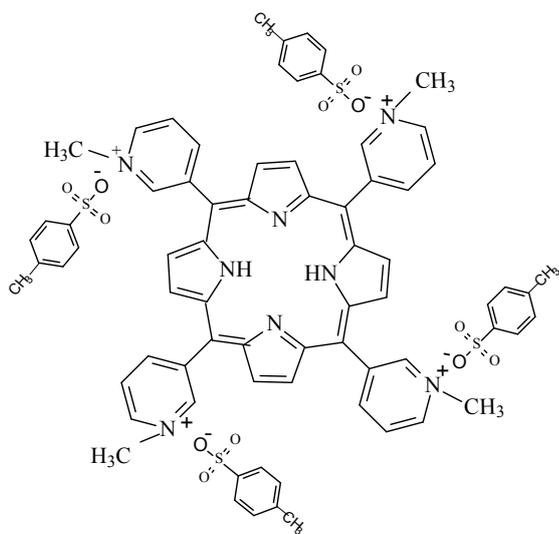
## СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОРФИРИНОВ

Макимова А.А., Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С.

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ макрогетероциклических соединений, Иваново, Россия  
sky\_berezina@rambler.ru

В настоящее время изучение физико-химических и каталитических свойств макрогетероциклических соединений порфиринового ряда растворимых в воде представляет большой научный и практический интерес. Это обусловлено возможностью применения водорастворимых соединений в качестве лекарств, катализаторов и ингибиторов для окислительно-восстановительных реакций, сенсibilizаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний, в процессах инактивации бактерий и микробов, аналитических реагентов.

Методом циклической вольтамперометрии изучены 5,10,15,20 – тетраakis(1'-метил-пирид-4-ил)порфин тетратозилат (I), 5,10,15,20 – тетраakis(1'-метил-пирид-3-ил)порфин тетратозилат (II), тетра(1'-метил-пиридил-4)порфин тетраиодид (III), тетра(1'-метил-пиридил-3)порфин тетраиодид (IV). Представляло интерес проследить влияние положения гетероатома в пиридинных фрагментах и влияние природы противоиона в молекуле порфирина на характер циклических *I,E* – кривых, значения редокс-потенциалов и электрокаталитическую активность соединений в реакции восстановления молекулярного кислорода.



В атмосфере аргона порфирин-лиганды подвергаются двум электрохимическим превращениям: первый связан с электровосстановлением  $\pi$ -сопряженной системы и образовании анион-радикала, второй соответствует локализации второго электрона в  $\pi$ -электронной системе макроцикла. Влияние изомерии функциональных заместителей проявляется в смещении редокс-потенциалов электрохимических процессов и обсуждается в докладе.

Наряду с изучением электрохимического поведения пиридил-замещенных порфиринов, выполнен эксперимент по исследованию процесса электровосстановления кислорода на электродах, модифицированных порфиринами.

Сравнительный анализ значений  $E_{1/2}(O_2)$  показал, что активность изученных соединений не зависит от изомерии *мезо*-заместителя порфирина. Так, для I и II  $E_{1/2}(O_2) = -0.29$  В и  $E_{1/2}(O_2) = -0.30$  В, соответственно, а влияние природы противоиона ( $Ts^-$ ,  $\Gamma^-$ ) проявляется в росте электрокаталитического эффекта. При этом все водорастворимые порфирин-лиганды проявляют электрокаталитическое действие в реакции электровосстановления молекулярного кислорода, по сравнению с системой без катализатора ( $E_{1/2}(O_2) = -0.35$  В).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-249.2017.3.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА С $Al_2O_3$ ПОКРЫТИЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

*Малова А.А.<sup>1,2</sup>, Кудрякова Н.О.<sup>1</sup>, Гришина Е.П.<sup>1,2</sup>, Раменская Л.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
annaandr.malova@yandex.ru

Применение золь-гель метода для получения наноструктурированных покрытий различного назначения (фоточувствительных, коррозионно- и износостойких и др.) широко используется уже в течение нескольких десятилетий. Обычно такие пленки имеют толщину, не превышающую 10 мкм. Сущность метода заключается в (1) получении устойчивого коллоидного раствора, состоящего из наночастиц гидратированных оксидов металлов или неметаллов, образующихся в результате гидролиза некоторых органических соединений, содержащих желаемый элемент, (2) нанесения пленки коллоида на обрабатываемую поверхность методом погружения, (3) закрепления пленки на поверхности.

Получение наночастиц  $Al(OH)_3$  проводили путем гидролиза изопропоксида алюминия  $C_9H_{21}AlO_3$  (Acros organics, 98%) в большом избытке дистиллированной воды с последующей пептизацией минеральной или органической кислотой (х.ч.) при температуре  $>80^\circ C$ , в результате чего получали стабильный коллоидный раствор, применяемый для нанесения покрытия. Коллоидная система имела значение  $pH \approx 3$  (pH-009). Максимальный размер частиц  $Al(OH)_3$  в полученных гелях не зависел от природы применяемого пептизатора и составлял 135-140 нм (Zetasizer Nano Z).



Покрытие наносили погружным методом при комнатной температуре на предварительно обезжиренные плоские образцы, изготовленные из алюминия марки А99 и технического железа. Время выдержки образцов в коллоидном растворе составляло 1 мин, образцы извлекали из раствора со скоростью 4 см/мин. Пленка геля ложится на образцы тонким равномерным слоем. Образцы сушили в сушильном шкафу при температуре  $80^\circ C$  до постоянного веса, масса нанесенного покрытия в среднем составила  $0.03$

$mg/cm^2$ . Затем проводили термофиксацию покрытия на металлической подложке при температуре  $400^\circ C$  в атмосфере воздуха, в результате чего  $Al(OH)_3$  преобразуется в  $\gamma-Al_2O_3$  [1]. В водных растворах электролитов были измерены некоторые электрохимические свойства полученных образцов с  $Al_2O_3$ -покрытием методами потенциометрии и вольтамперометрии (импульсный потенциостат ПИ 50-Pro-3 под управлением программного обеспечения PS\_Pack\_2), импедансометрии (анализатор импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A).

### Литература:

1. Коршунов А.В., Ильин А.П. // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312. №3. С. 11-15.

## ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

*Машина А.Н., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.*

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

Относительный температурный коэффициент  $\beta_k$  и энергия активации электропроводности (ЭП)  $E_k$  определяют влияние температуры на ЭП растворов электролитов. Эти величины связаны между собой соотношением  $E_k = RT^2 \beta_k$ . В работе [1] отмечается, что энергия активации ЭП «всегда уменьшается с ростом температуры» [1], однако характер температурной зависимости  $E_k$  и ее зависимость от природы электролита и его концентрации до сих пор не установлены. В настоящей работе исследовано влияние природы электролита, концентрации и температуры на  $E_k$  растворов сильных электролитов. ЭП растворов измерялось с помощью цифрового автоматического моста переменного тока Е 7-20 в интервале частот 0,5 – 10 кГц с погрешностью, которая не превышала 0,5 %. Энергия активации ЭП при температуре  $T_2$  рассчитывалась на основе измеренной через каждые пять градусов удельной ЭП растворов электролитов согласно выражению  $E_k = RT_2^2 (\kappa_3 - \kappa_1) / [\kappa_2(T_3 - T_1)]$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  и  $\kappa_3$  – значения удельной ЭП при температурах  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ .

Удельная ЭП практически линейно увеличивается (рис. а), а энергия ее активации – уменьшается (рис. б) с ростом температуры, причем наблюдается следующая последовательность изменения  $E_k$ :  $E_k(\text{KI}) > E_k(\text{KOH}) > E_k(\text{H}_2\text{SO}_4)$ .

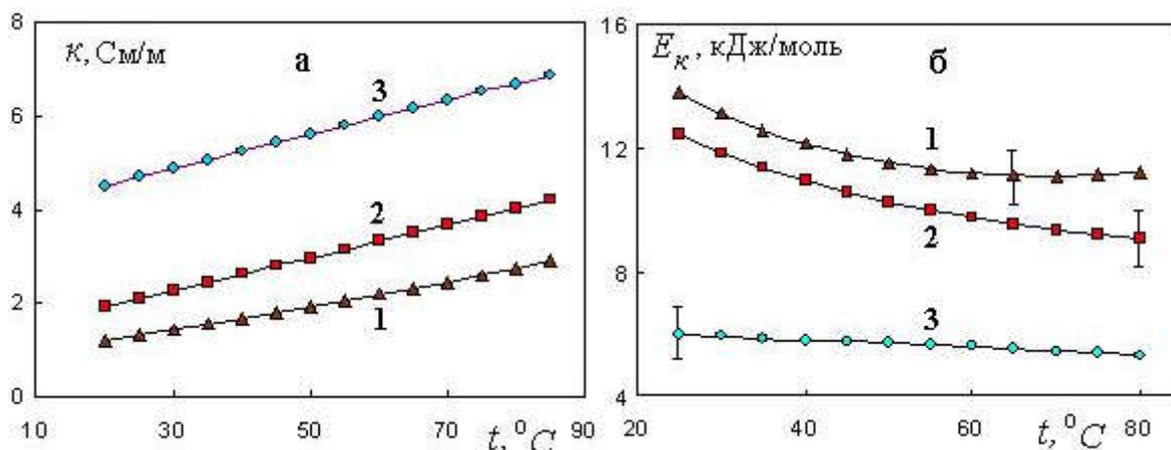


Рис. 1. Зависимость удельной ЭП (а) и энергии ее активации (б) 0,1 М растворов KI (1), KOH (2) и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3) от температуры.

Снижение  $E_k$  растворов при повышении их температуры вызвано, по-видимому, разрушением при нагревании собственной структуры раствора (разрывом водородных связей), что облегчает миграцию ионов под действием внешнего электрического поля. Аномально низкое значение  $E_k$  в 0,1 М растворе серной кислоты (кривая 3, рис. б), отмеченное также и в работе [1], связано с высокой подвижностью протона в водных растворах сильных неорганических кислот [2]. Наиболее существенное влияние температуры на  $E_k$  наблюдается в концентрированных растворах. Увеличение концентрации приводит к возрастанию энергии активации ЭП в растворах KOH и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при этом в области концентрации ~10 М наблюдается максимум энергии активации ЭП в растворах гидроксида калия.

1. Иванов А.А. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1989. Т. 32 (10). С. 3-16.
2. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. - М.: Химия. 1966. -575 с.

# ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДОБАВКИ $Zr_7Ni_{10}$ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СПЛАВА $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}$ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Миронова А.А.<sup>1</sup>, Ерженков М.В.<sup>1</sup>, Пьянков Д.В.<sup>1</sup>, Медведева Н.А.<sup>1</sup>,  
Скрябина Н.Е.<sup>1</sup>, Фрушар Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup>Институт Нееля (CNRS), Гренобль, Франция  
milissochka@mail.ru

Интерметаллические соединения системы Ti-V-Cr рассматриваются в качестве перспективных материалов для металлгидридного хранения водорода. Данная система обладает высокой скоростью сорбции/десорбции водорода при умеренных температурах и давлении. Для улучшения электрохимических свойств данной композиции зачастую вводятся специальные добавки. По этой причине целью настоящей работы является изучение влияния добавки  $Zr_7Ni_{10}$  (4 масс. %) и температуры на электрохимическую активность сплава  $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}$  в реакции выделения водорода.

В работе использовались образцы сплавов, изготовленные методом дуговой плавки. Измерения проводили в стандартной термостатируемой электрохимической ячейке с использованием потенциостата Р-301 в 1 М растворе КОН в диапазоне температур от 298 до 338 К с шагом 5 К. Сравнение электрохимической активности сплавов по отношению к электролитическому водороду осуществляли на основе катодных кривых  $E=f(lgi)$ , полученных в области исследуемых температур.

На основании полученных экспериментальных данных (рис.1) видно, что наличие добавки приводит к снижению перенапряжения РВВ и положительно влияет на катодный процесс. Величина углового коэффициента для сплава  $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}$  в целом выше, чем у сплава с добавкой. Низкие значения  $b_k$  наблюдаются для металлов, обладающих наименьшим перенапряжением реакции выделения водорода – платины, палладия [1]. Это говорит о том, что сплав с добавкой обладает более высокой каталитической активностью. Из представленных значений угловых коэффициентов можно сделать вывод, что для сплава  $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}$  и  $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}+Zr_7Ni_{10}$  лимитирующей стадией РВВ вероятно является стадия замедленного разряда.

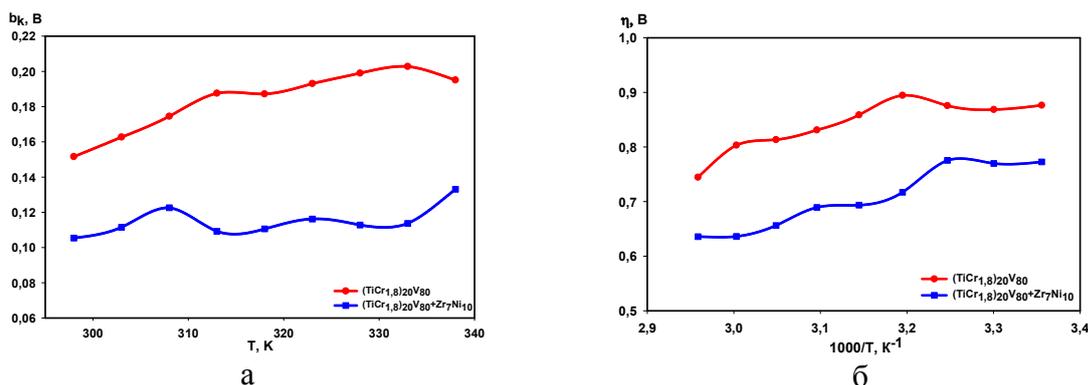


Рис. 1. Зависимость линейного наклона катодных поляризационных кривых (а) и перенапряжения РВВ (б) от температуры в 1М КОН

На основании проведенных исследований установлено, что введение добавки повышает электрохимическую активность исследуемых сплавов в реакции выделения водорода.

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984

Авторы работы благодарны лаборатории CRETA (Гренобль, CNRS, Франция) за изготовление образцов сплавов.

# ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ $(\text{TiCr}_{1,8})_{80}\text{V}_{20}$ И $(\text{TiCr}_{1,8})_{80}\text{V}_{20}+\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$

Миронова А.А.<sup>1</sup>, Рангулова А.Р.<sup>1</sup>, Медведева Н.А.<sup>1</sup>, Каменщиков О.Ю.<sup>1</sup>,  
Скрябина Н.Е.<sup>1</sup>, Фрушар Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup>Институт Нееля (CNRS), Гренобль, Франция

milissochka@mail.ru

Система Ti-V-Cr рассматривается как перспективный материал для металлгидридного хранения водорода. При электролитическом насыщении водородом возможно изменение структуры сплава, что может повлиять на электрохимические и другие свойства. В связи с чем, целью настоящей работы являлось изучение влияния электролитического водорода на структуру и распределение компонентов на поверхности сплавов  $(\text{TiCr}_{1,8})_{80}\text{V}_{20}$  и  $(\text{TiCr}_{1,8})_{80}\text{V}_{20}+\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  (4 масс. % добавки).

В работе использовали образцы сплавов, изготовленные методом дуговой плавки. Электрохимическое насыщение образцов осуществляли в гальваностатическом режиме из щелочного электролита ( $C_{\text{кон}}=1\text{M}$ ) в течение 5 часов. Значение катодного тока определяли по ранее проведенным поляризационным исследованиям [1]. После введения электролитического водорода в сплав осуществляли мониторинг параметров элементарной ячейки (дифрактометр «D8 AdvanceECO» в  $\lambda\alpha\text{-Co}$  излучении) и распределения компонентов в приповерхностном слое (сканирующий электронный микроскоп «Hitachi S-3400N» с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа). Длительность мониторинга составляла 1500 часов.

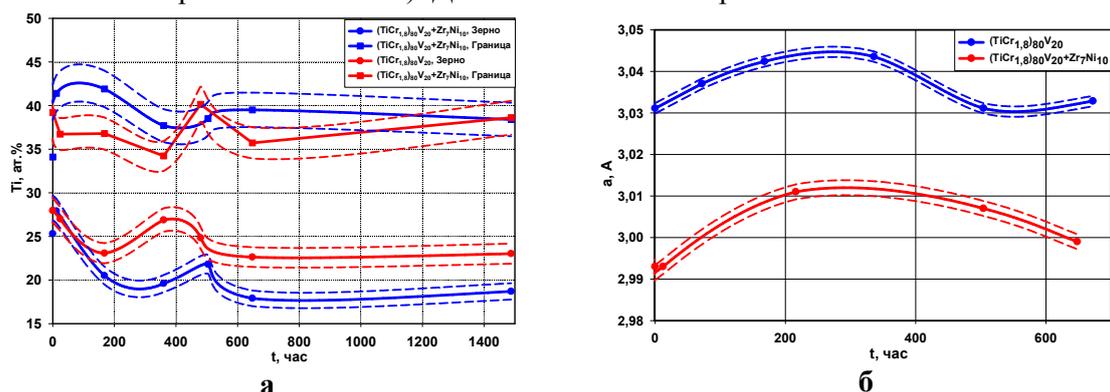


Рис. 1. Изменение содержания титана в зерне и в межзеренном пространстве (а) и параметра элементарной ячейки сплава (б) до и после введения электролитического водорода от времени

В процессе изучения микроструктуры и распределения компонентов в приповерхностном слое установлено, что для обоих образцов наблюдается увеличение содержания титана в межзеренном пространстве по сравнению со средним содержанием его в сплаве. После насыщения электролитическим водородом в образцах происходит перераспределение титана внутри зерна и в области, соответствующей межкристаллитной прослойке (рис.1а). Значение параметра кристаллической решетки для обоих сплавов также изменяется после насыщения водородом (рис. 1 б), сначала возрастает до максимального значения, после чего монотонно возвращается в исходное состояние. При этом сплав с добавкой стабилизируется медленнее, что можно связать с более глубоким проникновением водорода в образец.

1. Габов А.Л., Медведева Н.А., Скрябина Н.Е. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2014. Т. 22. № 5. С. 509-515.

Авторы работы благодарны лаборатории CRETA (Гренобль, CNRS, Франция) за изготовление образцов сплавов.

## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ МЕДИ ПРИ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

Михайлова А.Г.<sup>1</sup>, Даринцева А.Б.<sup>1</sup>, Чернышев А.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
a.b.darintseva@urfu.ru

В промышленности электролитические порошки металлов получают при гальваностатическом электролизе на стержневом электроде. Структура осадка определяется главным образом условиями электролиза и составом раствора. Свойства готового порошка определяют по окончании послеэлектролизных операций. Электролиз проводят при плотностях тока в несколько раз выше предельной диффузионной  $i_{\text{раб}} = K \cdot i_{\text{пр}}$ .

В работе проводили исследование динамики роста дендритного осадка меди из растворов: 1) 0,216 моль/л  $\text{Cu}^{2+}$  и 1 мг/л  $\text{Cl}^-$ ; 2) 0,146 моль/л  $\text{Cu}^{2+}$  и 5,5 мг/л  $\text{Cl}^-$ ; 3) 0,244 моль/л  $\text{Cu}^{2+}$  и 1 мг/л  $\text{Cl}^-$  на фоне 1,63 моль/л серной кислоты во всех растворах. Процесс формирования осадка изучали при промышленной плотности тока  $3200 \text{ А/м}^2$  и температуре  $50^\circ\text{C}$  на стержневом медном электроде. В ходе опыта регистрировали катодное перенапряжение электрода с осадком (1-3), объем выделяющегося водорода  $V(\text{H}_2)$  (1''-3''), высоту дендритного осадка  $y$  (1'-3'), которую определяли как половину прироста диаметра электрода с осадком (рисунок 1), подписи на зависимостях соответствуют составу раствора.

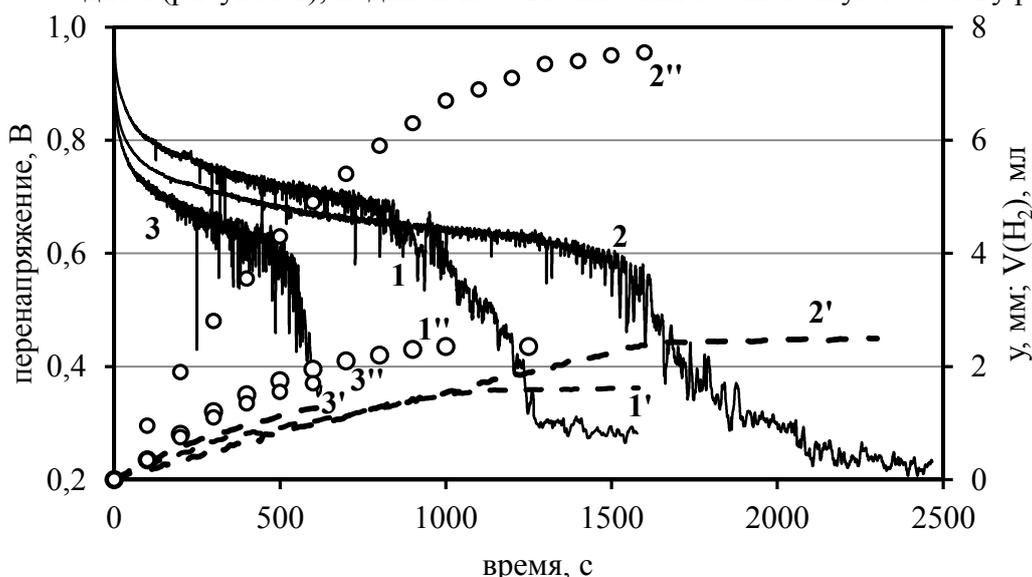


Рисунок 1. Данные динамики роста дендритного осадка в исследуемых растворах

При электролизе из растворов электролитов с меньшей концентрацией меди время активного роста дендритного осадка удлиняется, высота слоя осадка и объем совместно выделяющегося водорода больше. В момент включения тока перенапряжение скачком смещается в область отрицательных значений, а затем постепенно снижается. По мере развития дендритного осадка амплитуда колебаний перенапряжения увеличивается. Момент прекращения активного роста осадка можно наблюдать по снижению перенапряжения, прекращению роста осадка в высоту и отсутствия выделения водорода.

Дендритный осадок после электролиза отмывали от электролита, сушили и размалывали. С помощью многоточечного метода БЭТ определена полная удельная поверхность полученных порошков: в растворе 1 –  $3,32 \text{ м}^2/\text{г}$ , в растворе 2 –  $1,34 \text{ м}^2/\text{г}$ , в растворе 3 –  $0,62 \text{ м}^2/\text{г}$ . Методом лазерного анализа размеров частиц установлено, что в осадке, полученном из раствора 1 преобладают частицы  $17 \text{ мкм}$ , в осадке из раствора 2 –  $100 \text{ мкм}$  и в осадке из раствора 3 –  $120 \text{ мкм}$ . В составе раствора 3 образуются крупные частицы порошка с низкой удельной поверхностью.

# МЕХАНИЗМЫ ПАССИВАЦИИ И ЛОКАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ЖЕЛЕЗА В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*Нафикова Н.Г.<sup>1</sup>, Калужина С.А.<sup>1</sup>, Санина М.Ю.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный педагогический университет, Воронеж, Россия  
nng2110@mail.ru

Пассивное состояние железа в водных растворах электролитов связано с образованием на его поверхности окисидно-гидроксидной пленки, а депассивация металла в свою очередь обусловлена либо ее разрушением, либо снижением ее защитных свойств [1-3]. В настоящей работе предпринята попытка сопоставления этих процессов в проточном гидрокарбонатном водном электролите, моделируемом на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) в различных термических условиях на границе металл / раствор. В качестве ионов-активаторов использовались  $\text{Cl}^-$ -ионы.

Эксперименты осуществлялись на установке с ВДЭ (350 об/мин) контактного нагрева [1] из железа-армко в диапазоне температур  $20^\circ \div 80^\circ \text{C}$ . Базовым электролитом служил раствор  $0,075 \text{ M NaHCO}_3$  ( $\text{pH} = 8,3$ ), концентрация активирующей добавки ( $\text{NaCl}$ ) –  $0,00075 \text{ M}$ . Сравнительные данные были получены на терморавновесном с раствором электроде (ТРЭ) и теплопередающем электроде (ТПЭ). Температуры поверхности обоих электродов были идентичными, но на ТПЭ при этом реализовались тепловые потоки, направленные от металла в раствор и варьирующие в пределах  $Q = (7,3 \div 21,6) \times 10^4 \text{ Вт/м}^2$ . Для получения корректных данных применяли комплекс электрохимических и физических методов.

Анализ полученных результатов на основе известных термодинамических данных позволяет заключить, что пассивация железа обусловлена образованием на его поверхности окисидно-гидроксидного слоя, формирование которого не зависит от анионного состава и термических условий на фазовой границе металл / раствор. Об этом свидетельствует неизменность потенциалов анодных пиков экспериментальных поляризационных кривых ТРЭ и ТПЭ. Вместе с тем отличие кинетических характеристик пассивации и локальной активации (в присутствии  $\text{Cl}^-$ -ионов) ТРЭ и ТПЭ демонстрирует влияние термических режимов на стабильность пассивного слоя. Предполагается, что процесс формирования пассивного слоя на ТПЭ контролируется твердофазной диффузией, в отличие от ТРЭ, где доминирующую роль играют диффузионно-кинетические ограничения. Решающее значение последних характерно и для процессов депассивации железа с образованием локальных поражений в гидрокарбонатно-хлоридных электролитах вне зависимости от термических условий.

## Литература

1. Калужина С.А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж: Издательство Воронежского университета. 1988. 192 с.
2. Калужина С.А., Нафикова Н.Г., Санина М.Ю. // Коррозия: материалы, защита. 2015. №8. С. 1
3. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Л.: Химия, 1989. 390 с.

## АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДОВ МЕДИ НА СПЛАВАХ Cu-Zn С ВАКАНСИОННО-ДЕФЕКТНЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ

Нестерова М.Ю., Грушевская С.Н., Введенский А.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

e-mail: nesterovamarija18@gmail.com

При анодном оксидообразовании велика роль микрокристаллического состояния поверхности электрода, особенно на начальных этапах роста оксидной пленки. Один из *in situ* методов мониторинга свойств растущего оксида является спектроскопия фототока. Использование в качестве электрода сплавов системы Cu-Zn позволяет проследить уровень влияния химического состава и структурного состояния подложки на свойства анодно формирующихся оксидов меди.

Анодное образование оксидов Cu(I) и Cu(II) осуществлялось в деаэрированном 0,1 М КОН при потенциалах  $E = -0,17; 0,00; 0,10$  и  $0,20$  В. В ряде экспериментов оксидообразованию предшествовал 60-секундный этап потенциостатического селективного растворения (СР) цинка в деаэрированном 0,01 М HCl + 0,09 М KCl при потенциалах термодинамической стабильности меди, обеспечивающий генерацию сверхравновесных вакансий  $N_{vac}$  и появление поверхностного слоя, представленного практически чистой, но структурно-разупорядоченной медью.

Почти сразу после включения поляризации Cu-Zn электродов в области формирования оксидов меди генерируется катодный фототок  $i_{ph}$ , указывающий на появление оксидной фазы р-типа и преобладание акцепторных дефектов. Амплитуда фототока увеличивается во времени, то есть по мере утолщения анодной пленки [1]. Численная обработка такой зависимости позволяет оценить некоторые структурные и оптические параметры анодно формирующихся пленок (таблица).

Таблица.

Параметры оксида Cu(I), анодно сформированного при  $E = -0,17$  В на Cu-Zn сплавах без СР (–) и после СР при 0,1 В (+);  $\Phi_0 = 3,04 \cdot 10^{15}$  фотон/с·см<sup>2</sup>,  $\lambda = 400$  нм

$N_{Zn}$ , ат. %	СР	$N_{vac}$ , ат. %	$\alpha \cdot 10^{-5}$ , см <sup>-1</sup>	$W$ , нм	$N_A \cdot 10^{-16}$ , см <sup>-3</sup>
10	–	–	1,70	135,45	0,70
	+	0,08	6,50	35,42	10,19
15	–	–	2,08	110,70	1,04
	+	0,82	7,50	30,70	13,56
20	–	–	2,31	99,68	1,29
	+	1,32	7,50	30,70	13,56
30	–	–	3,60	63,96	3,12
	+	0,20	7,90	29,15	15,05

На сплавах без предварительного СР показатель поглощения света  $\alpha$  и концентрация акцепторных дефектов  $N_A$  увеличиваются с ростом концентрации цинка, тогда как ширина области пространственного заряда  $W$  снижается. После предварительного СР определяющим фактором становится концентрация сверхравновесных вакансий  $N_{vac}$ . При этом параметр  $\alpha$  меняется незначительно,  $N_A$  увеличивается, а  $W$  снижается почти на порядок по сравнению с оксидами, сформированными на сплавах без СР.

Литература:

1. Ганжа С.В., Максимова С.Н., Грушевская С.Н., Введенский А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 164.

## ЛОКАЛЬНОЕ АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТИТАНА И ПЛАЗМЕННОНАПЫЛЕННОГО НИТРИДА ТИТАНА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ МАРКИРОВАНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

*Нечаев А.В., Тимина А.А.*

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: a.v.nechaev@urfu.ru

Электрохимическое маркирование изделий за счет анодного окисления металла характеризуется высокой эффективностью, простотой процесса и используемого оборудования, высоким качеством наносимого изображения.

Анодное окисление металлов и сплавов обеспечивает утолщение оксидной пленки, повышение коррозионной стойкости металлов, усиление интенсивности окраски оксидированной поверхности. Наиболее эффективными для локального анодного окисления металлов являются электролиты, которые содержат в своем составе соединения, повышающие смачивающие и локализирующие свойства электролита при анодном окислении металлов.

В работе изучено влияние состава электролита на процесс анодного окисления титана и титанокобальтовых твердых сплавов с покрытием из плазменнонапыленного нитрида титана в условиях электрохимического маркирования. Показано, что наилучшими локализирующими свойствами для титана обладают электролиты на основе нитрата натрия и гетерополикислот молибдена, вольфрама и ванадия, которые, обладая высокими окислительно-восстановительными потенциалами, обеспечивают эффективное локальное окисление титана. А для нитрида титана растворы на основе нитрата натрия с добавкой фосфорномолибденовой кислоты, которая смещает потенциал анода до значений, способствующих эффективному окислению нитрида титана.

Повышение яркости и контрастности отпечатка при электрохимическом маркировании твердых сплавов с плазменным покрытием из нитрида титана было достигнуто при одновременном введении в электролит маркирования фосфорномолибденовой кислоты и диизопропилнафталинсульфоната натрия. Фосфорномолибденовая кислота повышает за счет увеличения анодной поляризации степень локализации анодного окисления нитрида титана, что способствует получению четких границ наносимых знаков. Введение в электролит маркирования диизопропилнафталинсульфоната натрия, обладающего высокими поверхностно-активными свойствами, приводит к подавлению реакции выделения кислорода, поскольку адсорбционный слой ПАВ является барьером для разряда молекул воды на оксидной пленке. Кроме того, диизопропилнафталинсульфонат натрия является хорошим смачивателем, что обеспечивает хорошую растекаемость электролита по поверхности маркируемой детали и предотвращает пропуски отдельных элементов наносимого изображения.

Совместное присутствие в электролите маркирования нитрата натрия, фосфорномолибденовой кислоты и диизопропилнафталинсульфоната натрия обеспечивает более интенсивный рост оксида, глубину окрашивания и одновременное повышение степени локализации и получение контрастного изображения с четкими границами наносимых знаков.

На состав электролита получено авторское свидетельство, электролит внедрен в производство на ряде предприятий.

## ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ИНДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД

*Нечаев А.В., Шиляева К.С.*

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия  
e-mail: a.v.nechaev@urfu.ru

Исследован процесс катодного восстановления индия из неводных диметилформамидных (ДМФА) и смешанных водно-органических растворов на основе диметилформамида. Установлено, что разряд ионов индия из неводных диметилформамидных электролитов индирирования происходит в условиях высокой катодной поляризации. Методом обработки стационарных поляризационных кривых определены основные кинетические параметры процесса катодного восстановления индия из ДМФА растворов.

Характер поляризационных кривых, а также данные полученные, температурно-кинетическим методом и при использовании вращающегося дискового электрода свидетельствуют о смешанной природе катодной поляризации реакции катодного восстановления ионов индия из неводных диметилформамидных электролитов. В интервале плотностей тока от 1,5 до 3,0 А/дм<sup>2</sup> катодной восстановления индия контролируется электрохимической кинетикой, при больших плотностях тока скорость процесса определяется доставкой ионов индия к катоду. Анализ быстрых гальваностатических кривых потенциал-время позволил выявить наличие затруднений на стадии кристаллизации, а именно лимитирование скорости процесса поверхностной диффузией анионов.

В смешанных водно-органических растворах на основе ДМФА увеличение концентрации воды приводит к возрастанию скорости процесса. Изменяя соотношение концентраций воды и растворителя (ДМФА) можно варьировать скорость и повышения катодной плотности тока скоростью процесса.

На процесс электроосаждения индия из неводных ДМФА растворов активирующее действие оказывают ионы аммония. Введение в состав электролита индирирования различных соединений аммония значительно снижает катодную поляризацию при электроосаждении индия из неводных диметилформамидных растворов. Деполяризующее действие ионов аммония связано, возможно, с адсорбцией их на индиевом электроде и облегчением вследствие этого разряда ионов индия.

Исследовано влияние состава, концентрации, температуры и скорости перемешивания электролита, а также катодной плотности тока на выход индия по току и качество получаемых гальванических покрытий. Отмечено, что катодный выход индия по току заметно уменьшается с повышением температуры электролита. При повышении температуры раствора от 20 до 50°C выход по току индия падает от 90 до 45%. Определено влияние на выход индия по току оказывает плотность тока и концентрация хлорида индия в растворе. При повышении катодной плотности тока от 0,25 до 2,5 а/дм<sup>2</sup> и увеличении концентрации хлорида индия в растворе от 25 до 70 г/л выход индия по току возрастает от 29 до 88%, затем по мере увеличения концентрации хлорида индия и повышения катодной плотности тока несколько падает.

Определены оптимальные условия получения качественных покрытий индием и ДМФА растворов с высоки выходом по току. Мелкокристаллические осадки индия могут быть получены как из неводных, так и смешанных водно-органических растворов.

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА/ДИОКСИДА ТИТАНА

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

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

E-mail: avn@isc-ras.ru

В настоящее время значительное число публикаций посвящено исследованиям титана и его оксидов, что связано прежде всего с широким использованием этих материалов в электронике, косметологии, лакокрасочной и пищевой промышленности.

Диоксид титана является полупроводником с широкой запрещенной зоной. Его отличает ряд уникальных свойств, в том числе возможность образовывать наночастицы различной формы: сферы, стержни, трубки, «вискеры», листы и т.д. Влияние формы частиц на свойства полупроводниковых катализаторов на основе диоксида титана изучено недостаточно.

В настоящей работе исследовано влияние наностержней  $\text{TiO}_2$ , использованных в качестве модификаторов этилцеллюлозы (ЭЦ), на диэлектрические свойства композитов ЭЦ/ $\text{TiO}_2$ .

Наночастицы диоксида титана в виде стержней были синтезированы полиольным методом, который основан на взаимодействии изобутоксид титана с этиленгликолем в присутствии поливилпирролидона. Соотношение реагентов составило ЭГ : ПВП : изобутоксид титана = 100 : 1 : 1. Образцы подвергались обжигу при 500 °С в течение 2 часов. Полученные стержневидные наночастицы имели средние размеры: длина 150-200 нм, толщина 10-20 нм.

Пленки нанокомпозитов этилцеллюлоза/диоксид титана с концентрацией полупроводниковой фазы 0.1 – 1 мас. % были получены методом полива на стеклянную подложку суспензии наночастиц  $\text{TiO}_2$  в толуольном растворе этилцеллюлозы. Диэлектрические параметры пленок были определены после их естественной сушки до достижения постоянной массы. Измерения диэлектрических характеристик проводили 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 ( $f = 10^{-1} \div 10^7$  Гц). Полученные данные были интерпретированы, исходя из предположения о реализации прыжкового механизма проводимости в исследованных материалах.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-43-03034-р-центр-а).*

## СВОЙСТВА ЧАСТИЦ МЕДЬ-ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА, ОСАЖДЕННОГО НА СТАЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

*Остаева Г.Ю.<sup>1</sup>, Исаева И.Ю.<sup>1</sup>, Грушина В.В.<sup>1</sup>, Александров В.А.<sup>1</sup>, Морозова О.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ),  
Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия  
e-mail: galinaostaeva@mail.ru

Электрохимическое осаждение меди на стальной подложке при выдержке образцов стали в водном растворе смеси поли-N-винилпирролидона (ПВП) и сульфата меди приводит к образованию нанокompозита, включающего наночастицы меди и полимер [1,2]. Нанесенная на стальную поверхность медь является прекурсором катализатора азотирования стали – оксида меди, который образуется при высокой температуре в результате окисления меди. В данной работе для получения оксидной пленки на поверхности стали использованы золи меди, полученные восстановлением ионов  $\text{Cu}^{2+}$  трет-бутиламин-бораном в водном растворе поли-N-винилпирролидона. По данным просвечивающей электронной микроскопии средний диаметр наночастиц меди исходных зольей составлял 3-7 нм. Результаты, полученные методом РФА через 2 суток, показали, что частицы этих зольей имеют размер около 15 нм и содержат нульвалентную медь и оксидный слой из смеси оксидов  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  со следами  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  и  $\text{Cu}_{64}\text{O}$ . Азотирование стали с предварительно нанесенным медным покрытием обычно проводят при температурах 500-590°C. Используемые для получения этого покрытия исследовали методами ТГ-ДТА/ДСК и РФА. Нагрев образцов до температур, соответствующих температурам на ДТГ-зависимостях в точках перегиба с последующим рентгенофазовым анализом продуктов позволил определить промежуточные фазы. В таблице приведены результаты анализов после ДТГ.

Образец	ДТГ, Т °С	Фазовый состав, масс%			Размер микрокристаллитов, нм		
		$\text{Cu}_2\text{O}$	Cu	$\text{Cu}_2\text{S}$	$\text{Cu}_2\text{O}$	Cu	$\text{Cu}_2\text{S}$
1	185	~ 100			35 - 38		
2	350	14.4	85.6		~ 26	30	
3	480	~ 14	~ 86		~ 11	30	
4	1000	~ 10	~ 86	4	~ 10	40	

Исследования показали, что при одних и тех условиях азотирования насыщение стали под оксидной пленкой, полученной из медьсодержащего полимерного нанокompозита, приводит к увеличению толщины как нитридной зоны, так и всего азотированного слоя по сравнению с традиционным процессом в аммиаке без оксидной пленки, т.е. наблюдается эффект нанесенной пленки оксида меди.

1. Aleksandrov V. A., Ostaeva G. Yu., Papisov I. M., Petrova L. G., Fatyukhin D. S. // Colloid Journal. 2015. V. 77. №5. P. 556.
2. Petrova L.G., Papisov I.M., Belashova I.S., Aleksandrov V.A., Ostaeva G.Yu., Perekrestov A.E. // 23rd International Federation of Heat Treatment and Surface Engineering Congress 2016, IFHTSE 2016. Savannah, GA, USA: ASM International. P. 547.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-03-00337).*

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРТОВ

*Охлобыстина А.В., Бурмистрова Д.А., Охлобыстин А.О., Тагирова В.Ф., Берберова Н.Т.*  
Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия  
sanikohl@gmail.com

Перспективным направлением в органической электрохимии является синтез ценных сероорганических соединений экологичными способами, требующими минимальных энерго- и ресурсозатрат. Известные способы получения тиолов из спиртов, как правило, являются высокотемпературными каталитическими процессами. Так, в присутствии вольфрамового или молибденового катализатора реакция нуклеофильного замещения протекает при  $t^{\circ} = 390\text{--}430^{\circ}\text{C}$  [1,2].

В работе предложена реакция электрохимического восстановления  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии пентанола-1 с образованием пентантиола при комнатной температуре. Продолжительность электросинтеза составила 30 минут при потенциале восстановления сероводорода  $E_{\text{эл}} = -1,2$  В. На циклической вольтамперограмме окисления продуктов электролиза после продувки инертным газом от остатков реагентов наблюдается образование нового пика при  $E = 1,8$  В, который соответствует целевому продукту реакции – пентантиолу (Рис.1). Продукты реакции идентифицированы методом хромато-масс-спектрометрии.

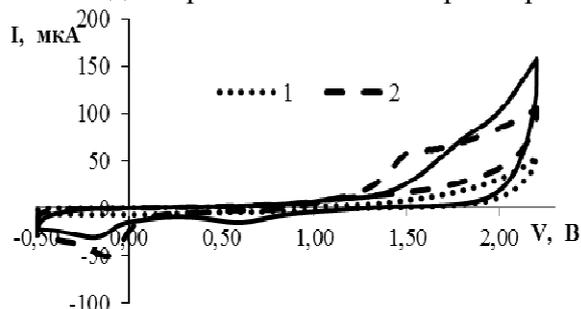


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма окисления продуктов электролиза  $\text{H}_2\text{S}$  и пентанола-1 при  $E = -1,2$  В ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ; Pt-анод;  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ;  $0,15$  М  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$ ). 1 – фоновый электролит, 2 – смесь  $\text{BuOH}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  до электролиза, 3 – продукты электролиза.

Предположительный механизм реакции заключается во фрагментации анион-радикала сероводорода и образовании тиолат-аниона, который выступает в качестве нуклеофила при взаимодействии со спиртом:



Таким образом, предлагаемая реакция нуклеофильного замещения в пентаноле-1 с образованием соответствующего тиола протекает при энергетически выгодных условиях – при комнатной температуре и без использования катализатора.

1. Машкина А.В. Катализ реакций органических соединений серы: монография. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 297 с.
2. Синтез меркаптанов из спиртов. Патент США 5874630. Оpubл. 23.02.1999.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта президента РФ № МК-693.2017.3.*

# ТОНКОПЛЕНОЧНАЯ ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЯ ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОГО ПРОЦЕССА: РОЛЬ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА

*Панова А.А., Козадеров О.А.*

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

Цель работы - численное моделирование диффузионно-контролируемого потенциостатического процесса в трёхфазной системе электрод / тонкая ионопроводящая плёнка / раствор электролита. Задачи работы: создание, апробация и проверка адекватности алгоритма численного моделирования изучаемого процесса на идеально гладком плоском электроде; решение задачи нестационарного диффузионного массопереноса в трёхфазной системе микрошероховатый электрод / тонкая ионопроводящая плёнка / раствор электролита.

Исследуемый диффузионно-контролируемый процесс в системе металл | тонкопленочная ионпроводящая фаза | раствор электролита описывали в соответствии со вторым законом Фика. В соответствии с заданными начальным и граничными условиями методом интегрального преобразования Лапласа получено аналитическое решение диффузионной задачи в форме концентрационного поля и нестационарного потока диффузанта в пространстве изображений, обратное преобразование которых осуществили численно. Анализ хроноамперограмм идеально гладкого плоского металлического электрода показал, что как при малых временах, когда диффузионный массоперенос сосредоточен в тонкой приэлектродной плёнке, так и при относительно больших временах, когда электрохимическое превращение на электроде приводит к появлению диффузионной зоны не только в плёнке, но и в растворе электролита, кривые спада тока частично спрямляются в двойных логарифмических координатах с наклоном  $\frac{1}{2}$ . Это подтверждает диффузионный контроль потенциостатического процесса. Положение переходной нелинейной области на билогарифмической хроноамперограмме отвечает толщине диффузионной зоны, равной толщине плёнки.

Решение задачи для шероховатой границы раздела получено численным методом конечных элементов в компьютерном пакете Comsol Multiphysics. На хроноамперограммах, рассчитанных при постоянном факторе шероховатости, но варьируемой толщине пленки можно выделить две нелинейных области. Первая, как и ранее, связана со сменой фазы, в которой локализован скорость-определяющий диффузионный массоперенос. Второй нелинейный участок вызван влиянием шероховатости электрода на скорость этого процесса. При относительно малых временах плотность тока превышает плотность тока на идеально гладком плоском электроде в  $f_r$  раз ( $f_r$  – фактор шероховатости), при этом линейность хроноамперограмм не нарушается. Со временем плотность тока снижается и достигает значения, соответствующего идеально гладкому плоскому электроду. Проанализировано влияние фактора шероховатости, толщины ионопроводящей пленки, а также соотношения коэффициентов диффузии и концентраций диффузанта в контактирующих фазах на положение области нелинейности коттрелевых хроноамперограмм.

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В АНГИДРИДЫ КИСЛОТ

*Папина Е.Н.<sup>1,2</sup>, Жукова И.Ю.<sup>2</sup>, Каган Е.Ш.<sup>1</sup>, Кашпарова В.П.<sup>1</sup>,  
Ильчибаева И.Б.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Южно-российский государственный политехнический университет (НПИ)  
им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

<sup>2</sup>Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, Россия  
Elenapapina1995@mail.ru

Селективное окисление спиртов с использованием каталитических систем, направляющих реакцию по пути образования альдегидов, кетонов, кислот, эфиров, амидов и других продуктов является актуальной задачей органического синтеза. Непрямые электрокаталитические методы окисления с применением нитроксильных радикалов (НР) ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина – это альтернативный подход к превращению спиртов. НР используют в качестве медиаторов, так как на аноде или в растворе под действием первичного окислителя, например йода, они превращаются в оксоаммониевую соль (ОС), способную избирательно окислять спирты.

Селективное окисление спиртов до карбонильных соединений, катализируемое НР, обычно проводится в реакционной среде в присутствии органического растворителя. Так электрохимическое окисление спиртов в двухфазной системе хлористый метилен – водный раствор гидрокарбоната натрия при помощи каталитической системы йодид калия – НР приводит к образованию соответствующих альдегидов [1]. Спирты могут превращаться в симметричные сложные эфиры при их электрохимическом окислении в водном растворе йодида калия [2] или под действием ОС и пиридина [3]. Присутствие амина может изменять ход реакции, так как между пиридином и спиртом возможна конкуренция за образование прочного комплекса с ОС [4].

Эти данные мы использовали для электрохимического окисления алифатических спиртов (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) в электролите хлористый метилен – водный раствор гидрокарбоната натрия в присутствии пиридина и медиатора 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. В результате исследований установлено, что ангидриды карбоновых кислот в этих условиях образуются с выходом 55-70%. После пропускания 2 F/моль электричества в результате непрямого электрохимического окисления спиртов образуются альдегиды, как в отсутствие, так и в присутствии пиридина. Кроме этого, в присутствии пиридина в реакционной среде обнаруживается 3-10% симметричного сложного эфира, который после пропускания 4 F/моль электричества исчезает, вероятно, вследствие гидролиза и превращения в ангидрид кислоты.

### Список литературы:

1. Каган Е.Ш., Кашпарова В.П., Жукова И.Ю., Кашпаров И.И. // Ж. прикл. хим. 2010. Т. 83. № 4. С. 693.
2. Shono T., Matsunura Y., Hayashi J., Mizoguchi M. // J. Tetrahedron Lett. 1979. № 2. P. 165.
3. Bobbitt J.M., Bartelson A.L., Bailey W.F., Hamlin T.A., Kelly Ch.B. // J. Org. Chem. 2014. V. 79. P. 1055.
4. Toledo H., Pisarevsky E., Abramovich A., Szpilman A.M. // J. Chem. Commun. 2013. V. 4. P. 4367.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО Ni,Zn - СПЛАВА ИЗ АММИАКАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

*Протасова И.В., Марыгина Ю.И., Кухтин П.А.*

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

Электролитические Ni,Zn-покрытия являются основой современных технологий противокоррозионной защиты [1-2], с одной стороны, с другой стороны, они являются исходным материалом для получения скелетных никелевых катализаторов. В щелочных средах из Ni,Zn - сплавов цинк растворяется селективно. В процессе селективного растворения цинка никелевая составляющая обогащается сверхравновесными вакансиями и претерпевает фазовое превращение, в результате чего в поверхностном слое такого покрытия формируется фаза высокоактивного (скелетного) никеля. Растворение цинка сопряжено с восстановлением водорода, который в свою очередь, может активно поглощаться никелевой фазой.

В данной работе получено электролитическое Ni,Zn - покрытие из аммиакатного раствора осаждения ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  – 57,6;  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  – 56,2;  $NH_3$  – 100 мл;  $NH_4Cl$  – 27). Покрытие толщиной  $1,1 \pm 0,1$  мкм получали в потенциостатических условиях поляризацией при -1150 мВ в течение 600 с. Полученный слой представляет собой электролитический сплав, содержащий наряду с чистыми Ni и Zn, интерметаллидные фазы NiZn и NiZn<sub>3</sub>. Идентификация присутствующих в сплаве фаз проводилась растворением сплава в гальваностатических условиях в 2М NaOH при 0,025 мА/см<sup>2</sup> и рентгенофазовым анализом на рентгеновском дифрактометре Empyrean B.V. (2013 г.)<sup>1</sup>. Морфологию осажденного и модифицированного сплава изучали сканирующей электронной микроскопией (JSM 6380LV) (рис. 1). Оценку размера частиц фазы скелетного никеля и степень развития поверхности изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (SOLVER P47). Статистическим анализом размера кристаллов скелетного никеля на поле 10Н10 показано, что в результате селективного растворения интерметаллидных фаз, находящихся в осажденном Ni,Zn - сплаве формируется фаза никеля с размером частиц от 20 до 200 нм, в которой преобладают кристаллы размером 40-60 нм. Шероховатость поверхности электрода со скелетным никелем, полученным модификацией электролитического Ni,Zn - сплава возрастает в 4 раза в сравнении с гладким никелевым электродом.

Методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии было изучено процесс ионизации водорода из наводороженного скелетного никеля. Показано, что ионизация водорода протекает с твердофазно-диффузионными ограничениями. Скорость катодного восстановления водорода и толщина наводороженного слоя на скелетном никеле возрастает по сравнению с гладким никелевым электродом

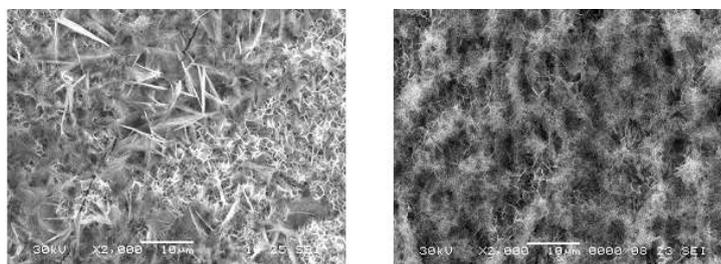


Рисунок 1. Изображения поверхности осажденного (а) и модифицированного электролитического Ni,Zn - покрытия (а) (JSM 6380LV, увеличение 2000).

1. Fratesi R., Roventi G. // Journal Of Applied Electrochemistry. 1992. N22. P. 657.
2. Abon-Krishna M.M., Assaf F.H., El-Naby S.A // J. Coat. Technol. Res. 2009. N6. P. 391.

<sup>1</sup> Результаты исследований получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГИДРОКСИДА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ

*Ранчин С.О.<sup>1</sup>, Грибов Б.Г.<sup>1</sup>, Конарев А.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>АО «Научно-исследовательский институт молекулярной электроники», Зеленоград, Россия

<sup>2</sup>ФГУП «Государственный научный центр «НИОПИК», Москва, Россия

[konarev.niopik@gmail.com](mailto:konarev.niopik@gmail.com)

Четвертичные аммониевые гидроксиды, в частности, гидроксид тетраметиламмония (ТМАГ) используется при производстве электролитов для энергосберегающих устройств, водных растворов при изготовлении печатных плат, жидкокристаллических дисплеев, в качестве чистящей жидкости для полупроводниковых подложек на одном из этапов производства полупроводников, как исходное сырье для производства безметалльных проявителей и силиката тетраметиламмония, а также в производстве электрохимической гидродимеризации акрилонитрила в нитрил адипиновой кислоты в качестве фонового электролита.

ТМАГ, требуемого уровня качества, в России в настоящее время не производится и закупается за рубежом. Для отказа от его закупок за рубежом требуется разработка отечественной технологии производства концентрата ТМАГ, на основе которого можно будет производить безметалльные проявители.

На основании литературных данных и научно-производственного опыта сформулирован подход к разработке технологии получения концентрата ТМАГ – это мембранный электролиз раствора хлорида тетраметиламмония.

Для разработки технологии получения концентрата ТМАГ электролизом растворов хлорида тетраметиламмония использовали лабораторную установку с двухкамерным мембранным электролизером фильтр-прессной конструкции на токовую нагрузку от 10 до 15 А, на которой были изучены и оптимизированы условия электросинтеза раствора ТМАГ. На основе полученных экспериментальных данных была разработана лабораторная технология получения ТМАГ, которая была апробирована на опытной установке с четырехкамерным мембранным электролизером на токовую нагрузку от 80 до 100 А, моделирующим опытно-промышленный аппарат. При этом обстоятельно исследованы основные параметры электролиза: плотность тока, температура, тип катионообменной мембраны, концентрация исходного хлорида тетраметиламмония, линейная скорость исходного раствора хлорида тетраметиламмония в анодной камере, концентрация ТМАГ, от которых зависят технико-экономические показатели процесса, в частности, выход гидроксида тетраметиламмония по веществу и по току, а также качество получаемого раствора ТМАГ и энергоёмкость процесса.

В результате масштабирования лабораторной технологии электросинтеза ТМАГ на опытной электрохимической установке с электролизером фильтр-прессной конструкции уточнены основные параметры электролиза, которые позволяют получать раствор ТМАГ с концентрацией не ниже 20 % и содержанием в нем хлоридов не более 0,02%, что соответствует требованиям ТУ 2638-083-05784466-2015, и из него производить безметалльный проявитель ПП-051МС по ТУ 2496-085-05784466-2015.

В настоящее время исследования продолжают в направлении разработки технологии получения концентрата ТМАГ для микроэлектронного производства современного уровня. Для этой цели создана опытно-промышленная установка с мембранным электролизером фильтр-прессного типа на токовую нагрузку от 300 до 500 А.

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ТАУРИНА

*Рыбалов А.А., Конарев А.А.*

ФГУП «Государственный научный центр «НИОПИК», Москва, Россия,  
konarev.niopik@gmail.com

Субстанция таурина является ценным фармацевтическим сырьем для получения различных лекарственных препаратов, обладающих противокатарактным действием, а при местном введении таурин оказывает метаболическое действие. Кроме этого, при системном воздействии 2-аминоэтансульфо кислоты обладает кардиотоническим, гепатопротекторным действием и обладает гипотензивными свойствами.

В России субстанция таурина производилась в течение 20 лет на ОАО «Фармстандарт-Лексредства» (г. Курск). Объем производства субстанции составлял от 5 до 6 тонн в год. Однако, учитывая широкий спектр его применения, потребность в этой субстанции увеличивается до 10 – 12 тонн в год. Поэтому возникает необходимость интенсификации технологии производства субстанции таурина на имеющемся технологическом оборудовании.

В основе промышленной технологии производства таурина лежит реакция сульфирования промежуточного продукта 2-аминоэтилсерной кислоты, легко получаемой сульфированием моноэтаноламина серной кислотой. В результате этой реакции получают реакционную массу, содержащую не только таурин, но и побочные продукты в виде неорганических солей (сульфит и сульфат натрия) и органических примесей: непрореагировавшей 2-аминоэтилсерной кислоты и моноэтаноламина. Для очистки реакционных растворов таурина от неорганических примесей в ОАО «Фармстандарт-Лексредства» использовали электродиализ.

Недостатком существующей технологии получения таурина, ограничивающим его мощность производства, является стадия электродиализной очистки реакционных растворов таурина от органических и неорганических примесей из-за ступенчатого изменения плотности тока в ходе электродиализа: на первой ступени 1,2 А/дм<sup>2</sup> при силе тока 20 А, а на второй – 0,94 А/дм<sup>2</sup> при силе тока 16 А, которая продолжительна и составляет от 13 до 14 часов.

Основным технологическим параметром, влияющим на производительность электродиализатора, является плотность тока, влияние которой на процесс очистки реакционных растворов таурина исследовали в широком интервале от 1,0 до 10,0 А/дм<sup>2</sup>. Показано, что электродиализ предпочтительно проводить при плотности тока 4,0 - 4,5 А/дм<sup>2</sup>, так как при этом достигаются меньшие потери продукта от 6 до 7%, приемлемый выход по току, удельная производительность аппарата и энергоемкость процесса, а также легко обеспечивается температурный режим процесса. Однако наибольшая плотность тока, реализуемая на промышленной электродиализной установке, составляет 1,76 А/дм<sup>2</sup> при силе тока 30,0 А. Поэтому не представляется возможным использовать рекомендуемую плотность тока от 4,0 до 4,5 А/дм<sup>2</sup> на имеющемся промышленной электродиализаторе.

Однако для повышения производительности процесса электродиализной очистки реакционных масс таурина электродиализ можно проводить при постоянной плотности тока от 1,5 до 1,6 А/дм<sup>2</sup>, которая обеспечивается на промышленной установке при силе тока соответственно от 25,0 до 28,0 А. При таком токовом режиме электродиализа прогнозируемая продолжительность процесса обессоливания реакционных масс таурина составляет 8,5 - 9,0 часов, а при ступенчатом токовом режиме (20,0 → 16,0 А) – от 13 до 14 часов.

# КИНЕТИКА ПАССИВАЦИИ ЖЕЛЕЗА В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ В УСЛОВИЯХ НАВОДОРОЖИВАНИЯ МЕТАЛЛА

*Рыбкина А.А., Маршаков А.И.*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия  
*aa\_rybkina@mail.ru*

Временные зависимости тока при переходе металла из активного в пассивное состояние или при скачке потенциала в пассивной области были предметом многочисленных исследований [1]. Однако, полного теоретического описания кинетики пассивации ювенильной поверхности электрода еще не получено. Форма транзиентов тока определяется механизмом реакций, формирующих пассивный слой оксида на металле и, следовательно, зависит от природы металла, состава электролита, исходного состояния поверхности электрода и величины потенциала. Наводороживание железа, никеля и нержавеющей сталей увеличивает скорость их коррозии, снижая устойчивость к образованию питтинга. Исследование кинетики перехода наводороженного металла в пассивное состояние представляет несомненный практический интерес и необходимо для более глубокого понимания таких явлений, как коррозионное растрескивание, питтинговая коррозия и коррозионно-эрозионный износ.

Цель работы - изучение кинетики пассивации наводороженного железа в боратных растворах в широком диапазоне потенциалов, включающем области пассивности, активно-пассивного перехода и предпассивации металла.

Опыты проводили на железных (0.009%С) мембранах толщиной 100 мкм рабочей площадью 3 см<sup>2</sup>. В качестве рабочих электролитов использовали деаэрированные боратные буферные растворы (0.4М Н<sub>3</sub>В<sub>3</sub>О<sub>3</sub> + x мл 0.1М Na<sub>2</sub>В<sub>4</sub>О<sub>7</sub>\*10 Н<sub>2</sub>О) с рН 6,7 и 7.4. Опыты проводили в ячейке Деванатхана-Стахурского [2] в условиях постоянной контролируемой скорости ( $i_H$ ) проникновения водорода через мембрану [3]. С другой стороны мембраны (рабочей) накладывалась ступень потенциала от потенциала катодной предобработки поверхности электрода до значения, при котором регистрировались транзиенты анодного тока. Количество растворенного железа определяли фотоколориметрическим анализом проб электролита по роданидной методике [4].

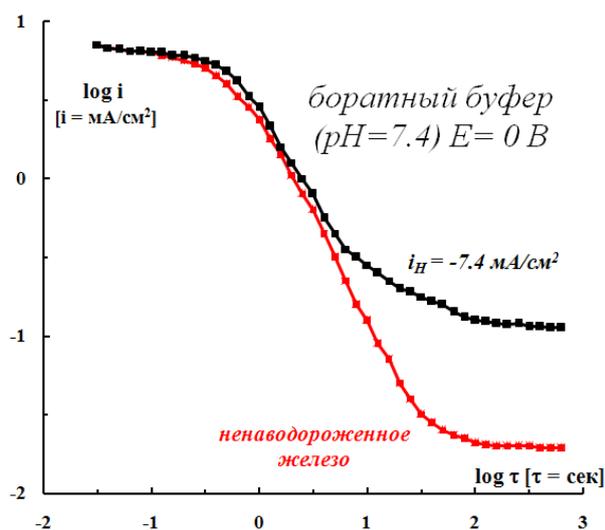


Рис. 1а

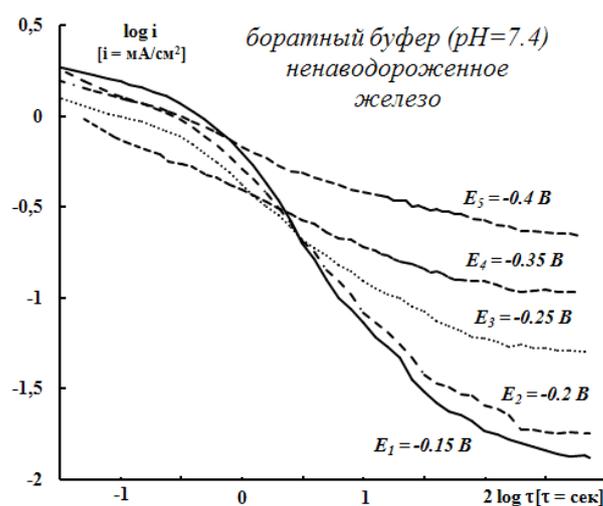


Рис. 1б

На транзиентах анодного тока, полученных при потенциалах активно-пассивного перехода (рис. 1а) и полной пассивности (рис. 1б) железа в нейтральном боратном буфере, можно выделить три временных интервала, отвечающих образованию первичной пассивной пленки, росту толщины барьерного слоя и установлению квазистационарной скорости его растворения. Абсорбированный металлом водород практически не влияет на процесс роста

барьерного слоя, но увеличивает в несколько раз скорость его растворения и, соответственно, уменьшает время до установления стационарного состояния.

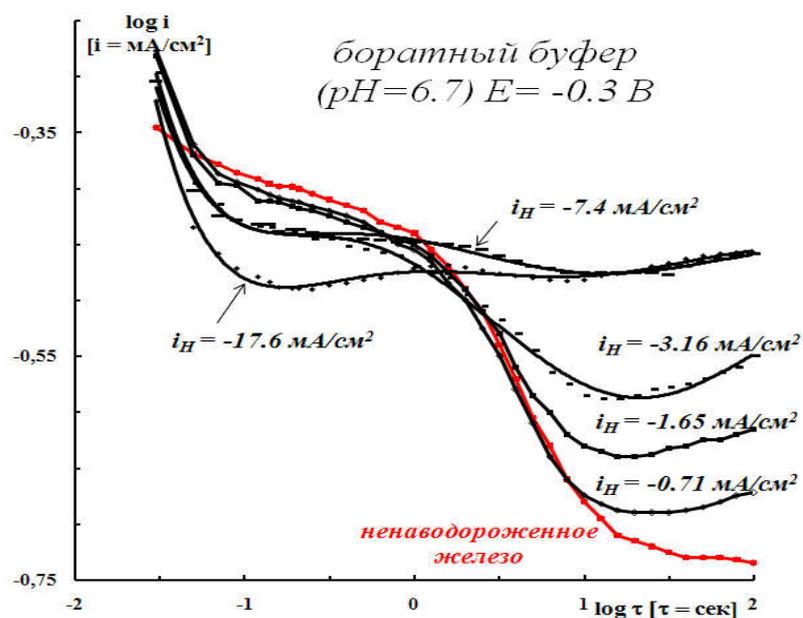


Рис. 2

Наводороживание металла неоднозначно влияет на скорость растворения железа при потенциалах предпассивации, при которых изменение тока во времени отвечает реакции образования первичной пассивной пленки (рис. 2). Атомарный водород, десорбирующийся из фазы металла на поверхность, тормозит активное растворение железа, что приводит к уменьшению скорости общего анодного процесса в начальный период времени. Начиная с определенного момента времени, значение которого зависит от потенциала и содержания водорода в металле, наводороженное железо растворяется с большей скоростью. Этот эффект объяснен уменьшением степени заполнения поверхности металла кислородом вследствие его взаимодействия с атомарным водородом.

1. R.W.Staehle // Corrosion Sci. 2007. V. 49. P. 7.
2. Devanathan M.A.V. and Stachurski Z. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. №5. P. 619.
3. Маршаков А.И., Рыбкина А.А., Скуратник Я.Б. Влияние абсорбированного водорода на растворение железа. // Электрохимия, 2000, Т. 36, №10. С. 1245-1252.
4. Сэндел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М.-Л.: Госхимиздат. 1949. С. 211-226.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ Re-Te-Cu

Салахова Э.А., Калантарова П.Э., Ибрагимова К.Ф., Ханкишиева Н.Н.

Институт катализа и неорганической химии им. М.Нагиева  
Азербайджанской Национальной Академии наук, Баку, Азербайджан  
e-mail: elza\_salahova@mail.ru

Покрытия рением и его сплавами с другими металлами обладают рядом ценных свойств, в частности высокой износостойкостью, устойчивостью к высокотемпературному окислению, коррозионной стойкостью и др. Это обусловило постоянно растущий спрос на них в таких отраслях промышленности, как авиастроение, ядерная техника, электроника, химическое машиностроение и ряде других. В авиакосмической отрасли спрос обусловлен

требованиями к работе авиационных двигателей со все более высокой температурой — для достижения максимальной эффективности и снижения загрязнения окружающей среды. Эти задачи позволят решить увеличение содержания рения в сплавах, используемых для изготовления лопаток авиадвигателей. [1–3].

Цель работы состояла в установлении оптимальных режимов электроосаждения тройных сплавов на основе халькогенидов рения из солянокислых электролитов.

Электроосаждение сплава Re-Te-Cu, стандартные потенциалы компонентов которого значительно различаются, связано с определенными трудностями. Изучено образование новых соединений в системе Re-Te-Cu электрохимическим способом. Исследование проводилось из хлоридного раствора содержащего теллур окись, перрената калия и медь хлористая. Кинетика процессов контролировалась при помощи измерений методом циклической вольтамперметрии на приборе IVIUMSTAT. Для анализа состава и структуры использованы методы XRD (рентгеновский дифракционный анализ), а исследование морфологии пленок на платиновой и медной подложках выполнено на сканирующем электронном микроскопе [SEM]. Химический состав полученных пленок определяли при помощи метода атомной адсорбционной спектроскопии (ААС) с использованием спектрометра Perkin-Elmer. Механизм процесса электроосаждения сплавов Re-Te-Cu до сих пор неизвестен и разработка теории формирования тройных сплавов имеет большое научное и практическое значение.

Для того, чтобы проследить за ходом электрохимических реакций в растворе и подобрать область потенциалов для осаждения Re-Te-Cu был использован метод циклической вольтамперметрии. С целью исследования закономерностей осаждения сплавов было изучено как отдельное осаждение рения, теллура и меди, так и их совместное осаждение из хлоридного электролита.

Для изучения механизма образования Re-Te-Cu снимались циклические вольтамперные кривые в различных по составу электролитах, а также проводился химический и рентгенодифракционный анализ катодных осадков, полученных при определенных потенциалах. На основании полученных результатов можно прийти к выводу, что совместное осаждение рения с теллуrom и медью происходит с некоторой деполяризацией, и при этом деполяризация обуславливается энергией сплавообразования вследствие возникновения соединения или твердого раствора между компонентами. Действительно, как показал анализ катодных осадков при определенных плотностях тока, нам удалось получить осадки с составом близкими к соответствующим составам твердых растворов или соединений Re-Te-Cu. Для изучения закономерности и разработки условий для получения тонких полупроводниковых сплавов халькогенидов рения и выяснения технологических особенностей процессов, обеспечивающих получения тонких покрытий этих сплавов, было исследовано влияние различных факторов: температуры, плотности тока, суммарной концентрации компонентов, соотношения компонентов, кислотности, перемешивание и ПАВ.

Разработан оптимальный состав электролита и режим электролиза для получения качественных тонких полупроводниковых тройных покрытий халькогенидов рения из хлоридного электролита.

1. Naor A., Eliaz N., et al. // J. electrochem. Soc. 2010. V. 157 (7). P. D422-D427.
2. Pallant A.A. Monograph Metallurgy of rhenium. - Nauka, 2007. 298 с.
3. Speranskaya Y.F. In coll. Electrochemistry of Rhenium. - Publishing House "Gylym", Alma-Ata, 1990. 253 с.
4. Salakhova E.A. "The electrochemical production of thin films of rhenium chalcogenides". Monograph, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014, 108 p.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*Салахова Э.А., Гулузаде Л.М., Гейбатова А.Ф., Аскерова А.М.*

Институт катализа и неорганической химии им. М.Нагиева  
Азербайджанской Национальной Академии наук, Баку, Азербайджан  
e-mail: elza\_salahova@mail.ru

Новая, но очень важная область применения рения - катализ. Металлический рений, а также многие его сплавы и соединения (окислы, сульфиды, перренаты) оказались отличными катализаторами различных процессов - окисления аммиака и метана, превращения этилена в этан, получения альдегидов и кетонов из спиртов, крекинга нефти. Самый многообещающий катализатор - порошкообразный рений, способный поглощать большие количества водорода и других газов. Этот металл — одно из важнейших условий развития высокотехнологичных отраслей и используется также в катализаторах при крекинге и реформинге нефти. Биметаллические платинорениевые катализаторы используются в нефтеперерабатывающей промышленности для производства высокооктановых углеводородов, которые применяются при получении бессвинцового бензина.

Одним из наиболее перспективных методов получения рения является их электроосаждение из водных растворов. Данный способ отличается простотой и не связан с затратой большого количества энергии, в противоположность, например, методу химического паро-фазного осаждения, который пока наиболее часто используют при осаждении покрытий на основе рения. По электроосаждению рения имеется ряд работ и патентов, указывающих способы получения блестящих металлических осадков [1-2].

Как известно, рений наиболее часто осаждают из сульфатных, аммонийно-сульфатных, фосфорнокислых, щавелевокислых, цитратных, щелочных и других электролитов. Для электроосаждения рения на твердых катодах самым оптимальным и благоприятным является сернокислый электролит, который исследован в наших работах. Исследовалось влияние концентрации рения в электролите, кислотности раствора, температуры и скорости развертки потенциала на ход поляризационных кривых.

В данной работе исследованы катодные процессы при восстановлении перренат ионов в сульфатных и хлоридных электролитах на платиновом электроде. Снятие поляризационных кривых при восстановлении рения в кислом электролите показало, что восстановление рения происходит ступенчато, которое согласуется с литературными данными. При снятии циклических поляризационных кривых рения в сульфатных электролитах при различных развертках, на кривой катодного полуцикла наблюдаются две четкие волны. Наличие этих волн можно объяснить ступенчатым механизмом восстановления перренат ионов. Характер же анодного полуцикла также, подтверждает это предположение. Анодную волну, можно отнести к растворению рения, а ярко выраженные пики к растворению  $\text{ReO}_3$  и  $\text{ReO}_2$ , соответственно. Если учесть, что скорость восстановления ионов рения связана с поверхностным состоянием катода и во время электроосаждения рения происходят два процесса: обновление поверхности за счет осаждения металла и пассивирование в результате окисления – то увеличение плотности тока до определенного предела должно способствовать активированию поверхности электрода, т.е. увеличивать выход рения по току. Для выяснения характера поляризации и лимитирующей стадии электродного процесса осаждения рения в исследуемых электролитах, изучены влияния температуры и концентрации рения на катодный процесс. Вольтамперные кривые анодного растворения рения в соляной кислоте практически совпадают по току и по потенциалам с кривыми, полученными в сернокислой среде. Это, позволяет предположить, что химизм электродных процессов при электроокислении рения в этих кислотах один и тот же.

### Литература:

1. Сперанская Е.Ф. Электрохимия рения. - Алма-Ата: Гылым, 1990. 143 с.
2. Salakhova E.A. "The electrochemical production of thin films of rhenium chalcogenides". Monograph, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014, 108 p.

# ПРИМЕНЕНИЕ НЕИОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ОЧИСТКИ И ДЕГАЗАЦИИ ВОСЬМИОСНЫХ ЦИСТЕРН ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Самофалова А.С., Звягинцева А.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

E-mail: malinka.alya8@yandex.ru, zvygincevaav@mail.ru

Рассмотрены вопросы транспортировки нефтепродуктов на железнодорожном транспорте и проведен анализ загрязнения окружающей среды на примере конкретного объекта в городе Воронеж. Проведены расчеты приземных концентраций для сероводорода ( $H_2S$ ), формальдегида ( $CH_2O$ ), бензола ( $C_6H_6$ ), толуола ( $C_7H_8$ ), а также содержание суммарного количества углеводородов. Результаты расчетов показали, что суммарный выброс при мойке железнодорожных цистерн составляет 1293,12 т/год для г. Воронеж. Предложено, в рамках обеспечения безопасности и качества атмосферного воздуха города Воронежа целесообразно не проводить временную и постоянную дислокацию железнодорожных цистерн, перевозящих нефтепродукты на территории города. Предлагается способ дегазации восьмиосных цистерн, позволяющий повысить диспергирующую и моющую способность промывных растворов.

Способ основан на использовании смеси неионогенных поверхностно-активных веществ, карбоната натрия и хлорной извести, которая подается под давлением 7-8 атмосфер при температуре 150 °С, объем оборотной смеси составляет 20 м<sup>3</sup> на одну цистерну. Очищающую способность дегазатора ( $X$ ), смывое количество загрязнителя, в процентах, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{A_1 - A_2}{A_1 - A} \cdot 100 \% ,$$

где  $A$  - масса чистой пластинки, г;  $A_1$  - масса пластинки с загрязнителем, г;  $A_2$  - масса пластинки после удаления загрязнителя, г.

Испытания проводили на примере очистки пластины площадью 10\*10 см<sup>2</sup> от остаточного содержания мазута (имитация реальных условий дегазации в котле). За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,5 абс. %. Результаты измерений приведены в таблице.

Очищающая способность предложенного дегазатора

Метод отмывания	Время контакта раствором, мин	Температура, °С	Степень очистки, %
Погружением с барботажем	15	55 ± 5	96

Таким образом, применение для очистки и дегазации восьмиосных цистерн предлагаемой смеси позволит повысить адгезию нефтепродуктов поверхностью капель раствора и его прохождение в днищевые отсеки, трудно поддающиеся очистке. Кроме того, к значительным достоинствам применения предлагаемого раствора относится возможность его повторного и многократного использования за счет регенерации из углеводородной эмульсии. При отстаивании смеси происходит постепенное расслоение двух зон: более тяжелая углеводородная фракция оседает на дно, а моющая скапливается на поверхности.

## Список литературы

1. Звягинцева А.В., Самофалова А.С. Обеспечение безопасности по транспортировкам нефтепродуктов на железнодорожном транспорте. // Proceeding soft he Fifth International Environmental Congress (Seventh International Scientific Technical Conference) "Ecology and Life Protection of Industrial-Transport Complexes" ELPIT 2015 16-20 September, 2015 Samara-Togliatti, Russia: Publishing House of Samara Scientific Centre, 2015.V. 5 Scientific symposium "Urban Ecology. Ecological Risks of Urban Territories" – 307 p. С. 149-154.

## СИНТЕЗ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

*Саргисян С.А.<sup>1</sup>, Маргарян К.С.<sup>2</sup>, Саркисян А.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

<sup>2</sup>Ереванский Государственный Медицинский Университет им. М. Гераци, Ереван, Армения  
artsar86@mail.ru

В последнее время значительный интерес вызывают свойства каталитически активных поверхностей, получаемых путем электроосаждения частиц металла в полимерных матрицах.

Особое место среди полимерных матриц занимают полиазолы, способные образовывать комплексы с ионами металлов, а также с атомами поверхностных наночастиц, обеспечивая их стабильность. От размера наночастиц могут зависеть его селективность, и даже способность влиять на скорость реакции. Основным механизмом стабилизации наноразмерных частиц (НРЧ) высокомолекулярными соединениями является их адсорбция на поверхности наночастиц и формирование защитного адсорбированного слоя, который препятствует их агрегации.

В настоящей работе мы попытались формировать медьсодержащие наноконпозиты и наноконпозитные покрытия на чистом железе и стали методом контактного обмена металлов.

Необходимым условием получения эффективной редок-с ( $Me^{n+}$ -ROOR) системы инициирования полимеризации является использование металлической фазы элемента, способного обмениваться с ионами металлов в растворе.

В качестве полимерной матрицы для медьсодержащих наноконпозитов использовали сополимер 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) и N-винилпирролидона (ВП).

При погружении в раствор чистой железной пластинки в раствор смеси мономеров, соли активатора ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ) и персульфата калия в течение 1-1.5 часа при 20-25°C приводит к образованию покрытия лилово-коричневого цвета.

При контактном обмене металлов одновременно с выделением тонкодисперсной металлической фазы формируются полимерные макромолекулы, которые равномерно обволакивают частицы металла, образуя агрегаты металлполимер, приводящие к получению прочно сцепленных с поверхностью материала подложки металлсодержащих наноконпозитных покрытий НП.

В ИК спектрах НП появляются полосы характерные для исходных сополимеров ВТ-ВП с максимумом и при 1510, 1436, 1396, 1279  $cm^{-1}$  относящихся к колебаниям  $C=N$ ,  $C-N$  и N-триазольного кольца, а также полосы поглощения при 1626 и 1660  $cm^{-1}$ , характерные для карбонильной группы ВП.

На рентгеновских дифрактограммах НП дифференцируются аморфное гало полимерной составляющей и интенсивные рефлексы наночастиц меди, идентифицированных путем сопоставления значений полученных межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонами.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что сополимер ТР-ВП имеет рыхлую, объёмную поверхностную структуру. Морфология поверхности полимерного наноконпозита с наночастицами меди в значительной степени меняется: она имеет более развитую пористую структуру, с множеством каналов, диаметр которых составляет от 5 до 20 мкм.

## ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ЦИРКОНИЯ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОМ ПРОЦЕССЕ

*Седнева Т.А.*

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия  
sedneva@chemy.kolasc.net.ru.

При вскрытии редкометалльных концентратов не удается избежать сверхстехиометрического расхода кислот, что приводит к получению растворов с чрезмерно избыточной кислотностью от 1,5 до 6 моль/л. В технологии РЗЭ избыточное содержание кислоты затрудняет последующее экстракционное разделение. В технологии  $ZrO_2$  с этим связан перерасход щелочей на нейтрализацию свободной кислоты и к увеличению технологических потоков, оборудования, производственных площадей, и т.д.

В целях извлечения избыточной кислоты из азотно-, серно- и азотно-сернокислых растворов от вскрытия бадделеита их подвергали электролизу в катодной камере 2-х камерного проточного электролизера фильтр-прессного типа с анионообменной мембраной МА-41 по схеме: пространство

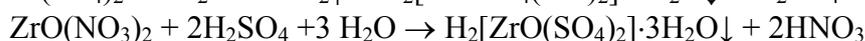
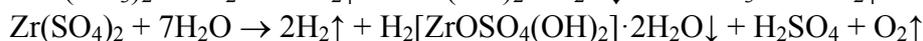


Исследована электромиграция нитрат- и сульфат- ионов через анионообменную мембрану и изучены структуры (РФА, термический анализ) получаемых в католите Zr-содержащих осадков.

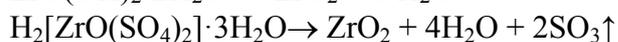
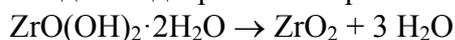
Установлено, что электроэкстракция нитрат-ионов  $NO_3^-$  до остаточного содержания в католите 0,5 моль/л протекает без образования твердой фазы с выходом по току 60%, удельным расходом электроэнергии 5,2 кВт·ч/кг, производительностью 1,2 кг/м<sup>2</sup>·ч и концентрированием в анолите до 3 моль/л  $HNO_3$ . Более глубокое извлечение  $NO_3^-$  сопровождается гидролизом Zr-солей с образованием нерастворимых соединений.

Показано, что при глубоком извлечении анионов Zr-содержащие растворы подвергаются гидролизу, в результате которого из азотнокислых растворов выделяется твердая фаза  $ZrO(OH)_2 \cdot 2H_2O$ , из азотносернокислого смесь  $ZrO(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $H_2[ZrO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$  и  $ZrO_{0,72}SO_4OH$ , а из сернокислого раствора -  $H_2[ZrOSO_4(OH)_2] \cdot 2H_2O$ .

В зависимости от состава растворов механизм электрогидролиза солей циркония в условиях непрерывного селективного удаления из зоны гидролиза (католита) через анионообменную мембрану одновалентного аниона  $NO_3^-$  можно представить уравнениями:



Осадки подвергаются термолизу при температуре 700°C.



Полученный прокаливанием продуктов электрогидролиза диоксид циркония содержит не менее 99,97%  $ZrO_2$  и соответствует по содержанию примесных элементов оксиду марки «осч» 7-2.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ 487.2014.3.*

# РЕКУПЕРАЦИЯ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

*Седнева Т.А.*

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия  
sedneva@chemy.kolasc.net.ru

Проблема утилизации фтористоводородной кислоты, широко используемой в химической технологии, не теряет актуальности. С ней также тесно связаны вопросы захоронения фторсодержащих отходов и экологической опасности действующих производств. Техника мембранного электролиза позволяет в двухкамерном электролизере с анионообменными мембранами экстрагировать из смесей кислот преимущественно одновалентные ионы сильных электролитов.

Изучена рекуперация фтористоводородной кислоты HF электроэкстракцией фторид-ионов через мембрану отечественного производства ОАО «Щекин-азот» МА-40 из смесей (HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) и (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) и установлено, что селективное разделение достигается только из смеси с поли- основными кислотами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, в то время как H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в электрическом поле сама подвергается полному гидролизу. Однако с увеличением концентрации HF в анолите возрастает её диффузионный поток против электрической составляющей, что препятствует накоплению выше 160 г/л (8 моль) HF. Решение проблемы заключается в организации ступенчатого электролиза (табл.1), позволяющему концентрировать в анолите до ~ 400 г/л (21 моль) HF.

**Таблица 1.** Зависимость параметров электромембранного концентрирования HF от ее начальной концентрации [HF]<sub>0</sub>.

[HF] <sub>0</sub> , г/л	HF, г/л	V <sub>a</sub> , мл	H <sub>2</sub> O/HF, моль/моль	U, В	W, кВт·ч/кг	Q, кг/м <sup>2</sup> ·ч
130	223	6,3	2,08	11,2	6,30	2,67
200	295	5,6	1,61	10,0	4,90	3,06
250	337	3,9	1,33	8,2	4,78	2,57
335	404	2,4	0,98	7,6	5,28	2,16

Сопоставление расчетных значений переноса фтора, воды и порядка реакций (табл. 2) приводит к выводу, что в переносе тока через анионообменную мембрану при электродиализе раствора фтористоводородной кислоты участвуют ионизированные гидратированные ассоциаты состава [H<sub>n-1</sub>F<sub>n</sub> · nх H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>, где n и x изменяются от 1 до 5.

**Таблица 2.** Исследование механизма электродиализа фтористоводородной кислоты

HF, г/л	Q, г/л·с·10 <sup>3</sup>	N	K, л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	Кинетическое уравнение
75	2,9	2,4	5·10 <sup>-3</sup>	K <sub>τ</sub> = 1/c <sub>τ</sub> - 1/c <sub>0</sub>
100	8,1	2,6	2,3·10 <sup>-4</sup>	
110	10,0	2,7	1,9·10 <sup>-6</sup>	
200	10,8	1,2	2,1·10 <sup>-4</sup> ·с <sup>-1</sup>	K <sub>τ</sub> = ln c <sub>0</sub> /c <sub>τ</sub>
250	7,1	0,7	2,3·10 <sup>-2</sup> ·с <sup>-1</sup>	

В 4-6 молярных растворах наиболее устойчивыми являются [H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>·(9÷12)H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>, [H<sub>3</sub>F<sub>4</sub>·(9÷12)H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>. С повышением концентрации до 12-18 моль HF усиливающаяся дегидратация приводит к равновесным формам [F·H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>, [HF<sub>2</sub>·(2÷4)H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>, [H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup>, что и позволяет получать концентрированные растворы фтористоводородной кислоты.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта НШ 487.2014.3.*

## ВЛИЯНИЕ ИМИДАЗОЛА НА ОБРАЗОВАНИЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНОЙ ФОРМЫ $\mu$ -КАРБИДОДИМЕРНОГО 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТА ЖЕЛЕЗА(IV)

*Симонова О.Р.<sup>1</sup>, Зайцева С.В.<sup>1</sup>, Зданович С.А.<sup>1</sup>, Койфман О.И.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
svz@isc-ras.ru

Современные тенденции в области оптической и лазерной технологии, медицины, биологии и фармакологии направлены на создание высокоэффективных сенсорных устройств, рецепторов и катализаторов различных окислительно-восстановительных реакций.

Биядерные тетрапиррольные макроциклические комплексы являются перспективными соединениями, которые можно использовать в качестве катализаторов широкого ряда биологических и технических процессов, в которых происходит перенос электронов. В ходе таких реакций образуются оксо-формы комплексов высоковалентного железа, являющиеся сильными окислителями. Изучение природы и строения этих интермедиатов, а также их влияния на скорость и механизм окислительно-восстановительных реакций остается актуальной задачей в рамках современной химии.

В работе изучено влияние имидазола на окислительно-восстановительные свойства  $\mu$ -карбидодимерного 5,10,15,20-тетрафенилпорфирината железа (IV) в реакции с третбутилгидропероксидом. Реакция  $\mu$ -карбидодимерного 5,10,15,20-тетрафенилпорфината железа(IV)  $((\text{Fe}^{\text{IV}}\text{TRP})_2\text{C})$  ( $c=6.2 \times 10^{-6}$  моль/л) с трет-бутилгидропероксидом (ТБГП) ( $c=2.4 \times 10^{-5} - 2.4 \times 10^{-2}$  моль/л) сопровождается образованием  $\pi$ -катион-радикальной формы  $\text{TRPFe}^{\text{IV}}=\text{C}=\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})\text{TRP}^{+\bullet}$ . Одноэлектронному окислению по макроциклу предшествует стадия координации пероксида. Получены кинетические характеристики и предложен возможный механизм окислительно-восстановительного процесса.

Введение имидазола в рабочий раствор приводит к изменению состава интермедиата, продуктов и скорости реакции комплекса с пероксидом. Образующаяся в ходе этой реакции активная форма способна окислять сам пероксид. Определены порядки по реагентам и значения  $k_v$  на каждой стадии. Дан сравнительный анализ кинетических параметров исследуемых реакций. Идентификацию активных форм проводили с помощью видимой, ИК-, масс-спектрологии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №15-03-04327-а).*

## АНОДНАЯ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ АММИАКА И АЦЕТОНА

*Сперанская В.С., Тамбовский И.В., Шадрин С.Ю.*

Костромской государственной университет, Кострома, Россия  
syushadrin@yandex.ru

Титановые сплавы получили широкое распространение в самых разных отраслях промышленности, например, в производстве имплантантов и деталей протезов. Для улучшения имеющихся изделий и расширения области применения титановых сплавов необходимо разработать методы модификации как поверхностных слоев уже готовых деталей, так и способы получения заданных объемных свойств создаваемых деталей. Целью данной работы является разработка режимов скоростной электролитно-плазменной нитроцементации технического титана.

Эксперимент проводился в рабочей камере с принудительной циркуляцией электролита и последующим охлаждением во внешнем теплообменнике. Циркуляция электролита осуществлялась погруженным насосом аквариумного типа. Расход электролита измерялся поплавковым ротаметром РМ04–0,4ЖУЗ и составлял 2,4 л/мин. В качестве электролита использовался водный раствор, содержащий 10% хлорида аммония, 5% ацетона, 5% аммиака. Опытные образцы имели формы цилиндра диаметром 12 мм и высотой 15 мм и изготавливались из технического титана ВТ-1-0. Время обработки не варьировалось и составляло 5 минут. Непосредственно обработка проводилась при температурах 750 °С, 800 °С, 850 °С, 900 °С и 950 °С.

После анодной электролитно-плазменной обработки был проведен металлографический анализ, измерение шероховатости и изменения массы образцов. Микротвердость определялась на микротвердомере ПМТ-3М, величина шероховатости регистрировалась с помощью профилографа-профилометра TR200, изменение массы измерялось на электронных аналитических весах Vibra AF 225 DRCE.

В результате проведенных экспериментов установлены следующие закономерности анодной электролитно-плазменной нитроцементации технического титана ВТ1-0. При всех температурах обработки изменение массы оказалось отрицательным, то есть большую роль играет процесс растворения, при этом наименьшее значение изменения массы достигается при 850 °С, а наибольшее – при 950 °С. Шероховатость обработанных образцов равномерно уменьшается с ростом температуры анодной нитроцементации от 0,7 мкм при 750 °С до 0,6 мкм при 950 °С. По результатам металлографического анализа у всех обработанных образцов обнаружен диффузионный слой толщиной от 50 мкм до 100 мкм, микротвердость которого увеличивается с ростом температуры обработки. Например, при температуре процесса 750 °С максимальное значение микротвердости составляет 250 НВ, а при температуре 950 °С максимальное значение микротвердости – 1000 НВ. Таким образом, анодная электролитно-плазменная нитроцементация технического титана ВТ1-0 позволяет существенно увеличить микротвердость поверхностного слоя образца и уменьшить шероховатость, что существенно улучшит эксплуатационные свойства медицинских изделий из данного материала.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (контракт № 15–19–20027) Костромского государственного университета.*

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Cr-W-P

*Тележкина А.В.<sup>1</sup>, Кузнецов В.В.<sup>1</sup>, Демаков А.Г.<sup>2</sup>, Аминов М.М.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, Россия, [Cianic-acid@yandex.ru](mailto:Cianic-acid@yandex.ru)

<sup>2</sup>ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова,  
Москва, Россия, [ad83ruc@gmail.com](mailto:ad83ruc@gmail.com)

В практике противокоррозионной защиты существенное внимание уделяется защитным покрытиям, удобным методом нанесения которых является электроосаждение. В этой связи интерес представляет система Cr-W-P. Из литературных данных известно, что введение в состав хромовых покрытий фосфора существенно увеличивает их коррозионную стойкость в средах, содержащих хлориды. Введение вольфрама даже в небольших количествах также увеличивает коррозионную стойкость хромовых покрытий. Коррозионностойкое покрытие сплавом Cr-W-P было получено электроосаждением из водноорганического электролита, содержащего диметилформамид (1:1 по объему с водой). В качестве источника фосфора при электроосаждении использовали гипофосфит натрия, (0,01-0,01 моль/л) максимальное содержание фосфора в покрытии 7,7% масс. было получено при концентрации гипофосфита натрия 0,01 моль/л. Данное покрытие имеет продолжительную область пассивного состояния (до потенциала 1 В с.в.э.), даже в коррозионных средах, содержащих хлориды. В данном случае наличие в покрытии вольфрама существенно снижает скорость коррозии в хлорид-содержащих средах [1]. Скорость коррозии при потенциале разомкнутой цепи рассчитывали гравиметрически по убыли массы образца в процессе выдержки после образцов с нанесенным покрытием (10 мкм) Cr-W-P на титановую подложку. Образцы выдерживались в коррозионной среде в течении 22 суток. Из результатов испытаний следует, что исследуемое покрытие сплавом Cr-W-P является стойким (0,02-0,06 мм/год) в хлорид-содержащих средах (1 М HCl и 0,5 М NaCl) и проявляет себя как малостойкое в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,6 мм/год). Токи коррозии, вычисленные по закону Фарадея составили величину порядка 10<sup>-6</sup> А/см<sup>2</sup> для сред содержащих хлорид-ионы и ~10<sup>-5</sup> А/см<sup>2</sup> для 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Защитная способность покрытия исследована в камере соляного тумана в течении 30 суток, визуально очаги коррозии стальной основы не обнаружены, даже после длительных коррозионных испытаний после 30 дней.

### Список литературы

1. Кузнецов В.В., Павлов Л.Н., Винокуров Е.Г., Филатова Е.А., Кудрявцев В.Н. // Электрохимия. 2015. Т. 51. №2. С. 205.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПОЛИПОРФИРИНОВОЙ ПЛЕНКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАРЦЕВОГО МИКРОБАЛАНСА

*Тесакова М.В.<sup>1</sup>, Клетиков С.С.<sup>2</sup>, Парфенюк В.И.<sup>2,3</sup>*

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,  
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия  
E-mail: mvt@isc-ras.ru

В настоящее время большое внимание в научных исследованиях уделяется получению полимерных пленок на основе порфиринов и их металлокомплексов. Тонкие пленки полипорфиринов все чаще используются для изготовления химически модифицированных электродов, которые имеют широкий спектр потенциальных применений: в качестве потенциометрических или амперометрических датчиков, электрокатализаторов, фоторезисторов, химических сенсоров. Среди методов получения проводящих полипорфириновых пленок явными преимуществами обладает электрополимеризация электроактивных мономеров. Метод электрополимеризации широко используется для получения электропроводящих полимеров: полианилина, полипиррола, политиофена и полифенола, позволяет получать плотно сцепленные с электродом, однородные, электропроводящие пленки.

В представленной работе с использованием кварцевого микробаланса изучен процесс электрополимеризации Mn(III)5,10,15,20-тетракис(мета-аминофенил)порфин из раствора дихлорметана. Электрохимические исследования и электрополимеризацию проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата SP-150, фирмы (Bio-Logic Science Instruments, France) и кварцевого микробаланса QCM922A (SEIKO EG & G). В качестве рабочих электродов использовали кварцевые электроды-резонаторы, покрытые платиной.

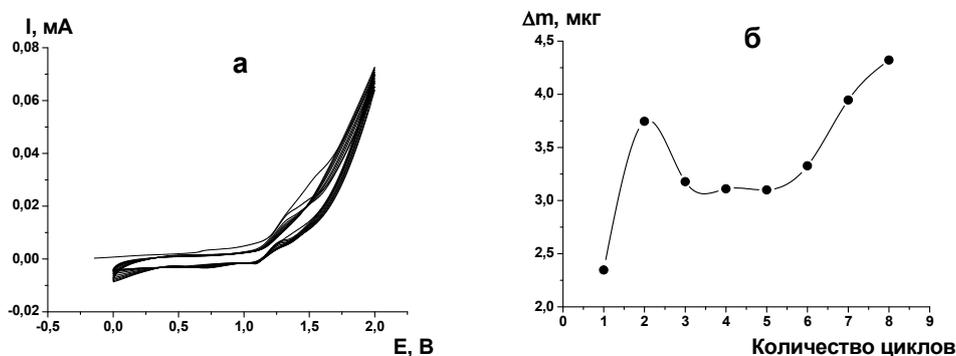


Рисунок 1. а - ЦВА электроосаждения MnClT(m-NH<sub>2</sub>Ph)P из раствора дихлорметана, б – прирост массы осажденной на электроде пленки за цикл.

В при циклировании потенциала в области положительных значений на электроде образуется полипорфириновая пленка. С увеличением количества циклов величина значения тока около потенциала 1,3 В уменьшается от цикла к циклу. Изменение массы за первый цикл наименьшее, при дальнейшем циклировании наблюдается увеличение массы электрода при каждом цикле. На втором цикле полипорфириновая пленка, по-видимому, достигает точки, где затрудняется диффузия мономера, после чего рост пленки начинает выравниваться.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №17-03-00678).*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НОВОГО НЕРАСТВОРИМОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТИТАНА С РАБОЧИМ СЛОЕМ ИЗ АРМИРОВАННОГО ДИОКСИДА СВИНЦА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ ВАННЫ УЛАВЛИВАНИЯ ОТ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ

*Тураев Д.Ю.*

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

В гальваническом производстве в процессе электроосаждения никелевого покрытия на детали образуется промывная вода, содержащая катионы тяжелого металла - никеля. Для снижения поступления токсичных катионов никеля в сточные воды предприятия их необходимо извлекать из промывной воды ванны улавливания. Наиболее предпочтительно этот процесс осуществлять с помощью электролиза с нерастворимым анодом. Графит и свинец со слоем диоксида свинца малопригодны для этих целей, поскольку графит быстро разрушается с образованием тонкодисперсного графитового осадка, а свинцовый анод ограниченно стоек из-за присутствия хлорид-ионов в промывной воде. Платинированные аноды (платинированный титан и ниобий) также малопригодны из-за относительно быстрого растворения слоя платины; срок службы таких анодов, как показали испытания в производственных условиях, составляет 3-6 мес. В связи с этим был испытан нерастворимый анодный материал на основе титана с рабочим слоем из армированного диоксида свинца, изготовленный по патентованной технологии.

Производственные испытания показали, что нерастворимый анод на основе титана с рабочим слоем из диоксида свинца способен длительно безотказно работать в промывной воде ванны улавливания, предназначенной для промывки деталей после операции никелирования в сульфатно-хлоридном электролите. При пропускании через установку по очистке промывной воды 60000 Ач (при  $i_{ан.}=12,5$  А/дм<sup>2</sup>,  $I=25$  А и  $U=14-17$  В) не было выявлено каких-либо отклонений в работе анода при заданном режиме электролиза. В процессе очистки ванны улавливания от катионов никеля периодически в течение года отбирались пробы раствора из ванны улавливания, и проводился их анализ на ионы никеля, титана и свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева. Результаты анализа показали, что концентрация титана в ванне улавливания за время наблюдений равна 0,01-0,1 мг/л, концентрация свинца 0,1-0,67 мг/л. Очень низкая концентрация титана свидетельствует об отсутствии доступа раствора к титановой подложке. Низкая концентрация ионов свинца означает высокую стойкость покрытия из диоксида свинца в промывной воде ванны улавливания, представляющей собой сернокислый раствор с примесью хлорид-ионов. Концентрация катионов никеля в ванне улавливания находилась в пределах 0,069-1,79 г/л. Значение концентрации катионов никеля зависит от условий работы установки и от количества промываемых деталей. Для увеличения выхода по току электроосаждения никеля на катоде, рН раствора в ванне улавливания периодически корректировалось твердым гидрокарбонатом натрия.

## **Вывод.**

1. Длительными производственными испытаниями экспериментально подтверждена высокая электрохимическая стойкость нерастворимого анода на основе титана с рабочим слоем из армированного диоксида свинца в процессе очистки промывной воды ванны улавливания от катионов никеля.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ОЛОВА И ЕГО СПЛАВОВ СО СВИНЦОМ С ПОВЕРХНОСТИ МЕДНЫХ ДЕТАЛЕЙ

*Тураев Д.Ю., Попов А.Н., Гребенчиков Р.В., Колесников В.А.*

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

В гальваническом производстве поверхности медных деталей часто покрывают слоем олова или его сплавов со свинцом для облегчения пайки поверхности изделий. В процессе гальванического осаждения покрытия из олова или его сплавов со свинцом иногда получается покрытие пониженного качества. Такое покрытие требуется удалить, не повредив при этом поверхность медной детали, а потом заново повторить операцию гальванического осаждения олова или его сплава. Травление медной поверхности приводит к накоплению в травящем растворе токсичных катионов меди, которые при их дальнейшем поступлении в сточные воды гальванического предприятия вызывают вопросы со стороны экологических служб, контролирующих вредные выбросы.

Процесс электрохимического осаждения олова или его сплава со свинцом занимает много времени, поэтому необходимо, чтобы процесс удаления некачественного покрытия требовал минимум усилий и времени. С этой целью предпочтительнее использовать химический способ удаления покрытия, чем электрохимический. Известно, что без нагревания олово медленно растворяется в растворе серной кислоты, несколько быстрее в соляной. Свинец очень медленно взаимодействует с раствором серной кислоты и медленно реагирует с раствором соляной кислоты; основной причиной низкой скорости растворения является образование на поверхности металла пленки из нерастворимых солей - сульфата и хлорида свинца. В разбавленной азотной кислоте олово и свинец растворяются быстрее; быстрому протеканию процесса способствует тот факт, что нитрат олова и нитрат свинца хорошо растворимые соединения, а азотная кислота уже в водных растворах умеренной концентрации проявляет сильные окислительные свойства. Это является также причиной растворения медной детали.

В гальваническом производстве известен процесс химического удаления в растворе азотной кислоты (~400-600 и более г/л) многослойного покрытия цинк-никель-(медь)-олово с поверхности сложно-профилированных деталей из алюминиевого сплава. Покрытие полностью удаляется за короткий промежуток времени (минуты), а поверхность детали из алюминиевого сплава не подвергается значительному травлению в силу того, что алюминиевый сплав пассивируется (покрывается тончайшей относительно химически стойкой в данном растворе оксидной пленкой) в растворе азотной кислоты. Если же деталь изготовлена из меди, то возможно ее повреждение. Для предотвращения травления медной поверхности было предложено несколько вариантов: 1) ограничение окислительных свойств азотной кислоты за счет контроля концентрации нитрат-ионов и/или ионов водорода, 2) подбор веществ, образующих нерастворимые соединения с катионами меди в среде раствора азотной кислоты. Принцип действия первого варианта основан на снижении окислительных свойств раствора азотной кислоты за счет быстрого расходования у поверхности одного из необходимых, но имеющихся в ограниченном количестве, компонентов: нитрат ионов или катионов водорода. На скорость протекания процесса травления будут влиять перемешивание и увеличение температуры. Второй вариант основан на образовании плотной пленки нерастворимой соли меди на поверхности меди. В этом случае скорость процесса травления будет зависеть от концентрации реагента, селективного к катионам меди, и от концентрации азотной кислоты.

Экспериментальная проверка показала, что наиболее эффективен вариант с использованием веществ, образующих с катионами меди в среде азотной кислоты нерастворимые соединения. Этот вариант также эффективен с экологической точки зрения - катионы меди переходят в нерастворимый осадок, следовательно, они не попадают в сточные воды.

# РЕДОКС-СВОЙСТВА И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА И ОЛОВА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА

*Тюрин В.Ю., Ксенофонтова Т.Д., Шпаковский Д.Б., Милаева Е.Р.*

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

Органические производные золота и олова обладают высокой цитотоксичностью, что позволяет рассматривать данные комплексы как потенциальные противоопухолевые агенты. Введение в молекулы данных соединений антиоксидантных фрагментов (например, пространственно-затрудненного фенола) может придать защитные функции по отношению к здоровым клеткам, что позволяет предложить новый подход к созданию фармакофорных соединений полифункционального действия [1]. В работе были изучены электрохимические свойства производных Au(I) и Sn(IV) **1-3** с использованием циклической вольтамперометрии (ЦВА) и предложены схемы редокс-процессов с участием данных соединений. Антиоксидантная активность комплексов (АО) оценивалась по скорости реакции переноса атома водорода на устойчивый радикал 2,2-дифенил-1-пикрилгидраза (ДФПГ), мониторинг которой осуществлялся методом ЦВА и спектрофотометрически [2].

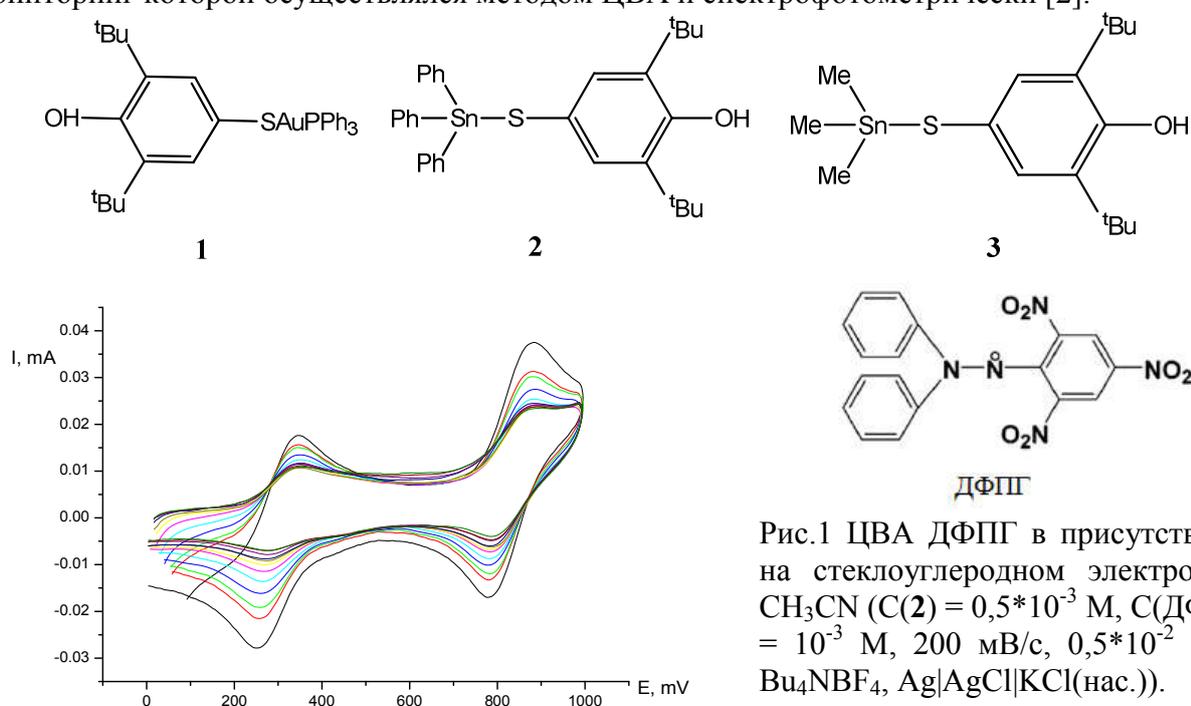


Рис.1 ЦВА ДФПГ в присутствии **2** на стеклоуглеродном электроде в  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $C(\mathbf{2}) = 0,5 \cdot 10^{-3}$  М,  $C(\text{ДФПГ}) = 10^{-3}$  М, 200 мВ/с,  $0,5 \cdot 10^{-2}$  М  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}(\text{нас.})$ ).

В присутствии **1-3** наблюдается падение величины тока пиков окисления и восстановления ДФПГ (Рис.1), что свидетельствует о выраженной антиоксидантной активности комплексов. Показано, что величина АО зависит от природы металла. Определены кинетические параметры реакции. Данные, полученные электрохимическим и спектрофотометрическими методами, коррелируют между собой.

1. Milaeva E.R., Tyurin V.Yu. // Pure&Appl.Chem. 2017. V.89. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1130>.

2. Tyurin V.Yu., Moiseeva A. A., Shpakovsky D.B., Milaeva E.R.// J. Electroanal. Chem. 2015. V. 756. P.212.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 17-03-00892, 15-03-03057).*

## ПРОБЛЕМЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И РЕАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ В РАСТВОРАХ

Ухов С.А.<sup>1</sup>, Букин В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «Восход» – КРЛЗ, Калуга, Россия, ukhov-s@mail.ru

<sup>2</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),  
Москва, Россия

Стандартные электродные потенциалы, как и константы образования комплексов в растворах, являются справочным, табличным материалом и, как правило, без уточнения используются в расчетах. В то же время выявлены неточности в их определении. Практически измеряемой величиной является разность потенциалов или ЭДС, обычно, в нестандартном состоянии, при значительных концентрациях компонентов в растворах, иногда осложненном неравновесными явлениями. При этом термодинамическая активность, входящая в уравнение Нернста, определяется без должного физико-химического подхода, без адекватной стандартизации.

Показано, что при больших концентрациях ионов, участвующих в равновесиях, «наиболее строгая» модель Питцера дает неадекватные результаты. Использование модели Брэнстеда-Гуггенгейма-Скэтчарда (SIT) позволяет с достаточной правильностью рассчитывать потенциалы, но может потребовать сложно оцениваемые параметры специфического взаимодействия ионов. Учет образования интерметаллидов в электродных фазах и гетерополисоединений в жидких растворах трудно осуществим. При этом метод расчета должен соответствовать методу моделирования.

Одним из недостатков полярографического метода и причин последующих ошибок в расчетах констант устойчивости комплексов микроэлементов является затрудненность непосредственной оценки потенциала полувольты восстановления простого незакомплексованного катиона потенциалопределяющего металла. В реальных растворах некомплексообразующих электролитов, содержащих недеформирующиеся анионы, гидратированные катионы на каплюющем ртутном электроде восстанавливаются необратимо. Основные причины искажения потенциалов: адсорбция ПАВ; необратимость восстановления (кинетика); восстановление до промежуточных степеней окисления; образование интерметаллидов и гетерополи-соединений; влияние ионной среды раствора; жидкостное соединение; гидролиз.

В данной работе проведены расчетные исследования, направленные на определение стандартных потенциалов и зависимости формальных потенциалов от ионного состава раствора. На данном этапе исследований получен ряд уточненных стандартных электродных потенциалов, отчасти подтвержденных рядом незамеченных или недоступных работ. При этом использована наиболее удобная модель SIT. Сравнение полученных значений с опубликованными приведено в таблице:

Катион	$E_a^\circ M^{z+}aq/M(Hg)$ , мВ, отн. ст.в.э.		$E^\circ M^{z+}aq/M_s$ , мВ, отн. ст.в.э.	
	Расчет	Литературные данные	Расчет	Литературные данные
индий (III)	-250±6	-313, -261, -247.5	-322±10	-343, -337.0, -322.5
кадмий (II)	-325	-380, -352		-403
таллий (I)	-195	-294, -334		-336
свинец (II)	-129	-121		-126
цинк (II)	-742	-801		-764
галлий (III)	-500	—		-549, -560

В общем случае потенциал полувольты рассчитывали по уравнению:

$E_{1/2} = E_a^\circ - (1/(k \cdot z)) \lg(\Phi/y) - (1/(2k \cdot z)) \lg(D/D_a)$ , где  $\Phi$  – функция закомплексованности,  $y$  – коэффициент активности свободного катиона,  $D$ ,  $D_a$  – коэффициенты диффузии.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ЦВИТТЕР-ИОНОВ И РЯДА ПРОТОННЫХ КИСЛОТ

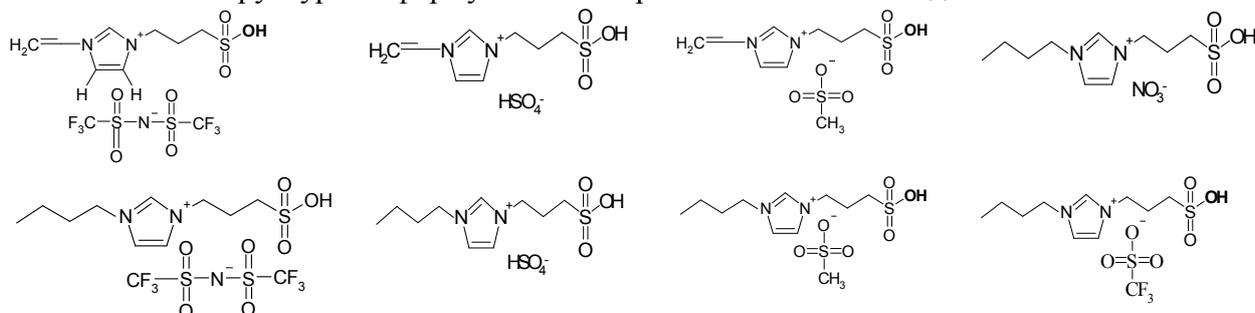
Фадеева Ю.А.<sup>1</sup>, Кудрякова Н.О.<sup>1</sup>, Груздев М.С.<sup>1</sup>, Маров А.С.<sup>1,2</sup>, Сафонова Л.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
jaf@isc-ras.ru

Взаимодействием имидазолиевых цвиттер-ионов с кислотами Бренстеда были получены 8 протонных ионных жидкостей с кислотными водородами на сульфогруппе цвиттер-иона. На первом этапе сульфоновым методом были получены два типа цвиттер-ионов, 3-(1-бутил-1H-имидазол-3-ум-3-ил)пропан-1-сульфонат и 3-(винил-1H-имидазол-3-ум-3-ил)пропан-1-сульфонат, которые характеризуются высокими температурами плавления. Синтезированные цвиттер-ионы были использованы в качестве оснований при синтезе протонных ионных жидкостей. В качестве кислот-доноров были использованы трифторметансульфоновая (CF<sub>3</sub>SA), метансульфоновая (CH<sub>3</sub>SA), серная (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), азотная (HNO<sub>3</sub>) кислоты, а так же бис(трифлюорометансульфонил)имид. Выбор данных кислот обусловлен, в первую очередь, достаточно высокими величинами их рK<sub>a</sub>.

Структурные формулы синтезированных ионных жидкостей:



Проведено комплексное физико-химическое исследование синтезированных ионных жидкостей: изучены их термические (TG и DSC) и транспортные свойства (электропроводность и вязкость), а также измерена величина электрохимического окна (ЭХО). Удельная электропроводность синтезированных ПИЖ составила порядка 10<sup>-4</sup> – 10<sup>-3</sup> Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup> в интервале температур 298-403 К. Были получены изотермы кривых течения (зависимостей напряжения сдвига от скорости сдвига) ионных жидкостей в интервале температур 298 – 348 К. Было установлено, что синтезированные ИЖ не являются ньютоновскими жидкостями во всем рассмотренном интервале скоростей сдвига. За исключением ионной жидкости с азотной кислотой ЭХО синтезированных ПИЖ находится в пределах 2,6-3,2 В (при 323 К) и уменьшается в 1,2-1,8 раз при увеличении температуры до 393 К.

Все полученные температурные зависимости были проанализированы с точки зрения их зависимости от природы катиона и аниона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 16-13-10371.

## ПАРАМЕТРЫ ВОДОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ Pd53Cu РАЗНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА

Федосеева А.И., Леценко Э.О., Морозова Н.Б., Введенский А.В., Донцов А.И.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия,  
e-mail: mnb@chem.vsu.ru

Сплавы на основе палладия используются как электродные материалы в электрокатализе органических соединений, при электровосстановлении водорода, а также для сверхглубокой очистки водорода от примесей. Особо перспективны выселективные, по отношению к Н, тонкослойные мембраны, изготовленные различными способами из сплавов системы Cu-Pd. Высокой водородной проницаемостью обладает сплав Cu-Pd с  $X_{Pd} = 30-55$  ат.%. Такой сплав может кристаллизоваться как в ГЦК ( $\alpha$ -фаза), так и в ОЦК ( $\beta$ -фаза) кристаллическую решетку. Цель данного исследования: установление роли  $\beta$ -фазы в водородной проницаемости пленочных образцов сплава меди с палладием.

Исследования проводили на пленочных электродах Pd53Cu (53 ат.% Cu), полученных методом магнетронного распыления в вакууме на подложки из SiO<sub>2</sub> при 700 К. Влияние содержания  $\beta$ -фазы изучали на образцах разного фазового состава. Пленочные электроды имеют две стороны поверхности, которые отличаются шероховатостью, субструктурой и фазовым составом, поэтому электрохимические исследования раздельно проводились на обеих поверхностях. Эксперименты проводили методами циклической вольтамперометрии и ступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированном растворе 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ос.ч) с использованием потенциостата IPC-Compact, соединенным с компьютером. Потенциал наводороживания  $E_c$  составлял -0,08 В (ст.в.э.). Потенциал ионизации  $E_a$  соответствовал потенциалу пика ионизации Н. Время наводороживания  $t_c$  не превышало 10 с, что исключало возможность образования гидроксида палладия.

Установлено, что катодная инжекция Н в пленку сплава Pd53Cu осуществляется в режиме смешанной диффузионно-фазограничной кинетики, с учетом затруднений по вхождению атома Н в кристаллическую решетку сплава. По мере увеличения времени наводороживания  $t_c$  от 1 до 10 с происходит рост скорости ионизации атомарного водорода из пленочного электрода. Катодные и анодные хроноамперограммы использованы для расчета параметров наводороживания по методике [1]. Рассчитаны параметры водородопроницаемости: коэффициент диффузии  $D_{\bar{H}}$ , концентрация Н в пленке  $\Delta c_{\bar{H}}$ , коэффициент водородопроницаемости  $K_D = D_{\bar{H}}^{1/2} \Delta c_{\bar{H}}$  и эффективная константа равновесия стадии фазограничного обмена  $K = \bar{k} / \bar{k}'$ . Здесь  $\bar{k}$  и  $\bar{k}'$  - константы скоростей инжекции и экстракции Н соответственно. Большинство параметров водородопроницаемости оказались чувствительными к выбору стороны пленки. В это же время кинетические параметры не являются размерно-зависимыми. Увеличение доли  $\beta$ -фазы в твердом растворе пленочного электрода Pd53Cu приводит к возрастанию коэффициента диффузии, концентрации атомарного водорода в сплаве и, как следствие, увеличению водородной проницаемости. Доля ОЦК-решетки в сплаве ( $\beta$ -фаза) практически не оказывает влияние на кинетические параметры процесса, прежде всего константы скоростей стадии фазограничного обмена.

1. Морозова Н.Б., Введенский А.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т.17. №4. С. 451.

## ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ И ОЧИСТКА ПИТЬЕВОЙ И СТОЧНОЙ ВОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРУЕМЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ

*Харламова Т.А.<sup>1</sup>, Бедретдинова Э.А.<sup>2</sup>, Алафердов А.Ф.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия, 9168787573@mail.ru

<sup>2</sup>Московский государственный областной университет “МГОУ”, Москва, Россия, fallen54@gmail.com

Основным источником питьевого водоснабжения большинства регионов России, в том числе в Московской области являются подземные воды. Подземные воды, как правило, содержат катионы Fe(II) в концентрациях, превышающих их содержание согласно требованиям СанПиН 2.1.1074-01.

В настоящее время существуют различные технологии для удаления катионов железа из воды, в основе которых лежат различные физико-химические воздействия, такие как воздушная аэрация, озонирование, УЗ и волновая обработки и др. [1-3]. Все они, как правило, основаны на окислении катионов Fe(II) до Fe(III) с последующим их отделением в виде образующегося коллоидного гидроксида железа (III) на песчаных или многослойных фильтрах. Однако разработанные и внедренные в настоящее время технологии имеют недостатки, в связи с чем ведутся поиски новых эффективных, экономичных и экологических методов.

Целью настоящего исследования является изучение возможности интенсификации процесса очистки воды (артезианской) от соединений железа (II) с использованием электрохимически генерируемых окислителей. Синтез окислителей проводили с помощью цилиндрического диафрагменного модуля (производство ООО “Делфин Аква”), рассчитанного на токовую нагрузку 10 А. Внутри модуля расположены титановый катод и титановым анод, покрытый оксидами титана и рутения (ОРТА). Раствор окислителей получали путем электролиза водного раствора хлорида натрия с различной концентрацией. Исследовано влияние скорости потока, времени обработки и плотности тока на состав раствора окислителей. Получаемый раствор окислителей контролировали по параметрам pH, содержания активного хлора, ОВП и минерализации.

Проведена серия экспериментов по окислению двухвалентного железа с помощью выбранных типов растворов окислителей на модельных растворах. Концентрацию катионов железа (II) в модельной воде выбирали на основании ее реального содержания в артезианских скважинах Московской области.

На основании выполненной работы получены зависимости влияния концентрации активного хлора, pH, ОВП и времени обработки на степень снижения концентрации Fe(II). Удалось подобрать оптимальные дозы растворов окислителей, позволяющие снизить концентрацию Fe(II) до 0,2-0,1 мг/л при содержании остаточного хлора в обработанной воде не превышающее нормы СанПин 2.1.1074-01.

1. Якушин Р.В., Бродский В.А., Колесников В.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2013. Т. 27. №7. (147). С. 30.
2. Morgan B., Lahav O. // Chemosphere. 2007. V. 68. P. 2080.
3. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Коробочкин В.В., Смирнов А.П., Войно Д.А. // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. №3. С. 50.

## ИЗБЫТОЧНАЯ МОЛЯРНАЯ ЕМКОСТЬ СИСТЕМЫ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ-АЦЕТОНИТРИЛ

*Чекунова М.Д.<sup>1</sup>, Тюнина Е.Ю.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»,  
Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия  
marchekunova@mail.ru

Диэлектрическая проницаемость растворителей имеет большое значение для характеристики процессов, протекающих в растворах электролитов, и дает доминирующий вклад в диссоциирующую функцию среды. Данная работа является продолжением исследований физико-химических свойств электролитных растворов на основе апротонных растворителей [1, 2].

В представленной работе проведен анализ диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) бинарной смеси пропиленкарбонат (ПК) - ацетонитрил (АН) по всему составу смешанного растворителя при температурах 253.15, 273.15, 293.15 и 313.15 К, представляющей интерес для использования в литиевых и литий-ионных аккумуляторах. Измерения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) были выполнены на универсальном диэлектрометре типа ОН-301 на частоте 3 МГц.

Для анализа межчастичных взаимодействий в смеси ПК-АН по методу рациональных параметров использована молярная емкость  $C_m = \epsilon/V_m$  [3]. В бинарной системе с невзаимодействующими компонентами зависимость молярной емкости от мольной доли линейна, если же в системе образуется одно соединение, то экстремум отклонения молярной емкости от мольно-долевой аддитивности определяет стехиометрический состав продукта взаимодействия. Для системы ПК-АН концентрационные зависимости избыточной молярной емкости ( $C_m^{ex}$ ) характеризуются максимумами при  $x_2=0.5$  в исследуемом интервале температур. Положительные избыточные молярные емкости свидетельствуют об усилении воздействия внешнего электрического поля на молекулы бинарного растворителя. Наличие максимума на изотермах избыточной молярной емкости в области 0.5 мольной доли АН обусловлено образованием молекулярного ассоциата между компонентами системы ПК-АН за счет сил межмолекулярного взаимодействия, дополненных пространственными факторами. Образование молекулярного ассоциата между компонентами системы ПК-АН состава 1:1 также согласуется с данными по плотности и динамической вязкости исследуемой системы, которые были обсуждены в работе [4].

В работе также выявлены изоконцентрационные линейные зависимости молярной емкости от мольного объема смеси ПК-АН, которые позволяют прогнозировать значения диэлектрической проницаемости из данных по плотности с погрешностью 0.72-1.82% в исследуемом интервале температур.

1. Tyunina E.Yu., Chekunova M.D. // J. Mol. Liq. 2013. V. 187. P. 332.
2. Тюнина Е. Ю., Чекунова М. Д. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 1. С. 38.
3. Афанасьев В.Н., Крестов Г.А. // ДАН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 620.
4. Tyunina E.Yu., Chekunova M.D. // Russ. J. Phys. Chem. 2017. V.91. P. 894.

## ОЦЕНКА НАВОДОРОЖИВАЕМОСТИ СТАЛИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Чернышев А.А.<sup>1,2</sup>, Даринцева А.Б.<sup>1</sup>, Новиков А.Е.<sup>1</sup>, Илькин В.Г.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
aac-vp@yandex.ru

Цинковые покрытия широко используются в качестве защитных покрытий замедляющих коррозию железосодержащих изделий. Цинк наравне с защитным покрытием может выступать в качестве декоративного, а так же функционального, как подслоя при нанесении лакокрасочных покрытий. Получение качественного покрытия зависит от режима электролиза и состава электролита. Степень наводороживаемость стальных образцов так же зависит от условий нанесения покрытия.

Оценку наводороживаемость проводили для стальных образцов марки Ст3 с предварительно нанесенным гальваническим цинковым покрытием. Цинк осаждали из цинканных электролитов с разными блескообразующими добавками в рабочем диапазоне плотностей тока от 3 до 5 А/дм<sup>2</sup>. Содержание водорода, внедрившегося в кристаллическую решетку образца при нанесении покрытия, оценивали электрохимическим методом. Объем водорода соотносили с количеством электричества, расходуемого на его экстракцию. Все измерения проводили в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата AUTOLAB PGSTAT 302N. Перед измерениями образцы подвергали химическому травлению для снятия покрытия в растворе исключающем дополнительное наводороживание. Экстракцию водорода проводили в потенциостатическом режиме при потенциале 700 мВ (ХСЭ) в разбавленном растворе гидроксида калия и при этом фиксировали амперограмму. Для каждого электролита и рабочей плотности тока выполнено по четыре измерения. В нескольких параллельных опытах получены величины количества электричества значительно отличающиеся от остальных.

Проверку однородности результатов параллельных опытов для исключения, резко выделяющихся значений проводили по Q-критерию:

$$Q = \frac{|X_n - X_{n-1}|}{|X_n - X_1|} > Q_{кр},$$

где  $|X_n - X_{n-1}|$  – разница между подозрительной и соседней точкой;  $|X_n - X_1|$  – длина всего диапазона значений;  $Q_{кр}$  – критическое значение, при доверительной вероятности 95% и для четырех опытов составляет 0,94.

Таким образом, из рассмотрения исключили результаты резко отличающихся значений опытов. Результаты измерений с учетом отброшенных подозрительных значений представлены на рисунке 1.

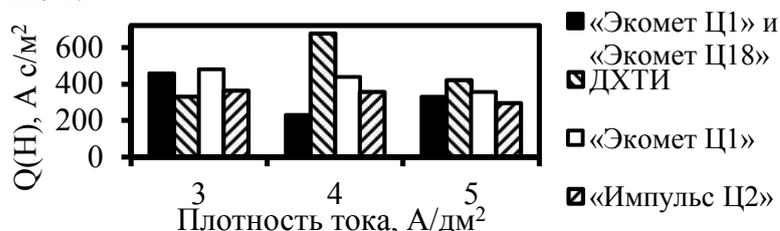


Рисунок 1. Результаты эксперимента

Метод электрохимического определения наводороживаемости можно рекомендовать как быстрый метод оценки влияния блескообразующей добавки в ванне щелочного цинкования на водородную хрупкость покрываемой детали, выполненной из стали марки Ст3.

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСПЛАВА НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА, ПОЛУЧЕННЫХ ВТОРИЧНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ

Чернышев А.А.<sup>1,2</sup>, Исаков А.В.<sup>2</sup>, Зайков Ю.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
aac-vp@yandex.ru

Танталовый порошок, как правило, используется в производстве конденсаторов для различных электронных устройств, обычно встречающихся в автомобилях, сотовых телефонах, персональных компьютерах и т.п. [1]. В настоящее время большой популярностью при получении танталовых порошков пользуется метод кальцийтермического восстановления оксида тантала в расплаве соли  $\text{CaCl}_2$ , данный метод получил название *OS процесс* [2]. Перспективным способом формирования порошков тантала с заданными морфологическими и структурными характеристиками является электролиз расплавов солей. Вторичное восстановление металлов в расплаве является частным случаем электрохимического метода.

Для изучения процесса вторичного восстановления тантала в виде порошка была спроектирована и изготовлена электрохимическая ячейка. На основе литературных источников [3] в качестве электролита был выбран расплав хлоридов калия и натрия с мольным соотношением 1:1. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме в течение 180 минут при температуре расплава  $700^\circ\text{C}$  и  $800^\circ\text{C}$  и разным соотношении анодной и катодной плотности тока. Удельную поверхность танталовых порошков определяли методом ВЕТ. Результаты измерений представлены на рисунке 1.

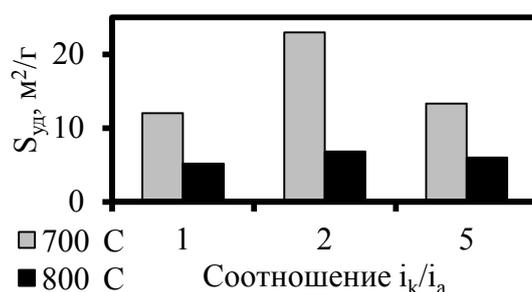


Рисунок 1. Значения удельной поверхности при разных температурах.

Анализ полученных данных показал, что величина удельной поверхности изменяется при разных соотношениях плотностей тока, образуя максимум при соотношении  $i_k/i_a=2$ , причем данную особенность можно наблюдать как при температуре  $700^\circ\text{C}$ , так и  $800^\circ\text{C}$ . Абсолютное значение удельной поверхности с повышением температуры уменьшилось на всем диапазоне плотностей тока. Снижение величины удельной поверхности связано с ростом доли более крупных частиц и изменением их морфологии. Максимальное значение удельной поверхности получено при температуре  $700^\circ\text{C}$  и  $i_k/i_a=2$  и составило  $23\text{ м}^2/\text{г}$ .

1. Yuan B., Okabe T.H. // J. Alloys Compd. 2007. V. 443. P. 71.
2. Baba M., Ono Y., Suzuki R.O. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 466.
3. Зайков Ю.П., Исаков А.В., Аписаров А.П., Никитина А.О. // Расплавы. 2016. № 6. С. 535.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы УрО РАН 2015-2017 гг. "Материалы и технологии для атомной, альтернативной и возобновляемой энергетики" (Проект № 15-20-3-20).

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ

***Шубаев Б.А., Балмасов А.В.***

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.  
shibaev\_boris@mail.ru, balmasov@isuct.ru

Известно, что для получения высокого качества поверхности введение в состав раствора электрополирования органических добавок позволяет в ряде случаев повысить качество обрабатываемой поверхности. Целью настоящих исследований являлось изучение влияния состава электролита на показатели полирования легированной стали марок Ст25Х3МЗНБЦА и Ст30ХН2МФА. Для сравнения использовались электролиты разных составов: нашедшие широкое практическое применение электролит на основе фосфорной, серной и хромовой кислот и сернофосфорнокислый электролит с добавкой триэтаноламина (ТЭА).

Исследования проводились на установке с вращающимся дисковым электродом с использованием потенциостата Р-30J. Проведение процесса анодного растворения исследованных сталей при комнатной температуре не обеспечивает достижение эффекта полирования. Это связано с высокой склонностью исследуемых сталей к пассивации вследствие присутствия в их составе легирующих добавок хрома, никеля, молибдена, ванадия. Повышение температуры, напротив, облегчает химическое растворение оксидного слоя, что способствует увеличению выхода по току реакции анодного растворения металла.

Также увеличение скорости вращения также облегчает растворение пассивирующего слоя, приводя к росту анодного тока. Величины токов на образцах из Ст25Х3МЗНБЦА и Ст30ХН2МФА довольно близки, однако при визуальном контроле качество поверхности Ст25Х3МЗНБЦА было несколько выше.

Для количественной оценки шероховатости поверхности образцы из исследованных сталей подвергали анодной обработке в гальваностатическом режиме, при этом контролировали величину среднего арифметического отклонения профиля Ra на профилометре модели 170622 до и после электрополирования. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Значения микрошероховатости и коэффициента сглаживания поверхности после анодного растворения стали Ст25Х3МЗНБЦА (числитель) и Ст30ХН2МФА (знаменатель) в электролите с добавкой триэтаноламина при различных скоростях вращения дискового электрода и температурах 25°C и 70°C.

Показатели процесса при различной температуре и марках стали		Скорость вращения, об/мин					
		900		1600		2500	
		25°C	70°C	25°C	70°C	25°C	70°C
Ст25Х3МЗНБЦА	Ra, мкм	<u>0,28</u>	<u>0,16</u>	<u>0,24</u>	<u>0,08</u>	<u>0,29</u>	<u>0,12</u>
		0,28	0,12	0,24	0,10	0,26	0,12
Ст30ХН2МФА	Ra, %	<u>13</u>	<u>68</u>	<u>11</u>	<u>74</u>	<u>13</u>	<u>78</u>
		10	54	11	66	12	69

Как следует из представленных данных, влияние на качество обработанной поверхности оказывает температура раствора. Ее увеличение до 65°C обеспечивает для приведенных сталей минимальную величину Ra=0,08 мкм в случае раствора с триэтаноламином. При этом относительное сглаживание микропрофиля при использовании раствора с органической добавкой достигает 69 % для стали Ст30ХН2МФА и 78% для стали Ст25Х3МЗНБЦА. Таким образом, применение фосфорносерноокислого электролита с добавкой ТЭА представляется перспективным, т.к. позволяет в 2 раза уменьшить шероховатость обработанной поверхности.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА В СИНТЕЗЕ АЛКИЛЦИКЛОАЛКИЛСУЛЬФИДОВ

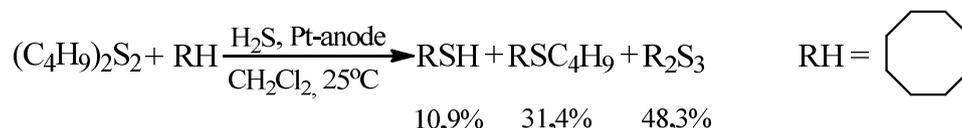
*Шинкарь Е.В., Седики Д.Б., Швецова А.В., Берберова Н.Т.*

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия  
elenshin@rambler.ru

Органические сульфиды ( $R_2S$ ) широко применяют в качестве синтонов в тонком органическом синтезе, макромолекулярной химии, химической промышленности (одоранты горючих газов, антиоксиданты, стабилизаторы топлив и смазочных масел, регуляторы полимеризации). В виде структурных фрагментов  $R_2S$  входят в состав пестицидов, вулканизаторов и ингибиторов коррозии, они являются полупродуктами в синтезе лекарственных средств и производстве ионообменных смол и адсорбентов [1].

Как правило, синтез сульфидов несимметричного строения, содержащих циклоалкильный заместитель, проводят в условиях металлокомплексного катализа. Для получения циклоалкиларилсульфидов авторами работы [2] предложен способ тиолирования  $C(sp^3)$ -H связи в инертных циклоалканах в присутствии активатора – ди-*трет*-бутилпероксида. Данная радикальная реакция реализована для различных дисульфидов без использования металлических катализаторов.

В настоящей работе для вовлечения циклооктана в синтез сульфида несимметричного строения активировали  $H_2S$  (1,70В) на платиновом аноде в дихлорметане в присутствии  $(C_4H_9)_2S_2$  (1,56В). Ранее нами было установлено на примере циклоалканов  $C_5$ - $C_7$ , что первой стадией реакции в отсутствие дисульфида является тиолирование карбоцикла с последующим образованием наряду с циклоалкантиолом ди- и трисульфидов [3-5]. В случае использования электрохимически активированного  $H_2S$  как источника тиольных радикалов при взаимодействии циклооктана и  $(C_4H_9)_2S_2$  в качестве продуктов реакции (90 мин) получена смесь циклооктантиола (1,80В), бутилциклооктилсульфида (1,94В) и дициклооктилтрисульфида (2,05В) по схеме:



В ходе электролиза при потенциале окисления  $H_2S$  дибутилдисульфид ввиду более легкого анодного потенциала также электрохимически превращается с образованием бутилтиольного радикала. В качестве побочного продукта при электрохимическом окислении  $H_2S$  образуется элементарная сера, которая способствует в присутствии  $H_2S$  генерированию гидрополисульфидных радикалов, участвующих в синтезе трисульфида.

### Список литературы:

1. Коваль И. В. // Успехи химии. 1994. Т.63. №2. С. 154.
2. Zhao, J.; Fang, H.; Han, J.; Pan, Y.; Li, G. // Adv. Synth. Catal. 2014. N356. P. 2719.
3. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Охлобыстина А.В. Сероводород и алкантиолы в синтезе биологически активных органических соединений серы. Монография, Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН, 2016. 260 с.
4. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Абдулаева В.Ф. // ЖОХ. 2015. Т.85. №4. С. 697.
5. Шинкарь Е.В., Швецова А.В., Д.Б. Седики, Берберова Н.Т. // Электрохимия. 2015. Т. 51. №11. С. 1182.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 17-13-01168).*

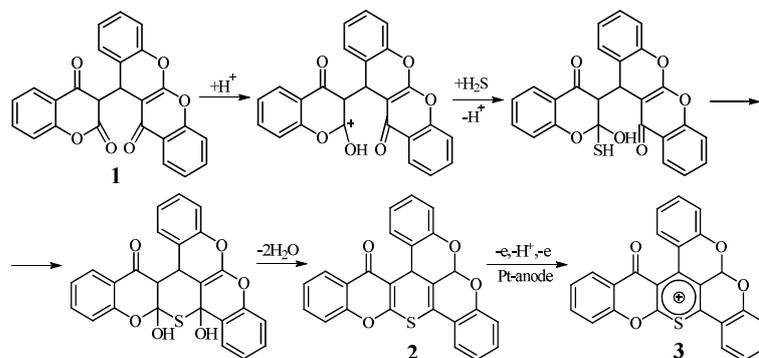
# ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-(12-ОКСО-11,12-ДИГИДРОХРОМЕНО[2,3-*b*]ХРОМЕН-11-ИЛ)ХРОМАН-2,4-ДИОНА В ПРИСУТСТВИИ АНОДНО-АКТИВИРУЕМОГО H<sub>2</sub>S

**Шинкарь Е.В.<sup>1</sup>, Уталиев Т.Г.<sup>1</sup>, Шкель А.А.<sup>2</sup>, Федотова О.В.<sup>2</sup>, Берберова Н.Т.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

<sup>2</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия  
elenshin@rambler.ru

Электрохимические процессы имеют ряд достоинств, и особенно актуальны для получения продукции малотоннажной химии, требующей мягких условий синтеза, например, лекарственных веществ. В настоящий момент большое внимание уделяется исследованию свойств и реакций соединений, являющихся синтетическими аналогами природных соединений. Особый интерес в этом плане представляют полигетероатомные соединения, содержащие кумариновый фрагмент, которые применяют как антибактериальные, сосудорасширяющие, антимуtagenные или противоопухолевые средства. В работе изучены реакции 3-(12-оксо-11,12-дигидрохромено[2,3-*b*]хромен-11-ил)хроман-2,4-дион с электрохимически окисленным H<sub>2</sub>S в органических растворителях (CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) при 25 °С:



Условия кислотного катализа исследуемой реакции обеспечиваются фрагментацией нестабильного катион-радикала H<sub>2</sub>S с отрывом протона. Потенциал электролиза равен анодному потенциалу H<sub>2</sub>S, который окисляется на 0,4 В легче, чем соединение **1** (рис.1). Образующийся продукт **2** способен к окислению в ходе электролиза (2 ч) до соли тиопирилия **3** (рис.2).

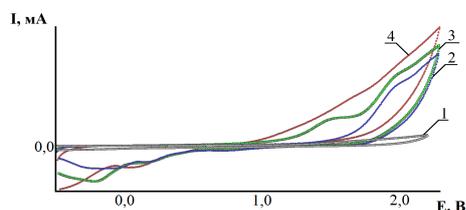


Рис. 1. ЦВА окисления соединений: 1 – фона, 2 – **1**, 3 – **1** и H<sub>2</sub>S до электролиза, 4 – продуктов электролиза **2** и **3**

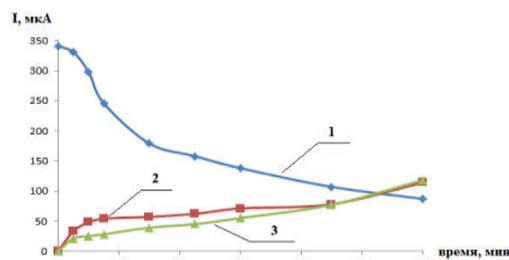


Рис. 2. Кинетические кривые соединений в ходе электролиза: 1 – **1**, 2 – **2**, 3 – **3**

(E<sub>па</sub>=1,8 В; τ = 120 мин) (CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1), Pt-анод, Ag/AgCl, 0,1 *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>)

Таким образом, предлагаемый в работе подход к окислительной активации H<sub>2</sub>S позволяет исключить применение различных кислот для S-циклизации 3-(12-оксо-11,12-дигидрохромено[2,3-*b*]хромен-11-ил)хроман-2,4-диона и получить серосодержащие продукты с выходом (**2** – 33,4÷41,8% ; **3** – 24,2÷36,1%) в зависимости от органического растворителя.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-03-00730.*

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ТРИЭТАНОЛАМИНА С РАЗЛИЧНЫМИ СУЛЬФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

***Шмуклер Л.Э.,<sup>1</sup> Кудрякова Н.О.,<sup>1</sup> Груздев М.С.,<sup>1</sup> Глушенкова Е.В.,<sup>2</sup> Сафонова Л.П.<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия, les@isc-ras.ru

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Протонные ионные жидкости (ПИЖ) широко применяются в электрохимии для получения токопроводящих полимеров, полупроницаемых мембран, проводящих гелей, так как обладают высокой термической и химической стабильностью, низкой горючестью, имеют широкий температурный диапазон жидкого состояния. В настоящей работе в широком температурном интервале были исследованы электрохимические свойства (удельная электропроводность и электрохимическое окно) ПИЖ на основе триэтанолamina (ТЕОА) с сульфокислотами: сульфаминовой (SAM), метансульфоновой (MsO), трифторметансульфоновой (TfO), бензолсульфоновой (BSu), п-толуолсульфокислотой (PTSA), 3-нитробензолсульфоновой (NBSu), метаниловой (MTN), сульфаниловой (SAN), 2-сульфобензойной (SBA), 5-сульфосалициловой (SSA), 2,4,6-тринитробензолсульфоновой (TNBSu). Активное сопротивление образцов ионных жидкостей определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса (Solartron 1260A) в интервале частот 0.1 Гц – 1 МГц при амплитуде сигнала 10 мВ с погрешностью измерения <0.2%. Электрохимическое окно измеряли методом циклической вольтамперометрии на платиновом электроде с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-Pro-3 по трехэлектродной схеме подключения в герметично закрытой электрохимической ячейке. Полученные значения удельной электропроводности лежат в интервале  $10^{-5} \div 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Электропроводность полученных солей увеличивается в ряду анионов: SAN < SBA < MTN < SSA (BSu) < NBSu (PTSA) < SAM < MsO < TfO. Для изученных ПИЖ, за исключением ТЕОА/TfO, температурная зависимость электропроводности подчиняется уравнению Аррениуса, по которому были рассчитаны значения энергии активации электропроводности. Температурная зависимость электропроводности для ТЕОА/TfO подчиняется уравнению Фогеля-Таммана-Фулчера.

ПИЖ	$\Delta G_{\kappa}^{\#}$ (кДж моль <sup>-1</sup> )	ЭХО, В (120 °С)
ТЕОА/TfO		3.15
ТЕОА/MsO	46.1	3.4
ТЕОА/SAM	42.6	4.5
ТЕОА/PTSA	41.9	3.65
ТЕОА/NBSu	50.1	3.4
ТЕОА/BSu	46.6	3.7
ТЕОА/SSA	52.4	2.9
ТЕОА/MTN	74.5	–
ТЕОА/SBA	75.1	3.7
ТЕОА/SAN	83.2	–

Поляризационные исследования синтезированных ПИЖ выявили зависимость вольтамперных характеристик от природы аниона.

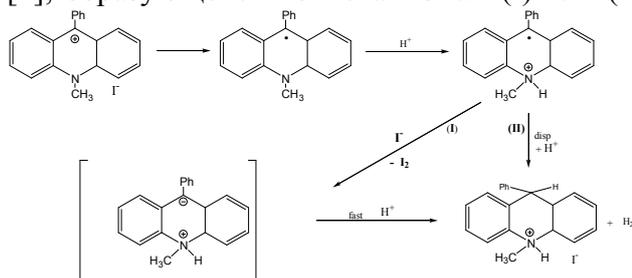
*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 16-13-10371*

# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА У N-МЕТИЛ-9-ФЕНИЛАКРИДИНИЯ НА МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ

***Юрова В.Ю., Танасейчук Б.С., Долганов А.В.***

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск  
E-mail: dolganov\_sasha@mail.ru

Ранее, при изучении электрокаталитической реакции получения молекулярного водорода из воды в присутствии N-метил-9-фенилакридиния (PhAcridI), было обнаружено, что помимо протекания основной реакции, протекает побочная реакция с образованием каталитически неактивной соли N-метил-9-фенил-9,10-дигидроакридан иодида (PhAcridH<sub>2</sub>I) [1], образующейся по механизмам (I) или (II). С целью выявить как природа противоиона у PhAcrid<sup>+</sup> влияет на механизм (I), были синтезированы перхлорат, тетрафторборат, хлорид и бромид PhAcrid<sup>+</sup>. Перхлорат- и тетрафторборат-анионы не проявляют восстановительных свойств, следовательно, механизм (I) не должен реализовываться, тогда как хлорид и бромид, могут проявлять восстановительные свойства. Фарадеевский



выход после одночасового препаративного электролиза при pH 1 в присутствии PhAcridClO<sub>4</sub> и PhAcridBF<sub>4</sub>, с одновременным количественным детектированием образовавшегося молекулярного водорода, при потенциале соответствующем половине каталитического тока при данном значении pH ( $E = -0.415$  В), составил  $84 \pm 5\%$ , тогда как в присутствии PhAcridI, он был  $42 \pm 5\%$ . В случае проведения аналогичного электролиза в присутствии PhAcridCl и PhAcridBr фарадеевский выход составил 69 и  $55 \pm 5\%$ , соответственно. По данным ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, в случае PhAcridClO<sub>4</sub> и PhAcridBF<sub>4</sub> количество PhAcridH<sub>2</sub>I составило 14% от исходного количества катализатора, а в случае PhAcridCl и PhAcridBr 30% и 42%, соответственно. Полученные данные хорошо согласуются с данными по фарадеевским выходам образования молекулярного водорода. Можно заключить, что природа противоиона играет существенную роль в протекание побочного процесса: в присутствии анионов неспособных к одноэлектронному восстановлению, выходы значительно выросли, в случае анионов способных к восстановлению выходы выросли, но не так существенно, в присутствии бромид-иона выходы были меньше, чем в случае хлорид-иона, но выше, чем в случае йодид-иона. Данное поведение хорошо согласуется с увеличением восстановительной способности галогенид-анионов в ряду Cl – Br – I.

Таким образом, можно заключить, что образование побочного продукта в случае перхлорат- и тетрафторборат-анионов, протекает через стадию диспропорционирования образующегося катион-радикала, с последующим быстрым протонированием образующегося аниона (механизм (II)). В случае солей содержащих галогенид-анионы, образование PhAcridH<sub>2</sub>I, протекает по двум параллельным механизмам, причем с увеличением восстановительной способности галогенидного аниона вклад процесса протекающего по механизму (I) увеличивается.

Таким образом, можно заключить, что образование побочного продукта в случае перхлорат- и тетрафторборат-анионов, протекает через стадию диспропорционирования образующегося катион-радикала, с последующим быстрым протонированием образующегося аниона (механизм (II)). В случае солей содержащих галогенид-анионы, образование PhAcridH<sub>2</sub>I, протекает по двум параллельным механизмам, причем с увеличением восстановительной способности галогенидного аниона вклад процесса протекающего по механизму (I) увеличивается.

1. Dolganov A.V., Tanaseichuk B.S., Moiseeva D.N., Yurova V.Y., Sakanyan J.R., Shmelkova N.S., Lobanov V.V. // *Electrochem. Comm.* 2016. V. 68. P. 59-61.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

<i>Базанов М.И., Кокорин М.С., Березина Н.М., Семейкин А.С.</i> ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ИЗУЧЕНИИ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	5
<i>Дьяков И.Г.</i> КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО НАСЫЩЕНИЯ АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ	6
<i>Шалимов Ю.Н.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ	7
<i>Янилкин В.В.</i> ФУЛЛЕРЕН- И КИСЛОРОД-МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ	8

### УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

<i>Авчукир Х., Буркитбаева Б.Д., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С., Наурызбаев М.К.</i> КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ИНДИЯ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ ПЕРХЛОРАТСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ	9
<i>Авчукир Х., Есалы Н., Буркитбаева Б.Д., Наурызбаев М.К.</i> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИНДИЯ ИЗ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЙ ХЛОРИД СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ	10
<i>Березина Н.М., Базанов М.И.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ $\beta$ -АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПОРФИРИНОВ И ИХ Mn(III)-КОМПЛЕКСОВ	11
<i>Брысенкова Н.В., Протасова И.В., Недобежкина Л.А., Шалимов Ю.Н.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В НИКЕЛЕВЫХ, НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ И НИКЕЛЬ-ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ	12
<i>Волгин В.М., Любимов В.В., Гнидина И.В., Давыдов А.Д., Кабанова Т.Б.</i> ПСЕВДОНЕСТАЦИОНАРНЫЙ МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМООБРАЗОВАНИЯ	13
<i>Галин Р.Г., Бирюков А.И., Захарьевич Д.А., Батманова Т.В.</i> КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ	14
<i>Графушин Р.В., Махина В.С., Винокуров Е.Г.</i> ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ХРОМ-УГЛЕРОД (ГРАФИТ, УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ДЕТОНАЦИОННЫЙ НАНОАЛМАЗ)	15
<i>Давыдов А.Д., Волгин В.М.</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОГО БЕЗМАСКОВОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИКРОПРОВОЛОЧЕК И МИКРОТРУБОЧЕК	16
<i>Долганов А.В., Танасейчук Б.С.</i> СОЛИ АКРИДИНА И ПИРИДИНА: НОВЫЙ КЛАСС КАТАЛИЗАТОРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА	17
<i>Дроздов В.И.</i> ЛИМИТИРУЮЩИЙ ФАКТОР ТЕРМОГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ	18
<i>Ермаков А.И., Хоришко Б.А., Давыдов А.Д.</i> О ВОЗМОЖНОМ ОБРАЗОВАНИИ ГИДРОГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНЕТИТА	19

<i>Звягинцева А.В.</i> ВЛИЯНИЕ БОРА НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ И СОДЕРЖАНИЕ ВОДОРОДА ДЛЯ МЕТАЛЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ УПОРЯДОЧЕННОСТИ СТРУКТУРЫ	20
<i>Звягинцева А.В.</i> ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ ИНДИЯ - СТРУКТУРНАЯ ЛОВУШКА ДЛЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТАХ Ni-In	21
<i>Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н.</i> ОБ УСТОЙЧИВОСТИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ	22
<i>Киселева Е.А., Журилова М.А., Кочанова С.А., Лелин Ф.В., Школьников Е.И.</i> ВЛИЯНИЕ МАКРОПОР В ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДВОЙНОСЛОЙНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ	23
<i>Клетиков С.С., Тесакова М.В., Парфенюк В.И.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ	24
<i>Комиссарова М.Р., Парфенюк В.И., Дьяков И.Г.</i> ВЛИЯНИЕ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ НА СВОЙСТВА ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ-6	25
<i>Костюк Н.Н., Дик Т.А.</i> ТЕМПЛАТНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕТРАКЕТАТОВ ГАДОЛИНИЯ (III) И САМАРИЯ (III)	26
<i>Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.</i> РОСТ ПЛЕНКИ АМИНОФЕНИЛПОРФИРИНОВ ИЗ РАСТВОРОВ ДМСО ПО ДАННЫМ МЕТОДА КВАРЦЕВОГО МИКРОБАЛАНСА	27
<i>Курбатов А.П., Мальчик Ф.И., Галеева А.К.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДЕЛИТИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОКИСЛЕНИЕМ	28
<i>Лисицын Ю.А.</i> КАТИОН-РАДИКАЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	29
<i>Лисицын Ю.А.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ АНИЛИНА И НЕКОТОРЫХ ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ	30
<i>Лутовац М., Шалимов Ю.Н.</i> ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ	31
<i>Манжос Р.А., Комарова Н.С., Коткин А.С., Кривенко А.Г.</i> МОДЕЛЬНЫЕ РЕДОКС-РЕАКЦИИ НА МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУРАХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	32
<i>Мехряков А.Я., Балмасов А.В., Волков С.В., Жижина М.А., Фофанов С.А.</i> ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОНДЕНСАТОРНЫХ ФОЛЬГ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ С РАСШИРЕННЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ ИНТЕРВАЛОМ	33
<i>Саева Н.С., Расковалов А.А., Дружинин К.В., Телятникова А.А.</i> СТЕКЛА СИСТЕМЫ Li <sub>2</sub> O-V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ	34
<i>Ступин В.И., Шалимов Ю.Н.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ БЕЗРЕАГЕНТНОЙ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА	35
<i>Сунгатуллина А.А., Попова О.В., Марьева Е.А.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ СИНТЕЗА НИТРИДА ТИТАНА КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	36

<i>Суслов Е. А., Дорошек А.А., Титов А.Н., Титов А.А., Евщик Е.Ю.</i>	37
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОННОГО И ЭЛЕКТРОННОГО ВКЛАДОВ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НА ПРИМЕРЕ ИНТЕРКАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
<i>Сюгаев А.В., Маратканова А.Н., Лялина Н.В.</i> МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ В ЭЛЕКТРОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИАНИЛИНА И ПОЛИПИРРОЛА	38
<i>Фазлеева Р.Р., Насретдинова Г.Р., Настапова Н.В., Осин Ю.Н., Губайдуллин А.Т., Янилкин В.В.</i> МЕДИАТОРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ Pd-Ag БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ	39
<i>Федянин В.И., Шалимов Ю.Н.</i> СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧАХ	40
<i>Хайруллина А.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф.</i> НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	41
<i>Хайруллина Л.Р., Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОДА «ЖЕЛЕЗО-ТИТАН» В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГАЛОГЕНИД-ИОНЫ	42
<i>Хоришко Б.А., Станиславчик К.В., Земляков Ю.Д., Иванова О.В., Кабанова Т.Б., Шора О.И.</i> СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ТОКОПОВОДА ДЛЯ МАГНЕТИТОВОГО АНОДА	43
<i>Шалимов Ю.Н., Гусев А.Л.</i> О РОЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ РЕШЕНИИ ЗАДАЧ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ	44
<i>Князев А.В., Долов М.С., Кочергин В.К., Фишгойт Л.А.</i> МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ КОБАЛЬТА С ФОСФОРОМ	44
<i>Шалимов Ю.Н., Евсеев Е.П., Захаров П.Д., Руссу А.В.</i> ТЕРМОЭЛЕКТРОХИМИЯ СИСТЕМ ВОДООЧИСТКИ	45
<i>Шалимов Ю.Н., Кудряш В.И., Руссу А.В.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ВЕКТОРНЫХ ДИАГРАММ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	46
<i>Шалимов Ю.Н., Кудряш В.И., Руссу А.В.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В ГИДРИДАХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ	47
<i>Шалимов Ю.Н., Кудряш В.И., Руссу А.В.</i> ПРЯМОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ ОБРАТНОЙ СВЯЗИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕ	48
<i>Шалимов Ю.Н., Руссу А.В.</i> ДИАЛЕКТИКА ИССЛЕДОВАНИЙ В ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ	49
<i>Шалимов Ю.Н., Шалимов Д.Л.</i> ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА СТРУКТУРУ ОСАДКОВ	50
<i>Шалимов Ю.Н., Шуклин И.К., Помигуев А.В., Руссу А.В.</i> ВЫБОР ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МОБИЛЬНЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВКАХ	51
<i>Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.</i> ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ ОЛОВО-НИКЕЛЬ	52

<i>Шмуклер Л.Э., Фадеева Ю.А., Кудрякова Н.О., Груздев М.С., Сафонова Л.П.</i> ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ДОПАНТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	53
<i>Шуткин А.Н., Шалимов Ю.Н.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ В БИМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ	54

### СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

<i>Do Ngok Minh, Berezina N.M., Bazanov M.I.</i> SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF Fe(III)-ETIO II PORPHYRIN	55
<i>Абильдина А.К., Есжан Е.Н., Бахытжан Е.Г., Аргимбаева А.М.</i> КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИЯ В СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	56
<i>Абрашов А.А., Григорян Н.С., Костюк А.Г.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЕСХРОМАТНОЙ ПАССИВАЦИИ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ	57
<i>Абрашов А.А., Григорян Н.С., Уточкина Д.С.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ЧЕРНЫХ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ	58
<i>Акимова И.А., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Щербаков В.В.</i> ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3- МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА В АЦЕТОНИТРИЛЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ	59
<i>Алексеева О.В., Носков А.В., Давыдова О.И., Гусейнов С.С.</i> ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИСТИРОЛ/ДИОКСИД КРЕМНИЯ	60
<i>Андреев В.Н., Горончаровская И.В., Иванова К.В., Гольдин М.М.</i> АДСОРБЦИЯ ГЕМОГЛОБИНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ УГЛЕ ФАС	61
<i>Артамонова И.В., Горичев И.Г.</i> ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАРБОНАТ-ИОНА НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ СТАЛИ 10	62
<i>Байлиева А.Ж., Маликова П., Конакбаева Э.Г., Нефедов А.Н., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРА И ЦИНКА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ	63
<i>Балмасов А.В., Румянцева Н.П.</i> КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ	64
<i>Барбин Н.М., Чирков А.А., Алексеев К.С.</i> ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДЫ, ПОДВЕРГНУТОЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ	65
<i>Батищев О.В., Евсеев А.К., Шатино А.И., Гольдин М.М.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ КОЛИЧЕСТВА И МОРФОЛОГИИ ЭРИТРОЦИТОВ	66
<i>Бахытжан Е.Г., Абильдина А.К., Аргимбаева А.М.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЯ МАГНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	67
<i>Бейсенова Г.С., Авчукир Х., Рахымбай Г.С., Аргимбаева А.М., Буркитбаева Б.Д.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИТОЗАНА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ПРИ ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИИ ЧЕРНОВОГО ИНДИЯ	68

<i>Бобанова Ж.И., Петренко В.И., Володина Г.Ф., Кроитор Д.М.</i> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Fe-W И Co-W ИЗ ГЛЮКОНАТНЫХ И ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	69
<i>Бурляев Д.В., Козадеров О.А.</i> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И АНОДНОЕ СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-Zn НА ОСНОВЕ ЦИНКА	70
<i>Буров С.В., Силкин С.А., Дьяков И.Г.</i> ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ СТАЛИ 12X18N10T В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА И НИТРАТА АММОНИЯ	71
<i>Власенкова М.И., Филимонова Ю.А., Долинина Е.С., Парфенюк Е.В.</i> ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПАРАМЕТРЫ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МИКРОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ КОМБИНИРОВАННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ/ЭМУЛЬСИОННЫМ МЕТОДОМ	72
<i>Галанин С.И., Бушневская Е.В.</i> ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ЦВЕТНОГО ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЗОЛОЧЕНИЯ	73
<i>Галанин С.И., Висковатый И.С., Колупаев К.Н.</i> ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕКОРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДРАГОЦЕННЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	74
<i>Гологан В.Ф., Бобанова Ж.И., Ивашку С.Х., Сидельникова С.П.</i> ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ОСАЖДЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДУКТИВНО-ЕМКОСТНОГО УСТРОЙСТВА (ИЕУ)	75
<i>Даринцева А.Б., Чернышев А.А., Головина П.В.</i> ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ТОНКОМ СЛОЕ ЭЛЕКТРОЛИТА	76
<i>Демьян В.В., Демьян Е.М.</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОНИЛХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ДОБАВКОЙ LiOH	77
<i>Демьян В.В., Демьян Е.М., Беспалова Ж.И.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЕМЕННОГО АСИММЕТРИЧНОГО ТОКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ	78
<i>Доспаев М.М., Фигуринене И.В., Баешова А.К., Сыздыкова Б.Б., Доспаев Д.М.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ Cu <sub>2</sub> S НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	79
<i>Доспаев М.М., Фигуринене И.В., Лу Н.Ю., Доспаев Д.М.</i> ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКА СИЛИКАТА МЕДИ ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МЕДНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ	80
<i>Ермакова Н.А., Ильиных Н.В., Капустин А.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ РАССЕИВАЮЩЕЙ И КРОЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И БИНАРНЫХ МЕДНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ В ЯЧЕЙКЕ ХУЛЛА	81
<i>Ермакова Н.А., Филиппов В.Г., Рагозина А.А.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ БУФЕРНОЙ ЕМКОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ БИНАРНЫХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ	82
<i>Жумашева Н.Ж., Кудреева Л.К., Калиева А.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ ПЕРРЕНАТА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ РАЗНОГО СОСТАВА	83

<i>Зотова Е.М., Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М.</i> ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КАТИОНА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ БИСТРИФРОТМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ ИМИДНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ	84
<i>Иванова Н.М., Висурханова Я.А., Соболева Е.А.</i> СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА С НИТРАТОМ СЕРЕБРА И МУНТ	85
<i>Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А.</i> ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА с NiCl <sub>2</sub> и FeO	86
<i>Иванова Т.Е., Исмагилова А.В.</i> ВЛИЯНИЕ АДАТОМОВ МЕТАЛЛОВ НА НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ	87
<i>Ильиных Е.Г., Зиннатуллина Л.Р., Габов А.Л., Надольских Д.С., Медведева Н.А.</i> ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Mg-Al-Zn СПЛАВА	88
<i>Карпинец А.П.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ГЕНЕРАЦИЯ КЕТИЛЬНЫХ АНИОН-РАДИКАЛОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА	89
<i>Колесников Е.С., Ярчук В.А., Ворошилов Ф.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНА ЭЛЕКТРОЛИЗНЫМ СПОСОБОМ	90
<i>Колесниченко И.И., Кантаржи Е.П., Доронин А.Н.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИЗОМИТИНА В СЛЕЗНОЙ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ	91
<i>Конакбаева Э.Г., Нефедов А.Н., Наурызбаев М.К.</i> ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ «СЕРЕБРО-ЦИНК-ЩЕЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТ»	92
<i>Кудреева Л.К., Калыева А.Р., Фазизова С.</i> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МОЛИБДЕНА НА ФОНОВОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА АММОНИЯ	93
<i>Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Фадеева Ю.А., Раменская Л.М.</i> ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ [C <sub>1-3</sub> MIm][Tf <sub>2</sub> N]	94
<i>Кузьмина А.С., Суханова Л.А., Волков С.В., Волкова Л.П., Никулин Д.С., Мехряков А.Я.</i> ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕВОДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ КОНДЕНСАТОРОВ С ДВОЙНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СЛОЕМ	95
<i>Кузьмина Л.И., Смирнов А.А., Шадрин С.Ю.</i> ИЗУЧЕНИЕ ДИМАНИКИ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ АНОДНОМ НАГРЕВЕ В МОДИФИЦИРОВАННОЙ РАБОЧЕЙ КАМЕРЕ	96
<i>Кунишина Г.Б., Ефремов В.В.</i> УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА Li <sub>3x</sub> La <sub>2/3-x</sub> TiO <sub>3</sub> В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	97
<i>Кунишина Г.Б., Иваненко В.И., Макарова Т.И.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ LiCoO <sub>2</sub> С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ Li <sub>1.3</sub> Al <sub>0.3</sub> Ti <sub>1.7</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> И ЕГО ПРЕКУРСОРОМ	98
<i>Кусманова И.А., Тамбовский И.В., Смирнов А.А., Кусманов С.А., Белкин П.Н.</i> ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ПОСЛЕ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ В БОРСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	99
<i>Ларионов А.В., Андреева Н.П., Графов О.Ю., Казанский Л.П., Голубчиков О.А.</i> АДСОРБЦИЯ 5-(4-АМИНОФЕНИЛ)-10,15,20-(4'-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА НА ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА	100

<i>Ларионов А.В., Белова В.С., Киселев А.Н., Кузьмин С.М., Балмасов А.В., Голубчиков О.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КАЧЕСТВО ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ	101
<i>Лялина Н.В., Сюгаев А.В., Маратканова А.Н.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ (ПОЛИАНИЛИН, ПОЛИПИРРОЛ) С УГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ И НАНОТРУБКАМИ	102
<i>Максимова А.А., Березина Н.М., Базанов М.И., Семейкин А.С.</i> СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОРФИРИНОВ	103
<i>Малова А.А., Кудрякова Н.О., Гришина Е.П., Раменская Л.М.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА С $Al_2O_3$ ПОКРЫТИЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	104
<i>Машина А.Н., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.</i> ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ	105
<i>Миронова А.А., Ерженков М.В., Пьянков Д.В., Медведева Н.А., Скрябина Н.Е., Фрушар Д.</i> ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДОБАВКИ $Zr_7Ni_{10}$ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ СПЛАВА $(TiCr_{1,8})_{20}V_{80}$ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА	106
<i>Миронова А.А., Рангулова А.Р., Медведева Н.А., Каменщиков О.Ю., Скрябина Н.Е., Фрушар Д.</i> ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ $(TiCr_{1,8})_{80}V_{20}$ И $(TiCr_{1,8})_{80}V_{20}+Zr_7Ni_{10}$	107
<i>Михайлова А.Г., Даринцева А.Б., Чернышев А.А.</i> ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ МЕДИ ПРИ ГАЛЬВАНСТАТИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ	108
<i>Нафикова Н.Г., Калужина С.А., Санина М.Ю.</i> МЕХАНИЗМЫ ПАССИВАЦИИ И ЛОКАЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ЖЕЛЕЗА В СЛАБОЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ В РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ	109
<i>Нестерова М.Ю., Грушевская С.Н., Введенский А.В.</i> АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДОВ МЕДИ НА СПЛАВАХ Cu-Zn С ВАКАНСИОННО-ДЕФЕКТНЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ	110
<i>Нечаев А.В., Тимина А.А.</i> ЛОКАЛЬНОЕ АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТИТАНА И ПЛАЗМЕННОНАПЫЛЕННОГО НИТРИДА ТИТАНА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ МАРКИРОВАНИИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ	111
<i>Нечаев А.В., Шляева К.С.</i> ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ИНДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД	112
<i>Носков А.В., Алексеева О.В., Агафонов А.В.</i> ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК ЭТИЛЩЕЛЛЮЛОЗА/ДИОКСИДА ТИТАНА	113
<i>Остаева Г.Ю., Исаева И.Ю., Грушина В.В., Александров В.А., Морозова О.С.</i> СВОЙСТВА ЧАСТИЦ МЕДЬ-ПОЛИМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА, ОСАЖДЕННОГО НА СТАЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ	114
<i>Охлобыстина А.В., Бурмистрова Д.А., Охлобыстин А.О., Тагирова В.Ф., Берберова Н.Т.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ СПИРТОВ	115

<u>Панова А.А., Козадеров О.А.</u> ТОНКОПЛЕНОЧНАЯ ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЯ ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОГО ПРОЦЕССА: РОЛЬ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОДА	116
<u>Папина Е.Н., Жукова И.Ю., Каган Е.Ш., Каштарова В.П., Ильчибаева И.Б.</u> ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В АНГИДРИДЫ КИСЛОТ	117
<u>Протасова И.В., Марыгина Ю.И., Кухтин П.А.</u> ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО Ni,Zn - СПЛАВА ИЗ АММИАКАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	118
<u>Ранчин С.О., Грибов Б.Г., Конарев А.А.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГИДРОКСИДА ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЯ	119
<u>Рыбалов А.А., Конарев А.А.</u> ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ТАУРИНА	120
<u>Рыбкина А.А., Маршаков А.И.</u> КИНЕТИКА ПАССИВАЦИИ ЖЕЛЕЗА В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ В УСЛОВИЯХ НАВОДОРАЖИВАНИЯ МЕТАЛЛА	121
<u>Салахова Э.А., Калантарова П.Э., Ибрагимова К.Ф., Ханкишиева Н.Н.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ В СИСТЕМЕ Re-Te-Cu	122
<u>Салахова Э.А., Гулузаде Л.М., Гейбатова А.Ф., Аскерова А.М.</u> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	124
<u>Самофалова А.С., Звягинцева А.В.</u> ПРИМЕНЕНИЕ НЕИОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ОЧИСТКИ И ДЕГАЗАЦИИ ВОСЬМИОСТНЫХ ЦИСТЕРН ОТ НЕФТЕПРОДУКТОВ	125
<u>Саргисян С.А., Маргарян К.С., Саркисян А.С.</u> СИНТЕЗ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА	126
<u>Седнева Т.А.</u> ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ ЦИРКОНИЯ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОМ ПРОЦЕССЕ	127
<u>Седнева Т.А.</u> РЕКУПЕРАЦИЯ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА	128
<u>Симонова О.Р., Зайцева С.В., Зданович С.А., Койфман О.И.</u> ВЛИЯНИЕ ИМИДАЗОЛА НА ОБРАЗОВАНИЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНОЙ ФОРМЫ $\mu$ -КАРБИДОДИМЕРНОГО 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТА ЖЕЛЕЗА (IV)	129
<u>Сперанская В.С., Тамбовский И.В., Шадрин С.Ю.</u> АНОДНАЯ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННАЯ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ АММИАКА И АЦЕТОНА	130
<u>Тележкина А.В., Кузнецов В.В., Демаков А.Г., Аминов М.М.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ Cr-W-P	131
<u>Тесакова М.В., Клетиков С.С., Парфенюк В.И.</u> ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПОЛИПОРФИРИНОВОЙ ПЛЕНКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КВАРЦЕВОГО МИКРОБАЛЛАНСА	132

<i>Тураев Д.Ю.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НОВОГО НЕРАСТВОРИМОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТИТАНА С РАБОЧИМ СЛОЕМ ИЗ АРМИРОВАННОГО ДИОКСИДА СВИНЦА В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ ВАННЫ УЛАВЛИВАНИЯ ОТ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ	133
<i>Тураев Д.Ю., Попов А.Н., Гребенчиков Р.В., Колесников В.А.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ОЛОВА И ЕГО СПЛАВОВ СО СВИНЦОМ С ПОВЕРХНОСТИ МЕДНЫХ ДЕТАЛЕЙ	134
<i>Тюрин В.Ю., Ксенофонтова Т.Д., Шпаковский Д.Б., Милаева Е.Р.</i> РЕДОКС-СВОЙСТВА И АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА И ОЛОВА, СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ 2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА	135
<i>Ухов С.А., Букин В.И.</i> ПРОБЛЕМЫ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И РЕАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ В РАСТВОРАХ	136
<i>Фадеева Ю.А., Кудрякова Н.О., Груздев М.С., Маров А.С., Сафонова Л.П.</i> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ЦВИТТЕР-ИОНОВ И РЯДА ПРОТОННЫХ КИСЛОТ	137
<i>Федосеева А.И., Леценко Э.О., Морозова Н.Б., Введенский А.В., Донцов А.И.</i> ПАРАМЕТРЫ ВОДОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ Pd53Cu РАЗНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА	138
<i>Харламова Т.А., Бедретдинова Э.А., Алафердов А.Ф.</i> ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЕ И ОЧИСТКА ПИТЬЕВОЙ И СТОЧНОЙ ВОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРУЕМЫМИ ОКИСЛИТЕЛЯМИ	139
<i>Чекунова М.Д., Тюнина Е.Ю.</i> ИЗБЫТОЧНАЯ МОЛЯРНАЯ ЕМКОСТЬ СИСТЕМЫ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТ-АЦЕТОНИТРИЛ	140
<i>Чернышев А.А., Даринцева А.Б., Новиков А.Е., Илькин В.Г.</i> ОЦЕНКА НАВОДОРОЖИВАЕМОСТИ СТАЛИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	141
<i>Чернышев А.А., Исаков А.В., Зайков Ю.П.</i> ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСПЛАВА НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА, ПОЛУЧЕННЫХ ВТОРИЧНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ	142
<i>Шибяев Б.А., Балмасов А.В.</i> ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ	143
<i>Шинкарь Е.В., Седики Д.Б., Швецова А.В., Берберова Н.Т.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА В СИНТЕЗЕ АЛКИЛЦИКЛОАЛКИЛСУЛЬФИДОВ	144
<i>Шинкарь Е.В., Уталиев Т.Г., Шкель А.А., Федотова О.В., Берберова Н.Т.</i> ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-(12-ОКСО-11,12-ДИГИДРОХРОМЕНО[2,3- <i>b</i> ]ХРОМЕН-11-ИЛ)ХРОМАН-2,4-ДИОНА В ПРИСУТСТВИИ АНОДНО-АКТИВИРУЕМОГО H <sub>2</sub> S	145
<i>Шмуклер Л.Э., Кудрякова Н.О., Груздев М.С., Глушенкова Е.В., Сафонова Л.П.</i> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ТРИЭТАНОЛАМИНА С РАЗЛИЧНЫМИ СУЛЬФОНЫМИ КИСЛОТАМИ	146
<i>Юрова В.Ю., Танасейчук Б.С., Долганов А.В.</i> ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА У N-МЕТИЛ-9-ФЕНИЛАКРИДИНИЯ НА МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ	147

Французская компания Bio-Logic SAS ([www.bio-logic.info](http://www.bio-logic.info)) является одним из ведущих мировых производителей лабораторного оборудования для электрохимических исследований, изучения процессов коррозии, тестирования химических источников тока, топливных ячеек и солнечных батарей, проверки различных датчиков и сенсоров и для многих других видов исследований. Компанией производятся как одноканальные, так и многоканальные приборы.



SP- 200 - современный модульный потенциостат /гальваностат/FRA (анализатор частотного отклика) исследовательского класса с отличными возможностями. Одноканальный прибор, обладающий всеми техническими характеристиками старших моделей линейки. Обеспечивает доступ к контролю эксперимента по локальной сети и несколькими пользователями. Может работать с внешним усилителем тока HCV-3048 (30 А, 48В). Минимальный диапазон тока – 1 пА, EIS до 7 МГц, генератор линейной развертки до 1 МВ/с.



VMP-300 является одним из самых мощных потенциостатов исследовательского класса на рынке. Модульная конструкция позволяет сконфигурировать изделие под свои конкретные эксперименты. Можно установить до 16 плат потенциостата, что в комплексе с возможностью подключения прибора в локальную сеть превращает его в многопользовательскую электрохимическую рабочую станцию с одновременным проведением до 16 независимых экспериментов. Платы потенциостата могут быть заменены на платы усилителей тока, что позволяет получить многоканальный для экспериментов с высокими токами и/или высоким напряжением. При установке платы усилителя уменьшается количество каналов потенциостатов/гальваностатов. Для данного прибора производятся 4 типа усилителей - 1 А/ 48 В, 2 А/ 30 В, 4 А/ [-3; 14] В, 10 А/ [0; 5] В. Минимальный диапазон тока – 1 пА, EIS до 7 МГц, генератор линейной развертки до 1 МВ/с.

Среди новинок стоит отметить усилитель HCV-3048 (30А, 48В). Теперь не нужно искать компромиссов между высоким напряжением и большим током. 4 HCV-3048 могут быть соединены вместе и позволяют получить ток 120 А при напряжении 48В. Также Bio-Logic SAS предлагает широкую номенклатуру вспомогательного оборудования для электрохимических исследований (электроды в широком спектре типоразмеров, комплекты ячеек, и т.д.), которое может применяться с потенциостатами других производителей.



Официальный представитель Bio-Logic на территории РФ и РБ  
**ЧТУП "ИлПа Тех"**  
 Республика Беларусь, 220089 г. Минск, ул. Уманская, 54, 4 этаж, пом.26  
 Тел./факс: +375 17 328-18-02; Моб. тел.: +375 29 626 19 06  
 E-mail: [info@ilpa-tech.ru](mailto:info@ilpa-tech.ru); [www.ilpa-tech.ru](http://www.ilpa-tech.ru)

оборудования для электрохимических исследований (электроды в широком спектре типоразмеров, комплекты ячеек, и т.д.), которое может применяться с потенциостатами других производителей.

Официальный представитель Bio-Logic на территории Российской Федерации  
**ЧТУП "ИлПа Тех"**  
 Республика Беларусь, 220089 г. Минск, ул. Уманская, 54, 4 этаж, пом.26  
 Тел./факс: +375 17 328-18-02; Моб. тел.: +375 29 626 19 06  
 E-mail: [info@ilpa-tech.ru](mailto:info@ilpa-tech.ru); [www.ilpa-tech.ru](http://www.ilpa-tech.ru)

Официальный представитель на территории Российской Федерации  
**ЧТУП "ИлПа Тех"**

Республика Беларусь, 220089 г. Минск, ул. Уманская, 54, 4 этаж, пом.26  
 Тел./факс: +375 17 328-18-02; Моб. тел.: +375 29 626 19 06

E-mail: [info@ilpa-tech.ru](mailto:info@ilpa-tech.ru); [www.ilpa-tech.ru](http://www.ilpa-tech.ru)



**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](http://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**

K53-1А, 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

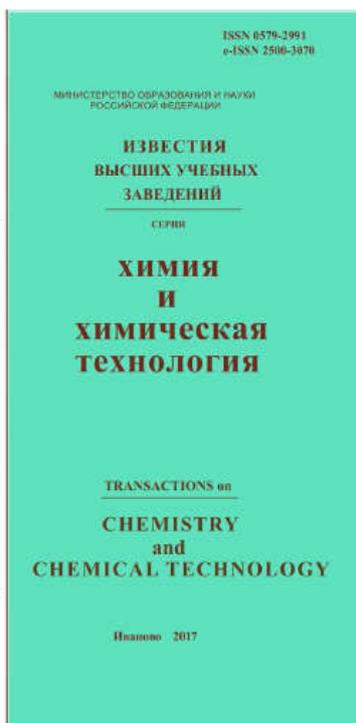
Тел.: (34147) 2-99-53, 2-99-89, 2-99-77, факс: (34147) 4-32-48, 4-27-53

e-mail: [elecond@elcudm.ru](mailto:elecond@elcudm.ru), <http://www.elecond.ru>



(H)			
Li ЛИТИЙ	3	Be БЕРИЛЛИЙ	4
Na НАТРИЙ	11	Mg МАГНИЙ	12
K КАЛИЙ	19	Ca КАЛЬЦИЙ	20
29	Cu МЕДЬ	30	Zn ЦИНК
Rb РУБИДИЙ	37	Sr СТРОНЦИЙ	38
47	Ag СЕРЕБРО	48	Cd КАДМИЙ
Cs ЦЕЗЬИЙ	55	Ba БАРИЙ	56
79	Au ЗОЛОТО	80	Hg РУТУТЬ
Fr ФРАНЦИЙ	87	Ra РАДИЙ	88

ТОМ 60  
ВЫП. 2



Год основания – 1958 г.

Периодичность – 12 выпусков в год

Тираж – 400 экз.

Язык публикаций – русский, английский

Вид издания – печатная версия, электронная версия

Импакт-фактор РИНЦ (2013 г.) – **0,577**

Редакционная коллегия – **международная**

Учредитель – ФГБОУ ВО «**Ивановский государственный химико-технологический университет**»

Адрес редакции: пр. Шереметевский, 7,  
г. Иваново, 153000

тел.: +7(4932)32-73-07, e-mail: ivkkt@isuct.ru,

<http://journals.isuct.ru/ctj>

*Журнал включен в международные базы данных RSCI Web of Science, Chemical Abstracts и EBSCO Publishing (США), а также в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата и доктора наук» (ВАК)*

Журнал издается при содействии Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова

**«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ  
В ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ  
ЭЛЕКТРОХИМИИ»**

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

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**